

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Estudo das condições de obtenção de revestimentos a base de TEOS/GPTMS aplicados na proteção do aço carbono.

Fernando S. da Silva^b, Bruna S. Dos R. Aranha^a, Eduardo Dos S. Freitas Cardoso^a, Patrícia H. Suegama^a, Assis V. Benedetti^b, Hercílio G. de Melo^c.

Abstract

Hybrid films are materials used as coatings due to properties such as good adhesion, chemical stability, and don't pollute the environment. In the present work, the influence of the amount of water in the precursor solution and the curing of coatings based on tetraethoxysilane (TEOS) and 3 - Glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTMS) was studied. The corrosion resistance of the samples was evaluated by measurements of the open circuit potential (E_{OC}) as function of time 3600s, potentiodynamic polarization sweeping from the E_{OC} until + 0.400 V and from E_{OC} to - 0.200 V vs. Ag / AgCl / KCl_(sat), at 0.16 mV s⁻¹ and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), in 3.5% NaCl aqueous solution. Values of E_{OC} more positive, indicating a more resistive character of the films, were observed for samples with coatings obtained by the addition of water in the hydrolysis step and submitted to curing step. Lower current densities were also obtained for these samples, until two orders of magnitude lower than to the substrate. The EIS results showed higher capacitive arcs in the Nyquist diagrams for the samples submitted to the cure step and obtained by the addition of water in the precursor solution, confirming that these coatings offer greater protection under these experimental conditions.

Keywords: corrosion, carbon steel, spectroscopy of Impedance electrochemical.

Resumo

Filmes híbridos são materiais utilizados como revestimentos devido a propriedades como boa adesão, estabilidade química e por não poluírem o meio-ambiente. No presente trabalho foi estudada a influência da quantidade de água na solução precursora e a cura dos revestimentos a base de tetraetóxisilano (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). A resistência a corrosão das amostras foi avaliada por medidas de potencial em circuito aberto (E_{CA}) em função do tempo por 3600s, polarização potenciodinâmica varrendo do E_{CA} até + 0,400 V e do E_{CA} até - 0,200 V, ambos vs. Ag/AgCl/KCl_(sat), com velocidade de varredura de 0,16 mV s⁻¹ e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), em meio de solução de NaCl 3,5%. Valores de E_{CA} mais positivos, indicando um caráter mais resistivo dos filmes, foram observados para as amostras com revestimentos obtidos pela adição de água na etapa de hidrólise e submetidos à etapa de cura. Menores densidades de corrente também foram obtidos para estas amostras, sendo de até duas ordens de grandeza menor em relação ao substrato. Os resultados de EIS apresentaram maiores arcos capacitivos no diagrama de

^a Universidade Federal da Grande Dourados, Rod. MS 162, Km 12 – Dourados - MS - Brasil.

^b Instituto de Química, UNESP, Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Araraquara – SP – Brasil.

^c Universidade de São Paulo, USP, Av. Prof. Almeida Prado, 1280 – São Paulo – SP – Brasil.

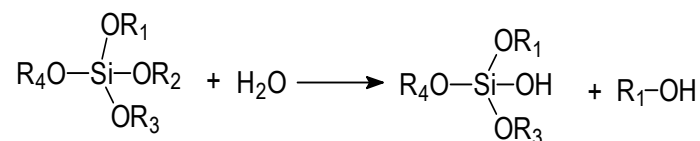
Nyquist, para as amostras submetidas à cura e obtidas com a adição de água na solução precursora, confirmando que os revestimentos nestas condições oferecem maior proteção.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, impedância eletroquímica.

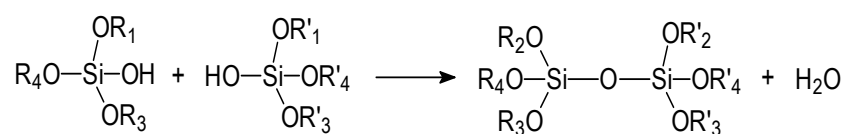
Introdução

Nas últimas décadas diversos estudos veem apresentando novas possibilidades para o tratamento de superfície de metais contra corrosão, que substituem o uso de revestimentos a base de cromo; entre essas novas alternativas estão o uso de filmes híbridos¹⁻³. Filmes híbridos são materiais orgânico-inorgânicos, possuem vantagens como, fácil síntese e aplicação, boas propriedades mecânicas e de adesão e ainda não causam danos ao meio ambiente e à saúde humana. São obtidos pelo processo *sol-gel* em duas etapas, sendo a primeira uma reação de hidrólise e a segunda uma reação de condensação como descritas a seguir^{4,5}.

