



RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO PÓS-TRATADO COM O PRECURSOR SILANO GPTMS: INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE RETIRADA¹

Sandra Raquel Kunst²

Camila Rosa de Moura³

Jhuly Santos²

Tiago Lemos Menezes⁴

Cláudia Trindade de Oliveira⁵

Célia de Fraga Malfatti⁶

Resumo

Aço galvanizado é um material comumente empregado na construção civil e no setor automotivo. Entretanto, esses materiais à base de zinco necessitam de proteção em ambientes corrosivos. Pós-tratamentos a base de fosfatos ou cromatos, têm sido empregados com o intuito de proteger esse tipo de substrato contra a corrosão. Além disso, algumas indústrias de tratamentos de superfícies ainda utilizam processo de cromatização, à base de cromo (VI), que possui elevada toxicidade. Inúmeros estudos vêm sendo realizados visando à substituição desse processo, e especial destaque tem sido dado aos processos empregados para a obtenção de revestimentos silanos ou híbridos orgânico-inorgânicos. Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo processo sol-gel têm apresentado eficiência igual ou superior aos revestimentos convencionais. No presente trabalho o aço galvanizado foi revestido com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelo silano (GPTMS) 3 – Glicidoxipropiltrimetoxissilano ($C_9H_{20}SiO_5$), por meio do processo de *dip-coating*. Os filmes silanos foram elaborados com diferentes velocidades de retirada (10, 20 e 30cm/min.). Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à resistência à corrosão a partir de ensaios polarização e potencial de circuito aberto em solução de NaCl 5%. Além disso, foi medido o ângulo de contato afim de determinar o grau de hidrofobicidade do filme. A morfologia dos filmes foi caracterizada por MEV. Os resultados indicaram que quanto maior a espessura do filme, ou seja, quanto maior a velocidade de retirada do substrato do sol melhor é o desempenho do mesmo contra a corrosão.

Palavras-chaves: Silano; Corrosão; Aço galvanizado.

CORROSION RESISTANCE OF THE GALVANIZED STEEL POST-TREATED WITH THE PRECURSOR SILANO GPTMS: INFLUENCE OF THE WITHDRAW SPEED

Abstract

Galvanized steel is a material usually employed in the civil construction and in the automotive sector. However, these zinc materials need protection in corrosive environments. Post-treatments based on phosphates or chromates, have been employed intending to protect this kind of substrate against corrosion. Besides, some surface treatment industries still use the chromatization processes based on hexavalent chromium, which has elevated toxicity. Countless studies have been carried out aiming to substitute these processes. Hybrid coatings have been proposed to obtain inorganic-organic films with equal or high efficiency compared to the conventional coatings. In the present study the galvanized steel was covered by a silane film obtained from a sol constituted by the silane (GPTMS) 3– Glicidoxipropiltrimetoxissilane ($C_9H_{20}SiO_5$), by the dip-coating process. The silanes films were prepared with different withdraw speeds (10, 20 and 30cm/min.). The films obtained were characterized by polarization tests and monitoring of the Open circuit Potential in a 5 % NaCl solution. Besides, the contact angle was measured in order to determine the degree of hydrophobicity of the film. The morphology of the films was characterized by SEM. The results indicated that the film thickness increased with the increasing of the withdraw speed, as it was expected, promoting the corrosion resistance increase.

Key-words: Silane; Corrosion; Galvanized steel.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestranda em Engenharia – PPGEM/DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

³ Graduanda em Engenharia Metalúrgica – DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

⁴ Doutorando em Engenharia – PPGEM/DEMET/LACOR, UFRGS, Porto Alegre, RS.

⁵ Professora doutora em Engenharia – ICET – Feevale, Novo Hamburgo, RS.

⁶ Professora doutora em Engenharia – DEMET – UFRGS, Porto Alegre, RS.



