

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).

Influência do envelhecimento da solução precursora nas propriedades de proteção contra corrosão do revestimento silano BTSE com inibidor cério aplicado sobre aço galvanizado

Aline D. Gabbardo^a, Caroline de Barros^b, Jane Zoppas Ferreira^c

Abstract

Chromate conversion coatings based on chromium(VI) are still used as surface treatment in many applications. However, researchers are studying alternatives that have comparable performance and are environmentally-friendly, such as organosilanes coatings. Organosilanes are organic-inorganic hybrid molecules that can form a film by sol-gel process. The precursor solution for silane coating in a sol-gel process has a limited shelf life. For an industrial application, it is important to determine the maximum time that this solution can be used. The objective of this work was to verify the properties of silane films obtained from increasing solution storage times. Electrochemical characterization techniques, as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, were used. It was possible to conclude that the solution aging produces coatings with lower anticorrosion properties due to silanol molecules condensation inside the solution. The film resistance is markedly reduced during the first 1.5 months of storage and then the resistance shows a trend to stabilize for 3 and 5 months of solution storage.

Keywords: Galvanized steel, silane coating, precursor solution, solution aging.

Resumo

Revestimentos de conversão a base de cromo (VI) ainda são muito utilizados como tratamento superficial. No entanto, estudos estão sendo realizados para o desenvolvimento de alternativas com desempenho comparável e menor impacto ambiental, como por exemplo, revestimentos a base de organosilanos. Organosilanos são moléculas híbridas orgânica-inorgânicas que podem formar um filme pelo processo sol-gel. Por se tratar de um processo sol-gel, a solução precursora para obtenção desses revestimentos tem uma vida útil limitada. Visando uma aplicação industrial é fundamental determinar o tempo máximo de utilização dessa solução. O objetivo deste trabalho foi verificar as propriedades dos filmes silano obtidos a partir de diferentes tempos de estocagem da solução precursora. Para o estudo, utilizaram-se as técnicas de caracterização eletroquímica, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A partir dos resultados dos ensaios, pode-se concluir que o envelhecimento da solução leva à formação de revestimentos com propriedades anticorrosivas inferiores devido à condensação das moléculas de silanol em solução. A resistência dos filmes tem uma redução acentuada após 1,5 meses de estocagem da solução precursora e em seguida apresenta uma tendência de estabilização para 3 e 5 meses de estocagem da solução.

^a Mestranda PPGE3M/UFRGS – Bolsista no Lab. de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

^b Graduanda Eng. de Materiais/UFRGS – Bolsista no LACOR

^c Professora PPGE3M/DEMAT/UFRGS – LACOR

Palavras-chave: Aço galvanizado, revestimento silano, solução precursora, envelhecimento da solução.

Introdução

Metais como o aço, aço galvanizado e o alumínio são muito utilizados em todos os setores industriais e, na maior parte das aplicações, recebem um tratamento de superfície para aumentar sua durabilidade. Atualmente, problemas ambientais têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento da indústria de superfícies. Revestimentos de conversão a base de cromo(VI) foram utilizados por muito tempo e estão sendo banidos devido a sua toxicidade (1) (2). Os revestimentos organosilanos são uma alternativa para esses revestimentos. Muitos estudos demonstram que revestimentos organosilanos com adição de inibidores de corrosão, como compostos de cério, apresentam boas propriedades (3) (4) (5) (6).

Organosilanos são moléculas híbridas orgânica-inorgânicas, que podem formar um filme pelo processo sol-gel. Os organosilanos são divididos em duas categorias conforme o número de átomos de silício e o número de grupos alcoxi: monossilanos apresentam um silício e três grupos alcoxi hidrolisáveis e bissilanos apresentam dois silícios e seis grupos alcoxi hidrolisáveis. Ainda, os silanos utilizados em revestimentos podem ser divididos em funcionais e não funcionais conforme o tipo de grupamento orgânico presente.

O processo de formação do revestimento ocorre em três etapas: hidrólise das moléculas do organoalcoxissilano, deposição das moléculas hidrolisadas sobre o substrato metálico através de adsorção por pontes de hidrogênio e condensação dessas moléculas depositadas sobre o substrato formando uma rede. A hidrólise do silano, realizada em misturas de água/álcool, resulta na formação de grupos silanol (Si—OH) a partir dos grupos alcoxi da molécula de silano. Esta etapa deve gerar quantidade suficiente de grupos silanóis na solução para a formação de um revestimento com boa qualidade (7). No entanto, após a hidrólise, e mesmo antes da aplicação do revestimento na superfície metálica, a molécula de silano hidrolisada pode sofrer reações de condensação na própria solução, ligando-se a outras moléculas de silano, resultando em reticulação em solução (7) (8). Por isso, uma desvantagem do filme silano obtido por sol-gel é que solução precursora possui uma vida útil limitada para deposição do revestimento. Assim, para a viabilização de uma aplicação industrial é fundamental compreender o desempenho desta solução em função do seu tempo de estocagem. O objetivo deste trabalho é verificar as propriedades dos filmes silano obtidos a partir de diferentes tempos de estocagem da solução precursora e também comparar os resultados com um revestimento de conversão a base de cromo(VI).

