

## RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO PÓS-TRATADO COM OS PRECURSORES SILANOS TMSPMA E TEOS: EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO<sup>1</sup>

Sandra Raquel Kunst<sup>2</sup>

Deisi Vieira<sup>3</sup>

Jair Garcia de Souza Júnior<sup>2</sup>

Matias de Angelis Korb<sup>2</sup>

Iduwiges Lourdes Muller<sup>4</sup>

Célia de Fraga Malfatti<sup>4</sup>

### Resumo

Camadas de cromato apresentam excelente desempenho frente aos processos corrosivos para uma série de materiais metálicos. Porém, o processo de obtenção desses filmes estão sendo abandonados devido à utilização do cromo hexavalente que é altamente tóxico e carcinogênico. Uma alternativa ambientalmente correta é a utilização de camadas híbridas orgânica-inorgânicas. No presente trabalho, o aço galvanizado foi revestido com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de cério. Diferentes tempos de imersão (2, 10 e 15 minutos) foram empregados. Os filmes foram caracterizados por MEV, além disso, o caráter hidrofóbico dos filmes também foi avaliado. O comportamento eletroquímico dos revestimentos obtidos foi estudado por monitoramento do potencial de circuito aberto, por polarização potenciodinâmica e por impedância eletroquímica. Os resultados evidenciaram o efeito do tempo de permanência na solução sobre a uniformidade do filme e conseqüentemente sobre a resistência à corrosão do mesmo.

**Palavras-chave:** Silano; Tempo de imersão; Corrosão.

### CORROSION RESISTANCE OF GALVANIZED STEEL POST-TREATED WITH SILANE PRECURSORS TMSPMA AND TEOS: EFFECT OF IMMERSION TIME IN SOLUTION

#### Abstract

Chromate layers present a excellent performance against the corrosion however, the process to obtain these kind of films have been abandoned due to the use of hexavalent chromium which is highly toxic and carcinogenic. An environmentally friendly alternative is the use of hybrid organic-inorganic layers. In this study, the galvanized steel was coated with a hybrid film obtained from a sol consisting of silane precursor 3 - (trimetoxisililpropil) methacrylate (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS) with cerium addition. Different immersion times (2, 10 and 15 minutes) were used. The characterization of the films were carried out by SEM and the film wettability was determined. The electrochemical behavior of the coatings obtained was evaluated by open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. The results showed the effect of immersion time in the sol on the film uniformity and consequently on the corrosion resistance of the these films.

**Key-words:** Silane; Immersion time; Corrosion.

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

<sup>2</sup> Mestrando em Engenharia – PPGEM/DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

<sup>3</sup> Graduada em Engenharia Metalúrgica, DEMET/LAPEC, Porto Alegre, RS.

<sup>4</sup> Professora Doutora em Engenharia – DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS.

## 1 INTRODUÇÃO

Os pré-tratamentos como a cromatização e a fosfatização têm sido utilizados pelas indústrias como eficientes métodos de prevenção à corrosão para o aço galvanizado e também por suas excelentes características de adesão. Porém, estes processos, mesmo sendo funcionais, produzem resíduos tóxicos e carcinogênicos ao meio ambiente. Por este motivo, esses tratamentos são submetidos a severas regulamentações governamentais de órgãos de proteção ao meio ambiente.<sup>(1)</sup> Assim, tratamentos alternativos não tóxicos têm sido desenvolvidos durante os últimos anos para substituí-los com eficiência. Entre as possíveis alternativas, os pré-tratamentos baseados em silanos (funcionais e organofuncionais) têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção das indústrias nos últimos anos, pois os silanos melhoram as características de proteção contra a corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos, além de provocar impactos ambientais bem menores comparados a cromatização e fosfatização.<sup>(2,3)</sup>

Os filmes silanos e os filmes híbridos atuam como um revestimento barreira, retardando a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico e promovendo dessa forma a proteção contra corrosão. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência ao desgaste.<sup>(4)</sup>