1 INTRODUÇÃO

Os estudos direcionados para proteção de metais utilizando os silanos têm demonstrado que estes pertencem a um grupo de compostos ambientalmente aceitável, podendo proteger eficientemente um metal contra diferentes formas de corrosão por dois caminhos: (1) um filme obtido a partir de precursores silanos pode proteger um metal da corrosão atmosférica por 6 meses a 1 ano; e (2) filmes silanos podem ser usados como pré-tratamento superficial de metais antes da pintura, já que as ligações MeOSi e SiOSi são as responsáveis pela excelente ligação entre o filme e o substrato.^(1,2)

O mecanismo de proteção das diversas formas de corrosão exercida pelos filmes finos de silano parece ser bastante simples. Os silanos não sofrem reações eletroquímicas em solução ou em seu estado puro, ou seja, as moléculas de silanos não podem ser reduzidas ou oxidadas, a não ser que o grupo funcional presente no silano (silano organofuncional) possua atividade eletroquímica. Entretanto, a maioria dos grupos organofuncionais não apresenta atividade eletroquímica. Deste modo, os filmes de silanos agem principalmente como uma camada do tipo barreira.⁽³⁾

Os filmes de silano reduzem a velocidade de entrada da água, eletrólito e oxigênio até a interface do metal, diminuindo as reações de corrosão que ocorrem na interface. Sendo assim, as propriedades mais importantes dos filmes de silano que proporcionam uma excelente proteção à corrosão devem-se ao grau de hidrofobicidade do filme e à formação de fortes ligações covalentes MeOSi.^(4,5)

Os revestimentos híbridos obtidos pelo processo sol-gel possuem a vantagem de serem processados em temperaturas mais baixas, condição esta que é fundamental, visto que seu componente orgânico não suporta temperaturas elevadas.⁽⁶⁾ Estes revestimentos têm-se mostrado potenciais substitutos dos tratamentos à base de cromo (VI) os quais são tóxicos e carcinogênicos.⁽⁷⁾

Os revestimentos silanos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação. Um método de aplicação deste sol-gel é o *dip-coating*, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada.⁽⁸⁾

No presente trabalho o aço galvanizado foi revestido com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelo silano (GPTMS) 3 – Glicidoxipropiltrimetoxisilano ($C_9H_{20}SiO_5$), por meio do processo de *dip-coating*. Os filmes silanos foram elaborados com diferentes velocidades de retirada (10 cm/min, 20 cm/min e 30 cm/min) e curados pelo processo de cura térmica (40 minutos a 60°C). Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à resistência à corrosão a partir de ensaios polarização e monitoramento do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 5%. Além disso, foi medido o ângulo de contato afim de determinar o grau de hidrofobicidade do filme.

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 desengordurados 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.

2.2 Elaboração dos Filmes de Silanos

As reações de hidrólise dos silanos (GPTMS) 3 – Glicidoxipropiltrimetoxisilano ($C_9H_{20}SiO_5$) foram conduzidas em soluções silano/álcool/água. Após 24 horas de hidrólise da solução resultou no valor de pH final de 4,25.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com três diferentes velocidade de retirada (10, 20 e $30\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) e com tempo de permanência na solução de 2 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes silanos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de $60^\circ\text{C} \pm 2$ por 20 minutos em estufa.

A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem filme silano.
AG/Sol-gel10	Aço galvanizado revestido com filme silano numa velocidade de retirada de $10\text{cm}/\text{min}$.
AG/Sol-gel20	Aço galvanizado revestido com filme silano numa velocidade de retirada de $20\text{cm}/\text{min}$.
AG/Sol-gel30	Aço galvanizado revestido com filme silano numa velocidade de retirada de $30\text{cm}/\text{min}$.

2.3 Caracterização dos Revestimentos

2.3.1 Ângulo de contato

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que determina o ângulo de contato. O ângulo de contato foi determinado a partir de um programa de análise de imagens trata-se de um software não comercial desenvolvido pela instituição.

2.3.2 Caracterização eletroquímica

Para a investigação eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimtra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255), para as medidas de impedância eletroquímica.

O eletrólito utilizado foi NaCl 5%. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de $1\text{mV}/\text{s}$ em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 1000mV (acima do potencial de circuito aberto).

