

## INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE BTSE EM FILMES HÍBRIDOS APLICADOS SOBRE O AÇO 1008

P. Marcolin<sup>a,\*</sup>, R.C. Oliveira de<sup>b</sup>, O. de A. Neuwald<sup>b</sup>, L. V. R. Beltrami<sup>c</sup>, D. G. Salvador<sup>b</sup>, L. Caio<sup>b</sup>, S.R. Kunst<sup>a</sup>

<sup>a</sup>PGEPROTEC – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias – Universidade de Caxias do Sul – UCS.

<sup>b</sup>LCOR – Laboratório de Corrosão - Universidade de Caxias do Sul – UCS.

<sup>c</sup>LAPEC – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

\*Autor correspondente: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul -RS – Brasil. E-mail: [pmarcolin@ucs.br](mailto:pmarcolin@ucs.br)

### RESUMO

*O aço AISI 1008 é um material de baixo custo que possui uma vasta escala de aplicações. No entanto, este aço apresenta uma baixa resistência à corrosão. Deste modo, revestimentos são empregados com a finalidade de melhorar essa propriedade. Neste contexto, revestimentos a base de precursores de silanos são muito utilizados para aumentar a resistência a corrosão de superfícies metálicas. Diante disso, o objetivo deste estudo é avaliar a influência da concentração do 1,2-bis-trietoxisililetano (BTSE) na formação de um filme protetivo, visando aumentar a resistência a corrosão do aço AISI 1008. Os filmes foram desenvolvidos pelo sol-gel e foram utilizadas as concentrações de 2%, 5% e 10% de BTSE. O sol foi aplicado sobre o substrato por dip-coating. A caracterização das amostras foi realizada por ensaios de microscopia eletrônica de varredura, impedância eletroquímica, curvas de polarização potenciodinâmica, potencial de circuito aberto, ângulo de contato, perfilometria e aderência. Os resultados indicaram que maiores concentrações de BTSE conferem em um melhor desempenho à resistência a corrosão.*

**Palavras-chaves:** silano, BTSE, corrosão, aço

## INTRODUÇÃO

O aço AISI 1008 é um material que possui diversas aplicações na indústria, devido ao seu baixo custo, fácil usinagem e boa soldabilidade, porém este material não apresenta uma boa resistência aos meios corrosivos e para inibir este processo de corrosão, atualmente, este material é submetido a diferentes pré-tratamentos<sup>(1)</sup>. O pré-tratamento para substratos metálicos comumente utilizado na indústria é a fosfatização. A fosfatização é um processo amplamente difundido como pré-tratamento para ligas metálicas, porém este processo produz resíduos tóxicos para o meio ambiente e em razão disto procura-se alternativas menos agressivas e que aumentem a resistência a corrosão, uma dessas alternativas é a utilização de revestimentos a base de precursores silanos. Pré-tratamentos à base de precursores silanos são uma alternativa promissora, atribuindo melhores propriedades de proteção a corrosão e de adesão de revestimentos orgânicos sobre o substrato<sup>(2,3,4)</sup>.

Os silanos são caracterizados pela presença de silício, e contem em sua molécula grupos orgânicos e inorgânicos. A sua estrutura tem a capacidade de reagir com a superfície metálica e o revestimento orgânico<sup>(3,5,6)</sup>. A hidrólise dos precursores silanos promove a formação de um sol. O método mais utilizado de aplicação do sol é o dip-coating, onde o metal é imerso em uma solução de precursores silano hidrolisados, permanecendo por um tempo determinado, após a amostra é retirada com velocidade controlada e submetida ao processo de cura<sup>(4)</sup>. A proteção exercida pelo filme contra a corrosão ocorre por barreira física, onde o eletrólito é impedido de entrar em contato com a superfície do metal<sup>(3,6,7)</sup>.

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência da concentração de 1,2-bis-trietoxisililetano (BTSE), na obtenção do filme híbrido de silano, em relação a sua resistência a corrosão quando aplicado sobre o aço AISI 1008. Para isso o filme híbrido será obtido com concentrações 2, 5 e 10% de BTSE.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação e aplicação dos pré-tratamentos

Como corpo de prova utilizou-se o aço da liga AISI 1008, fornecido pela empresa TecnoLaser e o BTSE utilizado da marca Sigma Aldrich.