O desempenho dos revestimentos silanos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos.<sup>(5)</sup> Dentre os possíveis aditivos, sais de cério e lantânio têm apresentado promissoras propriedades para inibir o processo de corrosão do aço,<sup>(6)</sup> do aço galvanizado<sup>(7)</sup> e de alumínio e suas ligas.<sup>(8)</sup> A resistência à corrosão produzida pelo cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos.<sup>(9)</sup> A produção destes óxidos e hidróxidos, de forma alternada, promove uma redução da taxa de reações catódicas, aumentando a resistência à corrosão do material.<sup>(10)</sup>

Uma forma de obtenção de um revestimento silano é a partir do processo sol-gel, que é baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares.<sup>(11)</sup> A espessura do revestimento é controlada quando o processo de dip-coating é empregado para obtenção dos filmes. Esse processo consiste na imersão do substrato em uma solução contendo precursores silanos e a retirada deste substrato com velocidade controlada. A espessura do filme é em função, dentre outros parâmetros, do acabamento superficial do substrato, da viscosidade do sol-gel, da velocidade de retirada e do tempo de imersão da amostra na solução.<sup>(12-14)</sup>

No presente trabalho, o aço galvanizado foi revestido com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Diferentes tempos de imersão (2, 10 e 15 minutos) foram empregados com velocidade de retirada de  $20 \text{ cm.min}^{-1}$ . A caracterização dos filmes foi realizada por MEV e os filmes foram avaliados quanto à sua hidrofobicidade. O comportamento eletroquímico dos revestimentos obtidos foi avaliado por potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

## 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 (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ( $C_{10}H_{20}SiO_5$ ) e (TEOS) Tetraetoxisilano ( $C_8H_{20}SiO_4$ ) foram conduzidas em soluções silano/álcool/água com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Após 24 horas de hidrólise, o pH final da solução resultou no valor de 4,75.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e com diferentes tempos de permanência na solução de 2 minutos, 10 minutos e 15 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes silanos foram curados empregando-se o processo 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

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
AG	Aço galvanizado sem filme silano.
AG/Sol-gel2	Aço galvanizado revestido com filme silano com tempo de permanência em solução de 2 min.
AG/Sol-gel10	Aço galvanizado revestido com filme silano com tempo de permanência em solução de 10 min.
AG/Sol-gel15	Aço galvanizado revestido com filme silano com tempo de permanência em solução de 15 min.

### 2.3 Caracterização dos Revestimentos

#### 2.3.1 Caracterização morfológica

A análise morfológica da superfície foi realizada por MEV. O equipamento utilizado foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração 20keV.

#### 2.3.2 Caracterização eletroquímica

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

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde se utilizou como eletrodo de trabalho as amostras de AG, AG/sol-gel2, AG/sol-gel10 e AG/sol-gel15 (área aparente de  $0,626 \text{ cm}^2$ ), como eletrodo de referência calomelano saturado (ECS) e como contra-eletrodo um fio de platina.

O eletrólito utilizado foi NaCl 5%. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 100kHz a 0,01Hz, com amplitude de sinal senoidal de 10mV. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 1000mV (acima do potencial de circuito aberto).

