

NOVAS FORMULAÇÕES SOL-GEL PARA AUMENTAR O EFEITO BARREIRA NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO¹

Sandra Raquel Kunst²
Karine Parise³
Paloma Bertoli³
Gustavo Ludwig⁴
Iduvirges Lourdes Muller⁵
Célia de Fraga Malfatti⁶

Resumo

O zinco apresenta taxas de corrosão inferiores ao aço em atmosferas naturais. Assim, sua adequação como revestimento protetor do aço é devida a dois fatores: proteção catódica oferecida ao aço nas descontinuidades do revestimento e taxas de corrosão baixas permitindo longos períodos de proteção. Neste sentido, tem sido desenvolvido uma nova formulação com a introdução de um agente plastificante com o objetivo de aumentar a espessura de camada para revestir de forma uniforme e homogênea o aço galvanizado que possui uma rugosidade bastante heterogênea. O objetivo do trabalho é revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Avaliou-se a influência da concentração (20, 40, 60 e 80 g/L) de plastificante de polietileno glicol na formulação do sol. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*. Os filmes híbridos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico e morfológico. Resultados mostraram que os filmes híbridos obtidos com concentrações de plastificante (20, 40 e 60 g/L) apresentaram maiores de espessura de camada e conseqüentemente melhor desempenho eletroquímico.

Palavras-chaves: Filme híbrido; PEG; Corrosão; Aço galvanizado.

NEW SOL-GEL FORMULATIONS TO INCREASE THE BARRIER EFFECT OF A PROTECTIVE COATING AGAINST THE CORROSION OF GALVANIZED STEEL

Abstract

Zinc has lower corrosion rates compared to steel in natural atmospheres. Thus, its adequacy as a protective coating steel is due to two factors: cathodic protection afforded to steel discontinuities in the coating and corrosion rates low allowing longer periods of protection. A new formulation has been developed with the introduction of a plasticizer in order to increase the thickness of layer to coat evenly and homogeneously the galvanized steel which has a very heterogeneous roughness. The objective is to coat galvanized steel with a hybrid film obtained from a sol constituted by the alkoxide precursors: 3 - (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM), with tetraethoxysilane (TEOS) with addition of nitrate cerium in a concentration of 0.01 M. It was evaluated the influence of the concentration (20, 40, 60 and 80 g / L) of polyethylene glycol plasticizer in the formulation of the sol. The films were obtained by dip-coating process. The hybrid films were characterized as the morphological and electrochemical behavior. Results showed that the hybrid films obtained with concentrations of plasticizer (20, 40 and 60 g/L) presented higher layer thickness and consequently better electrochemical performance.

Key words: Hybrid film; PEG; Corrosion; Galvanized steel.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira Química. Doutoranda, LAPEC, PPGEM, UFRGS, POA, RS, Brasil.

³ Graduanda Eng. Metalúrgica, LAPEC, PPGEM, UFRGS, POA RS, Brasil.

⁴ Engenheiro Mecânico. Mestrando, LAPEC, PPGEM, UFRGS, POA, RS, Brasil.

⁵ Engenheira Eletricista, Dra. Professora. LAPEC, PPGEM, UFRGS, POA RS, Brasil.

⁶ Engenheira Metalúrgica, Dra. Professora. LAPEC, PPGEM, UFRGS, POA RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é um método bastante explorado para a preparação de filmes finos, devido às suas propriedades de proteção de superfície correlacionada com a simplicidade do processo e a viabilidade econômica e possui as seguintes vantagens:⁽¹⁾ A estequiometria é fácil de controlar e ajustar.^(1,2) É possível fabricar um filme de alta pureza e com os componentes uniformemente distribuídos. É podem ser processados sob pressão normal e baixas temperaturas. Ao longo das últimas décadas, um grande número de materiais híbridos é obtido a partir do processo sol-gel sendo esses elaborados utilizando vários precursores inorgânicos e polímeros.^(3,4) Esse processo consiste na hidrólise e condensação dos precursores alcoóxidos com as cadeias metaloxano do metal a fim de se obter uma rede tridimensional de siloxano. Essas redes são utilizadas para revestir numerosos substratos metálicos a fim protegê-los contra a corrosão.^(5,6)

O aço galvanizado é um desses metais mais utilizados para aplicações industriais contra a corrosão. Entretanto, a industrialização do processo sol-gel requer a trabalhar em substratos reais.⁽⁷⁾ Além disso, o revestimento deve proteger o aço galvanizado que possui uma rugosidade bastante heterogênea.