A obtenção do sol-gel foi conduzida em uma solução contendo água, álcool etílico e BTSE, as proporções utilizadas seguem descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Proporções utilizadas para a obtenção do sol-gel para diferentes concentrações de BTSE.

<b>Amostra</b>	<b>Água (%)</b>	<b>Álcool Etílico (%)</b>	<b>BTSE (%)</b>
BTSE_2%	27	71	2
BTSE_5%	25	70	5
BTSE_10%	22	68	10

O sol foi obtido com 24 horas de hidrólise, para maior formação de grupos silanóis. O sol foi aplicado no substrato metálico pelo processo de *dip-coating*, onde as amostras permaneceram imersas por 1 minuto e a velocidade de retirada foi de 2,5 cm.min<sup>-1</sup>. Após as amostras foram curadas na temperatura de 120°C por 1 hora.

#### Caracterização do Substrato

Os sistemas foram analisados quanto à morfologia, em vista de topo, ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan modelo Mira 3. A hidrofobicidade dos pré-tratamentos foi avaliada pelo ensaio de ângulo de contato pelo método da gota séssil, com o auxílio de uma seringa B-D Yale 3D foi depositado três gotas de água deionizada sobre a superfície dos substratos. Em seguida mediu-se o ângulo de contato pelo software SurfTens.

A aderência do filme híbrido de silano sobre os substratos foi avaliada conforme a norma ASTM D 3359-09. A rugosidade da superfície do material após o pré-tratamento foi caracterizada pelo teste de perfilometria. O equipamento utilizado para o ensaio foi um rugosímetro digital, marca Taylor Hobson modelo Talysurf Intra, em triplicata sendo os parâmetros Ra (rugosidade média), Rt (rugosidade total) e Rz (rugosidade máxima).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS), o de contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho as amostras. Para estas análises utilizou-se o potenciostato Iviumstat electrochemical interface da marca Ivium Technologies do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial da Universidade de

Caxias do Sul. As análises foram realizadas imergindo os corpos de prova em uma solução de NaCl 3,5% (m/m) com uma área de exposição ao eletrólito de 0,739 cm<sup>2</sup>.

O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado durante 20 minutos e o ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi realizado a temperatura ambiente com intervalo de varredura de -200 Mv, abaixo do potencial de circuito aberto e, 400 mV acima desse potencial com velocidade de 1 mV/s. Para a análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as amostras permaneceram imersas durante 96 horas. A varredura do ensaio foi na faixa de 100kHz a 10mHz com um sinal senoidal de 10 mV.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As micrografias obtidas por MEV, para todos os sistemas estudados, seguem representados na Figura 1.

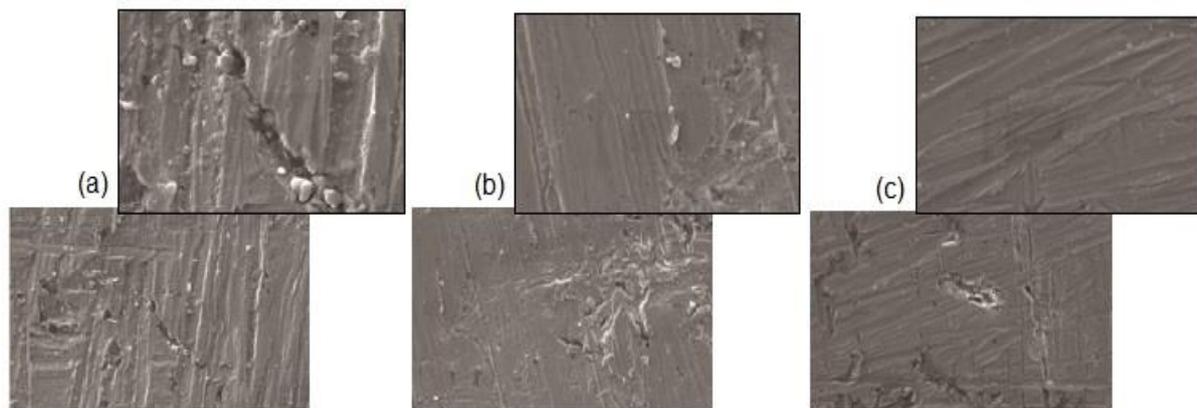


Figura 11 – Imagens das micrografias por MEV: (a) BTSE 2%; (b) BTSE 5% e (c) BTSE 10%.

