

Influência do pH do sol nas propriedades finais da camada de conversão química formada a partir do precursor silano GPTMS aplicado sobre o aço galvanizado.

H. C. de Oliveira^{a,*}, O. A. Neuwald^b, L. V. R. Beltrami, G. J. L. Gerhardt,
S. R. Kunst^a

^aPGEPROTEC – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias – Universidade de Caxias do Sul – UCS.

^bLCOR – Laboratório de Corrosão - Universidade de Caxias do Sul – UCS.

^cPPGEM – Programa de Pós-graduação de Minas Materiais e Metalurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

*Autor correspondente: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul -RS – Brasil. E-mail: hcoliveira@ucs.br

RESUMO

Diversos estudos apontam que a cinética das reações em solução é influenciada pelo pH do sol de precursores alcoóxidos, para posterior condensação como filme. Assim, o objetivo deste trabalho foi a elaboração de um filme, pelo método sol-gel, utilizando como precursor o silano 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS). Variou-se o pH da solução de hidrólise em 3 e 5. A deposição do filme sobre o substrato foi realizada pelo processo dip coating, sendo que após a cura, os sistemas foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, Ângulo de Contato, Potencial de circuito aberto e Polarização. Os resultados apresentaram uma morfologia homogênea e sem fissuras para o sistema AGS5 (solução com pH 5), que demonstrou melhor propriedade barreira, obtendo uma maior hidrofobicidade, protegendo e retardando a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico e conseqüentemente maior resistência à corrosão, conforme os resultados apresentados nos ensaios eletroquímicos.

Palavras chave: aço galvanizado, GPTMS, pH, corrosão.

INTRODUÇÃO

Os revestimentos de zinco suprem uma grande demanda da indústria em geral, em termos de proteção à corrosão das variadas formas de produtos manufaturados do aço. Sendo, uma das técnicas mais utilizadas para o processo de galvanização a imersão a quente, processo este que garante boa produtividade e formação de camada de revestimento de zinco sobre o aço, no produto final ⁽¹⁾.

Com a finalidade de elevar à proteção a corrosão dos aços galvanizados, assim como propiciar melhor adesão entre a superfície do aço com a camada de *primer* posteriormente aplicada, os processos de pré-tratamento do aço são largamente utilizados na indústria automotiva. Estes processos ocorrem por conversão química da superfície do aço, onde os íons presentes na solução utilizada para o pré-tratamento se tornam parte da superfície do aço submetido ao mesmo, ao passo que a camada de óxido da superfície metálica é dissolvida ⁽²⁾. Alguns dos processos empregados para o pré-tratamento das superfícies de aço galvanizado são, por exemplo, a cromatização ⁽³⁾.

Analisando o processo de cromatização observa-se o ganho nas características de proteção a corrosão e outras vantagens ^(4, 5). Contudo, a utilização do cromo hexavalente acarreta em riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde do homem, assim muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos para proporcionar características semelhantes no produto final aos processos tradicionais, mas, sendo ambientalmente corretos. Neste sentido, os revestimentos a base de silano tem se mostrado promissores para desempenhar tal função ^(6, 7).

Os filmes formados a partir da solução de silanos podem apresentar diferentes características morfológicas e de resistência à corrosão, com base na homogeneidade e aderência do filme resultante, sendo que em outros trabalhos ^(8, 9) destaca-se que o valor de pH é um dos parâmetros mais importantes à ser analisado, pois influencia as cinéticas das reações no sol e por consequência as características finais do filme. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do pH 3 e 5 sobre a formação do filme de silano, a partir das soluções do precursor alcoóxido *3-glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS) aplicado sobre o aço galvanizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se como substrato metálico o aço galvanizado ZAR 230 em função de sua grande aplicabilidade na indústria automotiva, por meio de amostras de amostras de 60x40x0,93 mm, sendo sua composição química apresentada na Tabela 1. Como precursor alcoóxico utilizou-se o GPTMS da marca Sigma-Aldrich com pureza superior a 98%.

Tabela 1 – Composição química do aço galvanizado ZAR 230.

Composição química aço ZAR 230 (%)									
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al	Nb
99,72	0,2	0,0	0,0	0,04	0,04	0,0	0,0	0,0	0,0

Na Tabela 2 são apresentadas as nomenclaturas adotadas para as amostras elaboradas neste trabalho, onde AGS3 e AGS5 referem-se a aço galvanizado revestido com o precursor alcoóxico GPTMS com ajuste do pH e AG a aço galvanizado sem aplicação do revestimento.