Neste caso, recomenda-se obter revestimentos com maior espessura de camada, a fim de melhorar o efeito barreira e revestir de forma uniforme e homogênea o aço galvanizado. Este aumento da espessura pode ser feito de duas maneiras: a primeira maneira seria aumentar o número de camadas, mas dentro de um limite para evitar problemas de delaminação.⁽⁸⁾ A segunda maneira seria aumentando a viscosidade do sol que pode ser obtida de duas formas: através da modificação da temperatura, neste caso, iria variar a cinética das reações de hidrólise e condensação na formação do filme siloxano e a outra forma seria modificar as propriedades intrínsecas do gel pela introdução de um agente plastificante, esta última forma foi escolhida para este estudo por ser facilmente ajustável.⁽⁹⁾

O objetivo do presente trabalho é revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M e diferentes concentrações (20 g/L, 40 g/L, 60 g/L e 80 g/L) de plastificante de polietileno glicol (PEG 1500). Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating* e curados na temperatura de 160°C por 3 horas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da superfície

Os substratos de aço galvanizado foram lavados com etanol e secos com ar quente e posteriormente, foram desengraxados com detergente neutro (pH=7), à 70°C por imersão de 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com etanol e secos com ar quente. Para realização deste trabalho foi utilizada uma chapa de aço galvanizado, cuja composição química, de acordo com a especificação do fornecedor, está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da camada do aço galvanizado utilizado

Composição Química					
Elemento	C	Mn	S	P	Zn
(% wt máximo)	0,15	0,6	0,04	0,04	Restante

2.2 Elaboração dos Filmes Híbridos

As reações de hidrólise do filme híbrido foram conduzidas com os precursores silanos (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) e (TEOS) Tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M, utilizando-se água e álcool como solventes. Adicionou-se o PEG 1500 na formulação do sol e variou-se em quatro diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80 g/L), além disso, analisou-se uma amostra sem plastificante (PEG). O tempo de hidrólise foi de 24 horas. A aplicação das soluções contendo a solução híbrida hidrolisada foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e com tempo de permanência na solução de 5 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de $90^\circ\text{C} \pm 2$ por 20 minutos em estufa. Na Tabela 2 apresenta a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 2. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
F1P90	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 20 g/L.
F2P90	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 40 g/L.
F3P90	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 60 g/L.
F4P90	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição do flexibilizante polietilenoglicol numa concentração 80 g/L.
F5P90	Aço galvanizado revestido com precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato TMSM e tetraetoxisilano (TEOS) sem a adição do flexibilizante polietilenoglicol.
AG	Aço galvanizado sem filme híbrido.

2.3 Caracterização dos Filmes Híbridos

Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia por MEV, em um equipamento JEOL-JSM 5800 do centro de microscopia eletrônica da UFRGS, com tensão de aceleração 20 keV.

O ângulo de contato foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade

Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

Para a caracterização eletroquímica foram feitas medidas de impedância eletroquímica utilizando um potencistato/galvanostato Autolab. As medidas foram realizadas aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100kHz a 10mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05M. O monitoramento do potencial de circuito aberto durante a primeira hora de imersão e as curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400 mV (acima do potencial de circuito aberto).

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Morfológica

Na Figura 1 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos estudados: F1P90, F2P90, F3P90, F4P90 e F5P90 antes dos ensaios eletroquímicos.

