

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).

Elaboração e caracterização de filme silanos aplicados sobre aço CA50

¹Tamara Francisca Baggio, ²Sandra Raquel Kunst, ³Marlla Vallerius da Costa, ⁴Iduvirges Lourdes Muller, ⁵Luiz Carlos Pinto da Silva Filho, ⁶Célia de Fraga Malfatti.

ABSTRACT

The main pathology found in reinforced concrete structures is the corrosion of reinforcing steel. There are several studies aiming at reducing this serious problem and one of the most used processes is the application of epoxy resins pigmented with zinc that work as sacrificial anodes delaying the steel corrosion. However, the great thickness of the resin layer applied creates adherence compromising between the steel and the concrete. In this context, the current paper proposes the study of the behavior of silane films applied on CA 50 steel as an alternative to replace the epoxy resin pigmented with zinc. Silane based films have been broadly studied for the corrosion resistance for several metal substrates. However, the type of silane adequate to each substrate depends on its characteristics and nature. This paper has as an objective the elaboration and characterization of silane films obtained by sol-gel on CA 50 steel. The silane films were elaborated in BTSE, TMSPMA and TEOS based silane films precursors species, whereby the two latter ones were combined in order to obtain one single silane film. As these films work as a barrier, cerium was embodied as a corrosion inhibitor and an alkaline pretreatment was made on the steel samples. The coatings were characterized as for its morphology and the electrochemical behavior. From the electrochemical experiments it was possible to observe a better performance as for the corrosion resistance for samples without alkaline pretreatment and coated with TMSPMA and TEOS based silane film, however, the protection promoted by this film was not satisfactory.

RESUMO

A principal patologia encontrada nas estruturas de concreto armado é a corrosão de armadura. Existem muitos estudos visando diminuir esse grave problema e um dos processos mais utilizados é a aplicação de resina epóxi com pigmento de zinco que funciona como ânodo do sacrifício, retardando a corrosão do aço. Contudo, a grande espessura da camada de resina aplicada gera o comprometimento da aderência mecânica entre o aço e o concreto. Nesse contexto, o presente trabalho propõe o estudo do comportamento de filmes de silanos aplicados sobre aço CA50, como alternativa para substituição de resina epóxi com pigmentos de zinco. Filmes a base de silanos tem sido amplamente estudados para resistência a corrosão para diversos tipos de substratos metálicos, contudo, o tipo de silano adequado a cada substrato depende das características e da natureza do mesmo. Esse trabalho teve por objetivo a elaboração e caracterização de filmes de silano obtidos pelo processo sol-gel sobre aço CA50. Os filmes de

¹Graduada-Engenheira - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

²Graduada-Engenheira - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³Graduada-Estudante de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

⁴Doutora-Professora - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

⁵Doutor-Professor - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

⁶Doutora-Professora - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

silano foram elaborados a base dos precursores silanos BTSE, TMSPMA e TEOS, sendo que os dois últimos foram combinados para a obtenção de um mesmo filme de silano. Visto que esses filmes funcionam como barreira, foi incorporado cério como inibidor de corrosão e um pré-tratamento alcalino foi realizado nas amostras de aço. Os revestimentos foram caracterizados quanto à morfologia e quanto ao comportamento eletroquímico. A partir dos ensaios eletroquímicos foi possível observar um melhor desempenho quanto à resistência a corrosão para amostras sem pré-tratamento alcalino e revestidas com filme de silano à base de TMSPMA e TEOS, no entanto, a proteção promovida por esse filme não foi satisfatória.

Palavras-chave: Corrosão, Aço CA50, Silanos

1. INTRODUÇÃO

As características dos filmes de óxidos naturais que se formam quando a superfície do aço está exposta ao meio ambiente são responsáveis pela baixa resistência à corrosão do metal. Para evitar estes problemas, o substrato geralmente é submetido ao processo de pré-tratamento.

