Copa 2014 e Olimpíadas 2016
O papel da galvanização nos estádios sustentáveis

Pré-tratamentos alternativos para o aço galvanizado receber pintura

Idalina Vieira Aoki - EPUSP

A corrosão é fenômeno espontâneo: a termodinâmica está a seu favor

Resta **o controle** via cinética das reações envolvidas

Armadura de aço galvanizado em concreto

O revestimento de zinco – liga de Zn-Fe fornece:

- Proteção por efeito barreira
- Proteção por ação sacrificial – proteção catódica do substrato de aço

•O revestimento também provê:

- ➢ Maior tolerância à presença de cloretos (de 0,4% a 1.0% sobre massa do concreto)
- ➢ Resistência à redução de pH do concreto
- ➢ Aumenta a vida útil da estrutura em 4 ou 5X

Galvabrasil 2011

Termodinâmica

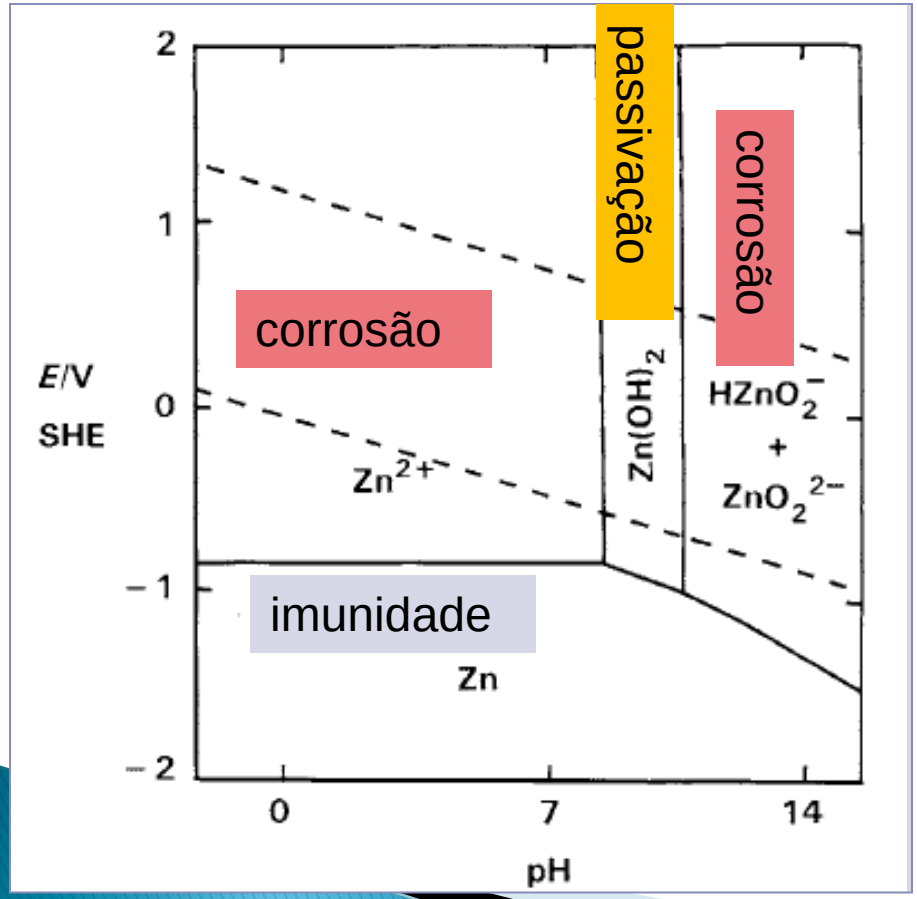
	METAL	*POT. ELETRODO	
MENOS NOBRES	Magnésio	-2,340	ANÓDICOS
	Alumínio	-1,670	
	Zinco	-0,762	
	Cromo	-0,710	
	Ferro	-0,440	
	Cádmio	-0,402	
	Níquel	-0,250	
	Estanho	-0,136	
	Chumbo	-0,126	
MAIS NOBRES	Cobre	+0,345	CATÓDICOS
	Prata	+0,800	
	Ouro	+1,680	

