

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO GALVANIZADO E DE AÇO ELETRODEPOSITADO COM ZnFe REVESTIDO POR RESINAS DE SILICONE

M. E. P. Souza^{(1) (2) (*)}, E. Ariza⁽²⁾, M. Ballester⁽³⁾, I. V. P. Yoshida⁽⁴⁾, L. A. Rocha^{(2) (5)} e C. M. A. Freire⁽¹⁾

Trabalho submetido em Dezembro de 2005 e aceite em Março de 2006

RESUMO

As características protectoras das superfícies de aços revestidos com zinco (imersão à quente ou electrodeposição) são geralmente intensificadas através da passivação por crómio hexavalente (Cr^{6+}). Porém, por ser este um elemento tóxico, vários estudos visando a substituição do procedimento de cromatização vêm sendo realizados. As resinas de silicone, devido a propriedades como dureza, resistência química e aderência, podem vir a ser um excelente substituinte ao processo de cromatização. Neste trabalho, filmes de silicone obtidos pela hidrólise e subsequente condensação do tetraetoxisilano (TEOS) em presença de Polidimetilsiloxano (PDMS – OH) e de uma resina de silicone comercial foram aplicados em aço galvanizado e aço electrodepositado com ZnFe. A composição estudada foi 45% PDMS - 40% TEOS – 15 % Resina. O revestimento foi então avaliado através de Espectroscopia de Impedância Electroquímica, em solução de NaCl 3%. A evolução do comportamento frente à corrosão do sistema de revestimento foi investigada de forma temporal, verificando-se a influência dos diferentes componentes na resposta electroquímica do filme. Os dados obtidos pela Espectroscopia foram modelados através de um circuito equivalente, permitindo a obtenção dos parâmetros electroquímicos para o sistema avaliado.

Os resultados obtidos mostram que o comportamento dos filmes de silicone é dependente do tipo de revestimento metálico que foi aplicado no aço. Maiores valores para $|Z|$ foram obtidos para os filmes aplicados sobre o aço galvanizado, sendo este valor pouco alterado com o tempo de imersão.

Palavras Chave: Silicone, EIE, Corrosão

CORROSION RESISTANCE OF GALVANIZED STEEL AND ZnFe ELECTROPLATED STEEL COATED WITH SILICONE RESIN

ABSTRACT

Corrosion properties of galvanized steels are generally increased through a passivation processes with Cr^{6+} resulting in the formation of a passive layer. However, these kinds of chromates are toxic and environmentally legislation prohibits pre-treatments with chromates. As a consequence alternative pre-treatments have been studied along of last decades. Thus, alternative coatings of silicone resins due to their specific properties, such as hardness, chemical resistance and hydrofobicity, can be a viable substitute. In the present work silicon films obtained by hydrolysis and posterior condensation of tetraethoxysilane (TEOS) in presence of Poli(dimetilsiloxane) (PDMS – OH) and a commercial silicone resin, in a sol-gel process conditions, were applied on galvanized steel and on steel electroplated with a ZnFe alloy. The composition studied was 45%PDMS – 40% TEOS – 15% Resin. The film corrosion protection properties were evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in a NaCl 3% solution at different immersion times. EIS experimental data were fitted to an equivalent circuit from which the electrochemical parameters were obtained.

Results show that the overall performance of the coatings system appears to be highly dependent on the metallic coating kind applied to the steel. The better results in terms of impedance $|Z|$ were obtained in coatings applied over galvanized steels, these impedance values showing a stable behaviour with immersion time increasing.

Key Words: Silicone resins, EIS, Corrosion

1. INTRODUÇÃO

A pintura de aços galvanizados constitui uma solução muito favorável para a protecção anticorrosiva de superfícies expostas a ambientes corrosivos. Tem sido comprovado que nos casos em que materiais como o aço é exposto a ambientes altamente agressivos ou onde o acesso é difícil requerendo períodos

muito longos para a manutenção, a pintura promove uma boa protecção [1-2].