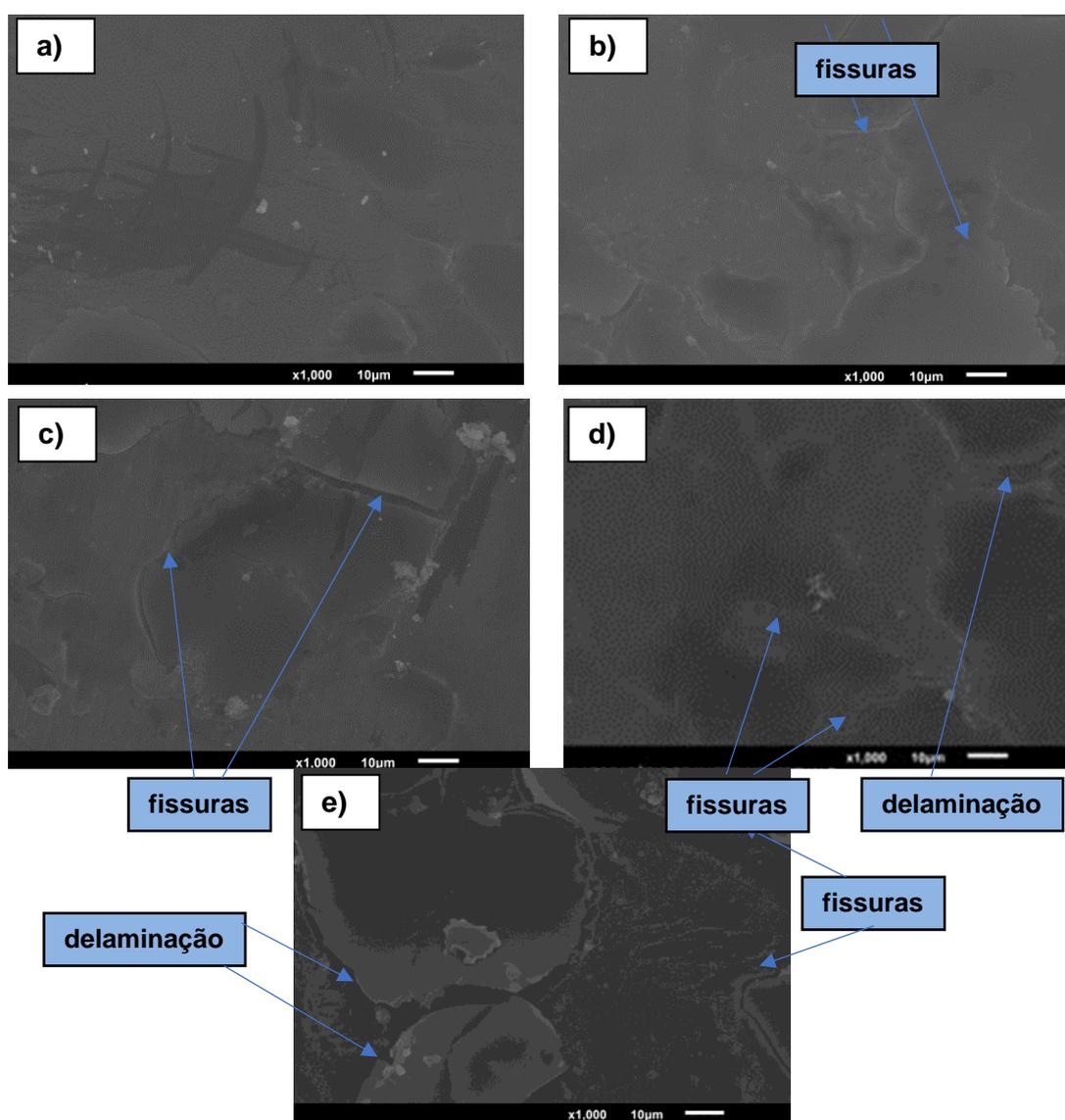


Figura 1. Imagens obtidas por MEV para os filmes obtidos com diferentes concentrações do agente plastificante polietileno glicol: (a) F1P90, (b) F2P90, (c) F3P90, (d) F4P90 e (e) F5P90.

A espessura de camada dos filmes foi determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Figura 2) e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

