

Avaliação da concentração do precursor GPTMS como pré-tratamento do aço galvanizado utilizado no setor automotivo.

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 descrevem bom desempenho dos revestimentos base silanos como pré-tratamento do aço galvanizado, assim o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da concentração do precursor alcoóxido GPTMS sobre as características do filme formado, sobre o aço galvanizado. Para tal, as amostras foram revestidas com o filme e avaliadas quanto as suas características morfológicas, estruturais e eletroquímicas. Observou-se que em todos os ensaios, maiores concentrações do precursor resultaram em melhores resultados comparativamente as amostras formadas com menor disponibilidade do GPTMS em solução.

Palavras-chave: aço galvanizado, concentração, GPTMS, silanos.

INTRODUÇÃO

O aço galvanizado é um material largamente utilizado no meio industrial, com destaque nos produtos manufaturados para o setor automotivo no Brasil. Isto porque a proteção galvânica do aço, pelo revestimento de zinco é considerada econômica, que aliado à boa aderência da sua camada barreira, justifica sua gama de

aplicações ^(1,2). Apesar da relativa efetividade na proteção à corrosão se o revestimento de zinco não for submetido a um revestimento posterior, seu tempo de proteção pode ser reduzido. Assim, processos de conversão química ou pré-tratamentos são aplicados para prolongar a vida útil do revestimento, sendo os principais processos utilizados na indústria automotiva a fosfatização e cromatização ⁽³⁾. Estes processos são considerados extremamente nocivos ao homem e ao meio ambiente, logo, processos alternativos precisam ser estudados.

Revestimentos a base de precursores silano tem se mostrado promissores na substituição da camada de fosfato ou cromato como um processo de conversão química ^(4, 5). Diversos estudos protelam a respeito do tipo de silano mais adequado para realizar o pré-tratamento de aço galvanizado e também sobre a concentração adequada do precursor em solução, objetivando a melhor proteção. Neste contexto este estudo tem como objetivo analisar a melhor concentração do precursor silano *3-glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS) nas características finais de proteção a corrosão do revestimento sobre o aço galvanizado.

MATERIAIS E METÓDOS

O substrato metálico utilizado neste trabalho é o aço galvanizado ZAR 230, de grande aplicabilidade no setor automotivo na forma de chapas, obtidas por laminação à frio e revestidas com zinco por imersão. Como precursor alcoóxido silano utilizou-se o *3-glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS) da marca Sigma-Aldrich com pureza superior a 98%. A Tabela 1 apresenta as nomenclaturas adotadas. Utilizou-se o processo sol-gel para a produção das soluções (sol), com diferentes porcentagens de GPTMS:água:etanol (%v/v), conforme a concentrações de 2:27:71, 5:25:70 e 10:22:68. 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.

Tabela 1 – Nomenclatura adotada para as amostras avaliadas neste trabalho.

Nomenclatura	AGG2	AGG5	AGG10	AG
% de GPTMS	2	5	10	-

A caracterização morfológica das amostras realizou-se por Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento Shimadzu SSX-550 com detector EDX acoplado. A hidrofobicidade dos filmes foi determinada pelo método da gota sésil, utilizando seringa B-D Yale 3D para deposição das gotas e coleta de dados pelo software SurfTens 4.5. A caracterização química foi realizada por Espectrometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), em equipamento Nicolet IS10, da marca Termo Scientific, com varreduras na faixa de 4000 a 600 por cm^{-1} . A caracterização eletroquímica realizou-se por Potencial de circuito aberto (OCP), Polarização Potenciostática e Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE) em equipamento potenciostato / galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft. Com faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão para EIE.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Morfológica e Estrutural

Na Figura 1, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV.