Entretanto, os pré-tratamentos como a cromatização e a fosfatização têm sido utilizados atualmente pelas indústrias como eficientes métodos de pré-tratamento do aço para a prevenção a corrosão. Porém estes processos, ainda que eficientes, produzem resíduos tóxicos e carcinogênicos. Por este motivo, esses tratamentos são submetidos a severas regulamentações governamentais de órgãos de proteção ao meio ambiente ⁽ⁱ⁾. 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) tem mostrado resultados promissores atraindo também a atenção das industriais nos últimos anos, pois os silanos melhoram as características de proteção contra corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos, além de provocar impactos ambientais bem menores comparados a cromatização e fosfatização ⁽ⁱⁱ⁾.

Os revestimentos silanos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação ⁽ⁱⁱⁱ⁾. Estas reações levam à obtenção de um filme, com as mesmas características da solução que lhe deu origem. 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 ^(iv).

O desempenho dos revestimentos silanos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. De acordo com resultados obtidos por outros autores, adição do cério ao filme silano, confere a esse sistema uma proteção contra a corrosão comparável aos cromatos ^(v). Os sais de cério têm apresentado promissoras propriedades para inibir o processo de corrosão do

aço^(vi), aço galvanizado^(vii) e do alumínio e suas ligas^(viii). A resistência à corrosão produzida pelo cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos⁽²⁾.

No presente trabalho o aço CA50, empregado como armadura pra concreto, foi revestido com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelo precursor BTSE com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Além disso, foram empregados também os precursores silanos TMSOMA e TEOS para um estudo comparativo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A principal patologia encontrada nas estruturas de concreto armado é a corrosão de armadura. Existem muitos estudos visando diminuir esse grave problema e um dos processos mais utilizados é a aplicação de resina epóxi com pigmento de zinco que funciona como ânodo do sacrifício, retardando a corrosão do aço. Contudo, a grande espessura da camada de resina aplicada gera o comprometimento da aderência mecânica entre o aço e o concreto. Nesse sentido, revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos têm sido propostos para a proteção contra a corrosão do aço empregado no concreto armado^(ix).

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com amplas aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em sistemas com um único constituinte e a combinação adequada de componentes distintos leva à formação de materiais com propriedades inéditas⁽⁹⁾.

Híbridos orgânicos-inorgânicos apresentam propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, magnéticas ou elétricas superiores, além de combinar a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a flexibilidade de processamento dos polímeros orgânicos⁽⁹⁾.

O processo sol-gel é uma rota versátil e de fácil transferência tecnológica para a preparação de materiais inorgânicos ou híbridos na forma de corpos monolíticos, fibras, filmes ou nanopartículas. Esse processo envolve a habilidade de manipular a nanoestrutura e as propriedades a partir do controle das reações de hidrólise e condensação e dos processos de agregação⁽²⁾.

Muitas ações no campo de pesquisas vêm sendo focadas para o desenvolvimento de novos e eficientes sistemas de pré-tratamentos que melhoram a proteção contra a corrosão de

materiais. Comumente é utilizado o processo de cromatização (Cr6+), adotando-se esse como um dos mais eficientes processos de pré-tratamento anti-corrosivos; entretanto pesquisas paralelas apontam indícios de que essa técnica é ambientalmente incorreta, devido ao ataque químico que o resíduo do processo provoca à natureza. Outros estudos também indicam que o processo de pré-tratamento também pode ser feito utilizando-se uma composição a base de silano, com incremento de Ce, formando duas camadas de proteção anti-corrosivas a partir da imersão paralela com soluções de outros materiais, tendência essa que vem sendo pesquisada e implementada de forma bastante intensa⁽¹⁰⁾.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse trabalho foram utilizadas barras de aço CA-50 com diâmetro de 6,3 mm, que inicialmente foram desengraxados com Parco Cleaner B-651 na concentração de 40g/l, na temperatura de 60° C durante 10 minutos. Para algumas das amostras fez-se um pré-tratamento em uma solução de hidróxido de sódio 2,5%. Em seguida foram preparados dois diferentes tipos de silanos, um deles com precursor silano BTSE (Bis-1,2-[triétoxissililetano] – $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$) na concentração de 2 % dissolvido em água deionizada e etanol PA. Esse silano foi preparado 60 minutos antes de ser aplicado por *dip coating* com velocidade de 20 cm.min⁻¹ à temperatura ambiente sobre as barras com e sem pré-tratamento.

