

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Desenvolvimento e caracterização de revestimentos híbridos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos**

Tiago L. Menezes<sup>1</sup>, Renan Araújo<sup>2</sup>, Álvaro Meneguzzi<sup>3</sup>, Jane Z. Ferreira<sup>4</sup>, Idalina V. Aoki<sup>5</sup>

### **Abstract**

The use of pre-treatments based on phosphates or chromates, with the aim of protect metals from corrosion, will become outdated because of its cost and environmental impacts. Instead this process, silanization is a process as efficient as the most widely used organic-inorganic hybrids coatings obtained via sol-gel process. This is a new alternative for the production of multifunctional nanostructured coatings, with possibility of wide application in the coating metals. Silane 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and 3-(Glycidoxypopyl) methyltriethoxysilane (GPTMS) were used in this study. The method of application was by Dip-coating, where the main parameter is the speed of the withdrawal, varying the thickness of the resulting film. The film was characterized by Impedance Spectroscopy Electrochemistry and polarization, with the aim of evaluating the protection corrosion afforded by the silane films in the galvanized steel. The results obtained showed that the parameters (withdrawal speed and drying temperature) to obtain the films interfere in the resistance corrosion.

**Keywords:** corrosion, coating, silane, sol-gel

### **Resumo**

O uso de pré-tratamentos a base de fosfatos ou cromatos, com o intuito de proteger metais da corrosão, se tornará ultrapassado devido ao seu custo e impactos ambientais causados. Em substituição a esse processo, destaca-se a silanização, processo tão eficiente quanto os mais largamente utilizados que utilizam revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos via processo sol-gel, e que consiste em uma nova alternativa para a produção de revestimentos multifuncionais nanoestruturados, com possibilidade de ampla aplicação na indústria de acabamento superficial de metais. Foram utilizadas no trabalho os silanos 1,2-Bis (triethoxysilyl)ethane (BTSE) e glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) aplicados sobre aço galvanizado por “dip-coating”, com controle da velocidade de retirada da amostra,

<sup>1</sup> Doutorando, Engenharia de Materiais – LACOR – PPGEM - UFRGS

<sup>2</sup> Graduando, Engenharia de Materiais – LACOR - UFRGS

<sup>3</sup> Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup>, Engenharia de Materiais – LACOR – PPGEM – UFRGS

<sup>4</sup> Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>, Engenharia de Materiais – LACOR – PPGEM - UFRGS

<sup>5</sup> Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>, Engenharia Química - Escola Politécnica da USP

variando assim a espessura do filme resultante. Os filmes obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização, com o objetivo de avaliar a proteção contra a corrosão conferida pelos filmes de silano ao aço galvanizado. Observou-se que o método de obtenção dos filmes (velocidade de retirada e temperatura de secagem) interferem na resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** corrosão, revestimento, silano, sol-gel.

## **Introdução**

---

A utilização de revestimentos de zinco para proteção contra a corrosão se deve em grande parte ao baixo custo e à facilidade de aplicação. Apesar de o valor agregado ao zinco ter recebido uma elevação nos últimos anos, ainda permanece como revestimento de peças de aço em geral <sup>(i,ii)</sup>. Contudo, a indústria de tratamento de superfícies, em especial a do zinco, utiliza pós-tratamentos a base de cromatos, contendo cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) que é poluente e cancerígeno <sup>(iii)</sup>.

A utilização de tratamentos de superfície que causem o mínimo impacto ao ambiente vem se tornando um dos grandes desafios para a indústria de galvanoplastia. Atualmente pesquisadores vêm buscando alternativas aos pós-tratamentos a base de cromatos, não só pelo seu desempenho como também devido a questões ambientais. Uma dessas alternativas pode ser o uso de silanos, cujo processo se dá com menos gasto de energia além de gerar resíduos de baixa toxicidade e que necessitam de pouco tratamento para o seu descarte adequado.

Atualmente, os silanos têm grande destaque quando utilizados como agentes de acoplamento entre interfaces orgânico-inorgânicas. Devido a isso, têm sido utilizados pela indústria de revestimentos orgânicos na formulação de tintas como promotores de aderência ao substrato metálico e são utilizados com frequência na fabricação de materiais compósitos. Por vezes, os revestimentos a base de silanos mostram-se tão ou mais eficientes na proteção contra a corrosão de diferentes tipos de metais do que os revestimentos largamente utilizados na indústria.