Dois factores são críticos para o desempenho de uma pintura aplicada sobre o aço galvanizado: a aderência inicial e a aderência a longo prazo. A aderência inicial é alcançada pela utilização de um primário adequado que promova a base para as camadas seguintes. A aderência a longo prazo depende da

⁽¹⁾ Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, CEP 13083-970, C. P. 6122, Campinas, S.P. – Brasil

⁽²⁾ Centro de Investigação em Interfaces e Comportamento de Superfícies, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães – Portugal

⁽³⁾ Instituto de Física, UNICAMP, CEP 13081-970, C. P. 6039, Campinas, S. P. – Brasil

⁽⁴⁾ Instituto de Química, UNICAMP, CEP 13083-970, C. P. 6154, Campinas, S. P. – Brasil

⁽⁵⁾ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, 4800-058, Guimarães – Portugal

* A quem a correspondência deve ser dirigida – e-mail: eliziane@fem.unicamp.br

compatibilidade das tintas com os revestimentos de zinco. A utilização de tintas incompatíveis e a aplicação directa de acabamentos inadequados, sem o primário correcto ou sem um pré-tratamento adequado resultará na falha prematura da pintura [1].

Tradicionalmente, a cromatização ou passivação são pré-tratamentos empregues em aço para melhorar as características frente à corrosão e para promover uma maior aderência à camada orgânica que será aplicada posteriormente. Porém, com um constante aumento das preocupações no que diz respeito às questões ambientais e de saúde, métodos alternativos que visam substituí-los estão a ser estudados [3-9]. Neste sentido, os siloxanos, materiais com o grupo Si-O, surgem como uma alternativa viável. Além de não serem tóxicos, esses materiais são de fácil obtenção e promovem uma boa aderência do substrato à pintura subsequente [8-12]. As resinas de silicone ou polissiloxanos estão incluídas neste grupo. Estes materiais são polímeros inorgânicos que contêm átomos de silício e de oxigénio dispostos de maneira alternada na cadeia principal. As várias unidades repetitivas, que constituem a cadeia principal destes polímeros, podem ser representadas pela estrutura genérica $R_xSiO_{(4-x)}$ e são classificados em função do número de ligações Si-O [10]. Elas caracterizam-se por redes tridimensionais de siloxanos contendo um substituinte orgânico como parte integrante das unidades formadoras da rede. A natureza destes substituintes orgânicos e a associação íntima de ambas as fases são alguns dos factores que determinam as propriedades químicas e físicas destes materiais [13-14].

Neste marco de procura por melhores revestimentos é que este trabalho se situa. Resina de silicone comercial (R-3074

Dow Corning), contendo como substituintes orgânicos grupos fenila e metila e composta por unidades D e T de siloxanos, foi modificada em diferentes proporções por tetraetoxissilano (TEOS) e polidimetilsiloxano (PDMS-OH). Neste trabalho, a aplicação destes materiais sobre o aço galvanizado comercial e aço eletrodepositado com ZnFe, sem a presença de crómio como agente de protecção, tem como objectivo avaliar estes revestimentos e suas potenciais qualidades para serem utilizados como substitutos aos pré-tratamentos existentes para a pintura destes materiais. Ensaio de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE) foram realizados para avaliar o comportamento à corrosão destes materiais quando aplicados como revestimentos. Modelos de circuito eléctrico equivalente foram propostos para ajustar os resultados experimentais obtidos nos ensaios EIE, com o fim de conseguir um melhor entendimento do comportamento à degradação dos sistemas estudados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais utilizados como substratos

Dois diferentes substratos foram utilizados como substratos para a aplicação dos revestimentos de resina: aço galvanizado comercial por imersão a quente e aço-carbono eletrodepositado com Zn-Fe. As características destes materiais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1
Substratos e suas características.

Substratos	Características dos substratos		Espessura do revestimento metálico (μm)
	Processo		
Galvanizado (GALVASUD ¹)	Galvanização (imersão a quente)		5,0 \pm 0,2
Eletrodepósito de Zn-Fe	Eletrodeposição em banho alcalino	Tempo de electrodeposição: 15 min. $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$	5,0 \pm 0,2

¹ Aço produzido pela CSN

2.2. Preparação dos filmes de silicone

Os filmes foram preparados pelo processo sol-gel. Os diferentes componentes foram misturados nas seguintes proporções: TEOS (40%) – PDMS-OH (45%) – resina R-3074 (15%). A mistura foi então homogeneizada por 3 minutos e em seguida adicionou-se dibutildiacetato de estanho como catalisador (0,2% em massa) mantendo o sistema em agitação por cerca de 15 minutos, até se atingir uma viscosidade ideal para a aplicação sobre as placas de aço. Para aplicação dos revestimentos foi utilizado um molde com uma altura correctamente dimensionada de maneira permitir a obtenção de um revestimento com espessura definida (25 μm). A aplicação foi realizada utilizando um bastão que ia sendo deslizado sobre a chapa de aço de maneira a distribuir uniformemente a resina

sobre a superfície. Após a aplicação do revestimento, as chapas recobertas foram levadas a uma estufa onde foi realizado a cura a uma temperatura de 100°C durante 12 horas. Para a apresentação dos resultados as denominações Zn/R e ZnFe/R serão utilizadas representando respectivamente os sistemas galvanizado/resina e ZnFe/resina.