3 RESULTADOS

3.1 Ângulo de Contato

A Figura 1 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 2 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

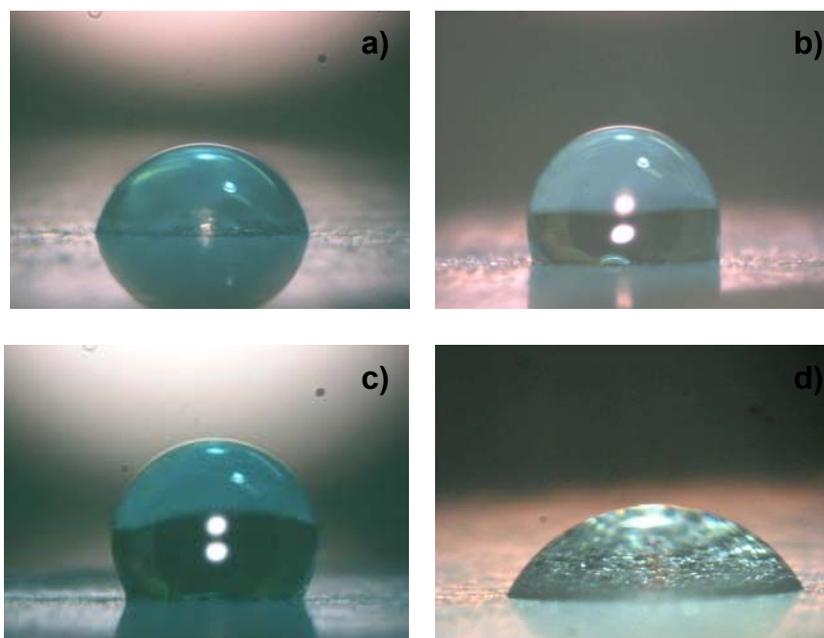


Figura 1 - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) AG/Sol-gel10; (b) AG/Sol-gel20; (c) AG/Sol-gel30 e (d) AG.

Tabela 2. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Ângulo de contato
AG/Sol-gel10	$81^\circ \pm 0,6$
AG/Sol-gel20	$111^\circ \pm 0,7$
AG/Sol-gel30	$122^\circ \pm 0,6$
AG	$66^\circ \pm 1,0$

3.2 Caracterização Eletroquímica

3.2.1 Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 5%, conforme ilustrado na Figura 2.

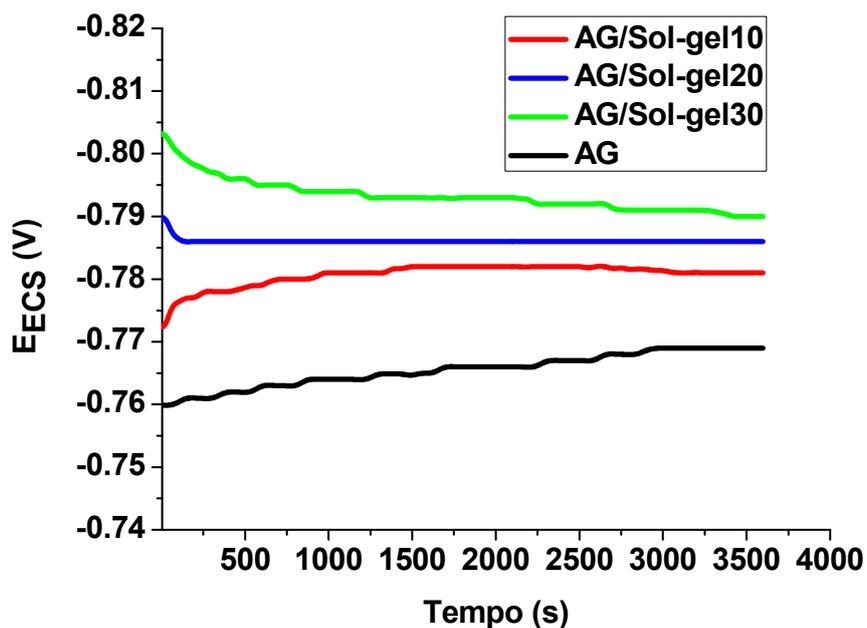


Figura 2 – Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os sistemas estudados.