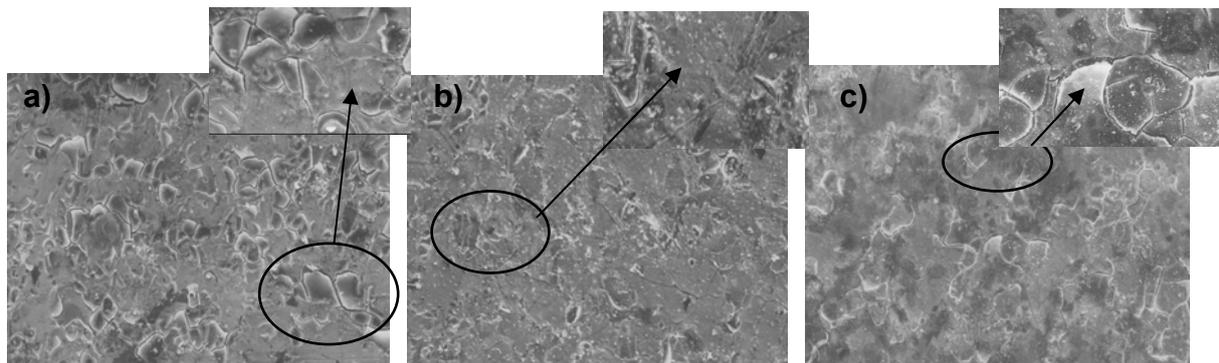
### 2.3.3 Ângulo de contato

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. Foram realizadas quatro medições do ângulo de contato para cada amostra.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Caracterização Morfológica

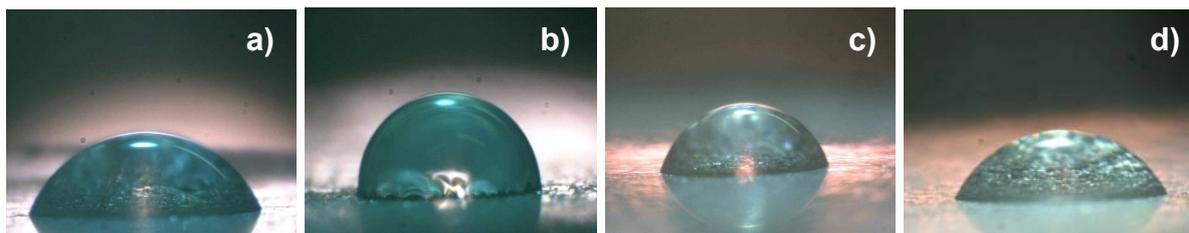
As Figuras 1 são as micrografias obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2, AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15 após processo de *dip-coating* e cura dos sistemas.



**Figura 1** – Micrografias obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados: (a) AG/Sol-gel2, (b) AG/Sol-gel10 e (c) AG/Sol-gel15.

### 3.2 Ângulo de Contato

A Figura 2 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 2** - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) AG/Sol-gel2; (b) AG/Sol-gel10; (c) AG/Sol-gel15 e (d) AG.

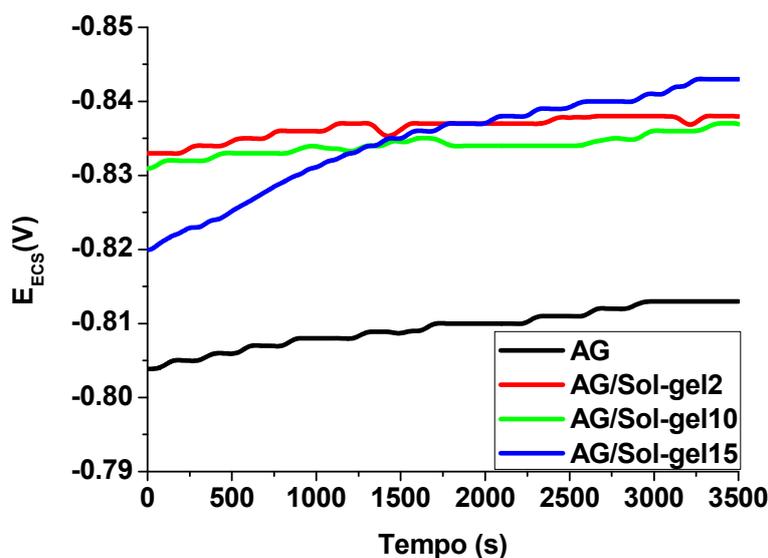
**Tabela 2.** Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos pelo do método da gota sésil

Amostra	Ângulo de contato
AG/Sol-gel2	67° ± 1,6
AG/Sol-gel10	92° ± 0,9
AG/Sol-gel15	76° ± 0,4
AG	66° ± 1,1