## **Corpo do Trabalho**

---

O interesse crescente pelos revestimentos de zinco se deve em grande parte à proteção contra corrosão que esses revestimentos promovem a substratos de aço e ferro fundido. Os processos de eletrodeposição e imersão a quente são os mais empregados para obtenção de revestimentos de zinco, sendo o seu uso bastante difundido na indústria automotiva e de construção civil, bem como na fabricação de produtos químicos para indústria de tintas e farmacêutica <sup>(iv,v)</sup>.

Já faz alguns anos que os silanos vêm sendo utilizados como agente para melhorar a durabilidade do processo de aderência de tintas e adesivos, promovendo uma boa ancoragem em diferentes substratos como metais e polímeros. Nos últimos anos, porém, um novo pré-tratamento com base na formação de filmes de silano foi desenvolvido para melhorar a resistência à corrosão dos substratos metálicos e da adesão de revestimentos orgânicos a superfícies dos metais <sup>(vi,vii,viii)</sup>.

Os silanos utilizados têm uma estrutura geral  $(RO)_3SiY$ , no qual RO é um grupo alcóxi hidrolisável, como metoxi ( $OCH_3$ ), etoxi ( $OC_2H_5$ ) ou acetoxi ( $OCOCH_3$ ) e Y é um grupo organo-funcional. A formação de filmes de silano está baseada nas reações de hidrólise e condensação (Figura 1) entre grupos silanóis ( $Si-OH$ , produto da hidrólise de grupos alcóxidos) e as hidroxilas presentes na superfície metálica ( $M-OH$ ). Os filmes de silano não-funcionais depositados sobre o metal são geralmente hidrofóbicos <sup>(ix)</sup>. Eles agem como barreiras físicas contra a permeação de água e íons corrosivos no período inicial. Mas, uma vez que esteja saturado com o eletrólito, o filme de silano perderá o efeito de barreira e a camada interfacial não terá o efeito barreira esperado.

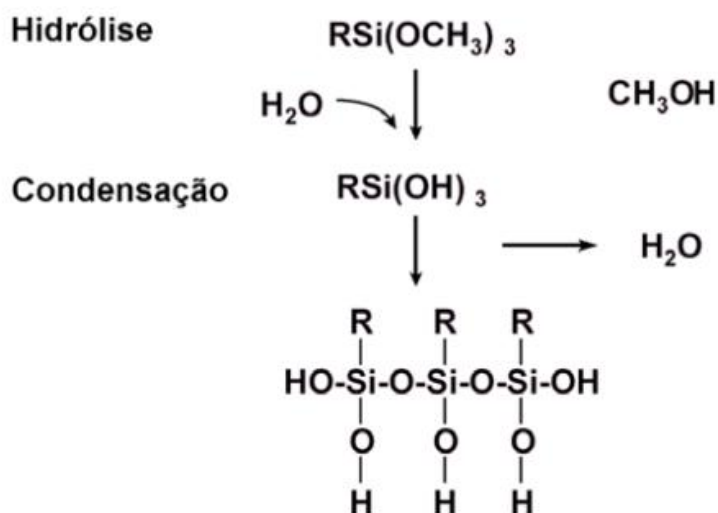


Figura 1- Esquema das reações de hidrólise e condensação

## Materiais e métodos

### Substratos

Foram utilizados painéis de aço galvanizado (galvanização por imersão a quente), cedidos pela CSN, com área de 24 cm<sup>2</sup>.

### Silanos

Foram utilizados os silanos BTSE [Bis-1,2-(trietoxisilil)etano] e GPTMS (3-GlicidoxiPropilTrimetoxiSilano), ambos fornecidos pela Sigma Aldrich do Brasil para obtenção dos filmes poliméricos.