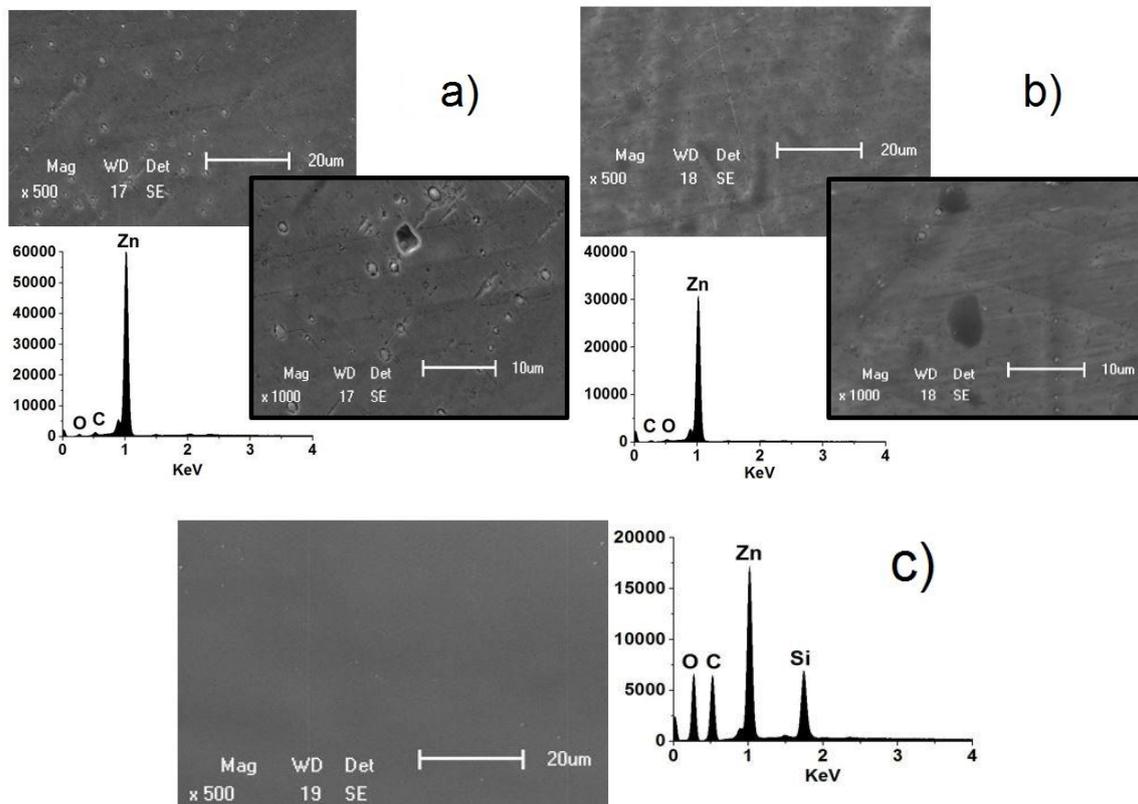


Figura 1 – Micrografias das amostras a) AGG2, b) AGG5 e c) AGG10, com o filme aplicado.

Para a amostra AGG2 (Figura 1-a) observa-se que não há a presença do filme de precursor alcoóxido formado sobre a superfície do aço galvanizado, pois conforme análise por EDS, na região avaliada não se observou quantidade significativa para o elemento Si. A falta de capacidade de revestir o substrato metálico de forma homogênea, para esta concentração do precursor alcoóxido, provavelmente está relacionada a baixa disponibilidade dos grupos silanóis (Si-OH) para formar as ligações siloxano (Si-O-Si). As micrografias da amostra AGG5 (Figura 1-b) apresentaram filme formado não homogêneo com presença de microfissuras na superfície do mesmo. Além disso, observou-se a presença de aglomerados do filme de precursor alcoóxido na superfície do substrato, caracterizando a não homogeneidade de formação do filme em toda a superfície do aço para esta concentração, conforme análise de EDS. Este comportamento já foi relatado por outros estudos com o precursor GPTMS ^(6, 7).

A amostra AGG10 apresentou formação de filme superior as demais amostras, na Figura 1-c) pode-se observar formação de camada homogênea livre de microfissuras e defeitos na superfície do filme. De acordo com os resultados dos ensaios eletroquímicos, AGG10 apresentou maior desempenho na proteção à corrosão que as demais amostras, evidenciando a efetividade da característica barreira formada. Este desempenho pode ser relacionado a maior disponibilidade dos grupos silanóis que promovem a formação do filme, conforme já relatado em outros estudos ^(8, 9). Os resultados de ângulo de contato para as amostras avaliadas neste trabalho, são apresentadas na Figura 2.