### 3.3 Caracterização Eletroquímica

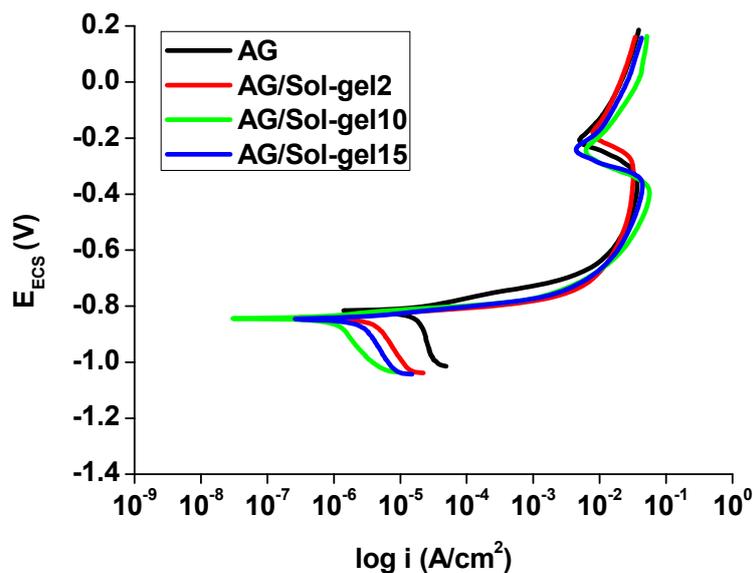
#### 3.3.1 Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão (Figura 3).


**Figura 3** – Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os sistemas estudados.

#### 3.3.2 Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**<sup>4</sup>, foram determinados o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) para todos os sistemas estudados (Tabela 3).

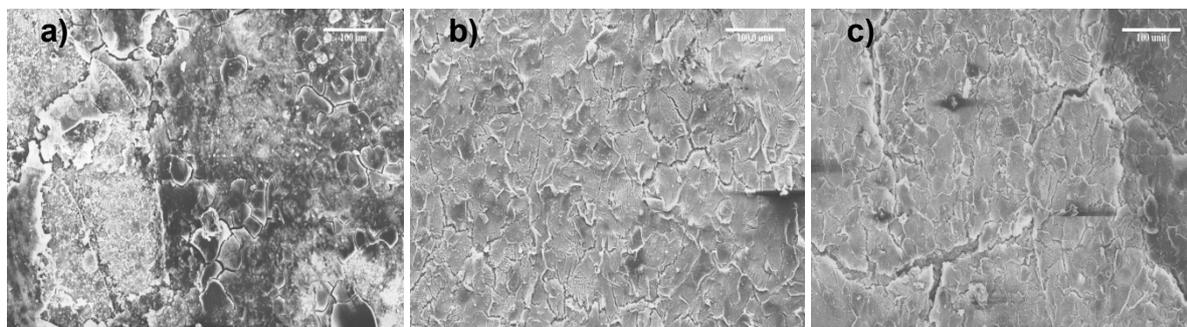


**Figura 4** – Curvas de polarização obtidas para os sistemas estudados.

**Tabela 3.** Dados obtidos partir extrapolação das retas de Tafel

Amostra	$i_{corr}$ ( $A/cm^2$ )	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )
AG/Sol-gel2	$9,09 \times 10^{-6}$	-846	$2,86 \times 10^3$
AG/Sol-gel10	$2,36 \times 10^{-6}$	-847	$9,18 \times 10^3$
AG AG/Sol-gel15	$6,38 \times 10^{-6}$	-850	$4,08 \times 10^3$
AG	$2,65 \times 10^{-5}$	-820	$9,80 \times 10^2$