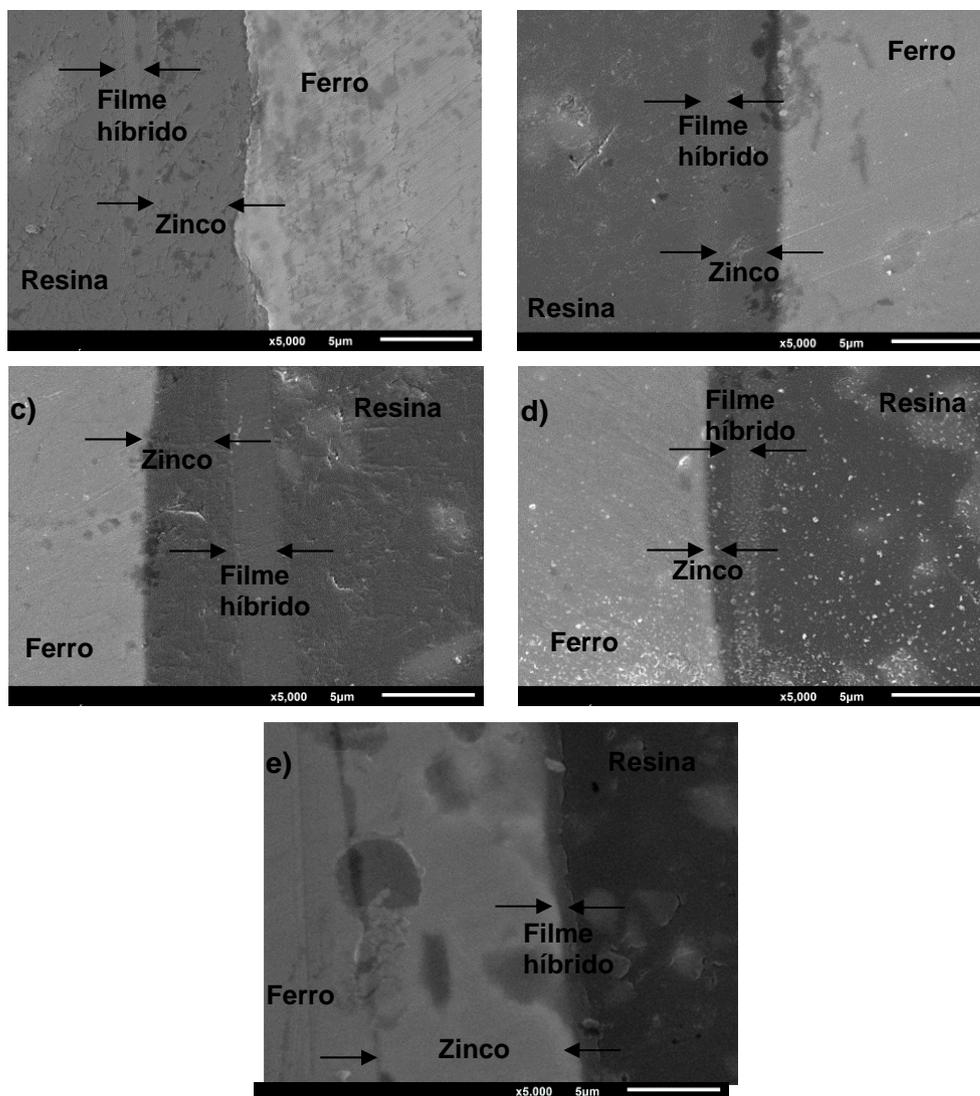


Figura 2. Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) F1P90, (b) F2P90, (c) F3P90, (d) F4P90 e (e) F5P90.

Tabela 3. Espessura de camada obtida para os filmes híbridos estudados

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
F1P90	1,67	0,39
F2P90	1,71	0,22
F3P90	2,57	0,27
F4P90	1,22	0,48
F5P90	1,04	0,29

A Figura 3 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 4 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

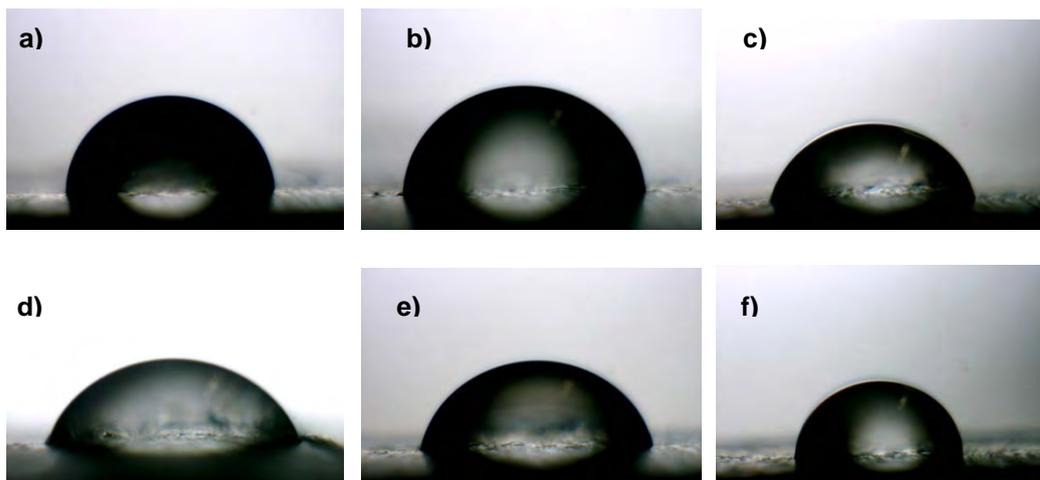


Figura 3. Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota séssil: (a) F1P90, (b) F2P90, (c) F3P90, (d) F4P90, (e) F5P90 e (f) AG sem revestimento.