2.3. Ensaio de espectroscopia de impedância electroquímica

Para a caracterização por EIE foi utilizada uma célula electroquímica equipada com três eléctrodos, tendo o eléctrodo de trabalho uma área de 1,86 cm². Platina e calomelano saturado foram utilizados como contra-eléctrodo e eléctrodo de referência, respectivamente. Como solução electroquímica utili-

zou-se NaCl 3%. Estes ensaios foram realizados no equipamento Voltalab Potentiostat PGZ 100 (Radiometer, Denmark), controlado pelo software *Volta Master 4*. Os ensaios de EIE foram realizados com um sinal de corrente alternada de 10mV e no intervalo de frequências entre 10^5 a 10^{-2} Hz, sendo esta a direcção de varrimento das frequências. As medidas de impedância foram realizadas em diferentes tempos de imersão durante três dias. Os resultados obtidos foram ajustados através do programa *ZView* a um circuito eléctrico equivalente proposto, o qual foi utilizado para obter os diferentes parâmetros electroquímicos que permitiram avaliar adequadamente o comportamento à corrosão dos sistemas resina/substrato.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise da Fig. 1, que apresenta os diagramas de Bode $|Z|$ obtidos nos ensaios de impedância para as duas amostras (galvanizado/resina (Zn/R) e ZnFe/resina (ZnFe/R)), observa-se diferentes comportamentos para os dois sistemas estudados.

O sistema de Zn/R apresenta valores de $|Z|$ maiores que os obtidos no sistema ZnFe/R, mantendo-se maiores para todos os tempos de imersão (ver Fig. 1a e 1b). A amostra Zn/R apresenta apenas um patamar resistivo para frequências baixas (10^{-1} Hz) nos primeiros tempos de imersão. Após um dia de imersão o início desse patamar começa a ser observado em frequências um pouco mais elevadas, que pode ser relacionado a penetração do electrólito no revestimento. Os valores de $|Z|$ para a amostra Zn/R são maiores que o valor encontrado para o substrato galvanizado sem a presença da resina na primeira hora de imersão, como pode ser observado na Fig. 1a, mesmo após os três dias de imersão os valores de impedância do sistema com revestimento permanecem maiores que os valores de impedância do substrato na primeira hora de imersão.

Para o sistema ZnFe/R, os menores valores de $|Z|$ observados desde os primeiros tempos de imersão mostram que o revestimento confere uma menor protecção ao substrato de aço electrodepositado com Zn-Fe quando comparado ao substrato de aço galvanizado, Figs. 1a e 1b. O comportamento em termos de impedância electroquímica do sistema ZnFe/R é característico de um revestimento que permite mais facilmente a penetração do electrólito muito provavelmente devido à existência de um maior número de imperfeições no mesmo.

Porém, a presença da resina sobre o substrato ZnFe continua a oferecer protecção após o terceiro dia de imersão, fato confirmado pelos valores de impedância maiores ao do substrato na primeira hora de imersão, ver Fig. 1b.

Estas diferenças encontradas no comportamento electroquímico dos dois sistemas (Zn/R e ZnFe/R), os quais, por se tratarem de revestimentos de resina com a mesma espessura e composição, era esperado que apresentassem um mesmo comportamento frente ao electrólito, leva à constatação de que a diferença da composição química e morfológica entre os substratos (Zn e ZnFe) exerce uma influência importante no comportamento do revestimento de resina. A diferença no comportamento à corrosão entre os dois substratos é confirmada pela Fig. 2, na qual estão representados os resultados de impedância (diagramas de Bode $|Z|$ (a) e de Bode Fase (b) para dois diferentes tempos de imersão (1 hora e 72 horas).