3.2.2 Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas (Figura 3), foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) para os sistemas estudados (Tabela 3).

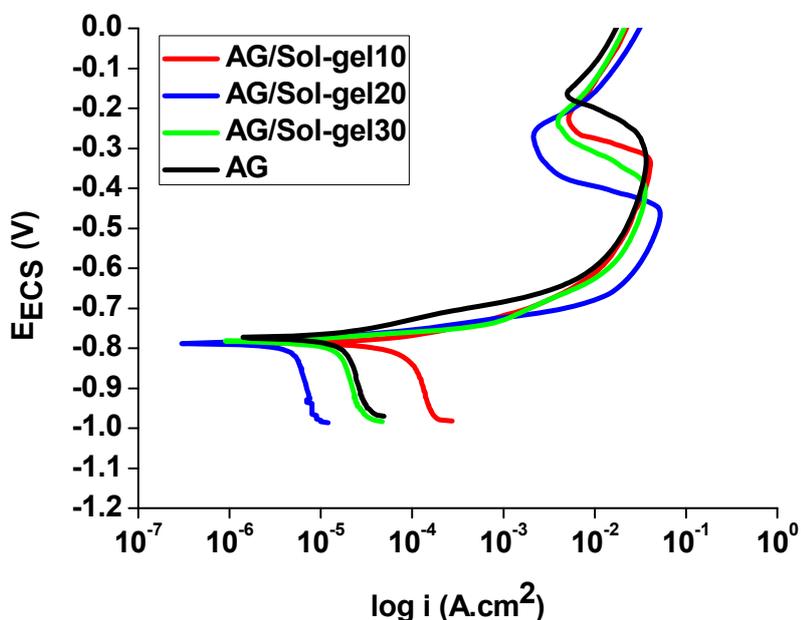


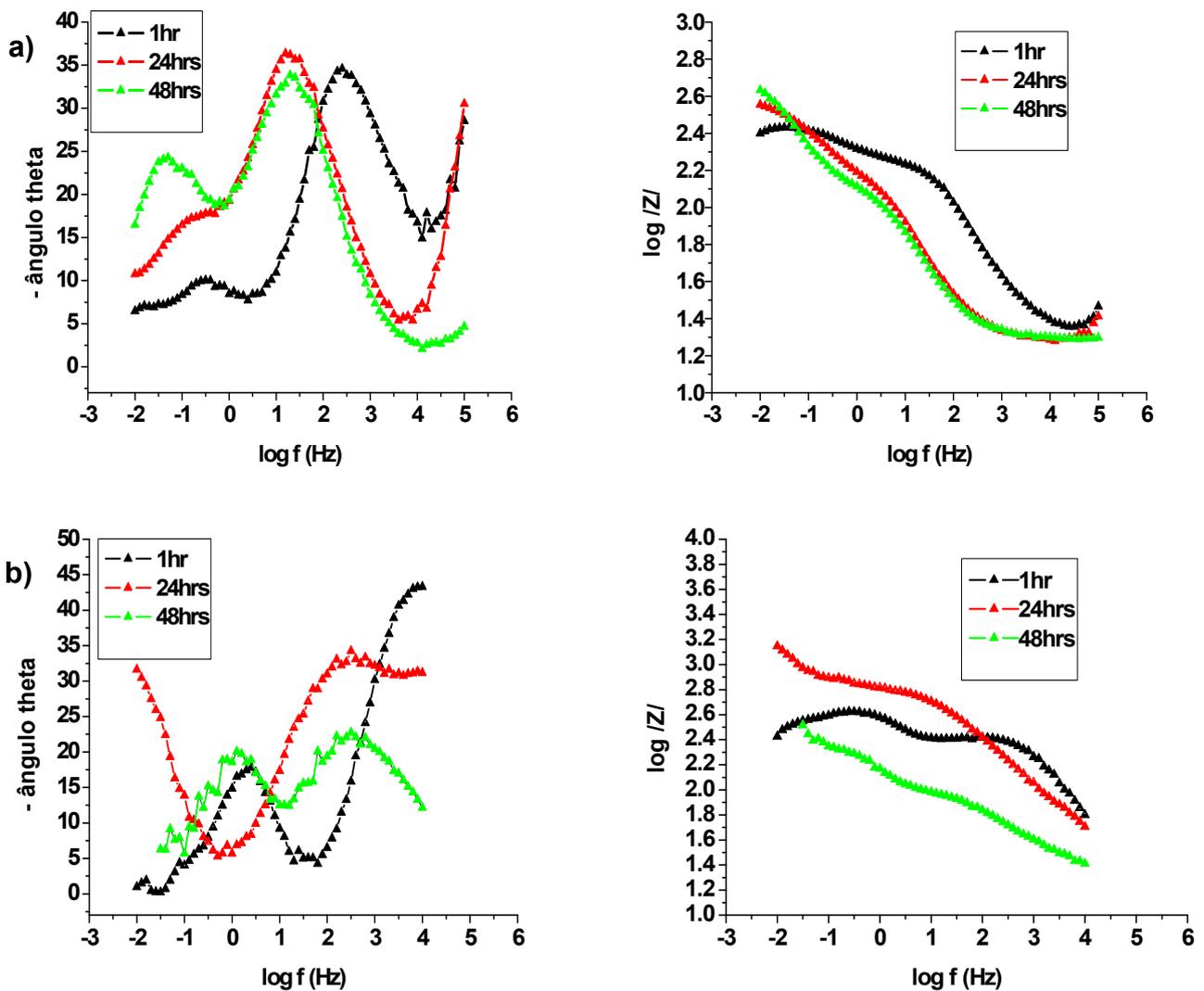
Figura 3 – Curvas de polarização obtidas para os sistemas estudados.

Tabela 3. Dados obtidos partir extrapolação das retas de Tafel

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm ²)
AG/Sol-gel10	$1,06 \times 10^{-4}$	-789	$2,44 \times 10^2$
AG/Sol-gel20	$1,46 \times 10^{-5}$	-791	$1,78 \times 10^4$
AG/Sol-gel30	$3,30 \times 10^{-5}$	-787	$7,82 \times 10^3$
AG	$2,65 \times 10^{-4}$	-775	$9,79 \times 10^2$

3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos a partir do ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 48 horas de imersão estão apresentados na Figura 4.