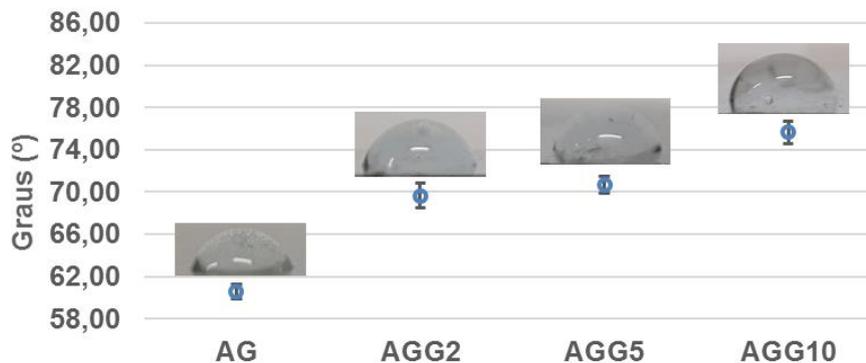


Figura 2 – Ângulo de Contato para as amostras AG, AGG2, AGG5 e AGG10.

Para a amostra AG, observou-se que valor médio do ângulo de contato ficou em 60,6°, sendo este um valor inferior aos das amostras AGG2, AGG5 e AGG10, o que pode ser explicado pela presença do filme de precursor GPTMS nestas

amostras. Pois, precursores alcoóxicos aumentam a hidrofobicidade das superfícies sobre as quais estão aplicados promovendo maiores valores de ângulo de contato, conforme já relatado na literatura (3, 10).

Nas amostras AGG2 e AGG5, apesar dos valores de ângulo superior ao da amostra AG, estes são inferiores ao da amostra AGG10 caracterizando a formação não homogênea do filme, em acordo com as micrografias apresentadas para estas amostras. Observou-se também que o filme formado com melhores características morfológicas foi o da amostra AGG10, que em acordo com os resultados de ângulo de contato, evidencia a maior característica hidrofóbica da amostra. Sendo que este comportamento pode ser explicado pela melhor reticulação do filme para maiores concentrações do precursor. Assim o número de grupos Si-OH não hidrolisados é mínimo não favorecendo reações com água, e conseqüentemente não gerando um caráter mais hidrofílico para a amostra (9). Na Figura 3 e na Tabela 2 são apresentadas as bandas características para os sistemas avaliados por FTIR.

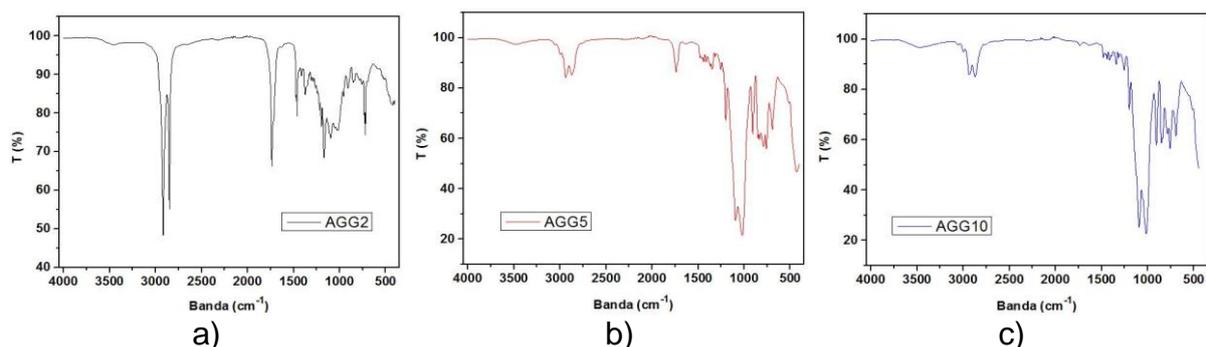


Figura 3 – Bandas de transmissão para as amostras a) AGG2, b) AGG5 e c) AGG10.

Para o filme com 10 % de precursor GPTMS, percebe-se que não há a formação de pico característico de deformação axial de OH entre 3100 e 3700 cm^{-1} , indicativo de que após o processo de cura os grupos silanóis (Si-OH) são mínimos (11), ao passo que entre as bandas 1000 e 1100 cm^{-1} há um pico intenso proveniente do estiramento de Si-O-Si. Estas duas constatações demonstram a boa formação do filme para a concentração de 10%, pois ocorre um processo eficiente de condensação dos grupos silanóis (10). Entre bandas 2860 e 3000 cm^{-1} observou-se os estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos alquil do GPTMS, entre as bandas 750 a 910 cm^{-1} constatou-se presença de 3 picos intensos que são relatados na literatura como deformação assimétrica do anel epoxídico GPTMS (10, 12).