Como pode ser observado na Fig. 2(a), o aço electrodepositado com ZnFe apresenta um comportamento menos protector comparado com o aço galvanizado na primeira hora de imersão. No entanto, no terceiro dia de imersão este comportamento inverte-se, encontrando-se que o substrato ZnFe apresenta um aumento nos valores de $|Z|$ quando comparado com o substrato galvanizado. Este comportamento também é observado neste substrato revestido com a resina (ZnFe/R), ver Fig. 1b, o que evidencia a influência do substrato sobre os revestimentos de resina. Outra observação que pode ser feita ao se comparar as figuras 1 e 2 é em relação ao comportamento protector das resinas sobre os substratos, os valores mais altos de $|Z|$ encontrados para as amostras Zn/R e ZnFe/R (ver Fig. 1) comparados com os encontrados nas amostras sem resina (Zn e ZnFe) (ver Fig. 2) mostram que os filmes de resina actuam como barreira, impondo maiores valores de impedância ao sistema e fornecendo uma melhor protecção em termos de corrosão.

A dependência temporal dos valores de impedância para as amostras revestidas e imersas em solução salina, permite avaliar as propriedades do revestimento frente à corrosão. Modelos de circuitos eléctricos equivalentes podem ser usados para explicar o comportamento electroquímico obtido através dos testes de EIE. Estes modelos baseiam-se na combinação entre resistências, capacitâncias e outros elementos que possuam um significado físico claro que possa ser relacionado com a resposta electroquímica do sistema [15]. Para esta avaliação foram utilizados dois modelos de circuitos eléc-

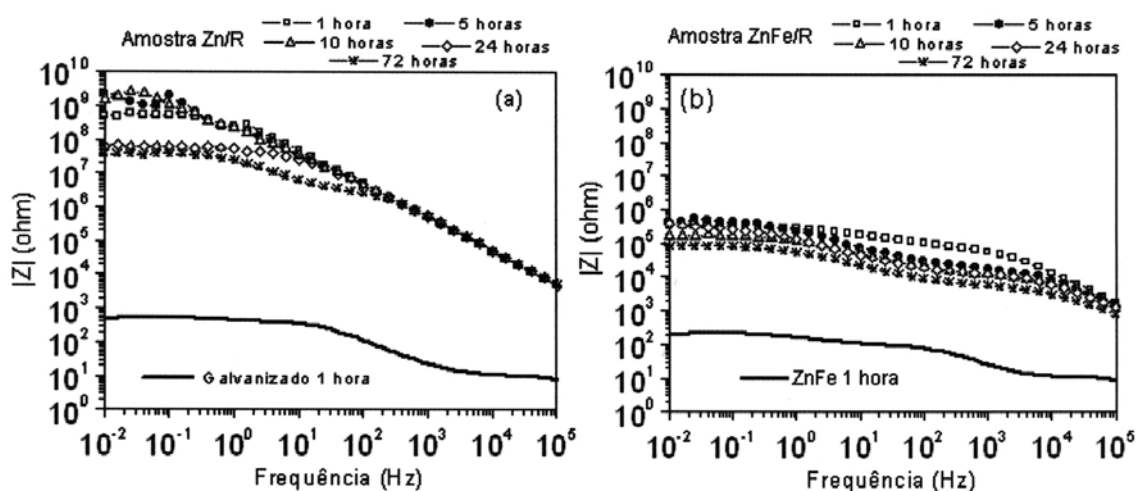


Fig. 1 – Diagramas de Bode $|Z|$ para as amostras Zn/R (a) e ZnFe/R (b), a diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3% e os respectivos substratos na primeira hora de imersão.