O outro silano foi preparado a partir da combinação de 2 precursores silano, TMSPMA (silanos 3-(trimetoxissililpropil)metacrilato - $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$) e TEOS (Tetraetoxissilano - $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) com concentração de 1 mol.L⁻¹ e 0.125 mol.L⁻¹ respectivamente, também foram dissolvidos em água deionizada e etanol (1:1). Esse silano foi deixado hidrolisar por 24 horas e aplicado por *dip coating* com velocidade de 20 cm.min⁻¹ à temperatura ambiente sobre as barras com e sem pré-tratamento.

Tabela 1: Legenda dos termos aplicados:

Aço/ sem pré-tratamento	ref st
Aço / com pré-tratamento	ref ct
Aço/ sem pré-tratamento/ com filme de precursor silano TEOS E TMSPMA	st TEOS e TMSPMA
Aço/ com pré-tratamento/ com filme de precursor silano TEOS E TMSPMA	ct TEOS e TMSPMA
Aço/ sem pré-tratamento/ com filme de precursor silano BTSE	st BTSE
pré-tratamento/ com filme de precursor silano BTSE	ct BTSE

Após a aplicação dos silanos a barras foram deixadas secar a temperatura ambiente durante 24 horas, e então separadas para os ensaios de caracterização.

O ensaio de eletroquímico de polarização potencioestática foi realizado no potenciostato PAR 273A; A varredura foi realizada 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 800 mV acima do potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} , usando uma célula de três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência de calomelano, um contra-eletrodo de grafite e a amostra a ser caracterizada. A solução eletrolítica empregada foi NaCl 0,1M.

O ensaio de névoa salina (norma ASTM B-117-03) durante 72 horas.

A morfologia das amostras foi avaliada por MEV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Avaliação morfológica dos filmes obtidos

Através de imagens feitas por MEV, podemos observar que nas amostras com o silano feito com TMSPMA e TEOS ocorreu a formação de um filme, entretanto um filme totalmente fissurado, como pode-se observar na figura 1:

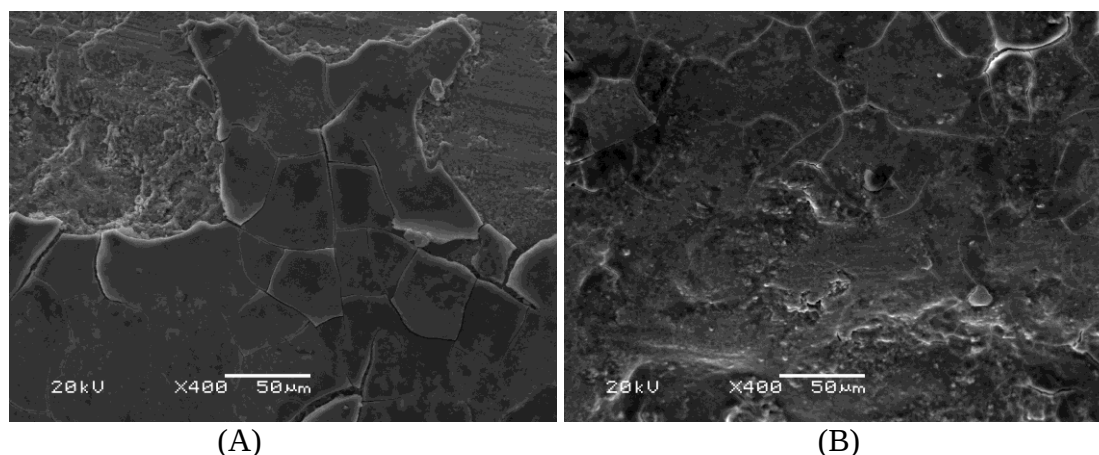


Figura 1: Micrografia obtida no MEV para o filme de silano obtido a partir dos precursores TMSPMA e TEOS, (A) aplicado sobre substrato com pré-tratamento, (B) aplicado sobre substrato sem pré-tratamento.

Sobre as amostras elaboradas com o filme silano BTSE não foi possível observar a formação de um filme homogêneo. Observou-se apenas a deposição do filme em pequenas regiões da superfície (figura 2).