Na presença de água as moléculas do precursor $R_1\text{-Si}(\text{OR})_3$ são hidrolisadas e convertidas a grupos silanol $R_1\text{-Si}(\text{OH})_3$:



Na segunda reação ocorre a condensação dos precursores, formando grupos siloxano (Si-O-Si) de acordo com a reação:



Na obtenção dos híbridos a quantidade dos precursores, temperatura, tempo da síntese, pH do meio, tipo de catalisador, são variáveis que determinam as características finais do material⁶, influenciando diretamente na porcentagem de hidrólise, condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto final, características que se refletem nas propriedades destes materiais quando utilizados como revestimentos.

Este trabalho tem como objetivo a otimização das condições de obtenção dos revestimentos híbridos a base Tetraetóxisilano (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano

(GPTMS), depositados sobre o aço carbono SAE 1020 e avaliar a sua resistência contra corrosão em meio de NaCl 3,5%.

Metodologia

Preparo dos filmes híbridos

Foram estudadas as seguintes condições de obtenção dos filmes híbridos: influência da proporção etanol/água, temperatura de síntese e cura dos revestimentos. As condições de preparo de cada amostra são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de obtenção dos filmes híbridos de TEOS/GPTMS.

Amostra	TEOS (mL)	GPTMS (mL)	Etanol (mL)	Água (mL)	Temperatura Síntese (°C)	Condição Cura*
1	3,2	1,6	7,85	3,35	55	curada
2	3,2	1,6	7,85	3,35	55	sem cura
3	3,2	1,6	7,85	3,35	25	curada
4	3,2	1,6	7,85	3,35	25	sem cura
5	3,2	1,6	11,2	-	25	curada
6	3,2	1,6	11,2	-	25	sem cura

* Tratamento térmico (cura) a 50 °C durante 24 horas e 160 °C por 3 h.

Todos os filmes utilizados nos estudos foram depositados na superfície do aço carbono pelo método de *dip coating*, utilizando um equipamento Controlador Microprocessado (Microquímica - MQCTL2000MP), a uma velocidade constante de 14 cm min⁻¹. Em todas as amostras estudadas foram feitas três imersões, com intervalo de 1 min entre cada imersão.

Medidas Eletroquímicas

A célula eletroquímica utilizada era composta de três eletrodos, sendo utilizado como referência um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_(sat) acoplado a um capilar de Luggin- Haber, como eletrodo auxiliar uma espiral de platina e o aço carbono (revestido ou não) como eletrodo de trabalho. Todas as medidas foram realizadas em meio de NaCl 3,5% em solução aerada naturalmente à temperatura ambiente e sem agitação. Para investigar a proteção fornecida pelos revestimentos nas diversas condições de síntese foram realizadas as seguintes medidas: Potencial em Circuito Aberto monitorado por 3600s em todas as amostras antes das medidas de EIS e de curva de polarização. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas varrendo do E_{CA} até + 0,400 V e do E_{CA} até - 0,200 V, ambos vs. Ag/AgCl/KCl_(sat), com velocidade de varredura de 0,16 mV s⁻¹. Diagramas de Espectroscopia de Impedância (EIS) foram obtidos

na faixa de frequência entre 100 kHz a 10 mHz, sendo realizada com perturbação de potencial de 10 mV r.m.s vs. potencial de circuito aberto. As medidas de EIS foram realizadas após o tempo de imersão de 1 h e até 72 h para as amostras que apresentaram melhores resultados.