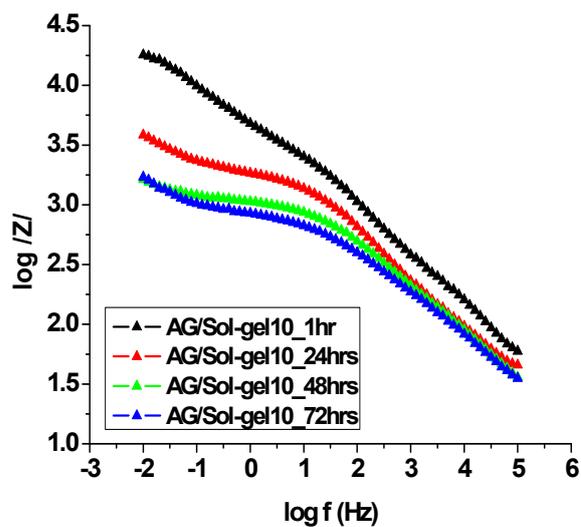
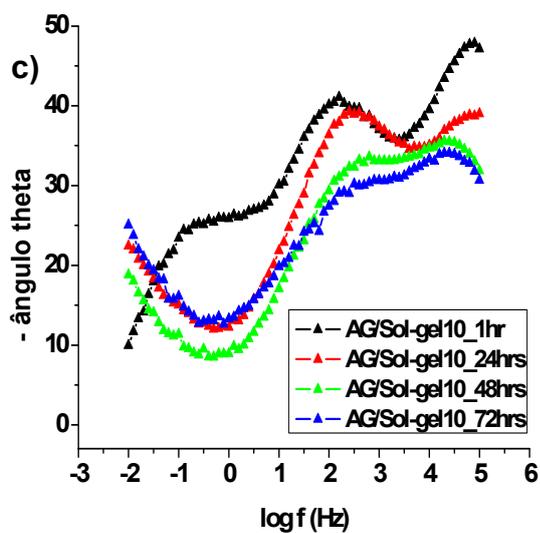
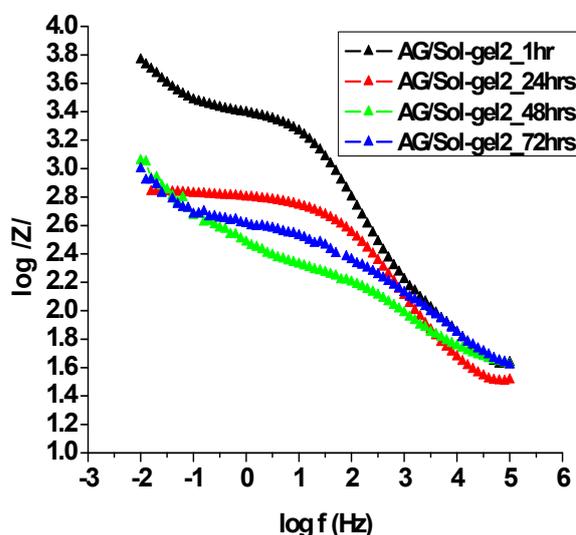
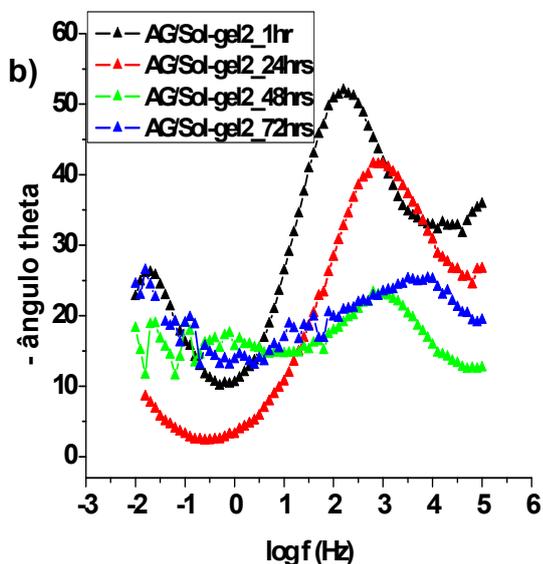
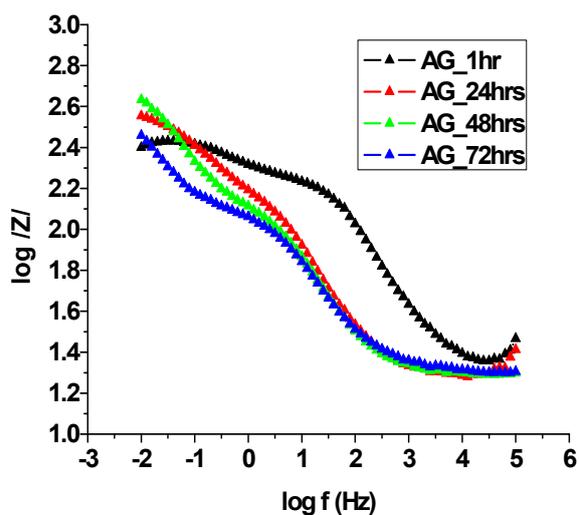
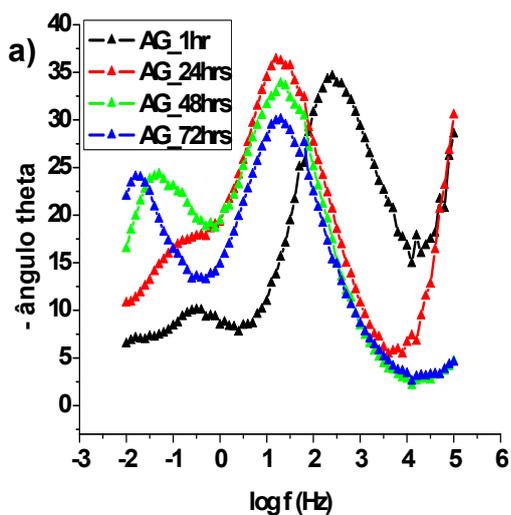
As imagens obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2, AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15 após o ensaio de polarização estão apresentadas na Figura 5.