Metodologia

Para confecção dos revestimentos, foram utilizados painéis de aço galvanizado por imersão a quente com espessura média de zinco de 22 µm e tamanho das amostras de 5 cm x 4 cm. O silano utilizado foi o bis-1,2-(trietoxissilil)etano (BTSE) 96 % da Sigma-aldrich e o inibidor utilizado foi o nitrato de cério (III) hexaidratado 98 % da Sigma-aldrich.

Os painéis de aço galvanizado foram desengraxados em três etapas: com estopa e acetona, seguido de desengraxe com escova e detergente comercial e por último imersos na solução de

desengraxante alcalino por 10 min a 60 °C. Após, foram lavados com água corrente e água deionizada.

O silano BTSE foi hidrolisado em solução de água deionizada e etanol na concentração silano/água/etanol de 4%/48%/48% em volume e o pH da solução foi ajustado para 4 pela adição de ácido acético. A concentração de inibidor nitrato de cério(III) utilizada foi de 0,01 mol/L. O tempo de hidrólise da solução precursora foi de 24 h, ou seja, a solução foi estocada por 24 h (1 dia) antes da imersão dos painéis de aço galvanizado.

O revestimento foi aplicado aos painéis por imersão (*dip-coating*) na solução de silano. Para o processo de imersão utilizou-se o equipamento: Elevador de Discos MA 765 Marconi. Após o processo de imersão, o revestimento foi curado em estufa a 150 °C por 40 min.

O tempo zero de envelhecimento da solução foi de 24 h (1 dia), sendo este tempo considerado como solução fresca. Dando continuidade ao estudo, foram então confeccionadas amostras após 1,5 meses, 3 meses e 5 meses de estocagem dessa solução.

Foram realizados dois ensaios eletroquímicos: Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contraeletrodo de platina. Os potenciais apresentados nos resultados deste trabalho estão expressos em relação ao potencial do eletrodo de referência utilizado. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 0,1 mol/L sendo 0,63 cm² a área exposta do eletrodo de trabalho.

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado após 5400 s de imersão na solução de NaCl. O intervalo de varredura foi de -1,5 V até 0,1 V. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10⁵ Hz a 10⁻² Hz. O sinal senoidal aplicado foi de 10 mV e as amostras foram avaliadas durante 96 h.

Os ensaios de corrosão acelerada foram realizados em uma atmosfera com 100 % de umidade e em temperatura de 45 °C segundo a norma ABNT NBR 8095:1983. As amostras foram acompanhadas durante 408 h.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras obtidas a partir da solução precursora estocada por 1 dia; 1,5 mês; 3 meses e 5 meses e também para a amostra branco (sem revestimento). Pode-se perceber que todas as amostras revestidas apresentam densidade de corrente de corrosão menor que a amostra branco, devido principalmente à redução das densidades de corrente catódica. No entanto, as amostras revestidas a partir da solução estocada por 1,5 mês; 3 meses e 5 meses apresentam maiores densidades de corrente de corrosão em relação à amostra revestida a partir da solução fresca (1 dia). Logo, pode-se concluir que os revestimentos obtidos a partir da solução envelhecida têm propriedades inferiores devido à condensação das moléculas de silanol em solução. A condensação das moléculas de silanol em solução reduz o número de grupos OH disponíveis para reagir com a superfície metálica e para formar o filme, com isso formam-se filmes mais heterogêneos (7). Além disso, a presença de moléculas já condensadas na deposição do

revestimento pode acarretar em maior tensão de evaporação durante a secagem levando a formação de trincas (9).