O filme com 2 % de precursor alcoóxico apresentou comportamento diferente em relação aos demais, apesar de não apresentar também a banda característica de

deformação de OH (entre 3100 e 3700 cm^{-1}). Para este sistema observou-se pico intenso entre as bandas 2800 e 3000 cm^{-1} , indicativo dos grupos alquil presentes no GPTMS. Picos menos intensos em 1700 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , entre 1000 e 1200 cm^{-1} , e 750 cm^{-1} podem ser atribuídos a deformação axial de C=O, flexão do metil oxiranos, estiramento do Si-O-Si e deformação axial do anel epoxídico, respectivamente. A baixa intensidade do pico de estiramento do siloxano ressalta a menor reticulação no processo de formação do filme ^(9, 12, 13). As bandas para o filme com 5 % de GPTMS são similares ao filme de 10%. Porém, assim como o filme de 2 % há a presença de pico de deformação axial de C=O em 1740 cm^{-1} , mas menos intenso.

Tabela 2 – Principais atribuições dos picos para as amostras avaliadas neste trabalho.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição do pico
750-910	Deformação assimétrica, anel epoxídico - GPTMS
1000-1200	Estiramento, Si-O-Si
1500	Flexão do metil oxirano
1700-1750	Deformação axial, C=O
2800-3000	Estiramento simétrico e assimétrico, grupos alquil - GPTMS
3100-3700	Deformação axial, OH

Caracterização Eletroquímica

Os resultados obtidos para o ensaio de OCP são apresentados na Figura 4-a). Para todas as amostras de aço galvanizado revestido com filme de precursor alcoóxido observou-se potenciais mais positivos, em comparação a AG. Em relação a influência da concentração sobre o potencial de corrosão, AGG10 apresentou resultados mais positivos com o tempo em relação as demais, evidenciando o caráter de proteção barreira mais eficiente em acordo com as características do filme formado, conforme demonstrado na análise de MEV (Figura 1).

O melhor desempenho de AGG10 também pode ser observado nos resultados do ensaio de Polarização (Figura 4-b), onde esta amostra apresenta potencial de corrosão mais positivo comparativamente as outras amostras e corrente de corrosão menor, que a amostra de aço galvanizado. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência de polarização (R_p) foram determinados por extrapolação de Tafel e são apresentados na Tabela 3.

As amostras AGG2 e AGG5 apresentaram resultados de OCP próximos, mas ligeiramente mais positivos que do substrato sem revestimento. O desempenho

destes filmes inferior ao da amostra AGG10 pode ser em função do caráter menos homogêneo das superfícies, resultante do processo de hidrólise e condensação, já discutido anteriormente na análise de MEV. Aliado a isso está o fato de serem mais hidrofílicos, conforme demonstrado na análise de ângulo de contato. No ensaio de Polarização, AGG2 apresentou o potencial de corrosão mais negativo em relação aos demais sistemas apesar de ter valor de corrente de corrosão menor que AG, assim como as demais amostras com filme de precursor alcoóxico.

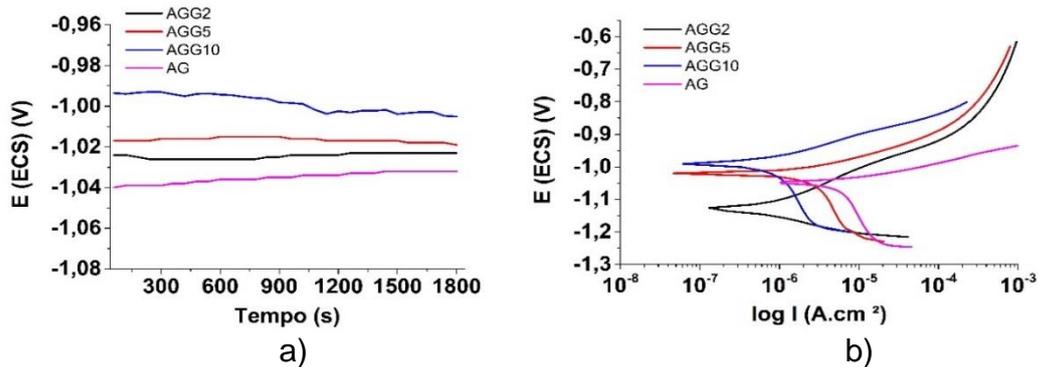


Figura 4 – Curvas resultantes para o ensaio de OCP (a), e Polarização (b).