Tabela 2 – Nomenclatura adotada para as amostras avaliadas neste trabalho.

Nomenclatura	Valor de pH do sol
AGS3	3
AGS5	5
AG	-

A solução com o precursor alcoóxico GPTMS foi aplicado no substrato de aço galvanizado pelo método sol-gel, em soluções com diferentes valores de pH (3 e 5), sendo que o ajuste destes valores foi por meio de ácido acético glacial. A concentração do precursor alcoóxico GPTMS foi mantida fixa em 10% com proporção água:etanol de 22:68, respectivamente. Na deposição do filme utilizou-se processo *dip coating* com velocidade de entrada e retirada de 10 mm.min⁻¹, sendo o tempo de permanência do substrato no sol de 1 minuto. As amostras com filmes foram curadas à 120°C por 1 hora.

A caracterização morfológica das amostras realizou-se por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento Shimadzu SSX-550, foram realizados nas amostras aumentos de 500x e 1000x a fim de comparar a morfologia

de ambas na mesma proporção. Realizou-se o teste de espessura com auxílio do MEV, de modo a estimar a espessura de camada dos filmes depositados.

A hidrofobicidade dos filmes foi determinada pelo método da gota séssil, utilizando seringa B-D Yale 3D para deposição das gotas e coleta de dados pelo software Surftens 4.5, no Laboratório de Corrosão – Pesquisa (LCOR-P) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A caracterização eletroquímica realizou-se por Potencial de circuito aberto (OCP) e Polarização em equipamento potenciostato / galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft, também no LCOR-P. Para o ensaio de OCP monitorou-se a primeira hora de imersão em solução de 0,05 M NaCl, enquanto que as curvas de polarização foram obtidas nas velocidades de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sendo o intervalo de varredura utilizado de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 600 mV acima desse potencial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Morfológica

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figuras 1, 2, 3 e 4. Na Figura 1 observa-se que o filme formado a partir da solução com o pH 3 não demonstra uma homogeneidade, apresentando descontinuidades e até pontos de microfissura no filme, bem como regiões que podem ter menor espessura de camada caracterizando a heterogeneidade do filme, conforme já observado em outros estudos ⁽¹⁰⁾.

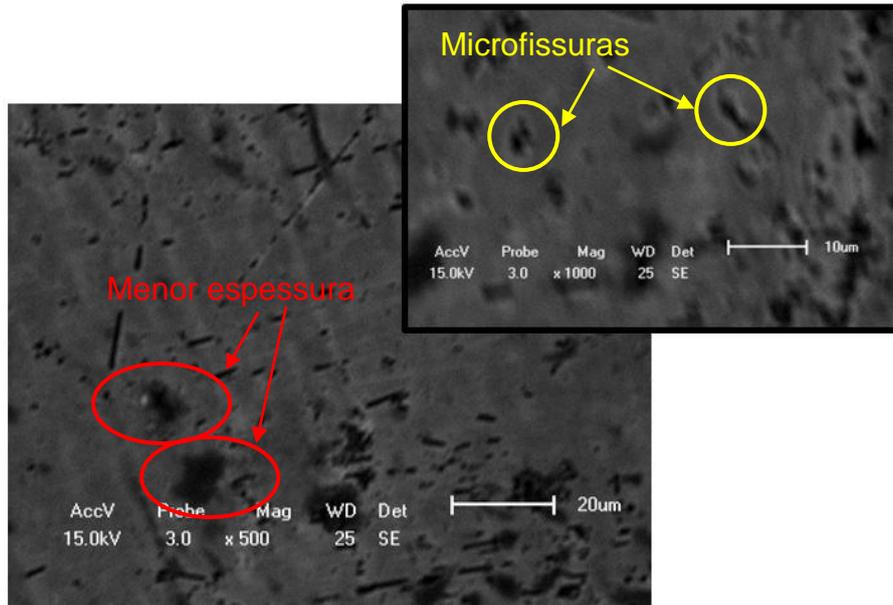


Figura 1 – Microscopias da amostra AGS3, com aumentos de 500x e 1000x.