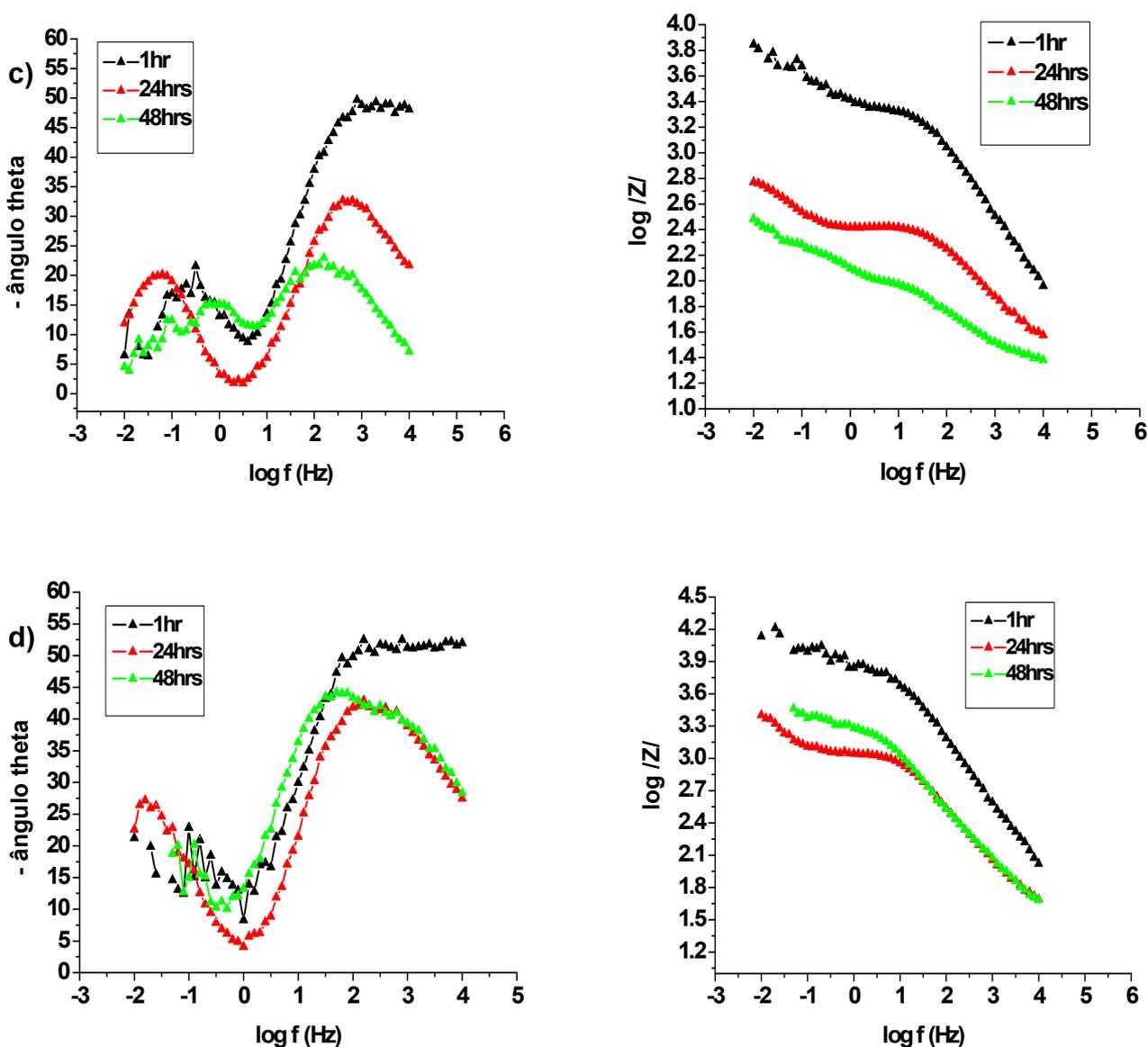


Figura 4 - Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 5% para os sistemas: (a) AG; (b) AG/Sol-gel10; (c) AG/Sol-gel20 e (d) AG/Sol-gel30.

4 DISCUSSÃO

Os resultados de ângulo de contato (Figura 1 e Tabela 2) para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel10, AG/Sol-gel20 e AG/Sol-gel30, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG), o que indica que o filme obtido reduziu a molhabilidade da superfície. Contudo, pode-se observar que para o sistema AG/sol-gel10, foi o que apresentou entre os filmes estudados, mais baixo valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a maior molhabilidade. Isso pode estar associado ao que filme obtido foi de baixa espessura, sendo esse insuficiente na formação de filme barreira. Pode-se observar ainda, que quanto maior a velocidade de retirada, melhor o efeito barreira do silano.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 2) de todos os sistemas estudados ficaram muito próximos aos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso indica que todos os filmes obtidos podem apresentar

descontinuidades na superfície. Entretanto, mesmo tendo pouca variação pode-se observar que quanto maior a velocidade de retirada maior é a variação do revestimento em relação ao substrato de aço galvanizado.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 3 e Tabela 3) mostraram que, o pós-tratamento com o filme silano promoveu um pequeno aumento da resistência de polarização (R_p) e diminuição do icorr para todos os sistemas estudados (Tabela 3) indicando a ação protetiva desses revestimentos.