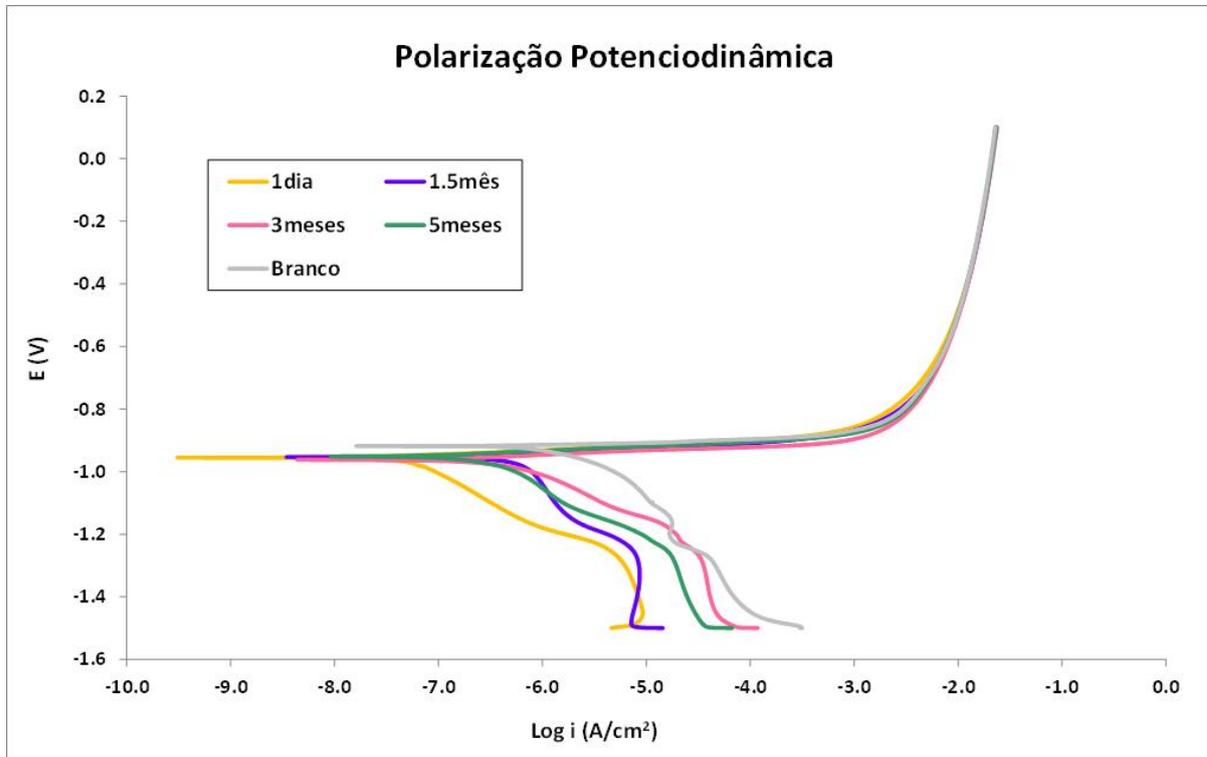


Figura 1 – Curvas polarização potenciodinâmica após 5400 s de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

A Figura 2 e a Figura 3 apresentam as curvas de impedância eletroquímica para as amostras obtidas a partir da solução precursora estocada por 1 dia, 1,5 mês, 3 meses e 5 meses e para a amostra branco (sem revestimento) após 3 h de imersão em NaCl. As curvas apresentam um arco em altas frequências associado ao revestimento silano e uma contribuição difusional finita em muito baixas frequências. Para este tempo de imersão em NaCl, a resistência total da amostra obtida a partir da solução fresca (1 dia) em comparação com a resistência total da amostra obtida após 1,5 mês de estocagem da solução apresenta uma queda acentuada, ou seja, a estocagem da solução reduz as propriedades protetivas do filme. No entanto, todas as amostras apresentam desempenho muito superior à amostra branco. A resistência dos revestimentos obtidos a partir dos diferentes tempos de estocagem da solução em ordem decrescente é: 1 dia > 1,5mês > 3 meses ≈ 5 meses >> Branco.

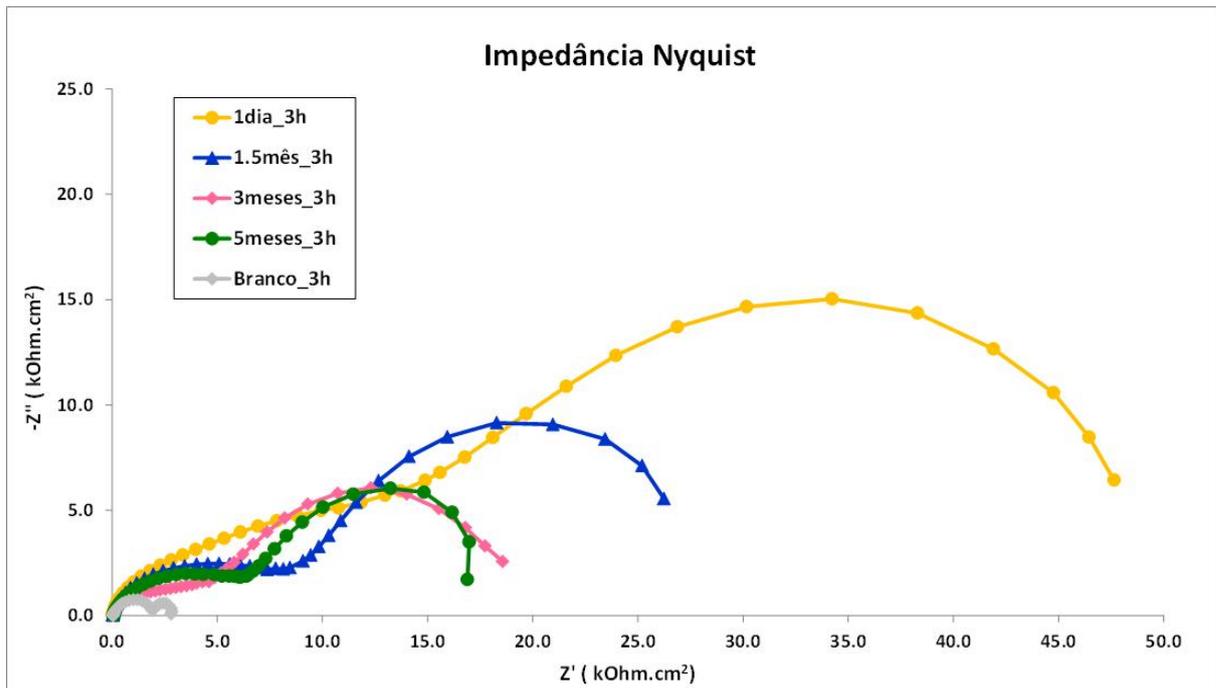


Figura 2 - Curvas de EIE (diagrama de Nyquist) após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