**Figura 5** - Micrografias obtidas ao MEV após ensaio de polarização para os sistemas: (a) AG/Sol-gel2; (b) AG/Sol-gel10; (c) AG/Sol-gel15.

### 3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**6.



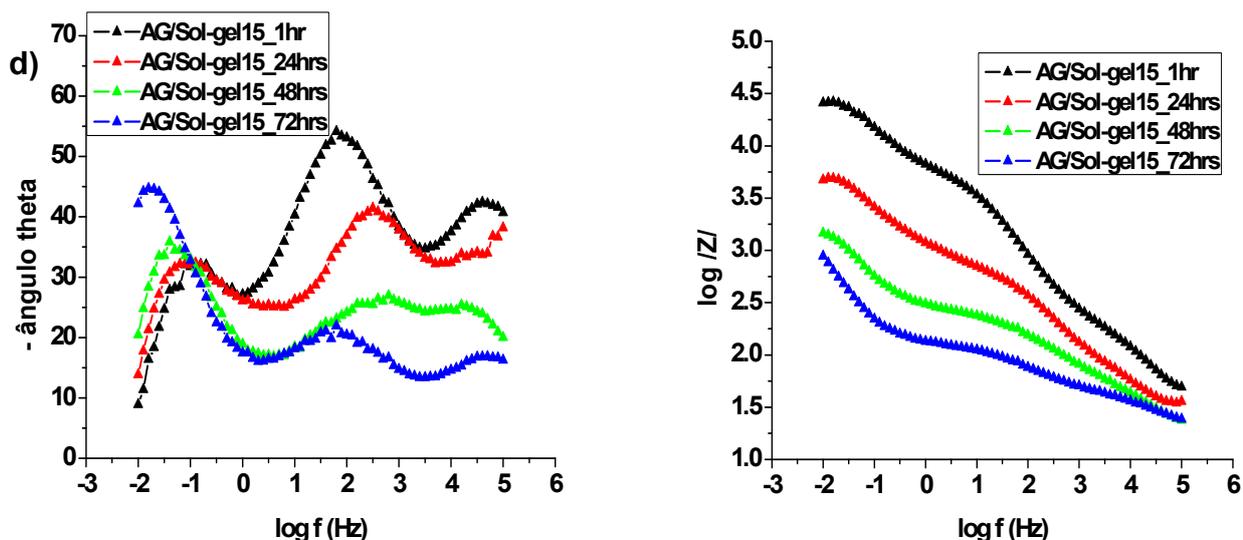


Figura 6 - Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 5% para os sistemas (a) AG; (b) AG/Sol-gel2; (c) AG/Sol-gel10; e (d) AG/Sol-gel15.

