Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados

Sandra R. Kunst, José F. Matos, Matias A. Korb y Célia F. Malfatti

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escuela de Ingeniería, Departamento de Metalurgia, Porto Alegre-Brasil (e-mail: celia.malfatti@ufrgs.br)

Recibido Dic. 17, 2010; Aceptado Feb. 12, 2011; Versión Final recibida Mar. 10, 2011

Resumen

Se presenta un estudio del comportamiento de películas de silanos Gamma-Aminopropyl triethoxysilano y del N-(Beta-Aminoethyl)-Gamma-Aminopropyl trimethoxysilano aplicados por el proceso de revestimiento por inmersión (dip-coating) sobre el acero galvanizado. Se usan los mecanismos de curado térmico y curado por irradiación ultravioleta. Los sustratos y revestimientos a base de zinc reciben normalmente un tratamiento de superficie para mejorar la resistencia a la corrosión, pero usan cromo hexavalente que presenta un elevado grado de toxicidad. Las películas poliméricas conteniendo silanos organofuncionales surgen como alternativa para la pasivación de sustratos a base de zinc. Los revestimientos de silano obtenidos fueron evaluados a partir de ensayos electroquímicos y ángulos de mojabilidad y la morfología fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que las películas elaboradas presentan una cobertura homogénea y que el tipo de silano empleado tiene influencia en la formulación y en los parámetros de curado.

Palabras clave: acero galvanizado, silano, corrosión, curado por ultravioleta

Obtention and Characterization of Silane based Films for the Protection of Galvanized Steel

Abstract

This work presents a study on the behavior of silane films Gamma-Aminopropyl triethoxysilane and N-(beta-aminoethyl)-gamma-Aminopropyl trimethoxysilane, obtained by dip-coating process on galvanized steel. The films were cured by thermal and ultraviolet irradiation cure processes. The substrates and zinc-based coatings are usually employed as surface treatment to improve the corrosion resistance but they employ hexavalent chromium that has a high degree of toxicity. Polymer films containing organofunctional silanes have been studied as an alternative to the passivation of zinc-based substrates. The silane coatings were evaluated by electrochemical tests and contact angle. The film morphology was characterized by scanning electron microscopy. The results showed that the films obtained presented a homogeneous coverage and that the influence of silane employed in the formulation was evident, as well as the cure parameters.

Keywords: galvanized steel, silane, corrosion, ultraviolet irradiation cure

INTRODUCCION

La pintura de aceros galvánicos constituye una solución eficaz para la protección anticorrosiva de superficies expuestas a ambientes corrosivos. Ha sido comprobado que en los casos donde materiales como el acero es expuesto a ambientes altamente agresivos y de difícil acceso, requieren por lo tanto periodos muy largos para su mantenimiento, la pintura promueve una buena protección (Cabral, 1979; Jones, 1996). Dos factores son críticos para el desempeño de una pintura aplicada sobre aceros galvanizados: la adherencia y la resistencia a la corrosión. La adherencia es alcanzada por la utilización de un recubrimiento adecuado que promueva la base para las capas siguientes. La utilización de pinturas incompatibles y su aplicación directa en acabados inadecuados, sin un recubrimiento corrector o sin un pre-tratamiento adecuado resultará en la falla prematura de la pintura promoviendo la corrosión (Cabral, 1979). Tradicionalmente, el cromado o pasivación son empleados en aceros para mejorar las características frente a la corrosión y para promover una mayor adherencia a la capa orgánica que será aplicada posteriormente (Ooij, 1998; Ptrunin, 1990; Child, 1999; Subramanian 1999; Zucchi, 2002; Duarte, 2002).

Directrices Europeas ya han establecido hace varios años la restricción del cromado a base de cromo hexavalente, estimulando el desarrollo de nuevas formulas de pasivación para el zinc y sus aleaciones. En este contexto, los silanos surgen como alternativas a la pasivación de estos substratos, pues son moléculas que pueden actuar como agentes de acoplamiento promotores de adhesión y como protectores de superficies (Plueddemann, 1991).