Tabela 3 – Dados obtidos da extrapolação de Tafel para os sistemas avaliados.

Amostra	E_{corr} (V)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	R_p (Ω.cm ⁻²)
AGG2	-1,1387	4,072x10 ⁻⁷	5,42x10 ⁴
AGG5	-1,0190	5,051x10 ⁻⁷	2,55x10 ⁴
AGG10	-0,9892	3,097x10 ⁻⁷	7,55x10 ⁴
AG	-1,0505	1,712x10 ⁻⁶	5,75x10 ³

A amostra AGG5 apresentou o menor valor de corrente de corrosão, porém, assim como AGG2 observou-se maior área de região catódica que AGG10, indicando maior fragilidade destes revestimentos para proteção à corrosão. O desempenho do revestimento de precursor alcoóxico em relação à proteção a corrosão, está relacionado as características morfológicas do filme ⁽¹¹⁾, justificando dessa forma a evolução dos resultados de OCP e Polarização dos sistemas avaliados neste trabalho, em comparação a amostra AG e de acordo com análises de MEV e ângulo de contato.

Os resultados de EIE possibilitam a análise da resistência à corrosão do substrato de aço galvanizado revestido com o precursor alcoóxico, em diferentes concentrações, e com o substrato sem camada de conversão. Sendo estes

resultados apresentados nas Figuras 5 e 6, em 24, 48, 72 e 96 horas de imersão.

Em 24 horas de imersão, na Figura 5-a) observa-se um fenômeno em alta frequência para as amostras AGG5 e AGG10, ou seja, os sistemas com maiores concentrações do precursor alcoóxico. Este fenômeno em alta frequência está associado a formação de um filme barreira. Isso pode ser relacionado a maior disponibilidade de grupos silanóis, que promovem um aumento do número de reticulações e conseqüentemente há uma maior formação de grupos siloxanos Si-O-Si, que são responsáveis pelo filme barreira formado, proporcionando assim maiores valores do módulo de impedância, conforme demonstrado na Figura 6-a) ⁽⁹⁾.