Estes defeitos no filme formado, podem ser atribuídos possivelmente ao favorecimento das taxas de hidrólise e condensação na mesma proporção para a solução com pH 3 em função da elevada acidez presente na mesma, não favorecendo a condição ótima de maior taxa de hidrólise e menor taxa de condensação. Desta forma, quando se realiza o processo *dip coating* e as amostras entram em contato com o sol, provavelmente não há um número suficiente de grupos silanóis (Si-OH) presentes para reagir com as hidroxilas (OH) presentes na superfície do material, objetivando formar as ligações metalosiloxano (Reação A) e siloxano (Reação B) ⁽¹¹⁾, o que pode ocasionar heterogeneidade e descontinuidades no filme formado, que são pontos preferenciais de corrosão ^(12, 13, 14).



Conforme demonstrado na Figura 2, a espessura de camada avaliada para o filme de AGS3 foi de 1,5 μm . Entretanto, devido a relativa heterogeneidade do filme avaliado, a espessura de camada depositada observada no MEV não é definitiva quantitativamente.

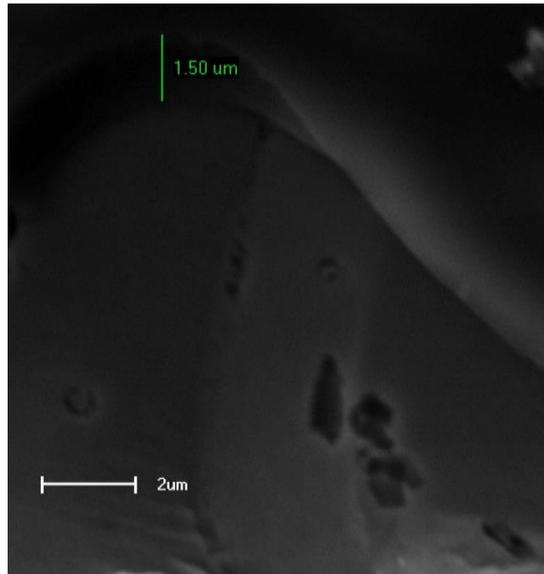


Figura 2 – Microscopia da análise de espessura de camada do filme para AGS3.

Para a amostra AGS5 (Figura 3), observou-se que as características morfológicas, em relação a AGS3, apresentaram melhor desempenho por meio de filme mais homogêneo e com pouca presença de microfissuras e defeitos aparentes em sua superfície. Conforme já relatado na literatura ^(8, 15), recomenda-se o valor de pH entre 4 e 6 para obter taxas de hidrólise do sol mais elevadas do que as de condensação, favorecendo assim a formação dos grupos Si-OH e as ligações de hidrogênio quando em contato com o substrato metálico.

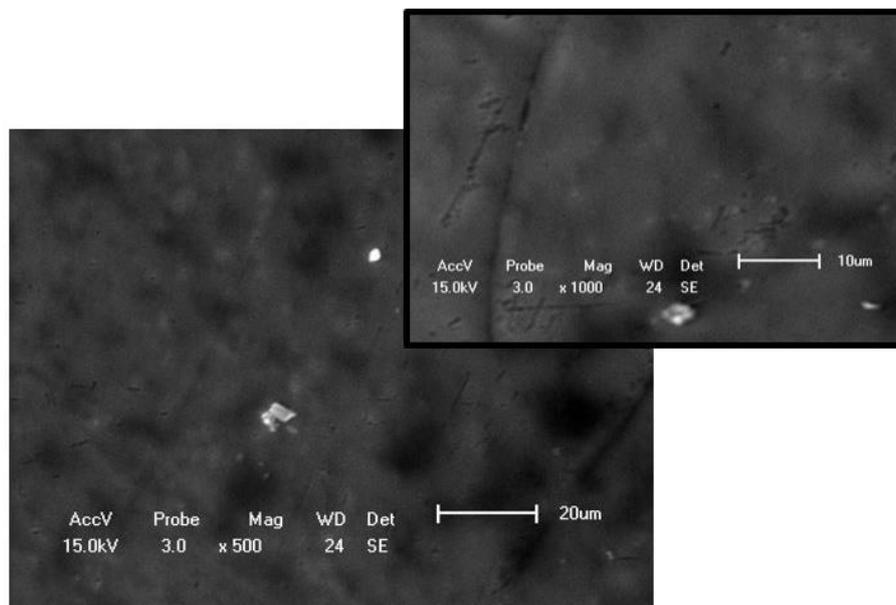


Figura 3 – Microscopias da amostra AGS5, com aumentos de 500x e 1000x.