### Preparação da Superfície

As superfícies do substrato de aço galvanizado foram desengraxadas com tempo de exposição de 10 minutos em detergente comercial neutro a 60 °C e a seguir lavadas com água deionizada por 30 segundos. Após este procedimento, as amostras foram lavadas com etanol e secadas. Todas as etapas realizadas no laboratório envolvendo limpeza e aplicação das soluções de silanos nos substratos metálicos foram efetuadas à temperatura ambiente de (25 ± 2) °C.

### Preparação da solução de silano e aplicação

As reações de hidrólise dos silanos BTSE e GPTMS foram conduzidas em solução silano/água/etanol na concentração de (2/49/49 em volume) e pH 4,5. Usou-se água deionizada no preparo da solução. As concentrações desejadas em volume de BTSE e GPTMS foram adicionadas na solução alcoólica, que após 1 hora de agitação constante teve o pH final ajustado para ambas as soluções entre 4 e 4,5. Ambas as soluções foram deixadas durante 24 horas sem agitação para posterior aplicação nos substratos. A aplicação da solução contendo o silano hidrolisado foi realizada em escala laboratorial por imersão (*dip-coating*) dos substratos de aço galvanizado após preparo da superfície dos mesmos. Por meio do processo de *dip-coating* foi controlada a velocidade de retirada das amostras em solução. As velocidades controladas foram de 5 cm/min e 20 cm/min. Após o processo de

imersão, os filmes aplicados sobre os substratos foram curados a 60 °C e 100 °C por 1 hora em estufa.

## **Ensaio Eletroquímicos**

### Ensaio de Potencial de Circuito aberto

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina em solução aerada de NaCl 0,1 mol/L (pH 6,0). A medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi realizada durante 1 hora.

### Curvas de Polarização Potenciostática

No ensaio eletroquímico de polarização potenciostática o intervalo de varredura foi de -500 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 800 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.

Os dados obtidos das medidas de polarização potenciostática foram tratados com o *software* GPES da AUTOLAB para a obtenção da densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão, resistência de polarização, etc.

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10<sup>-3</sup> Hz a 10<sup>5</sup> Hz, utilizando-se para isso um equipamento AUTOLAB modelo PGSTAT 302. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. Todas as medidas foram realizadas em solução açada de NaCl 0,1 mol/L sendo a área exposta de eletrodo de 0,63 cm<sup>2</sup>. Os sistemas foram monitorados durante 72 horas.

### Microscopia eletrônica de varredura

---

A morfologia dos revestimentos também foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizados dois equipamentos para caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran.

## **Resultados e discussões**

### Caracterização eletroquímica:

A partir do ensaio de OCP (Figura 2 e Figura 3) é possível observar que as amostras revestidas com silanos apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação ao aço galvanizado sem tratamento. Entretanto, o efeito da temperatura de cura e da velocidade de retirada do revestimento não parecem ser conclusivos para o BTSE, podendo-se constatar que a 20 cm/min e 60 °C é a condição menos favorável na proteção do substrato.

Por outro lado, as amostras tratadas com silano GPTMS (Figura 3) mostraram uma leve superioridade para as amostras curadas a 60 °C, independente da velocidade de retirada. No caso da cura a 100 °C, a velocidade de 5 cm/min parece ser a condição menos favorável.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, os resultados se reproduzem. Pode-se observar a partir da Figura 4 que o potencial de corrosão das amostras tratadas com silano BTSE curadas a 100 °C ficaram deslocadas para potenciais mais nobres em relação ao aço galvanizado não-tratado. Entretanto, para as amostras curadas a 60 °C observa-se um potencial próximo entre elas e abaixo do potencial de corrosão do aço galvanizado. Isto pode indicar que o filme de BTSE curado a 60 °C pode apresentar fissuras, ou mesmo descontinuidades. Já a para corrente de corrosão observada (simulada através do *software* GPES – Autolab) observa-se que todos os sistemas tratados ficaram na mesma ordem de grandeza e apresentaram uma densidade de corrente de corrosão com três ordens de grandeza menor do que o aço galvanizado (

Tabela 1). Além disso, observa-se também que a resistência de polarização das amostras tratadas com BTSE é bem maior do que a do aço galvanizado.