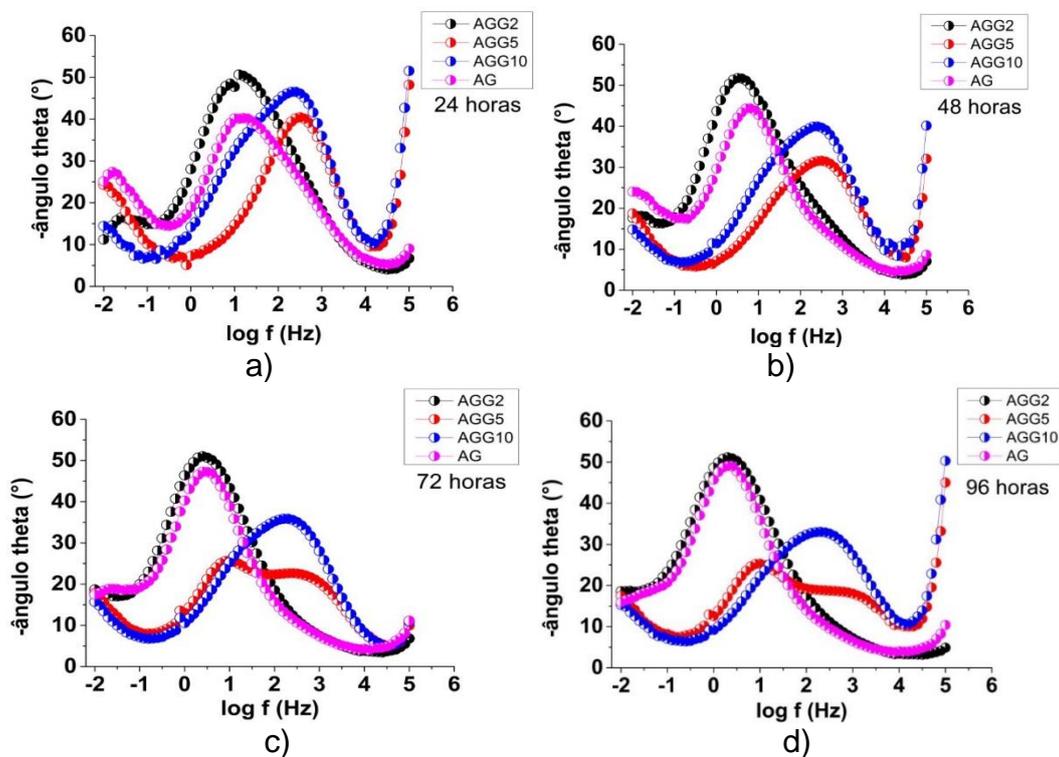


Figura 5 – Gráficos de Bode: Ângulo de fase. a) 24 h, b) 48 h, c) 72 h e d) 96 h.

Além disso, observa-se um fenômeno em média frequência para a amostra AGG2 e AG, o que para a amostra AGG2 está associado a permeabilidade do eletrólito através do filme do sistema com 2%, alcançando a camada intermediária de óxido (interface substrato/revestimento) para o mesmo, conforme relatado em outros estudos ^(7, 14, 15). Para AG observa-se um ângulo de fase mais baixo que a amostra AGG2, que pode ser associado a permeabilidade através do óxido de Zn, indicando desta forma a maior eficiência de proteção a corrosão dos outros 3 sistemas revestidos com filme a base do precursor alcoóxico ⁽⁹⁾.

Em 48 horas de imersão, na Figura 5-b) observa-se uma diminuição do ângulo

de fase para as amostras AGG5 e AGG10. De acordo com estudos recentes este comportamento é esperado, uma vez que conforme o aumento do tempo de imersão das amostras em solução de NaCl, ocorre diminuição dos valores máximos dos ângulos de fase, em detrimento do ataque das espécies agressivas e água ao substrato por meio da penetração no revestimento, aumentando assim a condutividade do filme (7, 13, 16). As amostras AG e AGG2 se deslocam de média para baixa frequência, e da mesma forma que as amostras AGG5 e AGG10 ocorre uma diminuição do módulo de impedância, conforme demonstrado na Figura 6-b).

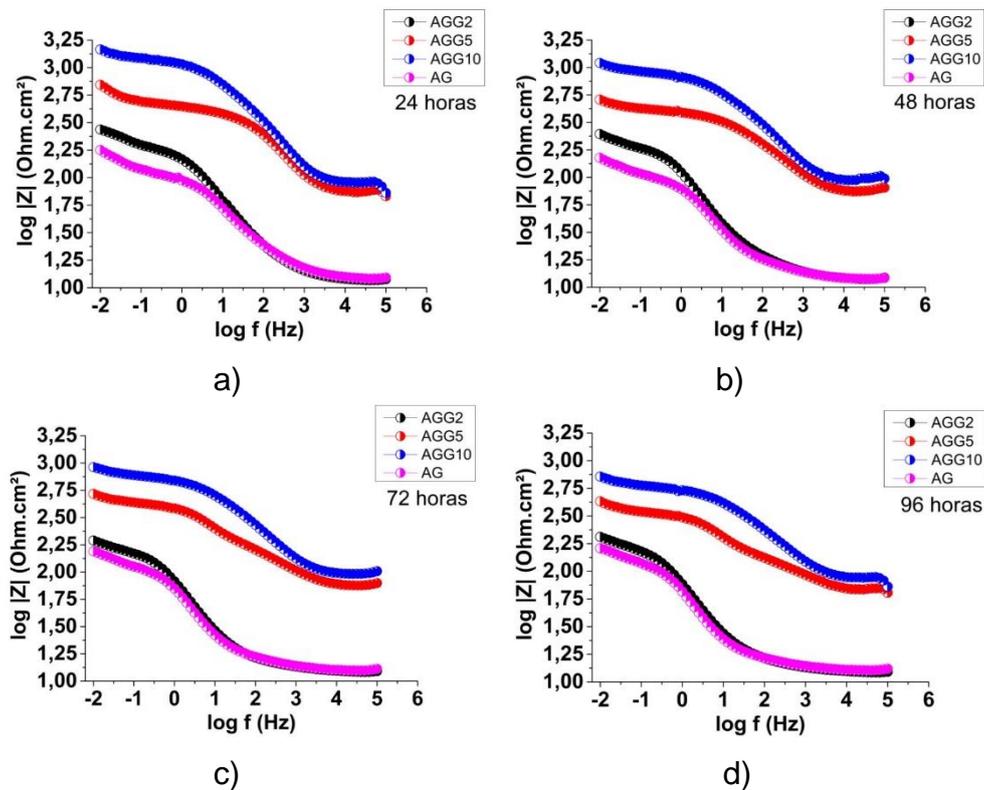


Figura 6 – Gráficos de Bode: Módulo de IE. a) 24 h, b) 48 h, c) 72 h e d) 96 h.