O sistema BTSE 2%, Figura 1-a, apresentou um filme irregular e com discontinuidades, as quais podem estar relacionadas com a baixa formação de grupos SiOH, devido a concentração de 2% de BTSE no sol-gel, conferindo em uma rede descontínua de siloxano (SiOSi)<sup>(8)</sup>. O sistema BTSE 5%, apresentou um resultado melhor em relação ao BTSE 2%, pois o filme não apresentou discontinuidades e fissuras, sendo esta morfologia podendo estar associada à formação de grupos silanóis na fase gel durante o processo de cura do filme, que ocorreu a 120°C, conferindo em uma rede contínua de siloxano (SiOSi). O sistema BTSE 10% apresentou uma estrutura homogênea e uniforme com um filme contínua

e sem fissuras. Esse comportamento pode estar relacionado a reticulação do filme (*crosslinking*), o qual é responsável pela propriedade barreira do filme silano<sup>(9)</sup>.

Os resultados obtidos na análise de ângulo de contato, para todos os sistemas e para o aço AISI 1008, seguem apresentados na Figura 2.

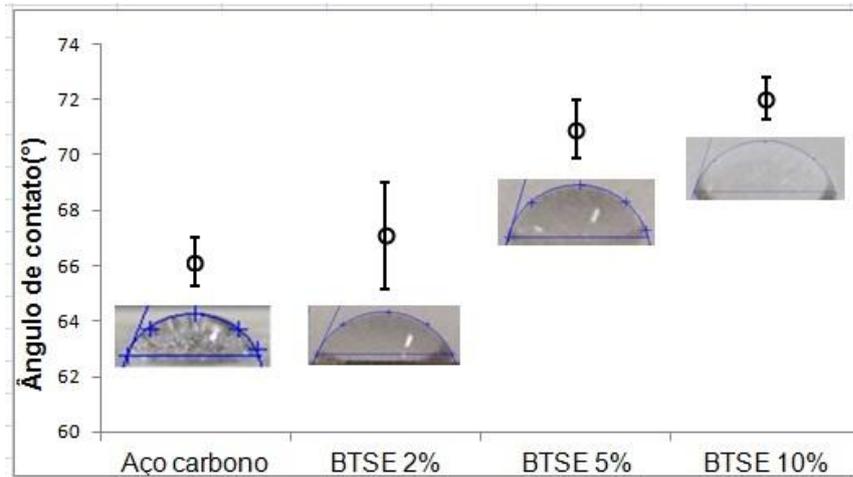


Figura 2 – Resultados do teste de ângulo de contato para todos os sistemas

O aço AISI 1008 e o sistema BTSE 2% apresentaram valores próximos, 66° e 67°, respectivamente, indicando que o pré-tratamento com 2% de BTSE, por não apresentar um filme contínuo (Figura 1-a), se assemelhou ao substrato sem filme, indicando que o este pré-tratamento não proporciona poder hidrofóbico ao sistema. Os sistemas BTSE 5 e 10%, apresentaram valores próximos para ângulo de contato, sendo 71° e 72°, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado com a morfologia da superfície, conforme discutido na Figura 1-b e c, esses sistemas não apresentaram fissuras ou descontinuidade do filme, caracterizando uma superfície uniforme a qual pode contribuir para uma maior resistência a corrosão, devido ao filme apresentar propriedade barreira em relação ao eletrólito<sup>(10)</sup>.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de perfilometria. O sistema BTSE 2% apresentou a maior valor para a rugosidade, o qual pode estar relacionado com a morfologia do filme (Figura 1-a). Os sistemas BTSE 5% e 10% apresentaram valores menores de Ra em relação ao BTSE 2%, este comportamento pode estar relacionado com a estrutura do filme, pois para estes sistemas, o filme apresentou característica uniforme e sem descontinuidade, conforme discutido na Figura 1-b e c.

Tabela 2 – Representação dos valores de rugosidade para cada tipo de amostra.