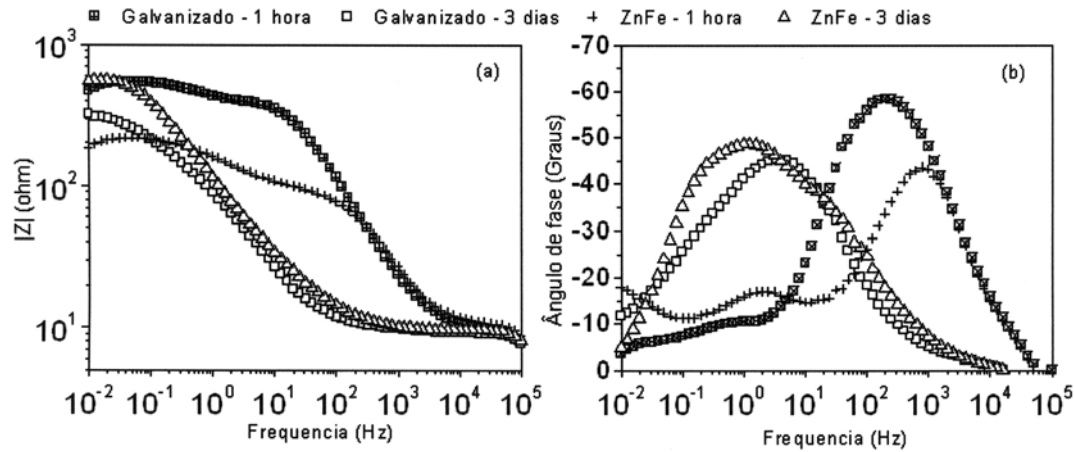


Fig. 2 – Diagramas de Bode |Z| (a) e Bode Fase (b) para os substratos galvanizado e ZnFe na primeira hora de imersão e após três dias de imersão em solução de NaCl 3%.

tricos que estão apresentados na Fig. 3. O circuito 1 foi utilizado para o ajuste dos resultados experimentais da amostra Zn/R, até dois dias de imersão. Já o circuito 2 foi utilizado para a amostra Zn/R no terceiro dia de imersão e para a amostra ZnFe/R em todos os tempos de imersão. Todas as capacitâncias apresentadas nos circuitos foram matematicamente modeladas usando um elemento de fase constante (cpe); este elemento representa todos os fenómenos electroquímicos dependentes da frequência.

De acordo com alguns autores [14,17], o aumento da capacitância do revestimento (C_c) com o tempo pode ser associada com a entrada do electrólito no mesmo. A figura 4 apre-

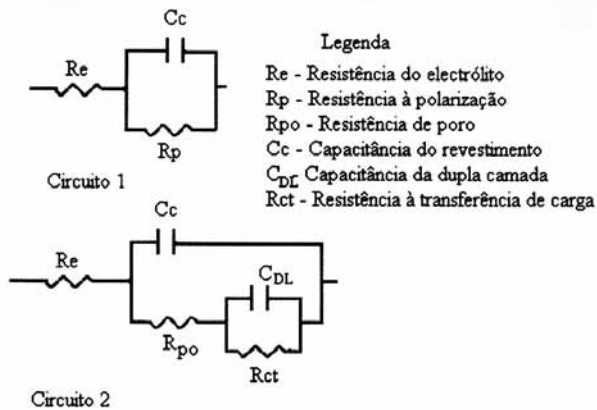


Fig. 3 – Circuitos eléctricos equivalentes utilizados no ajuste.

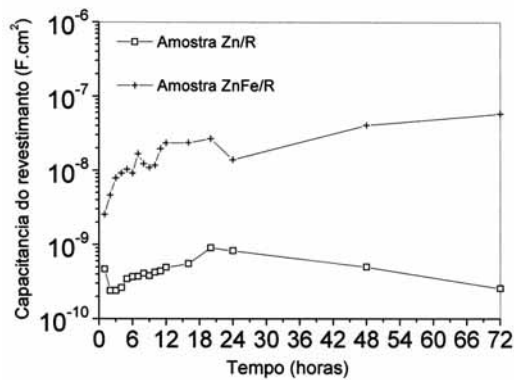


Fig. 4 – Capacitância do revestimento (C_c) em função do tempo para as amostras Zn/R e ZnFe/R.

senta a evolução dos valores de capacitância do revestimento (C_c) obtidos do ajuste com circuitos eléctricos equivalentes em função do tempo de imersão. Um aumento nos valores de C_c é observado para as duas amostras nos primeiros tempos de imersão, o que mostra a entrada do electrólito no revestimento (ver Fig. 4). Os valores maiores de capacitância obtidos para a amostra ZnFe/R durante todo o intervalo de imersão, podem ser relacionados a uma maior facilidade de entrada do electrólito através do revestimento. Um crescimento menos acentuado nos valores de C_c para a amostra Zn/R, assim como uns valores menores de C_c , revelam que o sistema galvanizado/resina possui uma melhor qualidade no que diz respeito a entrada de electrólito quando comparado ao sistema ZnFe/R. Estas características são confirmadas pela evolução dos valores de resistência à polarização (R_p) com o tempo para as duas amostras (ver Fig. 5), em comparação com os substratos sem o revestimento de resina. Para o caso da amostra ZnFe/R os valores de R_p são obtidos pela soma de R_{po} e R_{ct} dos ajustes com circuito eléctrico equivalente. Como pode ser observado na figura 5, a aplicação da resina sobre os dois substratos confere uma melhor protecção frente à corrosão. Os valores obtidos de resistência à polarização para as amostras com o revestimento de resina são maiores que aqueles encontrados para os substratos sem a camada de resina. Porém, para o caso do aço electrodepositado com ZnFe, a resina actua de uma forma menos eficaz, o que pode estar relacionado com às características superficiais do substrato antes da aplicação da resina.