Los silanos organofuncionales poseen un terminal de cadena, un grupo hidrolizable Si-OR y en el otro terminal un grupo orgánico funcional. El grupo alcoxido Si-OR produce silanol (Si-OH) en la hidrólisis, que típicamente se enlaza a la superficie del metal por condensación, a través del grupo hidroxilo presente en la misma, formando el enlace Si-O-Metal, que dependiendo de la naturaleza del metal, puede ser muy estable. El otro terminal de la cadena consiste en grupos orgánicos específicos, como por ejemplo los grupos epoxi y amino que se pueden enlazar con una matriz de pintura o jebe (Aoki, 2007).

La figura 1, presenta el mecanismo de como se promueve la adición con alcoxisilanos organofuncionales.

Fig. 1: Mecanismo para promover la adición con alcoxisilanos organofuncionales.

Etapas para la adición

- 1- Hidrólisis y activación del silano
- 2- Integración química con el grupo de acoplamiento
- 3- Auto-condensación del grupo silano = formación de la película
- 4- Interacción con el metal base
 - Siendo R^1 : Grupo hidrolizable R^2 : Grupo organo funcional

La estructura química del silano, el pH, el tiempo de curado y la concentración de la solución que contiene el silano organofuncional deben ser optimizados para cada combinación de pintura y metal (Santos, 2005; Ooij, 2006; Puomi, 2001; Franquet, 2003). Una vez que esos parámetros son determinados, la película puede ser obtenida por inmersión del metal en la solución de silano, recubrimiento por aspersión, o pintando con la solución de silano al metal.

En este trabajo, fueron elaboradas y caracterizadas películas obtenidas de los antecesores de los silanos los Gamma-Aminopropyl triethoxysilano ($C_9H_{23}NSiO_3$) y N-(Beta-Aminoethyl) –Gamma-Aminopropyl-triethoxysilano ($C_8H_{22}N_2SiO_3$). Las películas fueron obtenidas sobre el acero galvanizado por el proceso de revestimiento por inmersión (dip-coating) con velocidades de pasada de $20 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Para el curado de las películas fueron empleados los procesos de curado térmico (20 minutos a 150°C) y curado por irradiación ultravioleta (curado instantáneo con una lámpara de mercurio de media presión dopada de galio).

MATERIALES Y METODOS

Preparación de muestras

Los substratos de acero galvanizado fueron desengrasados con detergente neutro, con un tiempo de exposición de 10 minutos a una temperatura de 70°C , en seguida fueron lavados con agua desionizada y secada. Antes de la aplicación de la película de silano las muestras fueron inmersas en alcohol etílico por un minuto y luego secados.

Elaboración de las películas de silano

Las reacciones de hidrólisis de los silanos, siendo identificado como silano A (Gamma-Aminopropyltriethoxysilano) e silano B, el N-(Beta-Aminoethyl) –Gamma-Aminopropyl trimethoxysilano fueron realizados en soluciones silano/alcohol/agua y ácido acético glacial fue empleado para ajustar los valores de pH.

El porcentaje correspondiente a las concentraciones deseadas en volumen de los silanos fueron adicionadas en la solución alcohólica, que luego de 3 horas de hidrólisis se tuvo como resultado un pH final de 6,2 para la solución Gamma-Aminopropyl triethoxysilano y 7,2 para la solución conteniendo N-(Beta-Aminoethyl) –Gamma-Aminopropyl trimethoxysilano.

La aplicación de las soluciones conteniendo los silanos hidrolizados fue realizada a escala de laboratorio por el proceso de revestimiento por inmersión (dip-coating) que se basa en el principio de inmersión y retirada bajo control, lo que permite monitorear el espesor de la película obtenida, en función de la velocidad de pasada. En este trabajo se utilizó una velocidad de pasada de $20 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Seguidamente al proceso de dip-coating, los substratos pre-tratados como las películas

de silano fueron curados empleando el proceso de curado térmico a temperaturas de $150^{\circ}\text{C} \pm 2$, por 20 minutos en una estufa y el proceso de curado por irradiación ultravioleta, a una velocidad de pasada de $9,7\text{m}.\text{min}^{-1}$ y una intensidad de $146\text{mJ}.\text{cm}^{-2}$ con lámpara de mercurio de presión media y dopada con galio.

CARACTERIZACIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS OBTENIDOS.

Caracterización Morfológica

Las películas fueron caracterizadas respecto a la morfología por MEB-EDS en un equipo de EOL-JSM 5800 del centro de Microscopia Electrónica de la UFRGS, con una tensión de aceleración de 20keV.

Angulo de Mojabilidad

La prueba fue realizada por el método de goteo a través de un aparato desarrollado por el laboratorio de Óptica y Laser del instituto de física de la Universidad Federal de Rio Grande del Sur. El ángulo de contacto fue determinado por medio de un programa de análisis de imágenes también desarrollado por ese laboratorio.

Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica de las películas fue medida por el método padrón de las cuatro puntas en un equipamiento cascada Microtech CS4-64, asociado a una fuente Keithley 2400. El método de las cuatro puntas se basa en la aplicación de corriente eléctrica en los terminales externos y el voltaje medido entre los terminales internos.

Caracterización Electroquímica

Las curvas de polarización fueron obtenidas con velocidades de barrido de $1\text{mV}.\text{s}^{-1}$, en una franja de potencial de 200mV por debajo del potencial de circuito abierto y 1000mV encima del potencial de circuito abierto. Los ensayos fueron realizados en una célula electroquímica de tres electrodos teniendo como electrodo de referencia un electrodo de calomelano saturado (ECS) y como contra electrodo, un alambre de platino. El electrolito utilizado fue una solución de NaCl 5%.

DISCUSIONES DE LOS RESULTADOS

Caracterización Morfológica

Las imágenes obtenidas por MEB para las películas de silanos A y B curados por los procesos de curado térmico y ultravioleta se muestran en las figuras 2 a 5. La figura 6 muestra el aspecto de la superficie del acero galvanizado sin la película de silano.

Se puede observar (figura 2 a 5) que las películas obtenidas con el silano A y con el silano B, curados por el proceso de curado térmico, así como por el proceso de curado por irradiación ultravioleta, presentan una cobertura regular del sustrato. Así mismo, se resalta el hecho que para los procesos de curado empleados, todos los revestimientos obtenidos presentaran la formación de fisuras.

Fig. 2: Micrografía obtenida por MEB para el acero galvanizado revestido con silano A curado por el sistema térmico.

Fig. 3: Micrografía obtenida por MEB para el acero galvanizado revestido con el silano A por el sistema de irradiación ultravioleta

Fig. 4: Micrografía obtenida por MEB para el acero galvanizado revestido con silano B curado por el sistema térmico

Fig. 5: Micrografía obtenida por MEB para el acero galvanizado revestido con el silano B curado por el sistema de irradiación ultravioleta

Fig. 6: Micrografía obtenida por MEB del acero galvanizado sin revestimiento

Entre tanto, en el caso de la película obtenida con el silano B (figura 4 a 5), además de la formación de fisuras se verificó el desprendimiento del revestimiento, indicando un deterioro de la adherencia de la película al sustrato. Ese resultado también indica que para el acero galvanizado pre-tratado en las condiciones empleadas en el presente trabajo el silano A presenta mayor compatibilidad que el silano B. Este resultado puede ser asociado a los valores de pH de la solución de silano que no son muy ácidos, perjudicando en la formación del silanol (Si-OH) en la hidrólisis, que típicamente se enlaza a la superficie del metal por condensación.

Angulo de mojabilidad

La figura 7, muestra las imágenes obtenidas por el método de goteo para la determinación del ángulo de contacto y por tanto de la mojabilidad de la superficie. A partir de la tabla 1, es posible observar la media y la desviación, del patrón de las medidas de ángulo de contacto obtenidas para las películas silanos elaborados.

Fig. 7: Imágenes obtenidas por el método de goteo para la determinación del ángulo de contacto: (a) acero galvanizado con revestimiento de silano A curado térmicamente; (b) acero galvanizado con revestimiento de silano A curado UV; (c) acero galvanizado con revestimiento de silano B curado térmicamente; (d) acero galvanizado con revestimiento de silano B curado UV; (e) acero galvanizado.