Tabela 4. Valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil

Amostra	Ângulo de contato	Desvio padrão
F1P90	80°	4,23
F2P90	80°	2,95
F3P90	73°	1,58
F4P90	61°	5,87
F5P90	71°	3,20
AG	66°	0,53

3.2 Caracterização Eletroquímica

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), a fim de monitorizar a variação do potencial com o tempo de imersão em solução de NaCl a 0,05 M, conforme ilustrado na Figura 4.

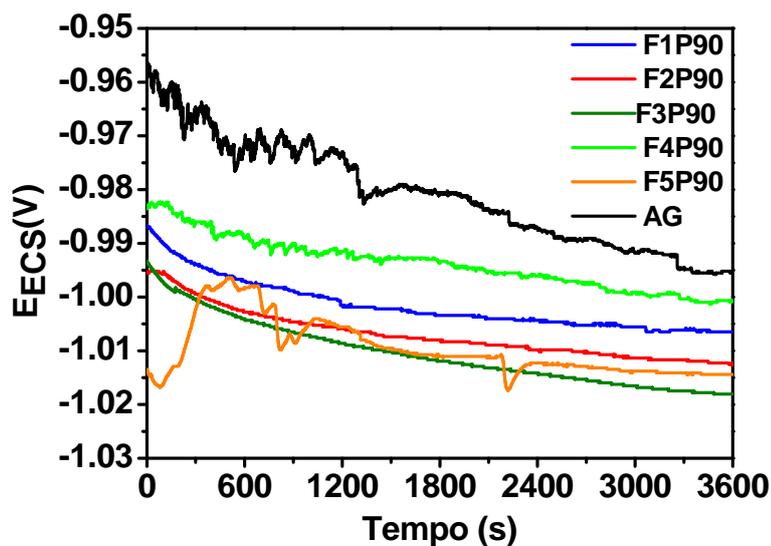


Figura 4. Curvas de potencial de circuito aberto para todos os filmes estudados (F1P90, F2P90, F3P90, F4P90 e F5P90) e para o aço galvanizado sem revestimento.

As curvas de polarização de todos sistemas estudados e para o aço galvanizado sem revestimento está apresentado na Figura 5.

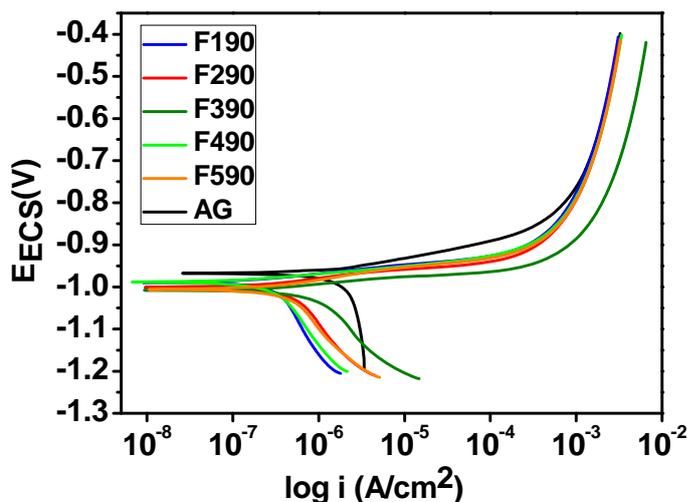


Figura 5. Curvas de polarização em solução de NaCl 0,05M.

Na Figura 6 estão apresentadas os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica para os filmes estudados F1P90, F2P90, F3P90, F4P90 e F5P90 e para o aço galvanizado sem revestimento realizados durante 96 horas em solução de NaCl 0,05M.