Em 72 horas observam-se fenômenos em baixa frequência para as amostras AG e AGG2 na Figura 5-c), apresentando valores do ângulo de fase e módulo de impedância (Figura 6-c) muito próximos, o que evidencia que não há mais um filme protetor na superfície da amostra AGG2 com baixa concentração de precursor alcoóxido. Para a amostra AGG5 observa-se um fenômeno ainda em alta frequência com menor ângulo de fase e fenômeno em média frequência, possivelmente em razão da permeação do eletrólito no revestimento através de fissuras ou poros. Estes defeitos no revestimento podem formar um caminho preferencial de permeação do eletrólito através do mesmo, permitindo a corrosão local do substrato

metálico e aumento na velocidade de reação dos processos eletroquímicos na superfície, em razão da diminuição da resistência de transferência de carga (17).

Em 96 horas nas Figuras 5-d) e 6-d), a amostra AGG2 apresenta mesmo comportamento em termos de módulo de impedância e ângulo de fase que aço galvanizado sem revestimento. Esta constatação pode ser em razão da formação de produtos de corrosão do zinco de coloração branca sobre a amostra, evidenciando a ausência de proteção do substrato pelo filme, uma vez que ocorre a diminuição da resistência de transferência de carga, similar a amostra AG, conforme já relatado em estudos anteriores (9, 11). Sendo que este comportamento para AGG2 é caracterizado pela análise de MEV na Figura 7-a), onde após 96 horas de EIE apresenta resultados semelhantes ao aço galvanizado sem aplicação do filme, evidenciando a falta de proteção pelo revestimento com 2% de GPTMS.

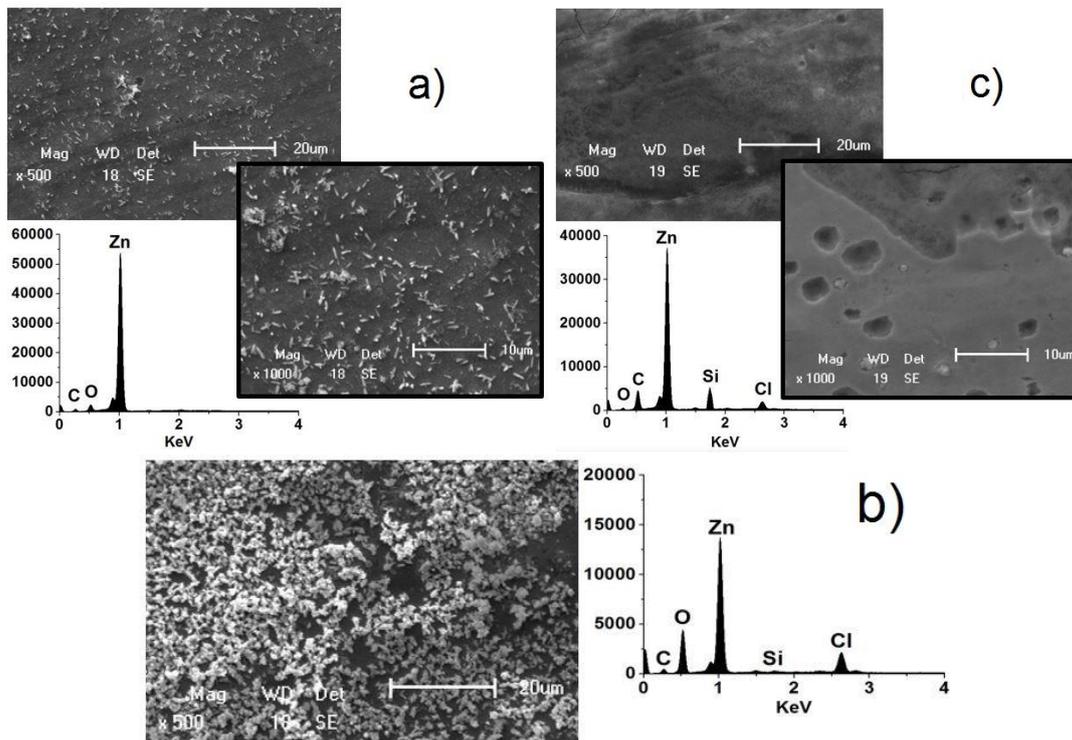


Figura 7 – Micrografias de a) AGG2, b) AGG5 e c) AGG10, após 96 horas de EIE.