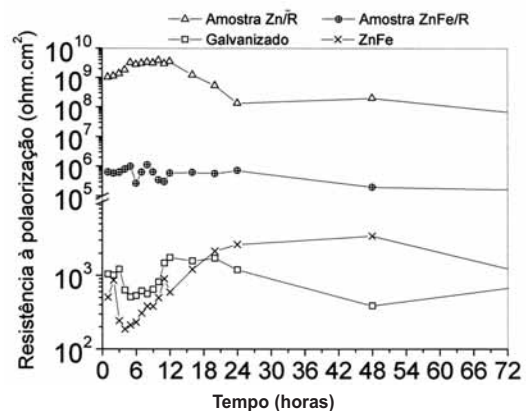


Fig. 5 – Resistência à polarização (R_p) em função do tempo para as amostras Zn/R e ZnFe/R e para os respectivos substratos sem revestimento.

Através da imagem de microscopia electrónica de varrimento foi observado que após o terceiro dia de imersão a amostra ZnFe/R apresentava pontos de deterioração do revestimento de resina. Para a amostra Zn/R não foi observada nenhuma alteração após os ensaios de impedância; o que reforça a ideia de uma melhor aderência do revestimento no substrato de aço galvanizado.

De facto, os resultados de EIE mostram que o comportamento das amostras revestidas com a resina está directamente relacionado com os eventos que ocorrem na interface substrato/resina. Sendo assim, o melhor desempenho apresentado pela amostra Zn/R está relacionado com a interacção da resina ao substrato de aço galvanizado.

Na figura 6, são apresentadas as secções transversais de ambos os sistemas revestidos com resina. Como pode ser observado, nos dois sistemas o revestimento de resina aparenta ser compacto sem a presença de poros. Entretanto, uma observação na interface substrato/resina revela defeitos na adesão entre a resina e o substrato ZnFe, amostra ZnFe/R, que pode permitir que o electrólito se acumule levando ao destacamento do filme e por tanto a um pior desempenho em termos de protecção contra a corrosão, ver círculos representados na Fig. 6b2. No caso da amostra Zn/R a interface substrato/resina apresenta uma melhor adesão, o que revela a boa interacção entre a resina e o substrato galvanizado.

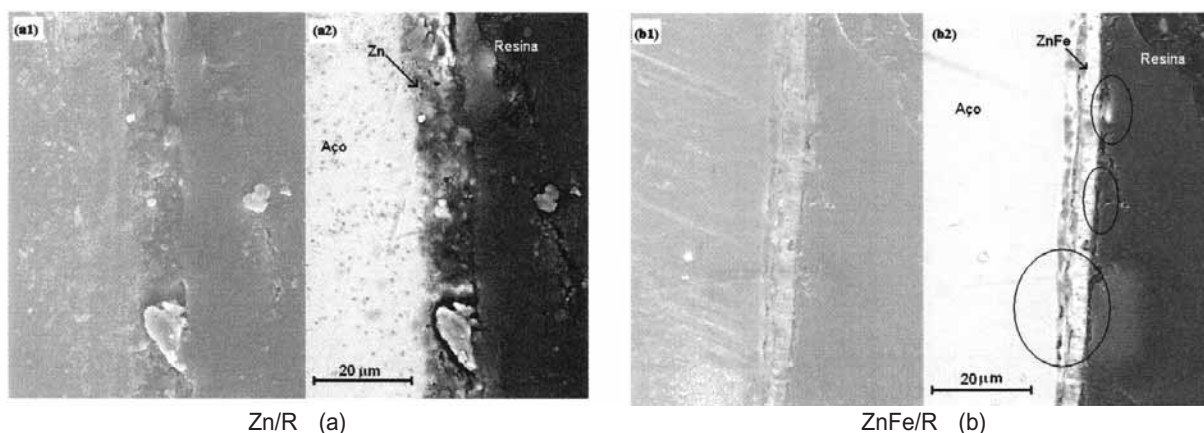


Fig. 6 – Micrografias MEV das secções transversais das amostras Zn/R (a) e ZnFe/R (b). Sendo (a1) e (b1), imagens de electrões secundários, e (a2) e (b2) imagens de electrões retro difundidos.