#### 4 DISCUSSÃO

A partir das micrografias obtidas por MEV (na Figura 1), pode-se observar que todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2, AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15, apresentaram uma cobertura regular, contudo a presença de descontinuidade foi observada. Além disso, os sistemas que apresentaram maior regularidade e compatibilidade com o substrato foram aqueles obtidos com maior tempo de permanência no sol, ou seja, os sistemas AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15 (Figura 1-b e c). O filme obtido com tempo de permanência no sol igual a 2min, AG/Sol-gel2 e (Figura 1-a) apresentou maior número de fissuras e o comprometimento da aderência do filme ao substrato, o que pode ser observado pelo descolamento do filme em certas regiões após o ensaio de polarização (Figura 5). As imagens obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2, AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15 após o ensaio de polarização (Figura 5) mostraram que o ataque superficial foi mais importante para o sistema AG/Sol-gel2 (Figura 4 – a) havendo o deslocamento do filme ao substrato.

Os resultados de ângulo de contato (Figura 2 e Tabela 2) para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2, AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15, 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. Ainda assim, pode-se observar que dentre os sistemas estudados, o sistema AG/Sol-gel10 (Figura 2 – b) obteve o maior ângulo de contato, indicando a maior hidrofobicidade, comparativamente aos demais sistemas, isso pode estar associado ao fato de que esse revestimento apresente uma cobertura mais homogênea conforme mostrado nas imagens obtidas ao MEV (Figura 1). Contudo, pode-se observar que o sistema AG/sol-gel2, foi aquele que apresentou entre os filmes estudados, mais baixo valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a maior molhabilidade isso pode estar associado as fissuras conforme mostrado nas imagens de MEV (Figura 1) e avaliadas nos valores baixos de resistência a polarização obtidos (Figura 4).

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Erro! Fonte de referência não encontrada.3) para todos os sistemas estudados ficaram muito próximos dos valores

do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 4 e Tabela 3) mostraram que, o pós-tratamento com o filme híbrido promoveu o aumento da resistência de polarização ( $R_p$ ) e a diminuição do icorr para todos os sistemas estudados (Tabela 3) evidenciando 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. Entretanto, os revestimentos AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15 foram os sistemas que obtiveram o melhor desempenho em relação ao outro sistema estudado (AG/Sol-gel2). Isso evidencia a influência do tempo de permanência na solução e o efeito positivo dos pós-tratamentos estudados na proteção contra a corrosão do aço galvanizado, quando esses ficaram mais tempo imersos na solução contendo os precursores silanos (10 minutos e 15 minutos).

A partir dos gráficos de impedância eletroquímica obtidos (Erro! Fonte de referência não encontrada.6), foi possível observar que o módulo de impedância é maior para os sistemas pré-tratados estudados (Figura 6 – b,c,d) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 6 – a), isso mostra a influência dos pré-tratamentos empregados.

Foi possível verificar para os sistemas estudados, que para os revestimentos AG/Sol-gel10 e AG/Sol-gel15 (Figura 6 – c, d) foram os que apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gel2 (Figura 6 – a) isso está associado ao fato de que os tempos maiores de permanência na solução melhora o desempenho do filme barreira contra a corrosão, possivelmente devido a melhor homogeneidade do substrato conforme observado nos valores de ângulo de contato (Figura 2 e Tabela 2) e nas curvas de polarização obtidas (Figura 4 e Tabela 3).