Apesar das melhores características morfológicas do filme de AGS5 em relação à AGS3, a espessura de camada avaliada pelo método de análise da

superfície (Figura 4) danificada com ranhura, não apresentou valor significativamente maior que AGS3. Novamente, o resultado desta análise em função da região analisada se torna relativo e não contempla de forma definitiva o valor médio de espessura de camada do filme.

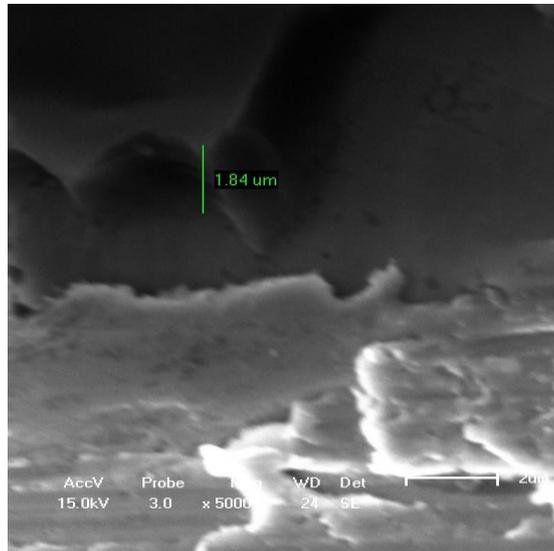


Figura 4 – Microscopia da análise de espessura de camada do filme para AGS5.

Na Figura 5 são apresentados os valores médios de ângulo de contato para as amostras avaliadas neste trabalho. De acordo com o observado na caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura, na análise do ângulo de contato a amostra com valores médios mais altos foi a AGS5. Esta constatação corrobora a melhor formação de filme deste sistema, pois apresentou a maior hidrofobicidade em relação as demais, uma vez que os precursores alcoóxidos possuem caráter hidrofóbico ⁽¹⁶⁾. Logo, analogamente quanto maior a homogeneidade do filme depositado em função da reticulação do mesmo, maior a hidrofobicidade resultante para o mesmo ⁽¹⁵⁾.

Ainda que o valor médio de ângulo da amostra AGS3 ser inferior, os dois sistemas com revestimento de precursor obtiveram resultados superiores ao da amostra do substrato metálico sem revestimento, o que caracteriza a formação do filme na superfície dos mesmos e o ganho (mesmo que inferior para AGS3) de caráter mais hidrofóbico, em concordância com o relatado no ensaio de MEV. Outros autores verificaram que a hidrofobicidade dos filmes de precursores silanos está associada a boa proteção do mesmo na resistência à corrosão ^(3, 17).