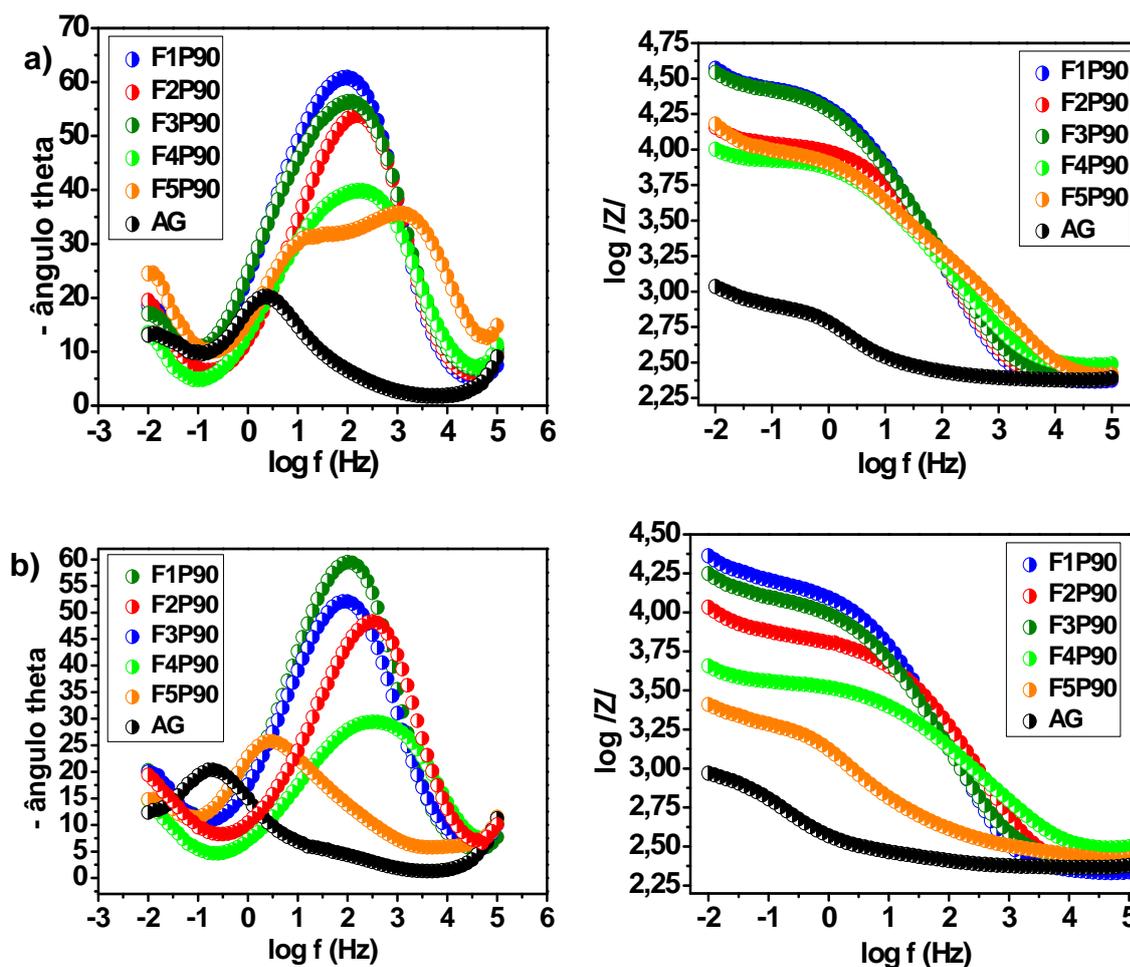


Figura 6. Diagramas de Bode obtidos para o aço galvanizado sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.

A Figura 7 apresenta as imagens para todos os filmes híbridos estudados obtidas após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05M.