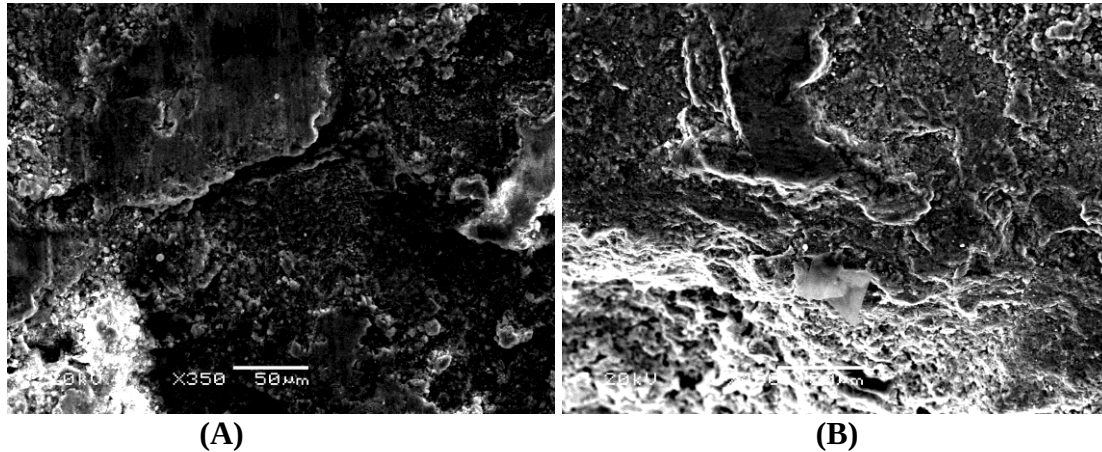


Figura 2: Micrografia obtida no MEV para o filme de silano obtido a partir do precursor BTSE, (A) substrato com pré-tratamento, (B) substrato sem pré-tratamento.

4.2 Curvas de polarização

A partir das curvas de polarização (figura 3), pode-se observar uma redução na corrente de corrosão para a amostra sem pré-tratamento revestida com o filme silano TMSPMA e TEOS.

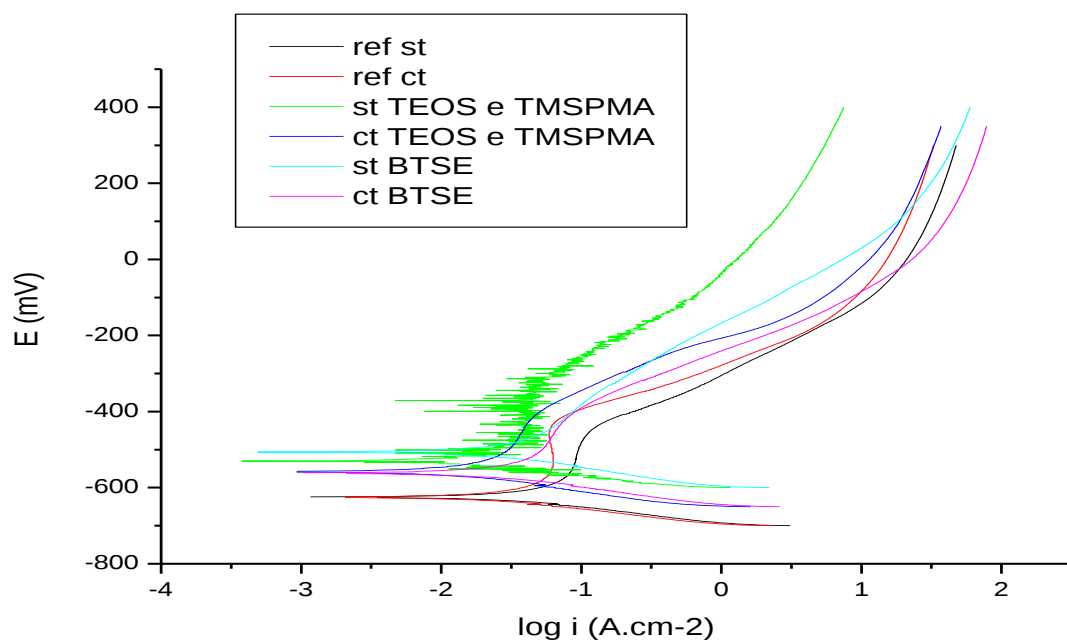


Figura 3: Curvas de polarização obtidas para as amostras do aço CA50.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Tabela 1) mostraram que potencial de corrosão dos filmes silanos ficaram semelhantes ao potencial do substrato de aço com e sem tratamento o que indica que o filme de silano obtido não constitui uma barreira