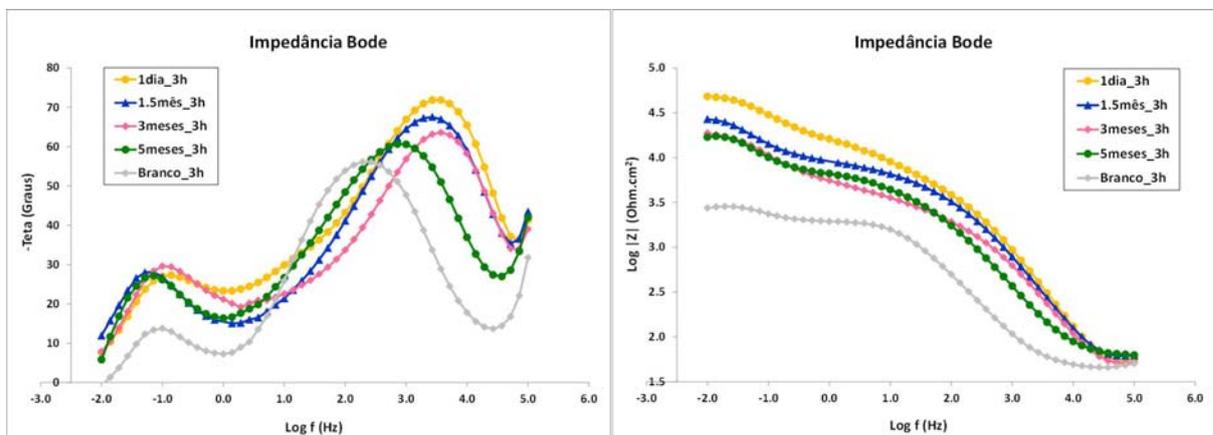


Figura 3 - Curvas de EIE (diagrama de Bode) após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

A Figura 4 e a Figura 5 apresentam as curvas de Nyquist e Bode para as mesmas amostras após 24 h de imersão em NaCl. Pode-se perceber que a amostra obtida a partir da solução estocada por 5 meses apresenta uma redução da constante de tempo em altas frequências demonstrando que o revestimento silano apresentou acentuada redução de propriedades protetivas. Isso se deve à formação de um revestimento mais heterogêneo que facilita a penetração de água e reversão das ligações siloxano e metalosiloxano.

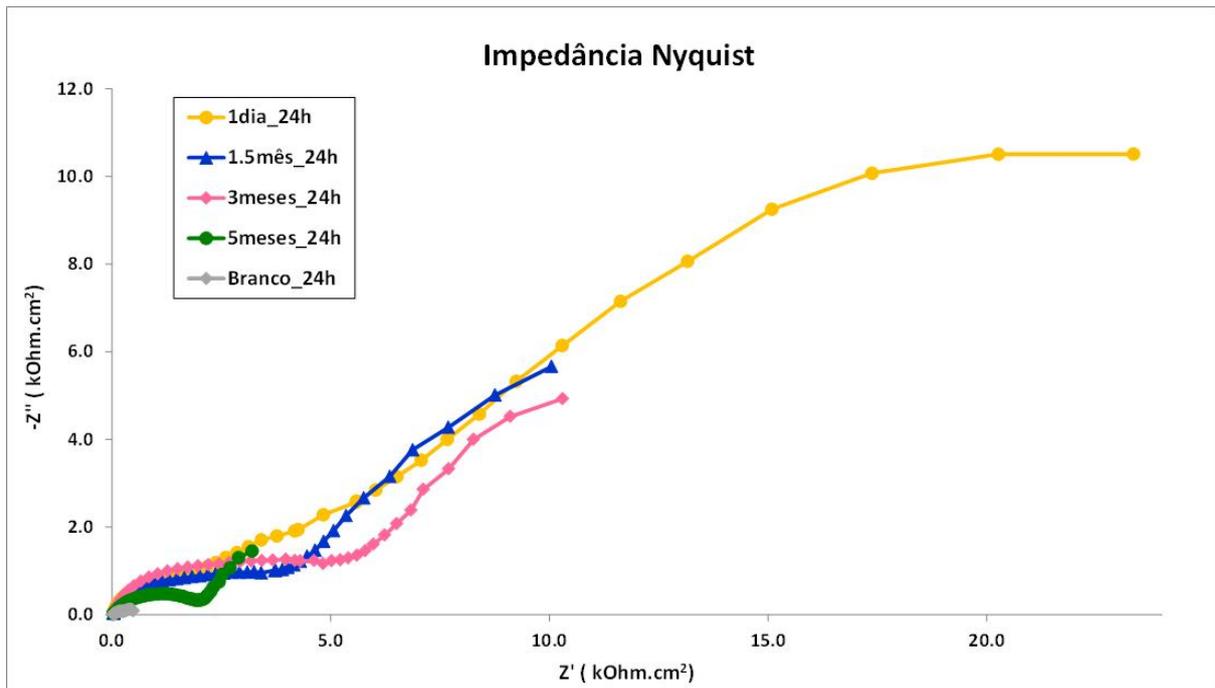


Figura 4 - Curvas de EIE (diagrama de Nyquist) após 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