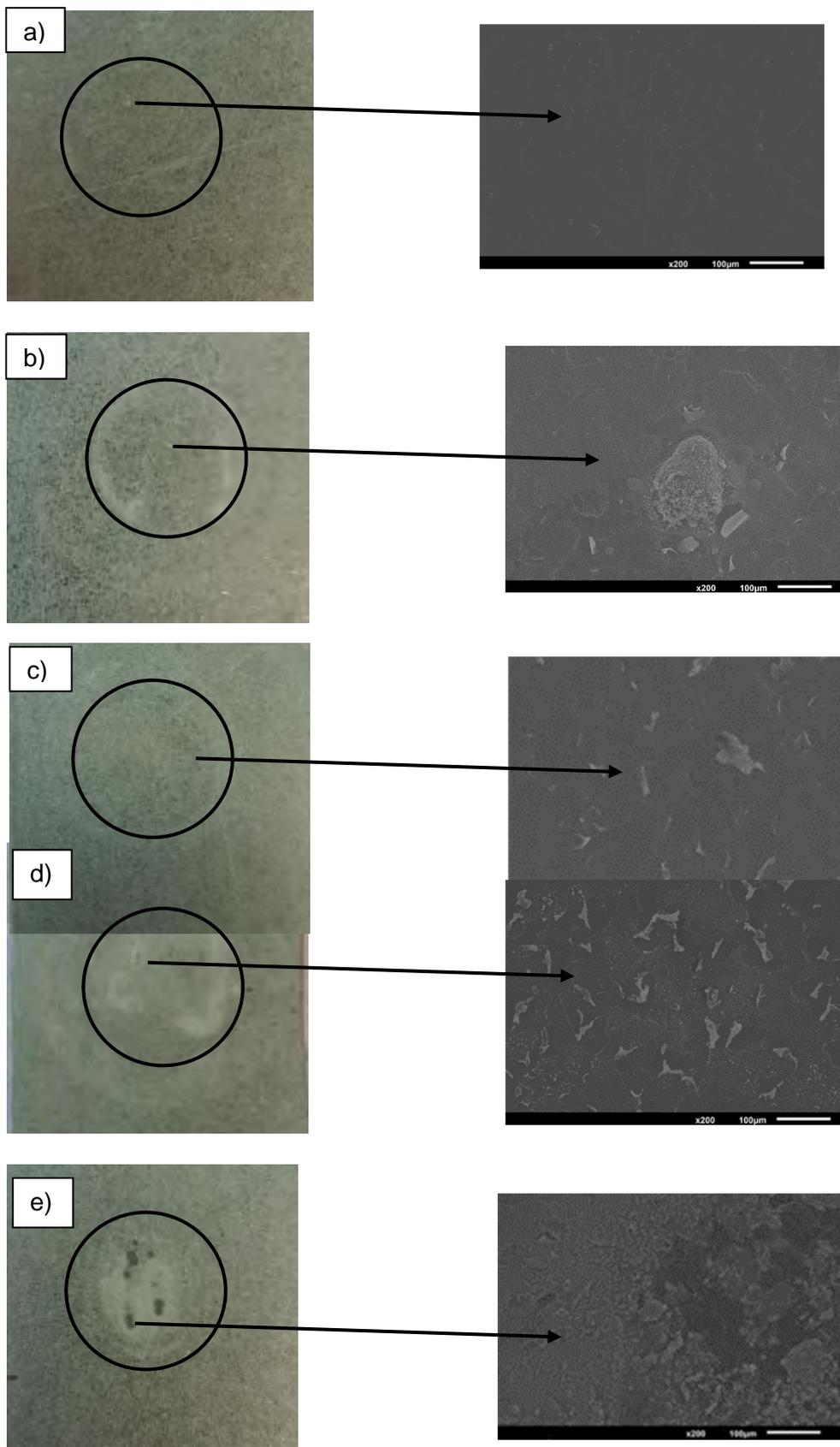


Figura 7. Imagens obtidas após 96 horas de impedância eletroquímica para as amostras: (a) F1P90, (b) F2P90, (c) F3P90, (d) F4P90 e (e) F5P90.

4 DISCUSSÃO

Nas micrografias obtidas por MEV (Figura 1) pode-se observar a presença de fissuras nos filmes híbridos F2P90, F3P90, F4P90 e F5P90, sendo o último de forma mais acentuada. O fato da amostra F5P90 apresentar mais fissuras está associado a adição dos precursores silanos TEOS e TMSM havendo formação de uma estrutura porosa, ou seja, característica de um material cerâmico, que é frágil. A adição de PEG nos filmes híbridos flexibilizou os sistemas, entretanto, o excesso de PEG impediu a reação de hidrólise do TEOS havendo a formação de cadeias entrelaçadas e densas do PEG provocando fissuras no filme e falta de aderência no sistema F4P90.

Nos resultados de determinação de espessura de camada dos filmes híbridos (Figura 2 e Tabela 3) pode-se observar que todos os filmes com adição de PEG (F1P90, F2P90, F3P90 e F4P90) promoveram um aumento de espessura comparativamente ao filme sem PEG (F5P90), ou seja, a presença de PEG de uma forma geral aumentou o grau de hidrólise e condensação do TEOS. Se analisarmos apenas os sistemas com PEG o filme F4P90 foi o que obteve o menor valor de espessura de camada isso está associado ao fato que o excesso de PEG na formulação promoveu um impedimento estérico nas reações de hidrólise e condensação.

Nos resultados de molhabilidade (Figura 3 e Tabela 4) pode-se observar que os filmes híbridos F1P90 e F2P90 foram os que apresentaram maiores valores de ângulo de contato e conseqüentemente menor molhabilidade. Esse comportamento está associado ao fato que a presença de PEG em concentrações menores (20 e 40 g/L) melhoraram a hidrólise e a condensação dos precursores silanos TMSM e TEOS formando uma rede tridimensional mais compacta impedindo a absorção da água, tornando o filme mais hidrofóbico quando comparado a amostra sem PEG (F5P90). Entretanto, a amostra F4P90 apresentou maior molhabilidade (menor valor de ângulo de contato), isso indica que o excesso de PEG no sistema fez com que houvesse um impedimento estérico nas duas reações de hidrólise e condensação. A taxa de reação torna-se mais lenta com a maior adição de concentração de PEG (80 g/L) isso está relacionado com as cadeias entrelaçadas do PEG, o que reduz estericamente as reações de hidrólise e condensação dos precursores silanos tornando o filme mais hidrofílico.⁽¹⁰⁾