Observa-se ainda que para os sistemas AG/Sol-gel10 (Figura 6 – c) e AG/Sol-gel15 (Figura 6 – d) apresentaram um alto módulo de impedância para todos os tempos de imersão em NaCl 5% (1 hora, 24 horas, 48 horas e 72 horas) em relação ao aço galvanizado sem revestimento (figura 6 – a), isso mostra o efeito positivo do filme barreira formado quando o tempo de permanência na solução é adequado. Enquanto que para o sistema AG/Sol-gel2 (figura 6 – b) 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 semelhante aquele observado para o AG (Figura 6 – a) indicando a baixa resistência desse revestimento.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que todos os sistemas estudados apresentaram uma cobertura regular sobre o aço galvanizado, porém, descontinuidades (fissuras) foram observadas na superfície do filme silano, conforme avaliação por MEV, monitoramento do potencial de circuito aberto e os resultados obtidos a partir da técnica de impedância eletroquímica.

O revestimento AG/Sol-gel2 apresentou maior molhabilidade e menor valor para o módulo de impedância, comparativamente aos demais sistemas, o que indica que o tempo de permanência de 2 minutos no sol foi ineficiente para a formação de uma camada barreira protetiva.



Dessa, ficou evidenciado o efeito do tempo de permanência no sol sobre a uniformidade e conseqüentemente sobre a resistência à corrosão dos filmes híbridos obtidos. Esses resultados indicam que maiores tempos de permanência no sol permitem a obtenção de filmes com maior regularidade de cobertura e conseqüentemente com melhor efeito barreira. Os filmes obtidos com 10 (AG/Sol-gel10) e 15 minutos (AG/Sol-gel15) de permanência no sol apresentaram melhor desempenho quanto à resistência 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, ao Centro de microscopia da UFRGS pelas análises de MEV 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." Rio de Janeiro: Livro técnico s/a, indústria e comércio,1979.
- 2 JONES D.A.; "Principles and prevention of corrosion" USA: Prentice-hall, 1996. 2nd ed. p. 477.
- 3 EPA – Environmental Protection Agency. "Toxicological review of hexavalent chromium"; 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em: 15/12/2010.
- 4 TRABELSI W.; TRIKI E.; DHOUIBI L.; FERREIRA M.G.S.; MONTEMOR M.F.. "An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior of galvanized steel pretreated with aminosilanes". Surface & Coatings Technology,2004.
- 5 ARENAS M.A.; DAMBORENEA J.J.; Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. Electrochimica Acta, v.48, p.3693-3698, 2003.
- 6 BERNAL S.; BOTANA F.J.; CALVINO J.J.; MARCOS M.; PÈREZ-OMIL J.A.; VIDAL H.; Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors. J. Alloys Compd., p. 225,1995.
- 7 ARAMAKI K.; The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl Corrosion Science, v.43, p.1573, 2001.
- 8 ALDYKIEWICZ A.J. Jr; DAVENPORT A.J.; ISAACS H.S.; Electrochem.Soc. p.143- 147, 1996.
- 9 MONTEMOR M.F; SIMOES A.M.; FERREIRA, M.G.S. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation. Progress in Organic Coatings, v.44, p.111-120, 2002.
- 10 GEARY M.; BRESLIN C. B.; The influence of dichromate and cerium passivation treatments on the dissolution of Sn/Zn coatings. Corrosion Science, v. 39, p.1341-1350, 1997.
- 11 MONTEMOR M. F.; TRABELSI W., ZHELUDEVICH M.L.; FERREIRA M. G. S.; Progress in organic coatings, v.57, 2006.
- 12 OOIJ V.W.J.; ZHU D.; STACY M.; SETH A.; MUGADA T.; GANDHI J.; PUOMI P.; Science and technology, v.6, p.639, 2005.
- 13 YASAKAU K.A, ZHELUDEVICH M.L, KARAVAI O.V, FERREIRA M.G.S; Progress in organic coatings, v. 63, p. 352-361, 2007.
- 14 FERREIRA M.G.S.; DUARTE R.G.; MONTEMOR M.F.; SIMOES A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers forpre-treatments on galvanised steel. Electrochimica Acta, v.49, p.2927–2935, 2004.