Para as amostras tratadas com silano GPTMS (Figura 5 e

Tabela 1), observa-se comportamento semelhante ao apresentado pelas amostras tratadas com BTSE. Entretanto apresentaram valores menores de densidade de corrente de corrosão comparativamente aos demais sistemas. Neste caso, tanto a temperatura de cura quanto a velocidade de retirada apresentaram valores semelhantes, porém bem maiores do que o aço galvanizado não tratado. Como no caso da medida de OCP, a condição da cura a 100 °C e a velocidade de 5 cm/min parece ser a condição menos favorável, com maior densidade de corrente de corrosão e menor  $R_p$ .

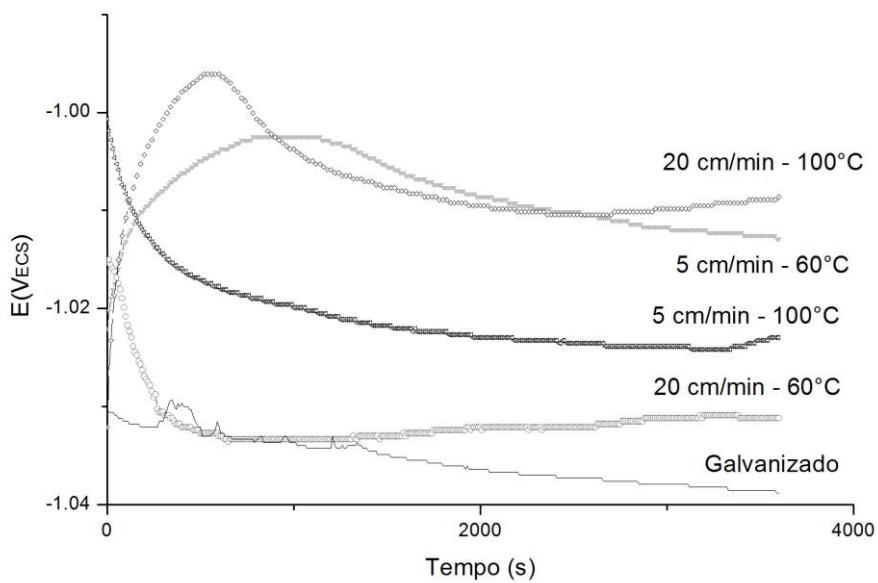


Figura 2 - Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras tratadas com silano BTSE imersas em NaCl 0,1 mol/L.



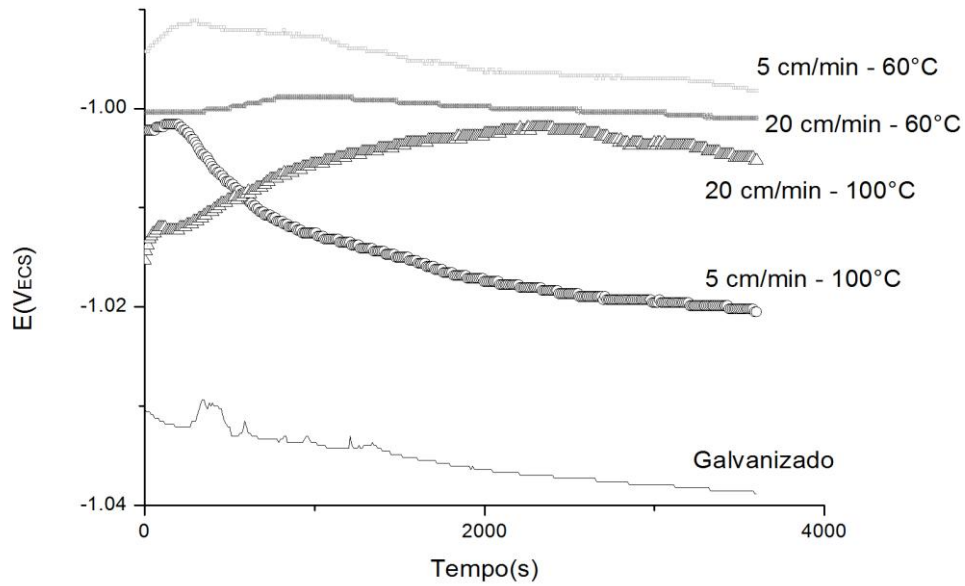


Figura 3 - Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras tratadas com silano GPTMS imersas em NaCl 0,1 mol/L..