Amostra	Ra( $\mu\text{m}$ )	Rt( $\mu\text{m}$ )	Rz( $\mu\text{m}$ )
BTSE 2%	1,20	9,42	6,23
BTSE 5%	1,15	9,27	5,90
BTSE 10%	0,93	8,57	5,02

As curvas obtidas pelo monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e pela análise de polarização potencioestática seguem representadas na Figura 3-a e b, respectivamente. Observa-se na Figura 3-a, que os sistemas BTSE 5% e BTSE 10%, apresentaram valores de potencial próximos ao substrato sem pré-tratamento, sendo que no sistema BTSE 5% foi evidenciado o maior valor de potencial, sugerindo que o filme silano com 5% de BTSE, obteve desempenho mais satisfatório em relação as demais amostras estudadas.

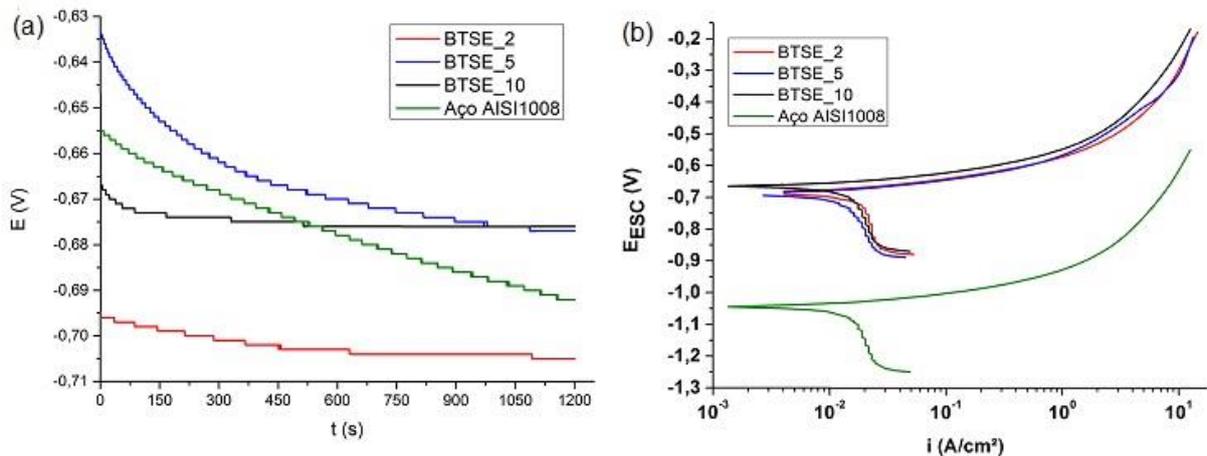


Figura 3 – (a) Curvas de potencial de circuito aberto para todos os sistemas e (b) Curvas de polarização potencioestática para todos os sistemas.

Com relação a curva de polarização potencioestática (Figura 3-b), todos os sistemas estudados (nas diferentes concentrações de BTSE) obtiveram melhor desempenho eletroquímico em comparação a amostra sem filme silano (Aço AISI1008). Dentre os sistemas, a amostra com 10% de BTSE obteve desempenho mais satisfatório, ou seja, menor corrente de corrosão ( $i$ ) com maior potencial ( $E_{ECS}$ ).

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com 24 e 96 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 M. Os resultados apresentam-se pelos diagramas de Bode, na Figura 4.