Como se puede observar (figura 7 y tabla 1) las películas de silano A y B, presentan un ángulo de contacto mayor en relación al acero galvanizado sin revestimiento, lo que indica que la película obtenida redujo la mojabilidad de la superficie. El proceso de curado, aparentemente no ejerció influencia sobre esa propiedad.

Tabla 1: Angulo de contacto medio y desviación del patrón obtenidos por el método de goteo.

Muestras	Angulo de Mojabilidad
Silano A, curado térmicamente	$96^{\circ} \pm 3$
Silano A curado con UV	$99^{\circ} \pm 2$
Silano B curado térmicamente	$96^{\circ} \pm 2$
Silano B curado UV	$101^{\circ} \pm 3$
Acero Galvanizado	$71^{\circ} \pm 7$

Resistividad Eléctrica

A partir de la medida de la resistividad eléctrica se observó que las muestras revestidas con los silanos A y B (curado térmicamente o por irradiación ultravioleta) presentarán valores elevados de resistividad eléctrica comparativamente a la muestra de acero galvanizado sin revestimiento, siendo que la resolución del multimetro no fue suficiente para medir la resistividad de la película de silano, ese elevado valor de resistencia evidencia el efecto barrera de las películas obtenidas.

Caracterización Electroquímica

Curvas de Polarización

A partir de la extrapolación de la rectas de Tafel, aplicada a las curvas de polarización obtenidas, que se muestran en la figura 8, fueron determinados el potencial de corrosión (E_{corr}), la corriente de corrosión (I_{corr}) y la resistencia de polarización (R_p) para los sistemas estudiados (tabla 2).

Fig. 8: Curvas de polarización obtenidas para las muestras de acero galvanizado revestidos con los silanos A y B curados con diferentes procesos de cura (térmica y ultravioleta). Destaca el pico que existe entre -0.6 y -0.3 (inicio de la corrosión del hierro)

Los resultados obtenidos a partir del ensayo de polarización (figura 8 y tabla 2) muestran que no hubo alteración importante del potencial de corrosión para las muestras revestidas con la película de silano comparativamente al acero galvanizado no tratado. Así mismo el pos-tratamiento con la película de silano promovió el aumento de la resistencia de polarización y la disminución de la I_{corr} para todos los sistemas estudiados, evidenciando la acción protectora de ese revestimiento. A partir de los resultados obtenidos por las curvas de polarización no fue posible observar la diferencia referente al desempeño en corrosión en función del proceso de curado empleado. Mientras tanto las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para las muestras después del ensayo de polarización (figura 9 a 13) muestran que el acero galvanizado revestido con el silano A y curado por el sistema de irradiación ultravioleta (figura 10) presentó mejor ataque superficial comparativamente a los demás sistemas estudiados, y eso puede ser posiblemente debido al hecho que esa película que todavía no tiene fisura no presente desprendimiento de la película, como fue observado para el revestimiento del silano B (figuras 4 a 5).

Los resultados obtenidos a partir del ensayo de polarización (tabla 2) muestran que el potencial de corrosión de las películas de silano en los dos sistemas de curado serán muy parecidos entre sí, con todo los revestimientos promoverán el aumento de la resistencia de polarización (R_p) y la disminución de la I_{corr} de forma significativa en relación al sustrato sin revestimiento. Eso evidencia el efecto positivo de la presencia de la película de silano en los dos sistemas de curado en la protección contra la corrosión de acero galvanizado

Las imágenes obtenidas por la MEB para las muestras posterior al ensayo de polarización (figura 9 a 13) muestran que el pre-tratamiento revestido con el silano A curado por el sistema de irradiación ultravioleta (figura 10) presento un menor ataque superficial comparativamente a los demás sistemas estudiados

Fig. 9: Micrografía obtenida por la MEB, después del ensayo de polarización para el acero galvanizado revestido con el silano A curado por el proceso de curado térmico

Fig. 10: Micrografía obtenida por la MEB después del ensayo de polarización para el acero galvanizado revestido con el silano A curado por el método de curado por radiación ultravioleta

Fig. 11: Micrografía obtenida por la MEB después del ensayo de polarización para el acero galvanizado revestido con el silano B curado por el proceso de curado térmico.