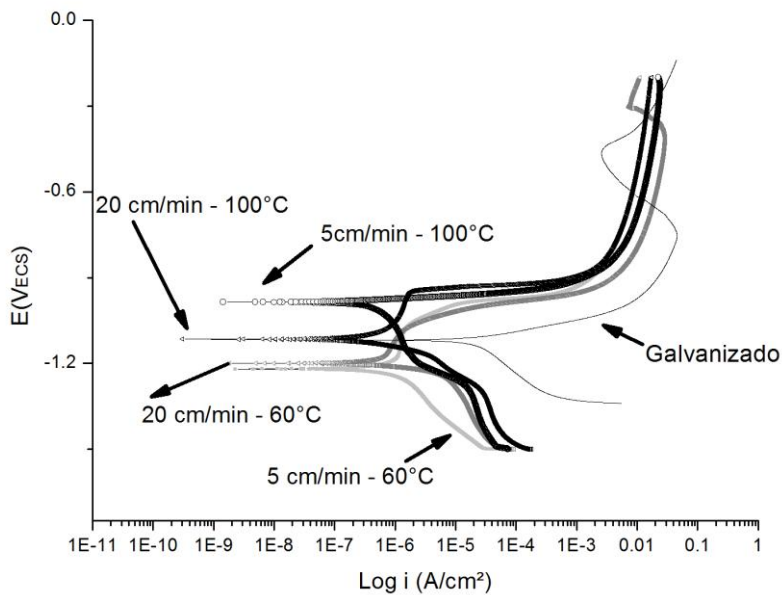


Figura 4 - Curvas de polarização potenciostática realizadas em solução de NaCl 0,1mol/L (velocidade de varredura 1mV/s) das amostras tratadas com BTSE.

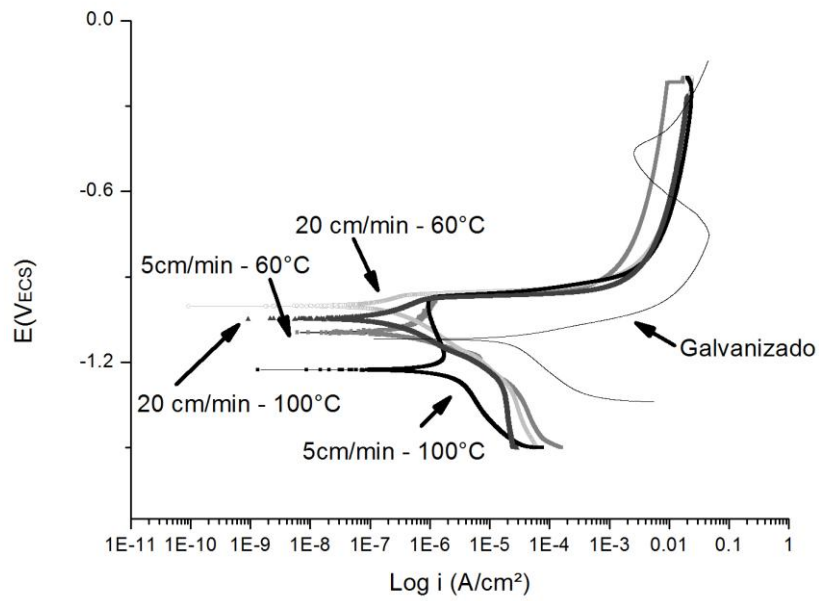


Figura 5 - Curvas de polarização potencioestática realizada em solução de NaCl 0,1 mol/L (velocidade de varredura 1 mV/s) das amostras tratadas com GPTMS.

Tabela 1 - Dados obtidos a partir da simulação das retas de Tafel para as curvas mostradas nas Figura 4 e Figura 5.