Para a amostra AGG5, após 96 horas de EIE (Figura 7-b), observou-se pontos de corrosão branca em regiões da amostra indicando provável permeação do eletrólito através de defeitos no filme. O melhor desempenho na proteção à corrosão para a amostra AGG10 pode ser verificado na Figura 7-c), onde após 96 horas de EIE observou-se que amostra não apresentou subprodutos de corrosão do substrato na região analisada. Porém verificou-se a presença de microporos e irregularidades,

que podem ser atribuídos a evaporação de água ainda no processo de cura, caracterizando a condensação dos grupos Si-OH para formar ligações Si-O-Si⁽¹⁸⁾.

CONCLUSÃO

Conforme caracterização realizada para os filmes formados com diferentes concentrações de GPTMS, é possível concluir que a amostra AGG10 apresentou melhores resultados indicando que maiores concentrações do precursor resultam em melhores características do filme. Na análise morfológica e estrutural, observou-se que amostra AGG10 possui um filme mais homogêneo com menor incidência de defeitos e descontinuidades comparativamente as amostras AGG2 e AGG5. Sendo que, os melhores resultados de formação de camada são justificados pela maior intensidade de formação dos grupos Si-O-Si para maiores concentrações do precursor. Da mesma forma, maiores concentrações de GPTMS resultaram em maior resistência eletroquímica das amostras, onde novamente AGG10 apresentou maior desempenho em relação as demais indicando maior efeito barreira à permeação do eletrólito, por exemplo, no ensaio de EIE. Logo, a maior concentração do precursor alcoóxido disponível em solução, resulta em melhor formação do filme de GPTMS e em melhores características de resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

¹ DELLA ROVERE, C. A. *et al.* Corrosion failure analysis of galvanized steel pipes in a water irrigation system. **Engineering Failure Analysis**, v. 33, p. 381-386, 2013.

² PRITZEL DOS SANTOS, A. *et al.* Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 150-160, 2015.

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 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.

⁵ 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.

⁶ ZHONG, X. *et al.* Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 52-56, 2010.

⁷ 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.

⁸ WANG, M. *et al.* Characterization of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide layers on aluminum

based on water-based silanization solution. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 5610-5615, 2012.

⁹ 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.

¹⁰ VIGNESH, R. B.; SETHURAMAN, M. G. Corrosion protection behaviour of sol-gel derived N,N-dimethylthiourea doped 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 136-141, 2014.

¹¹ 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.

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 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.

¹⁴ MRAD, M. *et al.* 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.

¹⁵ KUNST, S. *et al.* New Sol-gel Formulations to Increase the Barrier Effect of a Protective Coating Against the Corrosion and Wear of Galvanized Steel. **Materials Research**, v. 18, p. 138-150, 2015.

¹⁶ YUAN, X. *et al.* The protective and adhesion properties of silicone-epoxy hybrid coatings on 2024 Al-alloy with a silane film as pretreatment. **Corrosion Science**, v. 104, p. 84-97, 2016.

¹⁷ HIRSCHORN, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6218-6227, 2010.

¹⁸ ZOMORODIAN, A. *et al.* Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4368-4375, 2012.

Assessment of precursor GPTMS concentration, as galvanized steel pretreatment used in the automotive sector.

ABSTRACT

Several studies describe the good performance of the coatings based silanes as pretreatment of galvanized steel, so the aims of this work was evaluate the influence of the concentration of GPTMS alkoxide precursor on the characteristics of the formed film, on the galvanized steel. For such, the samples were coated with the film and evaluated as their morphological, structural and electrochemical characteristics. It was observed which in all tests, higher precursor concentrations resulted in better results compared samples formed with lower availability of GPTMS in solution.

Key-words: galvanized steel, concentration, GPTMS, silanes.