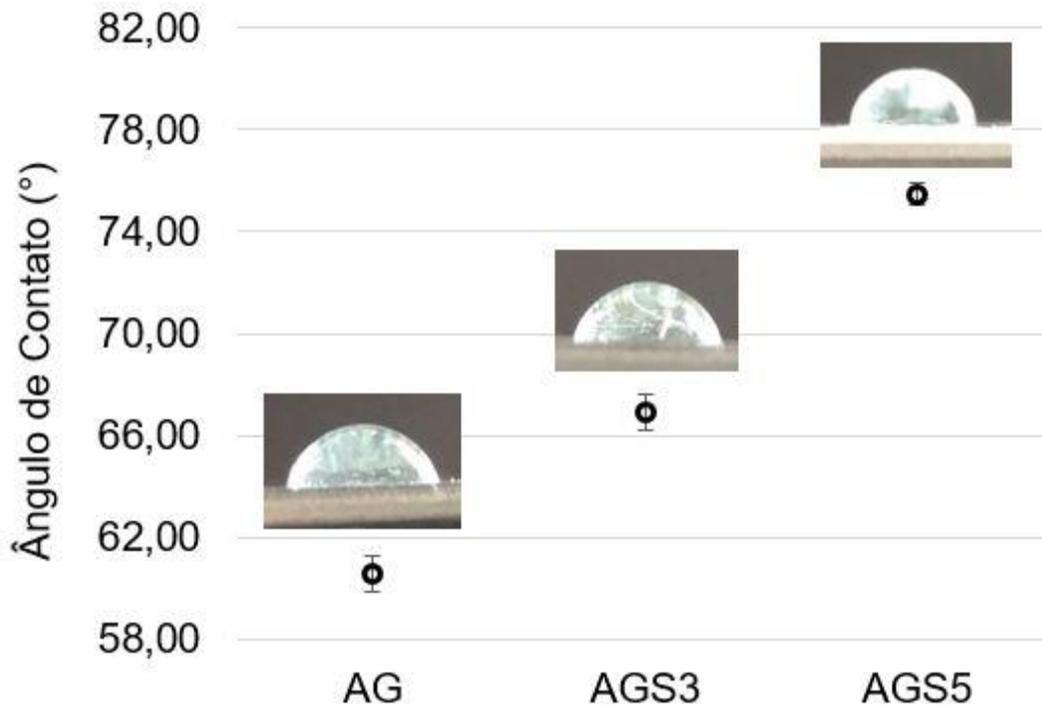


Figura 5 – Valores médios do ângulo de contato para as amostras estudadas e para o aço galvanizado sem revestimento.

Caracterização Eletroquímica

Nas Figuras 6 e 7 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto (OCP) obtidas nos ensaios de OCP e Polarização, respectivamente.

No monitoramento OCP observou-se diferença significativa das amostras sobre as quais foi aplicado o filme a base dos precursores alcoóxidos, com valores mais positivos de tensão, logo sendo assim mais nobres em relação ao aço galvanizado sem revestimento. Outros autores também encontraram este bom desempenho para os filmes silanos e associaram a eficiência do filme criando uma barreira física entre o eletrólito e o substrato ^(2, 9). O potencial mais positivo caracterizado para amostra AGS5 (solução com maior valor de pH), em análise primária já destaca a melhor formação do filme para este sistema em relação aos demais, bem como a presença de efeito barreira para o mesmo ⁽¹⁷⁾. Durante o tempo de realização do ensaio, todas as curvas se mantiveram constantes, o que para os filmes formados pode significar a estabilidade do filme formado com o tempo.

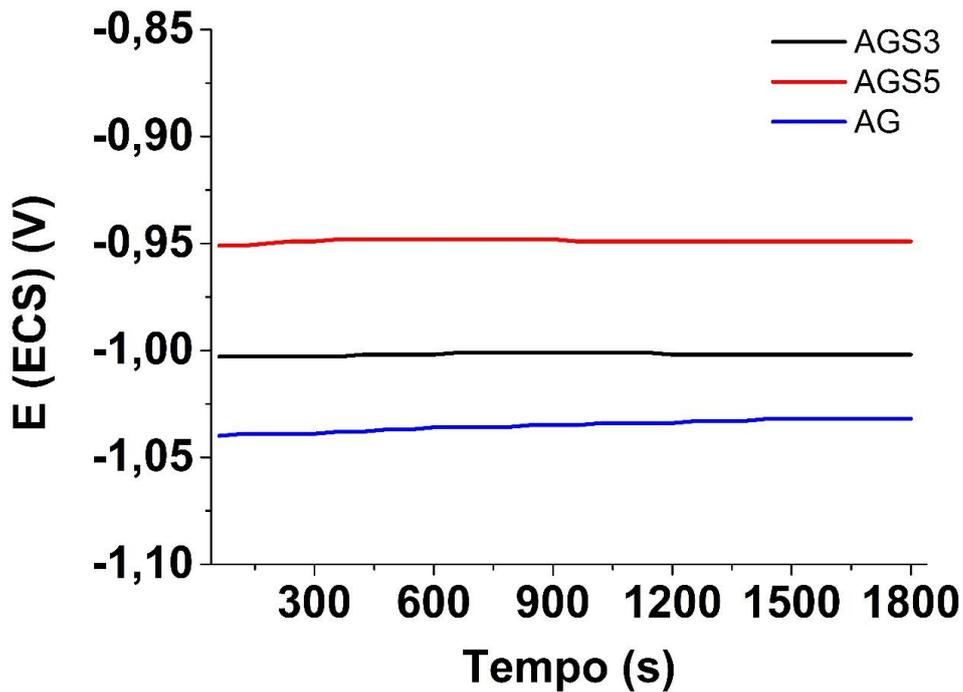


Figura 6 – Curvas resultantes para as amostras avaliadas no ensaio de OCP.