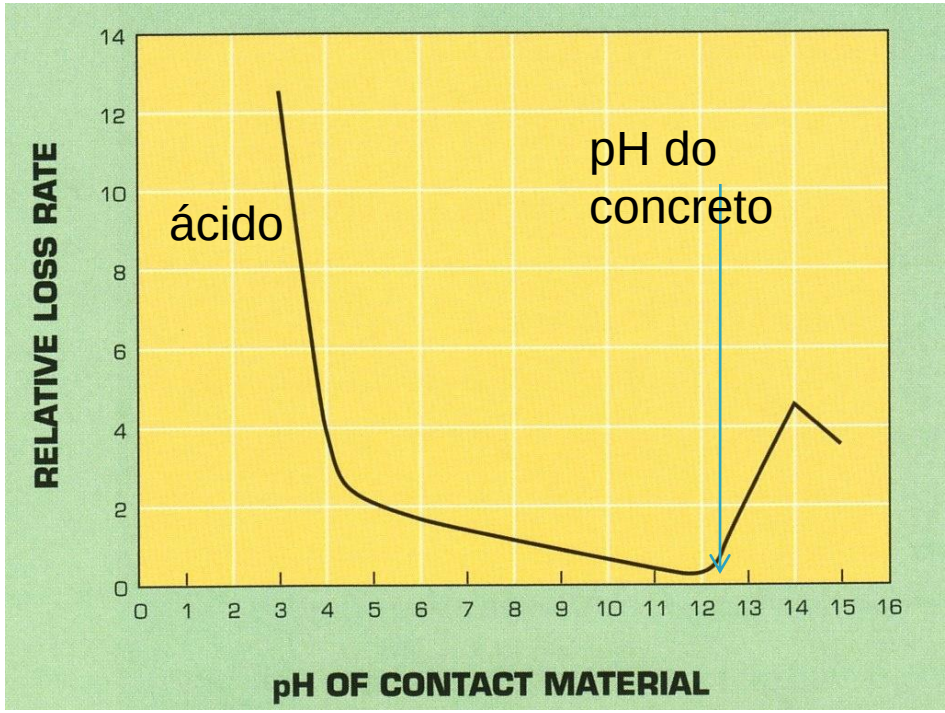
Tabela 1

Zinco é menos nobre que o ferro

Termodinâmica x cinética

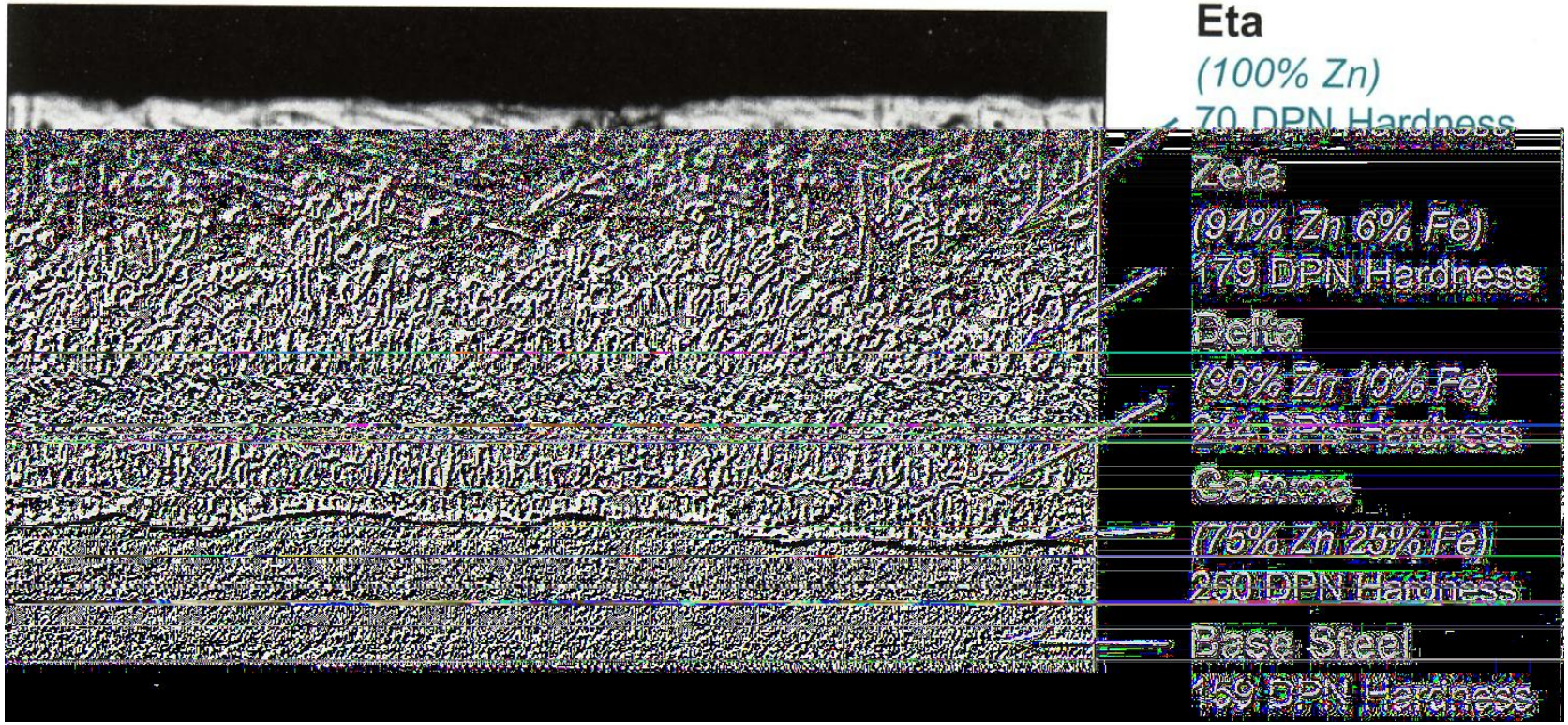
Diagrama de Pourbaix para Zinco em água