Resultados e discussão

De acordo com dados da Tabela 1, as amostras nas condições 1, 3 e 4 apresentaram valores de E_{CA} mais positivos, o que indica um caráter mais nobre do aço revestido com os filmes híbridos obtidos nestas condições. As amostras com valores de E_{CA} próximos ao do substrato mostram que a proteção oferecida por estes revestimentos é pouco efetiva podendo permitir o acesso de eletrólito através do filme até o substrato em um curto tempo de imersão, favorecendo processos de transferência de carga, difusão na interface revestimento/metal e aumentando a condutividade ⁷.

Tabela 2 – Valores de E_{CA} obtidos para as amostras revestidas ou não com filmes a base de TEOS/GPTMS após 1 h de imersão 3,5% NaCl.

Amostra	E_{CA} / V
Substrato	- 0,70
1	-0,45
2	-0,65
3	-0,45
4	-0,45
5	-0,55
6	-0,70

As curvas de sobrepotencial (Figura 1) mostram que os filmes híbridos, obtidos nas condições 1 e 3 apresentaram menores densidades de corrente com valores de até 2 ordens de grandeza em relação as demais amostras.

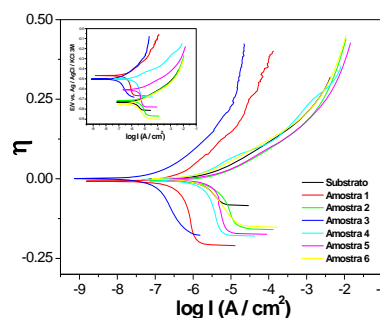


Figura 1 - Curvas de sobrepotencial para o aço carbono e aço carbono revestido nas condições de estudo com TEOS/GPTMS, obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%.

O diagrama de Nyquist para as amostras nas diferentes condições com 1 h de imersão (Figura 2 A) apresenta um maior arco capacitivo para a amostra 3 indicando um caráter mais resistivo quando o filme é preparado nesta condição. A Figura 2 B, Bode $-\phi$ versus \log de f , mostra duas constantes de tempo para as amostras 1 e 3. A primeira em alta frequência associada ao revestimento, com valor de ângulo de fase maior para a amostra 3, e a segunda em baixa frequência, com menor valor de ângulo de fase, atribuída à resistência a transferência de carga do substrato.

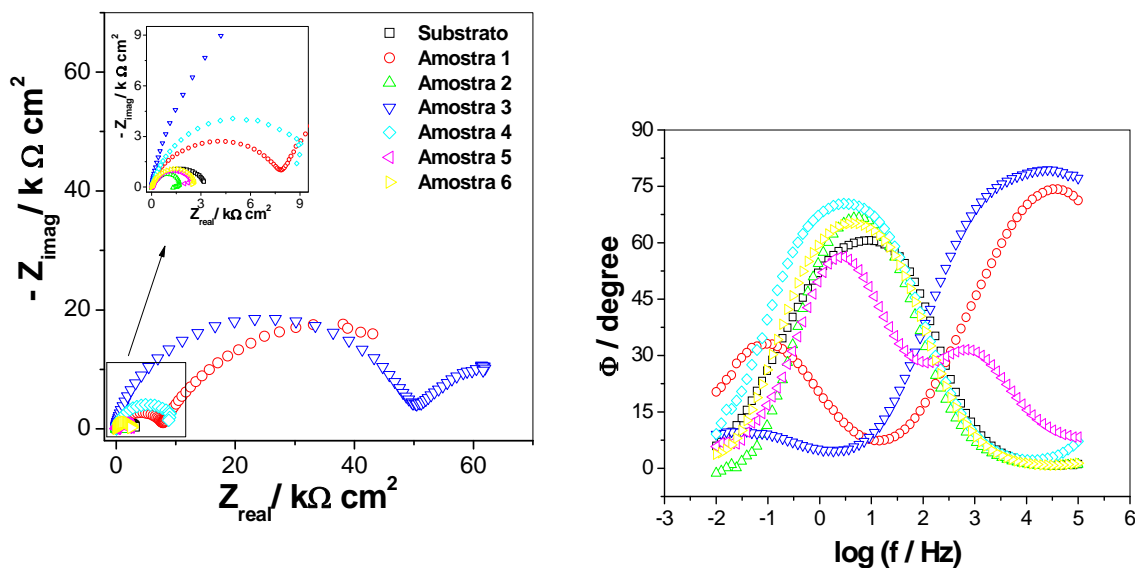


Figura 2 - Diagramas de Nyquist e Bode $-\phi$ versus $\log (f)$ para o aço carbono e aço carbono revestido nas condições de estudo com filmes a base de TEOS/GPTMS, com 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