REFERÊNCIAS

- [1] E. R. CABRAL and W. A. MANNHEIMEN (Galvanização, sua aplicação em equipamentos eléctricos) Ao livro técnico S/A, Indústria e comércio, Rio de Janeiro, Brasil (1979).
- [2] D. A. JONES (Principles and prevention of corrosion), 2nd ed., Prentice-Hall Inc, USA, p. 477 (1996).
- [3] W. J. VAN OOIJ and T. CHILD, *Chem. Tech.*, 26 (1998).
- [4] M. L. ZHELUDKEVICH, I. MIRANDA SALVADO and M. G. S. FERREIRA, *J. Mater. Chem.*, 15, 5099 (2005).
- [5] M. G. S. FERREIRA, R. G. DUARTE, M. F. MONTEMOR and A. M. P. SIMÕES, *Electrochim. Acta*, 49, 17-18, 2927 (2004).
- [6] M. F. MONTEMOR, A. M. P. SIMÕES, M. G. S. FERREIRA, B. WILLIAMS and H. EDWARDS, *Prog. Org. Coat.*, 38, 1, 17 (2000).
- [7] T. L. METROKE, R. L. PARKHILL and E. T. KNOBBE, *Prog. Org. Coat.*, 41, 4, 233-238 (2001).
- [8] M. A. PETRUNIN, A. V. P. NAZAROV, R. V. M. ZAITSEV and YU. N. MIKHAILOVSKII. ZASHCHITA, *Prot. Met.*, 26, 5, (1990).
- [9] T. F. CHILD and W. J. VAN OOIJ, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 77, 64 (1999).
- [10] V. SUBRAMANIAN and W. J. VAN OOIJ, *Surf. Eng.*, 15, 168 (1999).
- [11] F. ZUCCHI, G. TRABANELLI, V. GRAS and A. FRIGNANI (Protective Treatments of Al Alloy with Silanes) in *Proceedings of 15th International Corrosion Congress*, 22-27 de Setembro, Granada, Espanha (2002).
- [12] R. DUARTE, A. M. CABRAL, M. F. MONTEMOR, J. C. S. FERNANDES and M. G. S. FERREIRA (Environmentally Friendly Pretreatments for Aluminium) in *Proceedings of 15th International Corrosion Congress*, 22-27 de Setembro, Granada, Espanha (2002).
- [13] R. H. BANEY, M. ITOH, A. SAKAKIBARA and T. SUSUKI, *Chem. Rev.*, 95, 1409 (1995).
- [14] A. COLLAZO, C. PÉREZ, M. IZQUIERDO and P. MERINO, *Prog. Org. Coat.*, 46, 3, 197 (2003).
- [15] C. H. TSAI and F. MANSFELD, *Corrosion*, 49, 9 (1993).
- [16] P. L. BONORA, F. DEFLORIAN and L. FEDRIZZI, *Electrochim. Acta*, 41, 7-8 (1996).
- [17] J. B. BAJAT, V. B. MISKOVIC-STANKOVIC and Z. KACAREVIC-POPOVIC, *Prog. Org. Coat.*, 47, 49 (2003).

4. CONCLUSÕES

Filmes de silicone obtidos pela modificação da resina R-3074 com TEOS e PDMS-OH mostraram uma boa eficiência para promover uma suplementar protecção contra a corrosão em superfícies de aço galvanizado comercial e aço electrodepositado com ZnFe, em solução de NaCl 3%. Comportamentos diferentes foram obtidos para os dois substratos revestidos com a resina, sendo que estas diferenças podem ser associadas à interacção entre o substrato e a resina. A superfície do aço galvanizado apresentou um melhor desempenho em termos de adesão do filme de silicona, e desta forma, um melhor comportamento frente à corrosão foi obtido para esta amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) do Brasil e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – Project: SFRH/BPD/5518/2001 pelo suporte financeiro.