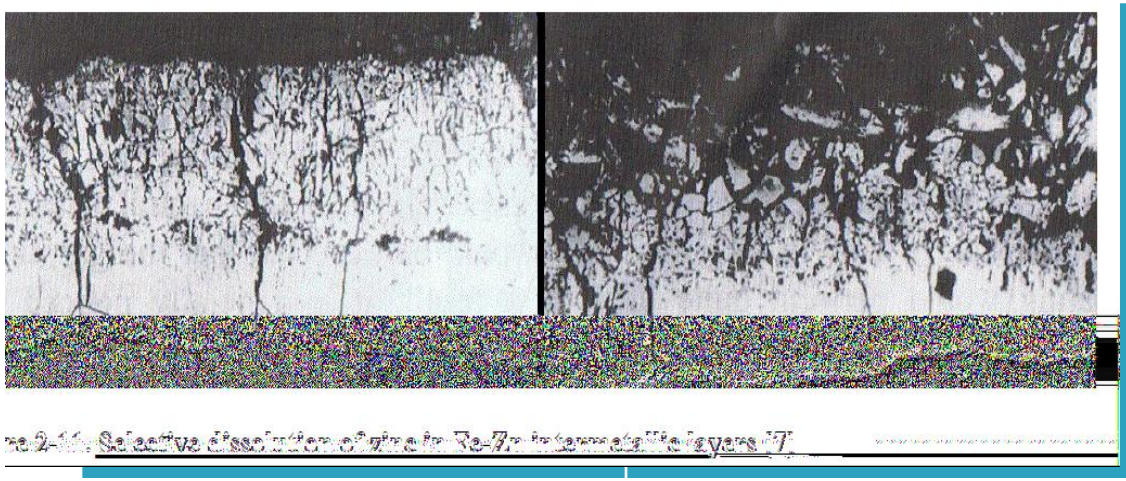


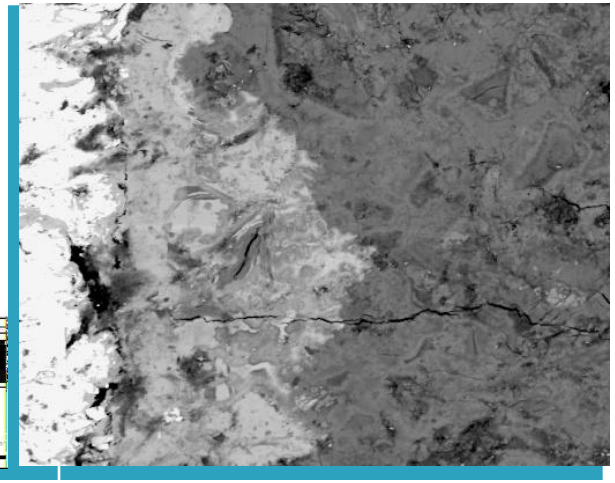
Microestrutura do revestimento de Zinco

Diferentes fases da liga Zn-Fe



Interação do zinco com o concreto