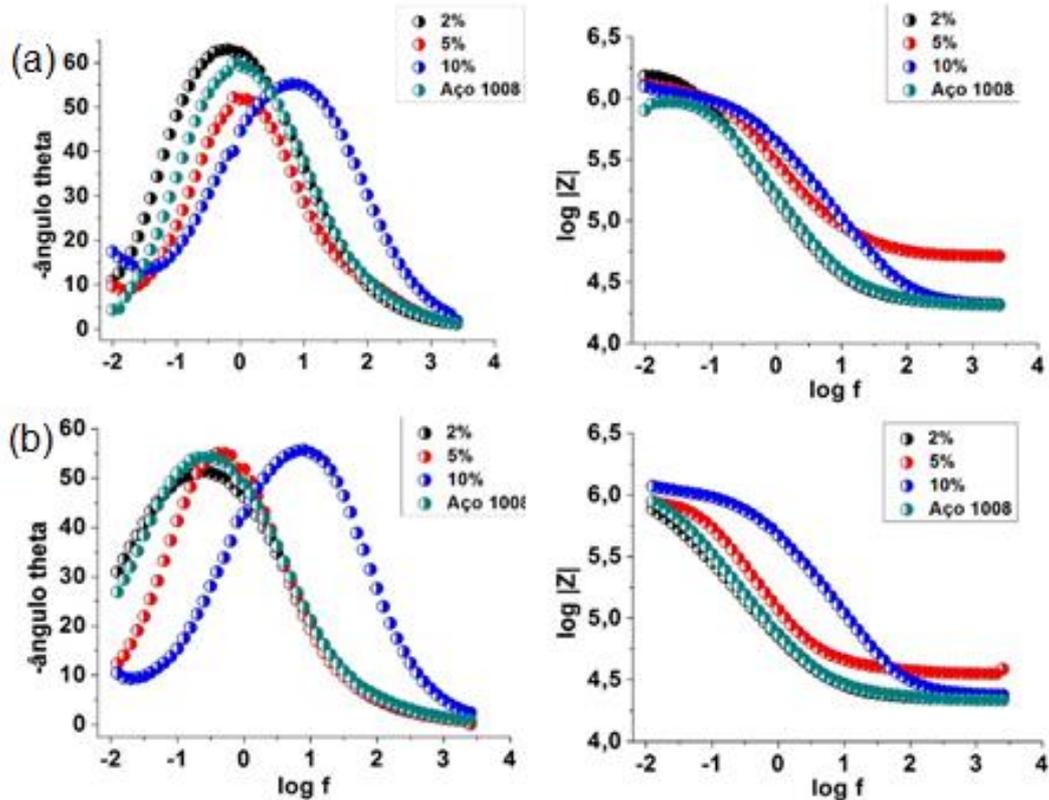


Figura 4 – diagramas de Bode e Nyquist: (a) 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 M e (b) 96 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 M

Nas primeiras 24 horas, o aço sem revestimento e os sistemas BTSE 2% e 5% apresentaram um fenômeno em baixa frequência, associado a produtos de corrosão, confirmando os ensaios eletroquímicos<sup>(11)</sup>. O sistema com 10% de silano BTSE apresentou apenas um fenômeno em alta frequência, o qual pode estar associado ao filme barreira, o qual não possibilitou o contato do eletrólito com o substrato, evidenciado pelo fenômeno em alta frequência.

Em 96h de ensaio eletroquímico (Figura 5-b), os sistemas não apresentaram significativas alterações. A amostra com 10% de BTSE seguiu obtendo os melhores resultados em comparação aos demais substratos, conferindo seu melhor desempenho em relação a resistência a corrosão, confirmado pelo fenômeno em alta frequência, o qual caracteriza o filme barreira.

Os resultados para a análise de aderência, para todos os sistemas, seguem representados na Figura 5. Os sistemas estudados não apresentaram deslocamento ou fissuras do filme se siloxano, ou qualquer indicativo de fragilidade do filme, caracterizando o grau 5B pela norma ASTM D 3359-09.