Amostras	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (ohm)	Ecorr (V <sub>ECS</sub> )
BTSE 5 cm/min 60 °C	3,9E <sup>-7</sup>	5,2E <sup>3</sup>	-1,224
BTSE 20 cm/min 60 °C	3,5E <sup>-7</sup>	3,19E <sup>3</sup>	-1,201
BTSE 5 cm/min 100 °C	2,3E <sup>-7</sup>	1,9E <sup>3</sup>	-0,981
BTSE 20 cm/min 100 °C	1,8E <sup>-7</sup>	4,6E <sup>3</sup>	-1,113
GPTMS 5 cm/min 60 °C	1,8E <sup>-7</sup>	6,3E <sup>4</sup>	-1,095
GPTMS 20 cm/min 60 °C	6,9E <sup>-8</sup>	1,1E <sup>4</sup>	-1,003
GPTMS 5 cm/min 100 °C	7,0E <sup>-7</sup>	2,8E <sup>3</sup>	-1,227
GPTMS 20 cm/min 100 °C	7,0E <sup>-8</sup>	1,5E <sup>5</sup>	-1,048
Galvanizado	1,0E <sup>-5</sup>	8,0E <sup>2</sup>	-1,118

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de impedância eletroquímica indicaram a existência de duas constantes de tempo para os revestimentos com até 72 horas de imersão (Figura 6 e Figura 7). Os diagramas de Nyquist mostraram, para todos os tempos estudados, duas constantes de tempo sendo uma em alta frequência associada ao filme de silano e uma a média/baixa frequência associada à transferência de carga. Admitindo-se o valor de resistência obtida pela extrapolação do arco capacitivo com o eixo real, pode-se observar que as amostras tanto com silano BTSE como GPTMS, tratadas com temperatura de cura a 60 °C, apresentaram valores de resistência do filme, após 72 horas de imersão, maiores que as amostras tratadas a 100 °C. A amostra tratada com BTSE com 5 cm/min de velocidade de retirada e curada a 60 °C (apresentou aproximadamente 300 ohm.cm<sup>2</sup>) seguida respectivamente pelas amostras GPTMS com 20 cm/min, BTSE com 20 cm/min, GPTMS com 5 cm/min e aço galvanizado.

Por outro lado, entre as amostras curadas a 100 °C, a tratada com silano BTSE 20 cm/min apresentou o melhor resultado após 72 horas de imersão com um resistência muito superior aos demais o que pode indicar um filme barreira mais homogêneo, seguida respectivamente pelas amostras BTSE com 5 cm/min, GPTMS com 20 cm/min, GPTMS com 5 cm/min e aço galvanizado. Além disso, fica visível o maior valor da impedância das amostras silanizadas em relação à amostra não silanizada indicando assim a formação do filme de silano e após 72 horas de imersão pode-se perceber uma diminuição do diâmetro do arco capacitivo para todos os revestimentos.

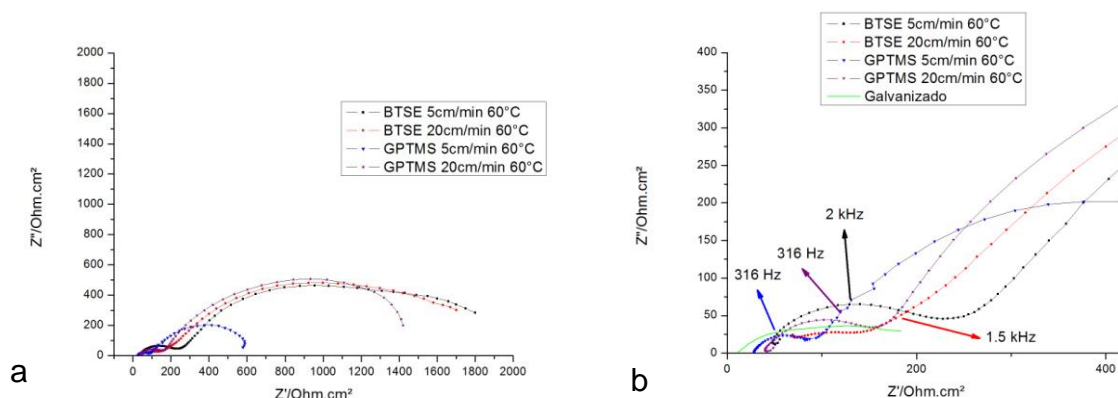


Figura 6 - (a) Diagrama de Nyquist para os sistemas tratados com silano BTSE e GPTMS a 60 °C ao final de 72 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L. (b) zoom para altas frequências.