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 4) da amostra F4P90 ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que nesse sistema a reação de hidrólise e condensação não foi completa, ou seja, não houve a formação de um filme barreira devido ao impedimento estérico do PEG em excesso. Entretanto, é possível observar um deslocamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais mais negativos para os filmes híbridos F1P90, F2P90, F3P90 e F5P90 em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG). Pelas curvas de polarização (Figura 5) observa-se pelo potencial em torno de -1,1 mV que a reação catódica dos filmes híbridos diminui muito em relação ao aço galvanizado sem revestimento devido ação do inibidor de nitrato de cério no filme híbrido atuar catódicamente enquanto, que a reação anódica não é inibida em potenciais elevados e isso pode estar associado a dois fatores: devido a menor difusão de O₂ e/ou porque a área catódica diminuiu.

Pelos diagramas de Bode (Figura 6) observa-se em 24 horas de imersão que os sistemas F1P90, F2P90 e F3P90 apresentaram maiores valores de ângulo de fase e maiores valores de módulo de impedância e permanecem em 96 horas de imersão

quando comparado aos sistemas F4P90 e F5P90 e ao aço galvanizado sem revestimento. Esse bom desempenho eletroquímico está associado a adição de PEG nas concentrações 20, 40 e 60 g/L estes filmes melhoram a reação de hidrólise e condensação aumentando a espessura de camada (Figura 2 e Tabela 3) e melhorando o efeito barreira contra a corrosão. Para o sistema F4P90 que possui uma concentração elevada de PEG (80 g/L) a reação de hidrólise e condensação ficou mais lenta relacionado as cadeias entrelaçadas do PEG impedindo a reação a formação dos grupos silanóis e consequentemente reduzindo a camada barreira contra a corrosão. Ainda assim, todos os filmes híbridos estudados apresentaram um comportamento eletroquímico melhor que o filme híbrido sem PEG (F5P90) e o aço galvanizado sem revestimento.

Na Figura 7 observou-se que no final do experimento de impedância, o filme híbrido sem adição de PEG, a amostra F5P90 (Figura 7e) foi o que apresentou mais produto de corrosão confirmando os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos. O filme híbrido com menor quantidade de PEG na formulação (20g/L), ou seja, a amostra F1P90 (Figura 7a) foi o que apresentou menos produto de corrosão o que já era esperado devido bom desempenho desses filmes nos ensaios de impedância eletroquímica.

5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os filmes híbridos F1P90, F2P90 e F3P90 apresentaram o melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Esse comportamento está associado ao fato que a presença de PEG em concentrações menores (20, 40 e 60 g/L) melhoraram a hidrólise e a condensação dos precursores silanos TMSM e TEOS formando uma rede tridimensional mais compacta impedindo a absorção da água, tornando o filme mais hidrofóbico quando comparado a amostra sem PEG (F5P90). Entretanto, na amostra com maior concentração de PEG (80 g/L), o excesso de PEG impediu a reação de hidrólise do TEOS havendo a formação de cadeias entrelaçadas e densas de PEG provocando fissuras no filme e falta de aderência no sistema F4P90 e consequentemente piorando seu desempenho eletroquímico.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

REFERENCIAS

- 1 SANCHEZ, C.; et al., J. Mater. Chem. 15 (2005) 3559.
- 2 BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing (hardcover), Academic Press, New York, 1990.
- 3 OH, C.; et al. Mater. Lett. 59 (2005) 929.
- 4 MARTIN, J.; et al. Solids 285 (2001) 222.
- 5 PATHAK, S.; KHANNA, A. Progress in Organic Coatings 62 (2008) 409-416.
- 6 CERTHOUX, E.; et al. Progress in Organic Coatings, Volume 76, Issue 1, January 2013, Pages 165-172.

- 7 HANSAL, W.E.; et al. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3056–3063
- 8 MERLATTI, C.; et al. Progress in Organic Coatings 61 (2008) 53–62
- 9 WANG, D.; BIERWAGEN, G.P. Progress in Organic Coatings 64 (2009) 327–338.
- 10 Cheng-Hsien Wu, Jiann-Shing Jeng, Jie-Lun Chia, Shangwu Ding, Journal of Colloid and Interface Science 353 (2011) 124–130