A obtenção de filmes com maior proteção (condição 3) pode ser atribuída, a proporção da mistura etanol/água e a cura do revestimento. A quantidade de água, na obtenção dos filmes favorece a reação de hidrólise, devido a formação de uma maior quantidade do produto ($R_1-Si-(OH)_3$), proporcionando maiores taxas de hidrólise⁷. Com um grande número de precursores hidrolisados, um maior número de ligações siloxano (Si-O-Si) podem ser formadas na etapa de condensação, gerando estruturas mais reticuladas e densas que impedem o acesso de eletrólito ao substrato, diminuindo a corrosão⁸. A cura dos revestimentos favorece a eliminação de solvente do filme, formando uma estrutura mais reticulada de ligações siloxano (Si-O-Si) que proporcionam a formação de um filme com menor quantidade de defeitos, baixa porosidade e hidrofóbico^{9,10}. Devido ao valor de E_{CA} mais positivo, menor densidade de corrente nas medidas de polarização e maior arco capacitivo no diagrama de

Nyquist, a amostra 3 foi estudada com maiores tempos de imersão para conhecer seu comportamento a longo prazo.

Os diagramas de EIS para a amostra na condição 3 com tempos de imersão de até 72 h são apresentados na Figura 3. No diagrama de Nyquist um maior arco capacitivo foi observado na primeira hora de imersão ($Z_{\text{real}} \approx 23 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), atribuído ao efeito barreira do filme na proteção do substrato. Nos demais tempos de estudo uma diminuição gradativa do arco capacitivo é observada, o que mostra a diminuição do caráter capacitivo do filme com o aumento do tempo de imersão. No diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ com 1 h de imersão, pode-se observar duas constantes de tempo, a primeira em alta frequência associada ao revestimento e a segunda em baixa frequência, atribuída à resistência a transferência de carga do substrato. Com 24 h de imersão a constante de tempo de alta frequência desloca-se para regiões de baixa frequência e a de baixa frequência se desloca para maiores frequências, fatores que indicam a degradação do revestimento, o que pode ser observado na Figura 4. Esta mostra uma degradação parcial do filme na superfície do aço com a evolução do tempo de imersão. Essa degradação está relacionada a imperfeições do filme ocasionadas pela hidrólise do revestimento (devido ao aumento do tempo de imersão), provocando o surgimento de defeitos que permitem o acesso de eletrólito até o substrato, assim iniciando a corrosão^{11,12}.