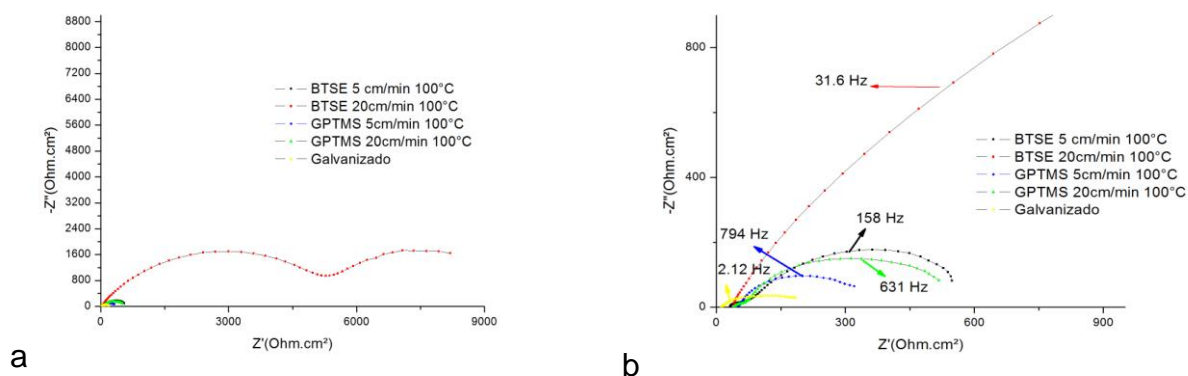


Figura 7 - (a) Diagrama de Nyquist para os sistemas tratado com silano BTSE e GPTMS a 100 °C ao final de 72 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L. (b) zoom para altas frequências.

### Microscopia eletrônica de Varredura

A partir das análises por MEV/EDS (Figura 8 e Figura 9) foi possível confirmar, pela presença dos picos de Si, a formação dos filmes de silano sobre o aço galvanizado. Também fica evidente nas micrografias de MEV que a rugosidade do substrato de aço galvanizado pode interferir na homogeneidade do filme de silano, na qual poderemos ter regiões onde o filme é mais espesso.

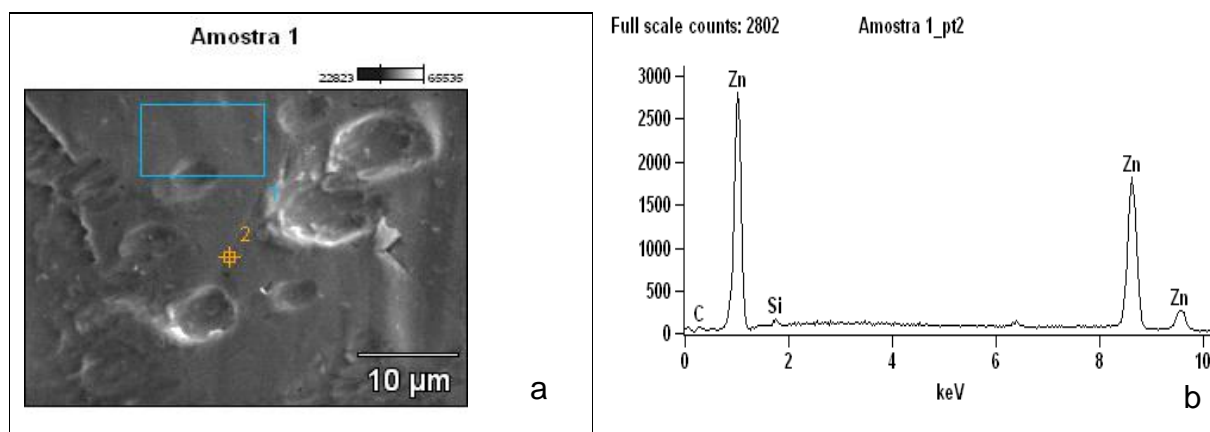


Figura 8 - (a) Micrografias obtidas no MEV para amostra tratada com silano BTSE. (b) EDS realizado na amostra tratada com BTSE.