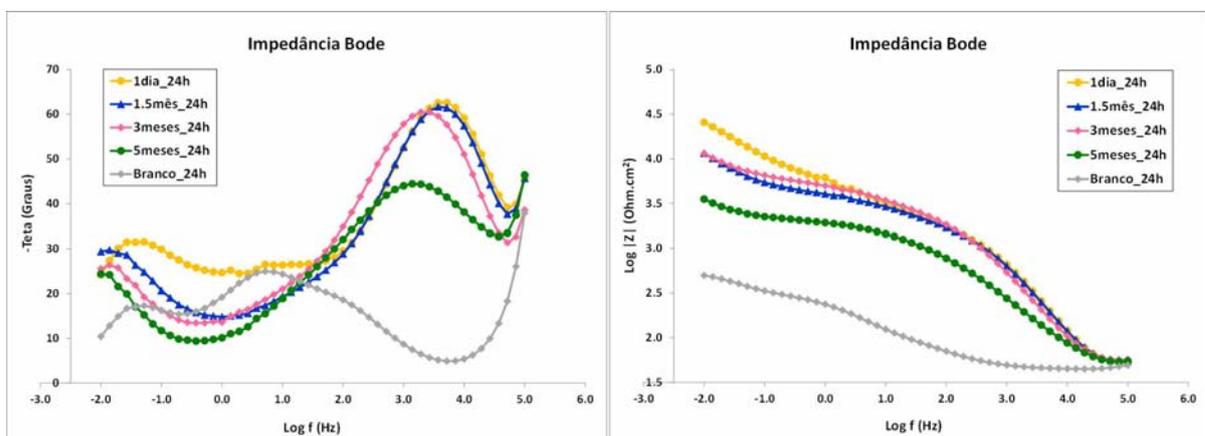


Figura 5 - Curvas de EIE (diagrama de Bode) após 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

O gráfico da Figura 6 mostra a redução da resistência real em 10 mHz para 3 h de imersão em NaCl com o aumento do tempo de estocagem da solução. Pode-se perceber que a resistência tem uma redução acentuada após 1,5 mês de estocagem da solução e em seguida apresenta uma tendência de estabilização para 3 e 5 meses de estocagem da solução. Segundo alguns estudos (10) (11), a proporção de oligômeros e moléculas de silano condensadas em solução tende a diminuir nos 2,5 primeiros meses de estocagem da solução e depois torna-se estável.

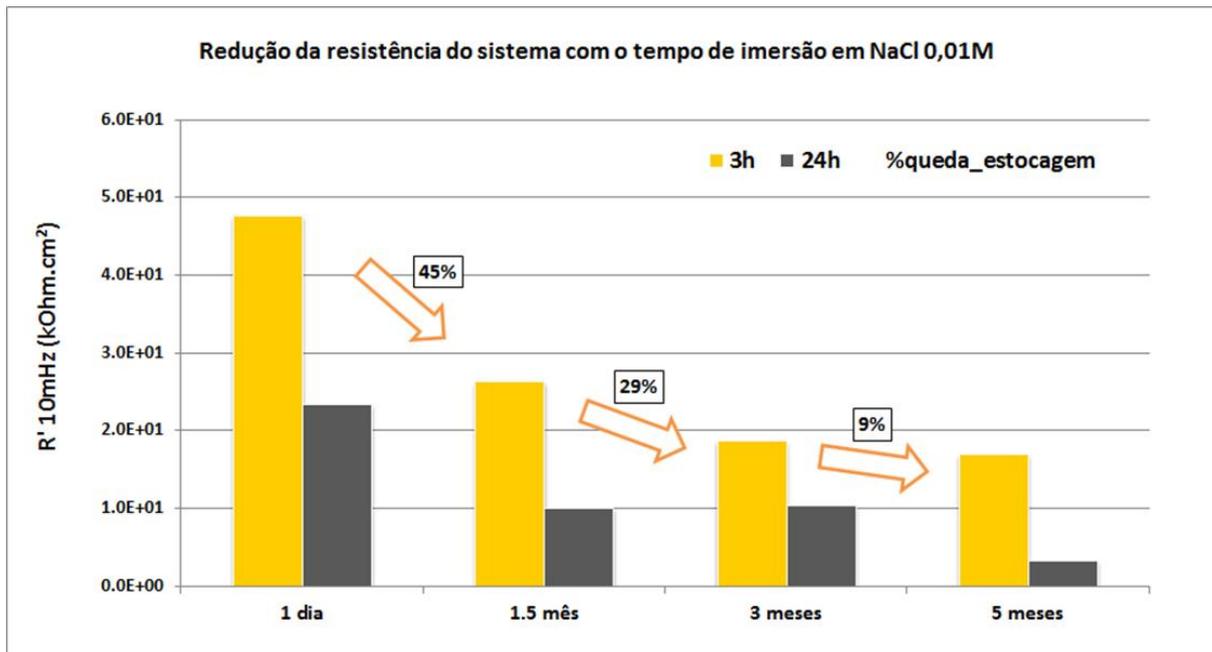


Figura 6 - Resistência real em 10 mHz para as amostras revestidas com a solução precursora fresca (1 dia) e após 1,5 mês, 3 meses e 5 meses de estocagem dessa solução. Resistência medida após 3 h e 24 h de imersão no eletrólito NaCl 0,1 mol/L e redução percentual da resistência de 3 h com o aumento do tempo de estocagem da solução precursora.

A Figura 7 e a Figura 8 apresentam as curvas de Nyquist e Bode para as mesmas amostras após 96 h de imersão em NaCl. As amostras obtidas com a solução envelhecida por 3 e 5 meses já não apresentam propriedades protetivas do filme silano. Pode-se concluir que a solução precursora para deposição do revestimento silano apresenta uma acentuada perda de propriedades com o tempo de estocagem. O revestimento obtido com a solução envelhecida por 1,5 mês mantém propriedades razoáveis, embora menores que o revestimento obtido com a solução fresca. Os revestimentos obtidos com a solução envelhecida por 3 e 5 meses apresentam propriedades protetivas apenas para curtos tempos de contato com o eletrólito NaCl.