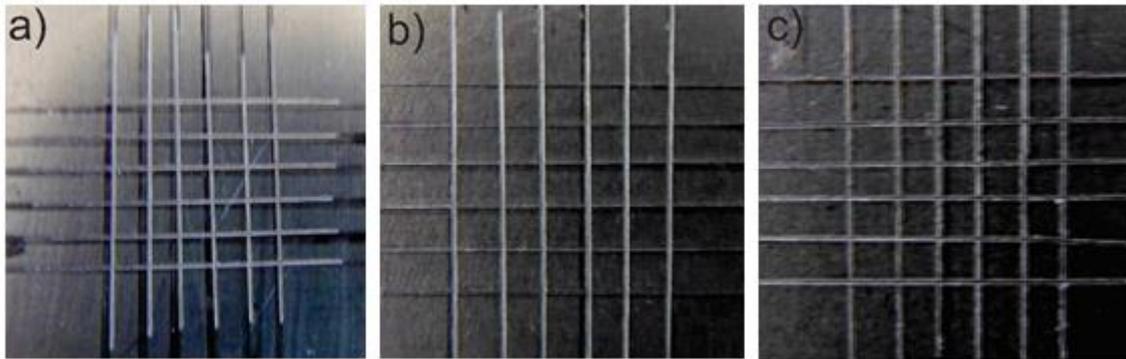


Figura 6 – Representação do teste de aderência para os sistemas: a) BTSE 2%, b) BTSE 5% e c) BTSE 10%.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo, foi verificado que é possível aumentar a resistência a corrosão do aço AISI 1008 utilizando-se pré-tratamentos à base de precursores silano. O sistema BTSE 2% apresentou resultados de ângulo de contato e ensaios eletroquímicos semelhantes ao sistema sem filme, evidenciando o seu baixo desempenho protetivo. Para o sistema BTSE 5% foi verificado uma maior eficiência quanto a resistência a meios corrosivos, evidenciado nos ensaios eletroquímicos e no ângulo de contato, onde apresentou comportamento mais hidrofóbico. O sistema BTSE 10% apresentou melhores resultados nos ensaios eletroquímicos, morfológicos e físico-químico em relação aos demais sistemas. Portanto, com base nestes resultados, concluiu-se que o revestimento silano pode ser utilizado como pré-tratamento, para o aço AISI 1008, para aumentar a sua resistência a corrosão em meios agressivos e neste estudo, ficou evidente que a concentração de BTSE mais adequada para esta aplicação é de 10%, conferindo maior proteção ao aço AISI 1008.

## REFERÊNCIAS

- (1) Santana, I.; Pepe, A.; Jimenez-Pique, E; Pellice, S.; Milošev, I.; Ceré, S. Corrosion protection of carbon steel by silica-based hybrid coatings containing cerium salts: Effect of silica nanoparticle content. *Surface & Coatings Technology*, v. 265, p. 106–116, 2015.
- (2) Ciobotaru, I.A.; Maior I.; Vaireanu, D.I.; Cojocaru, A. ; Caprerescu, S.; Ciobotaru, I.E. The determination of the optimum hydrolysis time for silane films deposition. *Applied Surface Science*, v. 371, p. 275–280, 2016.
- (3) Balan, P.; Singh Raman R.K.; Chan, E.S.; Harum, M.K. ; Swamy, V. Effectiveness of lanthanum triflate activated silica nanoparticles as fillers in silane films for corrosion protection of low carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 90, p. 222–234, 2016.
- (4) Mrad, M., Montemor, M.F.; Dhouibi, L.; Triki, E. Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: Dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, p. 264–271, 2012.
- (5) Bagherzadeh, M.R.; Daneshvar, A.; Shariatpanahi, H. Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, p. 2057–2063, 2012.
- (7) Lakshmi, R.V.; Yoganandan, G.; Mohan, A.V.N.; Bharathibai J. B. Effect of surface pre-treatment by silanization on corrosion protection of AA2024-T3 alloy by sol-gel nanocomposite coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 240, p. 353–360, 2014.
- (8) Petrie, E. M. Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates. *Metal Finishing*, v. 105, p.85-93, 2007.
- (9) Franquet, A., Le Pen, C., Terryn, H., Vereeken, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica Acta*, v.48, p.1245-1255, 2003.
- (10) KUNST, Sandra Raquel et al. Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinplate. *Mat. Res.*, v. 17, n. 4, p.1071-1081, 2014.
- (11) Veleva, L.; Alpuche-Aviles, M.A.; Graves-Brook, M.K.; Wipf, D.O. Comparative cyclic voltammetry and surface analysis of passive films grown on stainless steel 316 in concrete pore model solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.537, p.85-93, 2002.

## INFLUENCE OF BTSE CONCENTRATION IN HYBRID FILMS APPLIED ON STEEL 1008

### ABSTRACT

*AISI 1008 is a steel a low cost that has a wide range of applications. However, this steel has a low corrosion resistance. Thus, coatings are employed in order to improve this property. In this context, coatings based silane precursors are widely used to improve corrosion resistance of metal surfaces. Thus, the aim of this study is to evaluate the influence of the concentration of 1,2-bis-trietoxisililetano (BTSE) in the formation of a protective film, to increase the steel corrosion resistance AISI 1008. The films were developed by the sol-gel and were used the concentrations of 2%, 5% and 10% BTSE. The sol was applied onto the substrate by dip-coating. The characterization of samples was performed by scanning electron microscopy tests, electrochemical impedance, potentiodynamic polarization curves, open circuit potential, contact angle, profilometry and grip. The results indicated that higher concentrations of BTSE conferred a better performance corrosion resistance.*

**Key-words:** silane, BTSE, corrosion, AISI 1008