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização não foi possível observar diferença significativa quanto ao desempenho em corrosão em função da variação de velocidade de retirada empregada. Entretanto, para os sistemas (AG/Sol-gel20 e AG/Sol-gel30) obteve-se melhor desempenho em relação ao sistema com menor velocidade de retirada (AG/Sol-gel10). Isso evidencia o que foi comentado nas análises de ângulo de contato (Figura 1 e Tabela 2) que quanto maior a velocidade de retirada maior será a espessura de camada obtida e conseqüentemente melhor o efeito barreira do filme formado.

Nos gráficos de impedância, é possível observar que o módulo de impedância é maior para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel10 (Figura 4 – b) AG/Sol-gel20 (Figura 4 – c) e AG/Sol-gel30 (Figura 4 – d) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 4 – a), isso mostra o bom desempenho desses pré-tratamentos estudados.

Foi possível verificar nos sistemas estudados, que para os revestimentos AG/Sol-gel20 e AG/Sol-gel30 (Figura 4 – c, d) foram os que apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gel10 (figura 6 – c) o que indica que neste sistema houve descontinuidades no filme e que o filme formado não foi suficiente para formar um filme barreira efetivo contra a corrosão conforme observado nos valores de ângulo de contato (Figura 1 e Tabela 2) e nas curvas de polarização obtida (Figura 3 e Tabela 3).

É possível observar ainda que para o sistema AG/Sol-gel30 (Figura 4 – d) apresentou maior módulo de impedância em todos os tempos de imersão em NaCl 5% (1, 24 e 48), isso mostra um efeito positivo do filme barreira formado. Enquanto que para o sistema AG/Sol-gel20 (Figura 4 – c) apenas na primeira hora de imersão no eletrólito houve um valor maior de módulo de impedância nos outros tempos de imersão estudados este ficou estabilizado com um valor do próximo aquele observado para o aço galvanizado sem revestimento AG (Figura 4 – a).

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os filmes obtidos a partir do silano GPTMS podem apresentar cobertura regular, pois, para os sistemas AG/Sol-gel20 e AG/Sol-gel30 foram os que apresentaram nos ensaios eletroquímicos melhores desempenho como efeito barreira contra a corrosão.

Conclui-se que para esse pré-tratamento quanto maior a velocidade de retirada do sistema melhor o desempenho quanto à resistência à corrosão, isso deve provavelmente estar associado ao efeito barreira do filme que é beneficiado pelo aumento da espessura do filme formado.

Ficou evidenciado o efeito da velocidade de retirada sobre a resistência à corrosão dos filmes silanos obtidos e foi possível observar que sistema AG/Sol-gel30 obteve o melhor desempenho de resultados frente à corrosão.



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, e ao Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de ângulo de contato.

REFERÊNCIAS

- 1 CABRAL E.R.; MANNHEIMEN W.A.; Galvanização, sua aplicação em equipamentos elétricos; Livro técnico s/a, indústria e comércio, Rio de Janeiro, (1979).
- 2 Jones D.A.; *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed., prentice-hall inc; USA, p. 477 (1996).
- 3 OOIJ V.W.J. and CHILD T.; *Chemthec*, 26 (1998).
- 4 PETRUNIN M.A., NAZAROV A.P., ZAITSEV R.M. and MIKHAILOVSKII YU.N; *Zashchita; Protection of metals* 26 (1990).
- 5 CHILD, T.F. And OOIJ V.W.J., *Trans imf*; v.77, n.2, p.64 (1999).
- 6 SUBRAMANIAN V. and OOIJ V.W.J.; *Surface engineering* 15 (1999).
- 7 ZUCCHI F., TRABANELLI G., GRAS V., FRIGNANI A.; *15th International Corrosion Congress* ; 22-27 de setembro; Granada, Espanha (2002).
- 8 DUARTE R., CABRAL A.M., MONTEMOR M.F., FERNANDES J.C.S. and FERREIRA M.G.S., *15th International Corrosion Congress* ; 22-27 de setembro; Granada, Espanha (2002).