Conforme análise das curvas de polarização da Figura 7, o sistema AGS5 apresentou potenciais menos ativos e menor densidade de corrente de corrosão em relação aos demais sistemas. Novamente, caracterizando a melhor formação de um filme barreira com pH 5 em acordo com a análise do ensaio de OCP. Para a curva da amostra AGS3 observou-se valores intermediários entre AGS5 e AG, o que pode ser justificado pela estrutura de caráter mais heterogêneo ⁽¹⁸⁾ conforme já discutido na Figura 1 da análise de microscopia eletrônica de varredura, em função dos caminhos preferenciais do eletrólito no filme.

A resistência dos sistemas com filme aplicado a passagem de corrente, em relação a amostra AG, também pode ser justificada em função da hidrofobicidade resultante, como observado no ensaio de ângulo de contato, onde a amostra AGS3 apresentou caráter mais hidrofílico em relação a AGS5, o que corrobora para o melhor desempenho na proteção a corrosão de AGS5. Aliado a este caráter, está a área de região catódica das amostras que representa a área onde ocorre a corrosão do material, que é ligeiramente maior para a amostra AGS3 indicando a menor resistência do filme à corrosão. Com espessura mais homogênea a superfície apresenta maior efeito de camada barreira ao sistema e, portanto, maior resistência à corrosão, assim para a amostra AG que não possui filme aplicado a densidade de corrente de corrosão é maior que os demais sistemas indicando também desta

forma a maior resistência a corrosão para as amostras com filme, que apresentaram menores valores de densidade de corrente de corrosão, sendo estas observações já mencionadas em outros estudos ⁽¹⁹⁾.

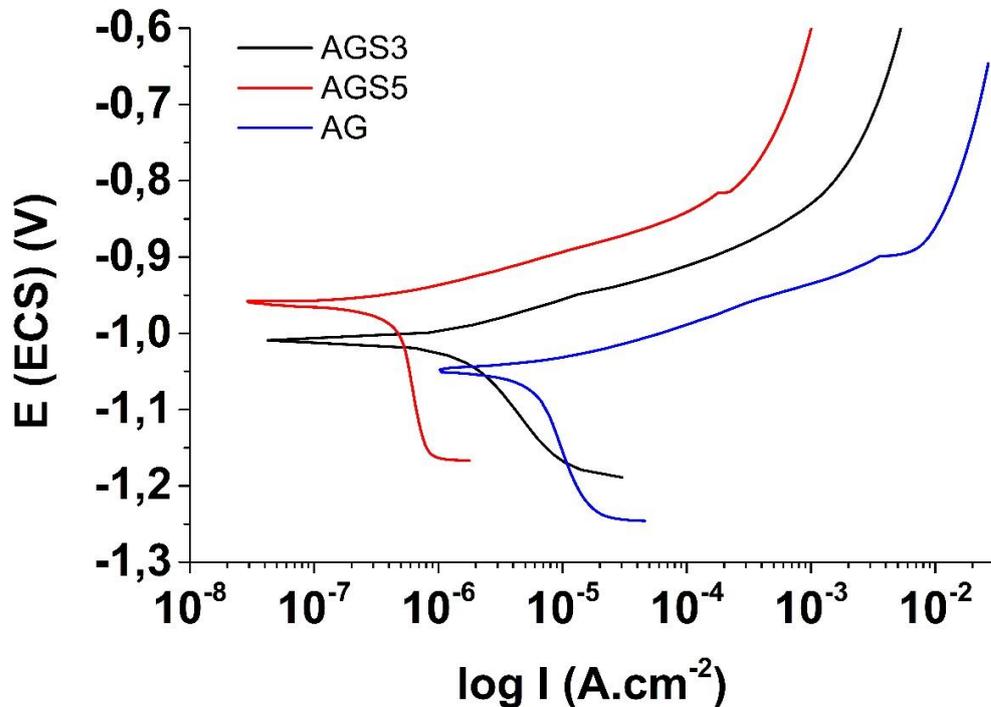


Figura 7 – Curvas resultantes para as amostras avaliadas no ensaio de Polarização.