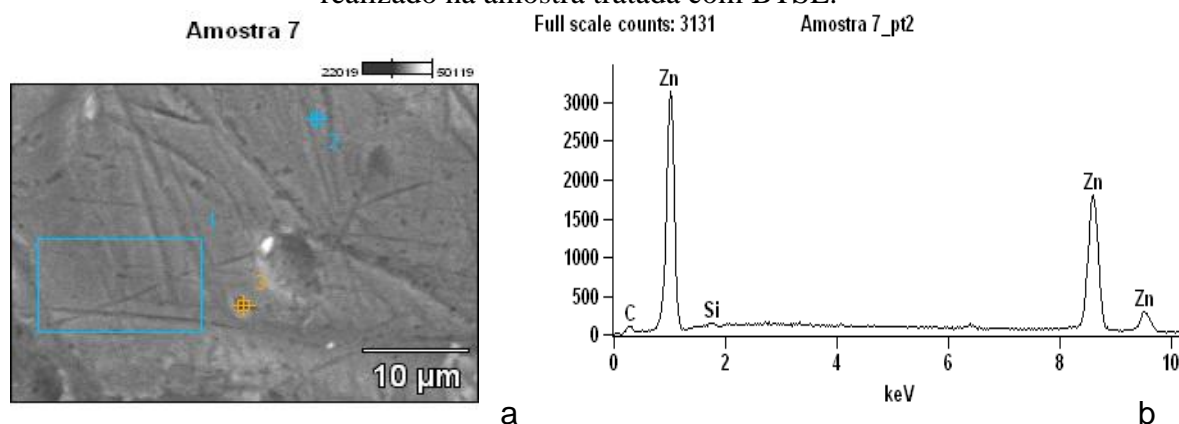


Figura 9 - (a) Micrografias obtidas no MEV para amostra tratada com silano GPTMS. (b) EDS realizado na amostra tratada com GPTMS.

## Conclusões

Por meio do presente trabalho, pode-se verificar que as amostras de aço galvanizado tratadas com silanos BTSE e GPTMS apresentaram um melhora considerável na resistência a corrosão em relação à amostra não tratada.

Além disso, pode-se constatar que a temperatura de cura exerceu um papel importante, ou seja, as amostras tratadas com BTSE e curadas a 100 °C apresentaram melhor resistência a corrosão do que as curadas a 60 °C. Por outro lado as amostras tratadas com silano GPTMS a melhor temperatura de cura foi a 60 °C.

Com relação ao parâmetro velocidade de retirada, não foi observado variação significativa nas propriedades eletroquímicas estudadas, ou seja, ambas amostras tratadas com os diferentes silanos apresentaram resultados semelhantes.

---

## Referências Bibliográficas

---

- <sup>i</sup> M. YE , J.L. DELPLANCKE, G. BERTON, L. SEGERS, R. WINAND, **Characterization and adhesion strength study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates**. Surface and Coatings Technology 105 (1998) 184–188
- <sup>ii</sup> LE ZINC ET L'ANTICORROSION DANS LES ANNÉES 1990. “**Techniques et produits nouveaux**”. Ventre Français de l'Anticorrosion, Paris 1991.
- <sup>iii</sup> M. KENDING; R. BUCHHEIT, Proc. Corrosion, NACE, Orlando ,2000
- <sup>iv</sup> KAVITHA B., SANTHOSH P., RENUKADEVI M., KALPANA A., SHAKKTHIVEL P., VASUDEVAN T.; **Role of organic additives on zinc plating**. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3438–3442.
- <sup>v</sup> IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1993 - 642 p., vol.2
- <sup>vi</sup> D.Q.ZHU, W.J.VAN OOIJ, Progress in Organic Coating. 49 (2004) 42
- <sup>vii</sup> M.A.PETRUNIN, A.P.NAZAROV, YU.N.MIKHAILOVSKI, Journal of Electrochemical Society. 143(1996)251.
- <sup>viii</sup> D.Q.ZHU,W.J.VANOOIJ,Corrosion Science .45(2003)2177.
- <sup>ix</sup> P.E.HINTZE,L.M.CALLE,Electrochim.Acta51(2006)1761.
-