A Figura 10 apresenta as curvas de impedância eletroquímica para a amostra revestida com a solução precursora de silano fresca (1 dia) e para a amostra revestida com revestimento de conversão a base de cromo(VI) após 3 h de imersão em NaCl. A amostra Cr(VI) apresenta um arco capacitivo que se fecharia em muito baixas frequências e que, possivelmente, está relacionado com a camada de óxido/hidróxido de cromo e também com o efeito passivante de liberação e deposição de íons cromatos. A amostra revestida com silano apresenta um comportamento resistivo com um arco em altas frequências associado ao revestimento silano e uma contribuição difusional finita em muito baixas frequências. Para este tempo de imersão em NaCl o revestimento silano tem um desempenho comparável ao revestimento cromatizado, no entanto, para maiores tempos de imersão em NaCl a resistência da camada de silano é reduzida enquanto o revestimento cromatizado mantém um comportamento capacitivo, como apresentado na Figura 10. Pode-se perceber que o desempenho do revestimento cromatizado se mantém e é bastante superior ao da amostra com revestimento silano após 96 h de imersão em NaCl.

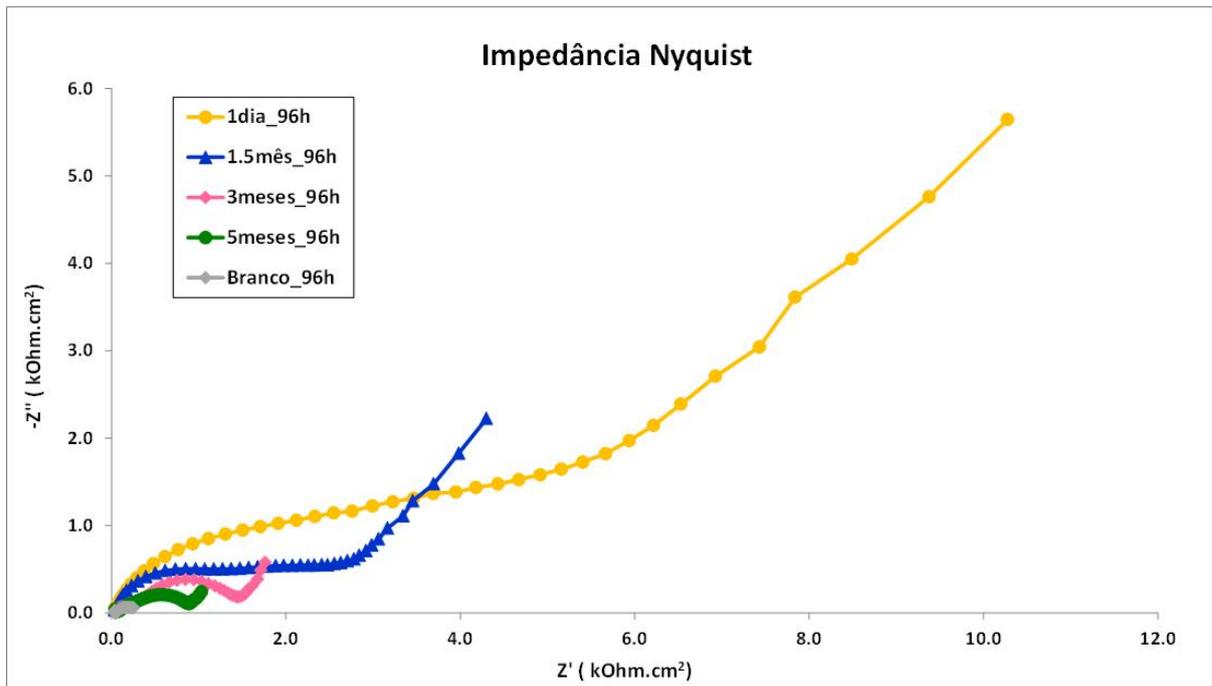


Figura 7 - Curvas de EIE (diagrama de Nyquist) após 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

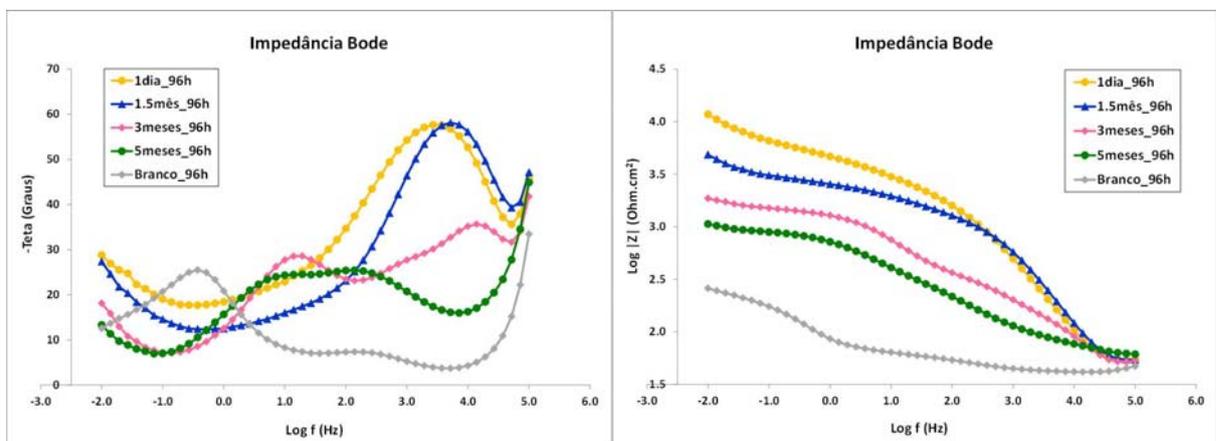


Figura 8 - Curvas de EIE (diagrama de Bode) após 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 1,5; 3 e 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento).