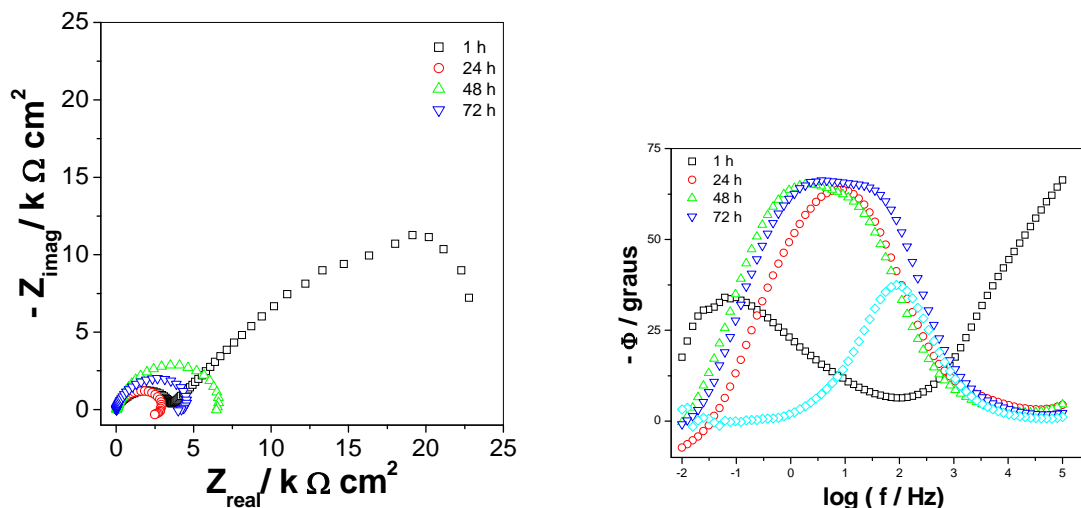


Figura 3 - Diagramas de Nyquist e Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para o aço carbono revestido com filmes na condição três (3,2 TEOS/ 1,6 GPTMS, 7,85/ 3,35 etanol/água síntese $\approx 25^\circ \text{C}$ curada) em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5%.

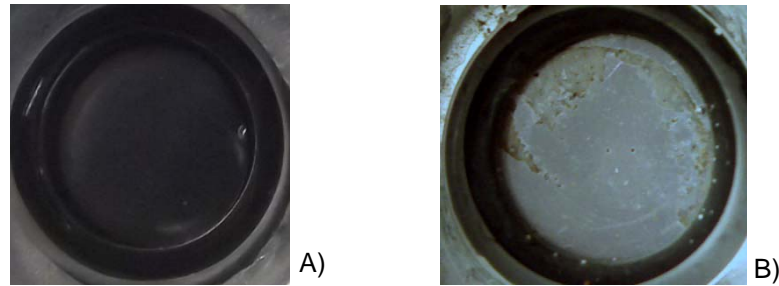


Figura 4 – Fotos das amostras de aço revestida com TEOS / GPTMS (condição 3): A) 1h e B) 24 h de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

Conclusões

Os resultados das medidas eletroquímicas indicam que os filmes de TEOS/GPTMS fornecem proteção quando suas condições de obtenção são otimizadas. De acordo com os estudos, os melhores resultados foram alcançados para a amostra obtida na condição 3 quando foi utilizada a mistura de TEOS/GPTMS (5,0/3,2 mL), 11 mL de etanol/água (70/30 % V/V), etapa de cura de 60 °C por 24 h e 160 °C por 3 h e síntese em ≈ 25 °C. Os resultados das medidas de EIS até 72 h de imersão mostraram que a resistência da amostra 3 diminuiu gradativamente e que o filme sobre a superfície após 24 h de imersão apresenta degradação parcial. Pode-se concluir que o uso da água na solução precursora do híbrido e a cura do revestimento exercem grande influência na obtenção de filmes mais protetores, possivelmente devido à formação de uma rede de ligações siloxano (Si-o-Si) mais densa e reticulada, que atua como uma barreira mais efetiva, diminuindo a velocidade com que o eletrólito atinge o substrato para dar início à corrosão.

Referências bibliográficas

- [1] RAPS, D.; HACK, T.; WEHR, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BASTOS, A. C.; FERREIRA M.G.S.; NUYKEN O. Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024. *Corrosion Science*, v. 51, p. 1012–1021, 2009.
- [2] SUEGAMA, P. H.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; AOKI, I.V. Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behavior. *Progress in Organic Coatings*, v. 60, p. 90–98, 2007
- [3] SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C.V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 2689-2701, 2004.
- [4] ILER, R. K. *The chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.

- [5] HOLMES-FARLEY, S. R.; YANYO, L. C. Adhesion promotion and corrosion prevention using thin anisotropic coatings. *Journal Adhesion Science Technology*, v. 5, p. 131-151, 1991.
- [6] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- [7] SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J. L. *Electrochemistry for Chemists*. Wiley Interscience, New York, 1995.
- [8] WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, p. 327-338, 2009.
- [9] SANJABI, S. Corrosion behavior of organically modified silicates coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v.58, p. 245-249, 2011.
- [10] VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview. *Tsinghua science and technology*. v.10, n 6, p. 639-664, 2005.
- [11] PLUEDDEMANN, E. P.; PAPE, P. G.; BANK, H. M. New Coupling Agents for Improved Corrosion-Resistant Composites. *Polymer Plast Technology Enginner*, v. 25, p. 223-231, 1986.
- [12] ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-trimethoxysilylpropyl amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings*, v. 49, p. 42-53, 2004.