Fig. 12: Micrografía obtenida por la MEB después del ensayo de polarización para el acero galvanizado revestido con el silano B curado por el proceso de curado por radiación ultravioleta.

Tabla 2: Datos obtenidos a partir de la extrapolación de las rectas de Tafel.

Muestra	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	R _p
Acero Galvanizado	1,39x10 ⁻⁴	1018	1,87x10 ²
Silano A curado térmicamente	5,26x10 ⁻⁶	1063	4,97x10 ³
Silano A curado UV	1,45x10 ⁻⁵	1045	1,80x10 ³
Silano B curado térmicamente	3,47x10 ⁻⁶	1050	7,52x10 ³
Silano B curado UV	6,03x10 ⁻⁶	1062	4,33x10 ³

Fig. 13: Micrografía obtenida por la MEB después del ensayo de polarización para el acero galvanizado sin revestimiento.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que las películas de silano obtenidos presentan una cobertura regular, por lo tanto, fue observada la presencia de fisuras para todas las películas elaboradas. Además de eso, para el silano B además de la formación de fisuras se verificó el desprendimiento del revestimiento, indicando un deterioro en la adherencia de la película al sustrato. Quedó en evidencia la mayor compatibilidad del silano A (Gamma-Aminopropyl triethoxysilano) en relación al silano B (N-(Beta-Aminoethy)-(Gamma-Aminopropyl trimethoxysilano) para el tratamiento de aceros galvanizados. Así mismo todas las películas presentaron un significativo aumento de la resistencia de polarización y disminución de la densidad de corriente de corrosión comparativamente en relación al acero galvanizado sin revestimiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CAPES, CNPq, al centro de Microscopía Electrónica de Barrido de la UFRGS y al instituto de física de la UFRGS.

REFERENCIAS

- Aoki, I. V.; Tschiptschin, A. P.; Suegama P. H.; Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles, São Paulo - USP, Outubro (2007).
- Cabral, E.R. y W.A. Mannheimen, Galvanização, sua aplicação em equipamentos elétricos; Ao livro técnico S/A, Indústria e comércio, Rio de Janeiro, (1979).

Child, T.F. y W.J.Van Ooij, Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion, Transactions of the Institute of Metals Finishing: 77(2) 64-70 (1999).

Duarte, R., y otros 4 autores, Environmentally friendly pre-treatments for aluminium alloys, 15th International Corrosion Congress, Espanha 22 a 27 de Septiembre (2002).

Franquet, A., C. Le Pen, H. Terryn y J. Vereecken, Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of non – functional thin organosilane layers on Aluminium, Eletrochimica Acta: 48(9) 1245-1255 (2003).

Jones, D.A., Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., Prentice-Hall Inc, USA, p. 477 (1996).

Ooij, W.J.V. y T. Child, Chemthec, Protecting metals with silanes coupling agents, Chemtech: 29(2), 26-35 (1998).

Ooij, W.J.V., D. Zhu, Corrosion v. 57, n. 5, p. 413, 2001 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006

Petrinin, M.A., A.P. Nazarov, R.M. Zaitsev y Y.N. Mikhailovskii, Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal, Journal of the Electrochemical Society: 143(1), 251-257 (1996).

Plueddemann, E.P., Silane Coupling Agents. 2ª edición . Plenum Press. New York, EUA (1991).

Santos, M.C.G., Estudo de Filmes Poliméricos contendo Silanos α -UPS e VS como Revestimentos Promotores de Adesão em Superfícies Galvanizadas e Eletrodepósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co. 96p. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais) – Unicamp, (2005).

Subramanian, V. y W.J.V. Ooij, Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted, Surface Engineering: 15(2) 168-172 (1999).

Zucchi, F., G. Trabanelli, V. Gras y A. Frignani, Protective Treatments of Alloy with Silanes, 15th International Corrosion Congress, Espanha 22 a 27 de Septiembre (2002).