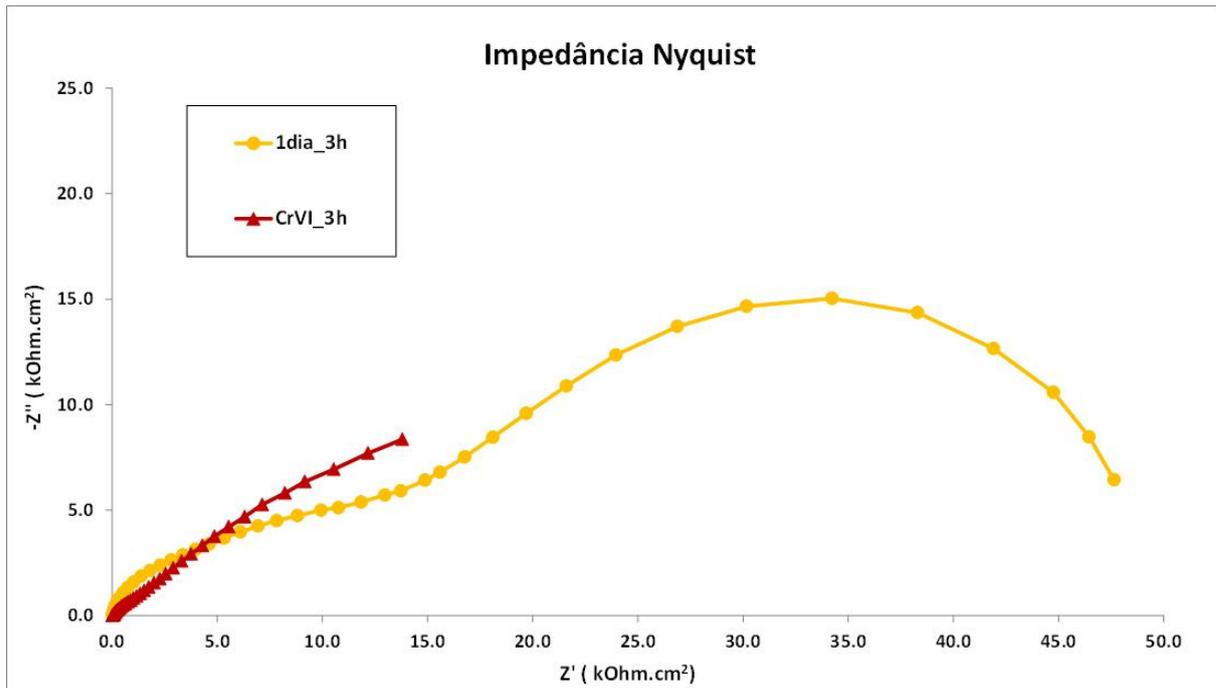


Figura 9 - Curvas de EIE (diagrama de Nyquist) após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para a amostra revestida com a solução precursora de silano fresca (1 dia) e para a amostra revestida com revestimento de conversão a base de cromo(VI).