efetiva entre substrato e o meio. Contudo, o pós-tratamento com silano promoveu o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do I_{corr} para todos os revestimentos estudados. Isso evidencia o efeito positivo da presença do filme de silano na proteção contra a corrosão do aço CA50, mas também chama a atenção para a possibilidade do desenvolvimento de corrosão localizada e generalizada devido às possíveis discontinuidades presentes nesse filme.

Tabela 2: Dados obtidos partir das retas de Tafel.

	ref st	ref ct	st BTSE	ct BTSE	st TEOS e TMSPMA	ct TEOS e TMSPMA
i_{corr} (A/cm ²)	$8,09 \times 10^{-5}$	$6,08 \times 10^{-5}$	$4,01 \times 10^{-5}$	$4,87 \times 10^{-5}$	$5,86 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-5}$
E_{corr} (mV)	-623	-624	-507	-560	-529	-557
R_p	$3,21 \times 10^2$	$4,27 \times 10^2$	$5,85 \times 10^2$	$5,33 \times 10^2$	$4,45 \times 10^2$	$9,42 \times 10^2$

4.3 Ensaio em névoa Salina

No ensaio de névoa salina pode-se constatar a presença de corrosão vermelha em todas as amostras a partir 24 horas (figuras 4 e 5):



Figura 4: Imagem do ensaio de névoa salina do silano obtido a partir dos precursores TMSPMA e TEOS, (A) substrato com pré-tratamento, (B) substrato sem pré-tratamento.



(A) (B)
Figura 5: Imagem do ensaio de névoa salina do silano obtido a partir do precursor BTSE, (A) substrato com pré-tratamento, (B) substrato sem pré-tratamento.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível observar um melhor desempenho quanto à resistência a corrosão para amostras sem pré-tratamento alcalino e revestidas com filme de silano à base de TMSPMA e TEOS, no entanto, a proteção promovida por esse filme não foi satisfatória tendo sido observada corrosão vermelha com 24 horas de ensaio de névoa salina isso pode estar associado à presença de descontinuidades no filme de silano fazendo com que o mesmo não constitua uma barreira efetiva. Neste filme de silano não foi possível observar a formação de um filme homogêneo, observou-se apenas a deposição do filme em pequenas regiões da superfície, deixando o substrato exposto à corrosão.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ⁱ EPA – Environmental Protection Agency. Toxicological review of hexavalent chromium, 1998. Disponível em www.epa.gov. Acessado em: 10/01/2010

² AQUINO, I.P.; **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silano por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brasil. 2006.

ⁱⁱⁱ MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. **Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy**. *Electrochimica Acta*. n. 52, p. 7486–7495, 2007

^{iv} L.D. LANDAU, B.G. LEVICH, *Acta Physiochim.*, U.R.S.S, 17 (1942) 42-54.

-
- ^v ARENAS M.A.; DE DAMBORENEA, J.J. **Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel.** Electrochimica Acta 48 (2003) 3693-3698.
- ^{vi} BERNAL, S.; BOTANA, F.J.; CALVINO, J.J.; MARCOS, M.; PÉREZ-OMIL, J.A.; VIDAL, H. **Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors.** J. Alloys Compd. 225 (1995) 638.
- ^{vii} ARAMAKI, K. **The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl** Corros. Sci. 43 (2001) 1573.
- ^{viii} A.J. Aldykiewicz Jr, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, J. Electrochem.Soc. 143 (1) (1996) 147.
- ^{ix} SARMENTO,V.H.V.; **Estruturas e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel.** 168p. Tese (Doutorado em Engenharia)- UNESP, Araraquara, SP, Brasil.2005.
- ¹⁰ PALOMINO, L.M.; SUEGAMA, P.H. **Electrochemical study of modified cerium silane bi-layer on Al alloy 2024-T3.** 2009