CONCLUSÃO

Conforme resultados das caracterizações realizadas neste trabalho para as amostras avaliadas, conclui-se que o pH do sol influenciou na formação do filme com o precursor alcoóxido, aplicado sobre o substrato metálico. Sendo que, para este trabalho os resultados morfológicos demonstram que a amostra AGS5 apresentou melhor formação do filme com o precursor alcoóxido aplicado sobre o substrato de aço galvanizado, e nas análises eletroquímicas o melhor desempenho quanto a proteção à corrosão. Estas constatações são justificadas pelo favorecimento da formação do filme silano para esta amostra, em função de maior taxa de hidrólise e menor taxa de condensação da solução reguladas pelo pH 5.

REFERÊNCIAS

¹ MANHABOSCO, S. M. et al. Determination of current maps by svt of hot-dip galvanized steel under simultaneous straining. **Electrochimica Acta**, v. 168, p. 89-96, 2015.

² STROMBERG, C. et al. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 804-815, 2006.

- ³ RAMEZANZADEH, B.; VAKILI, H.; AMINI, R. Improved performance of cerium conversion coatings on steel with zinc phosphate post-treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 225-233, 2015.
- ⁴ LI, R. et al. Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn–Mn phosphating solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 10–11, p. 1040-1044, 2010.
- ⁵ KUO, Y.-M. An alternative approach to recovering valuable metals from zinc phosphating sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 265-272, 2012.
- ⁶ IRIBARREN-MATEOS, J. I. et al. Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 81, p. 47-57, 2015.
- ⁷ SERÉ, P. R. et al. Effect on temporary protection and adhesion promoter of silane nanofilms applied on electro-galvanized steel. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 65, p. 88-95, 2016.
- ⁸ CIOBOTARU, I. A. et al. The determination of the optimum hydrolysis time for silane films deposition. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 275-280, 2016.
- ⁹ OOIJ, W. J. V.; CHILD, T. F. Protecting metals with silanes coupling agents. **Chemtech**, p. 26-35, 1998.
- ¹⁰ DALMORO, V. et al. An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane. **Corrosion Science**, v. 92, p. 200-208, 2015.
- ¹¹ PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; OOIJ, W. J. V. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 153-168, 2005.
- ¹² ZAND, R. Z.; VERBEKEN, K.; ADRIAENS, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 709-715, 2011.
- ¹³ OOIJ, W. J. V.; CHILD, T. F. Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface. **J. Amer. Chem. Soc.**, pp. 354-377, 1999.
- ¹⁴ YUAN, X. et al. The protective and adhesion properties of silicone-epoxy hybridcoatings on 2024 Al-alloy with a silane film as pretreatment. **Corrosion Science**, v. 104, p. 84-97, 2016.
- ¹⁵ OOIJ, W. J. V.; CHILD, T. F. Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. **Coatings World**, p. 42-53, 1999.
- ¹⁶ Ramezani, M.; VAEZI, M. R.; Kazemzadeh, A. Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dipcoating sol–gel and evaluation of their superhydrophobic properties. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 147-153, 2014.
- ¹⁷ LONGHI, M. et al. Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. **Materials Research**, v. 18, p. 1140-1155, 2015.
- ¹⁸ GHANBARI, A.; ATTAR, M. M. A study on the anticorrosion performance of epoxy nanocomposite coatings containing epoxy-silane treated nano-silica on mild steel substrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 145-153, 2015.
- ¹⁹ YU, M. et al. Effect of chelating agent acetylacetone on corrosion protection properties of silane-zirconium sol–gel coatings. **Applied Surface Science**, v. 363, p. 229-239, 2016.

Influence of sol's pH in the final properties of the chemical conversion layer formed from silane precursor GPTMS applied on galvanized steel.

ABSTRACT

Several studies indicate that kinetics of reactions in solution is influenced by pH of the alkoxide precursor sol, for subsequent condensation as a film. So, the aim of this project was the elaboration of a film, by sol-gel method, using as precursor the 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) silane. Varied the pH of the hydrolysis solution in 3 and 5. The film deposition on the substrate was performed by the dip coating process, wherein after curing, the systems were characterized by Scanning electron microscopy, Contact angle, Open circuit potential and Polarization. The results show a homogeneous and no cracks morphology for AGS5 system (solution with pH 5), which showed better barrier property, obtaining greater hydrophobicity, protecting and delaying the penetration of aggressive species to the metal substrate and consequently greater resistance to corrosion, as the results presented in electrochemical tests.

Key-words: galvanized steel, GPTMS, pH, corrosion.