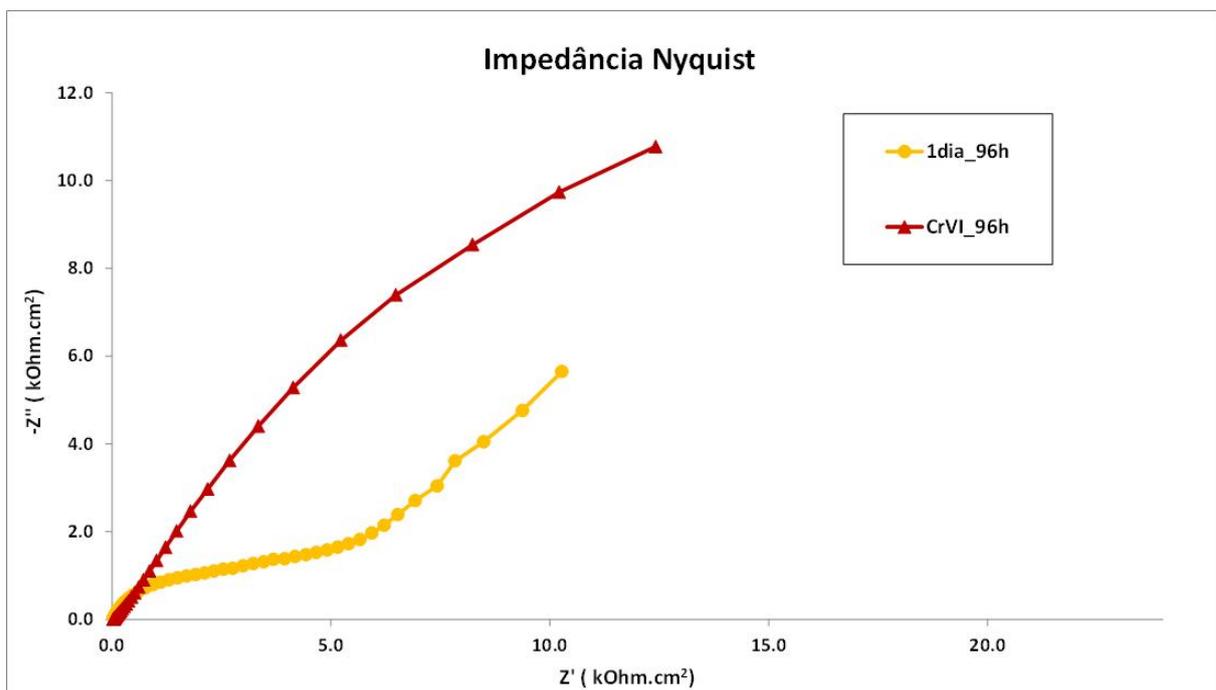


Figura 10 - Curvas de EIE (diagrama de Nyquist) após 96 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para a amostra revestida com a solução precursora de silano fresca (1 dia) e para a amostra revestida com revestimento de conversão a base de cromo(VI).

A Figura 11 apresenta uma imagem das amostras revestidas com a solução de silano fresca (1 dia) e com a solução envelhecida por 5 meses e também para a amostra branco e para a amostra com revestimento de conversão a base de cromo(VI) após 408 h de ensaio de

corrosão acelerada em câmara úmida. Pode-se perceber que a amostra branco já apresenta corrosão total. As amostras revestidas com solução de silano fresca (1 dia) e com Cr(VI) não apresentam qualquer ponto de corrosão. No entanto, a amostra revestida a partir da solução de silano envelhecida apresenta pontos de corrosão confirmando que seu desempenho é superior a amostra branco, mas inferior a amostra revestida a partir da solução fresca. Para este tempo de câmara úmida, a amostra com revestimento silano a partir de solução fresca e a amostra cromatizada apresentam desempenhos semelhantes, no entanto, os ensaios eletroquímicos indicam que para tempos mais longos o revestimento cromatizado é superior ao revestimento silano.



Figura 11 - Fotos das peças após 408 h de ensaio em câmara úmida para as amostras revestidas com a solução precursora após 1 dia de estocagem dessa solução para hidrólise (solução fresca) e após 5 meses de estocagem dessa solução (solução envelhecida) e para a amostra branco (sem revestimento) e para a amostra com revestimento de conversão a base de cromo(VI).

Conclusões

Com os resultados da avaliação das propriedades dos filmes silano com adição de cério obtidos a partir da solução precursora envelhecida por diferentes tempos, pode-se concluir que o envelhecimento da solução leva à formação de revestimentos com propriedades inferiores devido à condensação das moléculas de silanol em solução. A resistência dos filmes tem uma redução acentuada após 1,5 meses de estocagem da solução precursora e em seguida apresenta uma tendência de estabilização para 3 e 5 meses de estocagem da solução. Filmes obtidos a partir da solução fresca têm propriedades superiores.

O revestimento silano obtido a partir da solução fresca tem desempenho comparável ao revestimento de conversão a base de cromo(VI) apenas para baixos tempos de contato com o eletrólito. Para prolongados tempos de contato com o eletrólito corrosivo, o revestimento de conversão a base de Cr(VI) mantém suas propriedades e tem desempenho superior ao revestimento silano.

Referências bibliográficas

1. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*. [Online] [Citado em: 30 de 01 de 2014.] <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
2. *Health Protection Agency*. [Online] [Citado em: 30 de 01 de 2014.] <http://www.hpa.org.uk/>.

3. P.H. SUEGAMA, H.G. DE MELO, A.V. BENEDETTI, I.V. AOKI. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2655-2662, 2009.
4. VIGNESH PALANIVEL, Y. HUANG E WIM J. VAN OOIJ. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0,5M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 153-168, 2005.
5. A.M. CABRAL, W. TRABELSI, R. SERRA, M.F. MONTEMOR, M.L. ZHELUDKEVICH, M.G.S. FERREIRA. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3740-3758, 2006.
6. LUIS M. PALOMINO, PATRÍCIA H. SUEGAMA, IDALINA V. AOKI, M. F. MONTEMOR, HERCÍLIO G. DE MELO. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, p.1238-1250, 2009.
7. W. J. VAN OOIJ, D. ZHU, M. STACY, A. SETH, T. MUGADA, J. GANDHI, P. PUOMI. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.
8. M. L. ZHELUDKEVICH, I. MIRANDA SALVADO AND M. G. S. FERREIRA. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 5099-5111, 2005.
9. T. P. CHOU, C. CHANDRASEKARAN, S. J. LIMMER, S. SERAJI, Y. WU, M. J. FORBESS, C. NGUYEN, G. Z. CAO. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 290, p. 153-162, 2001.
10. I. DE GRAEVE, E. TOURWÉ, M. BIESEMANS, R. WILLEM, H. TERRYN. Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 38-42, 2008.
11. F. BRUSCIOTTI, A. BATAN, I. DE GRAEVE, M. WENKIN, M. BIESSEMANS, R. WILLEM, F. RENIERS, J.J. PIREAUX, M. PIENS, J. VEREECKEN, H. TERRYN. Characterization of thin water-based silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO₂ particles. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 603-613, 2010.