As fases eta e zeta são mais e preferencialmente atacadas

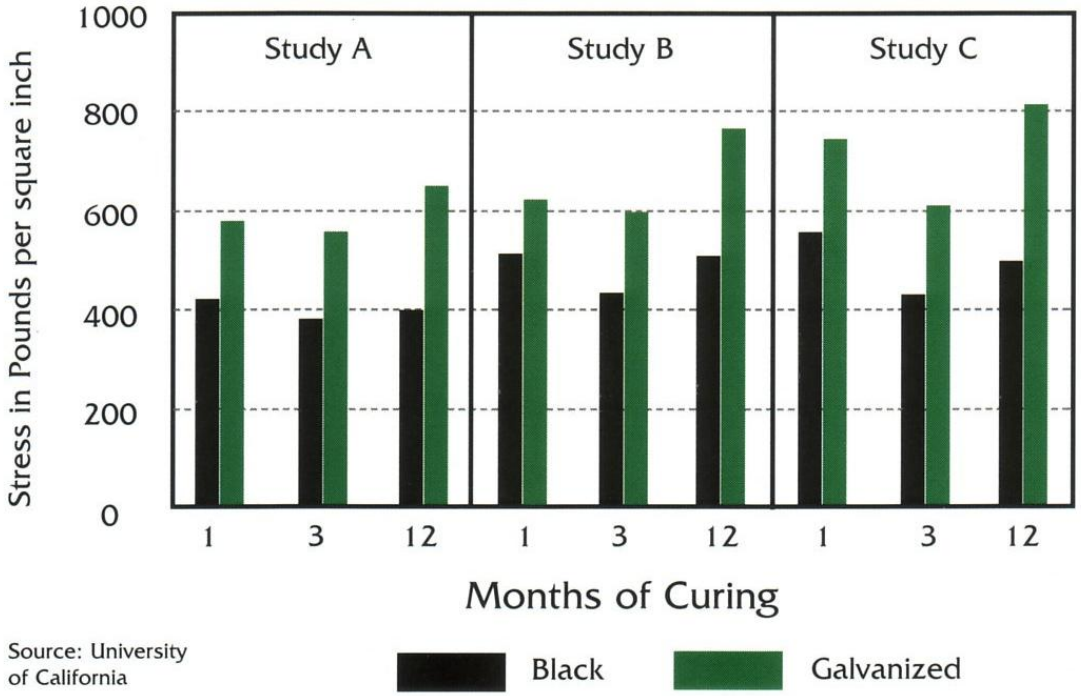
$Zn + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)2 + H_2$

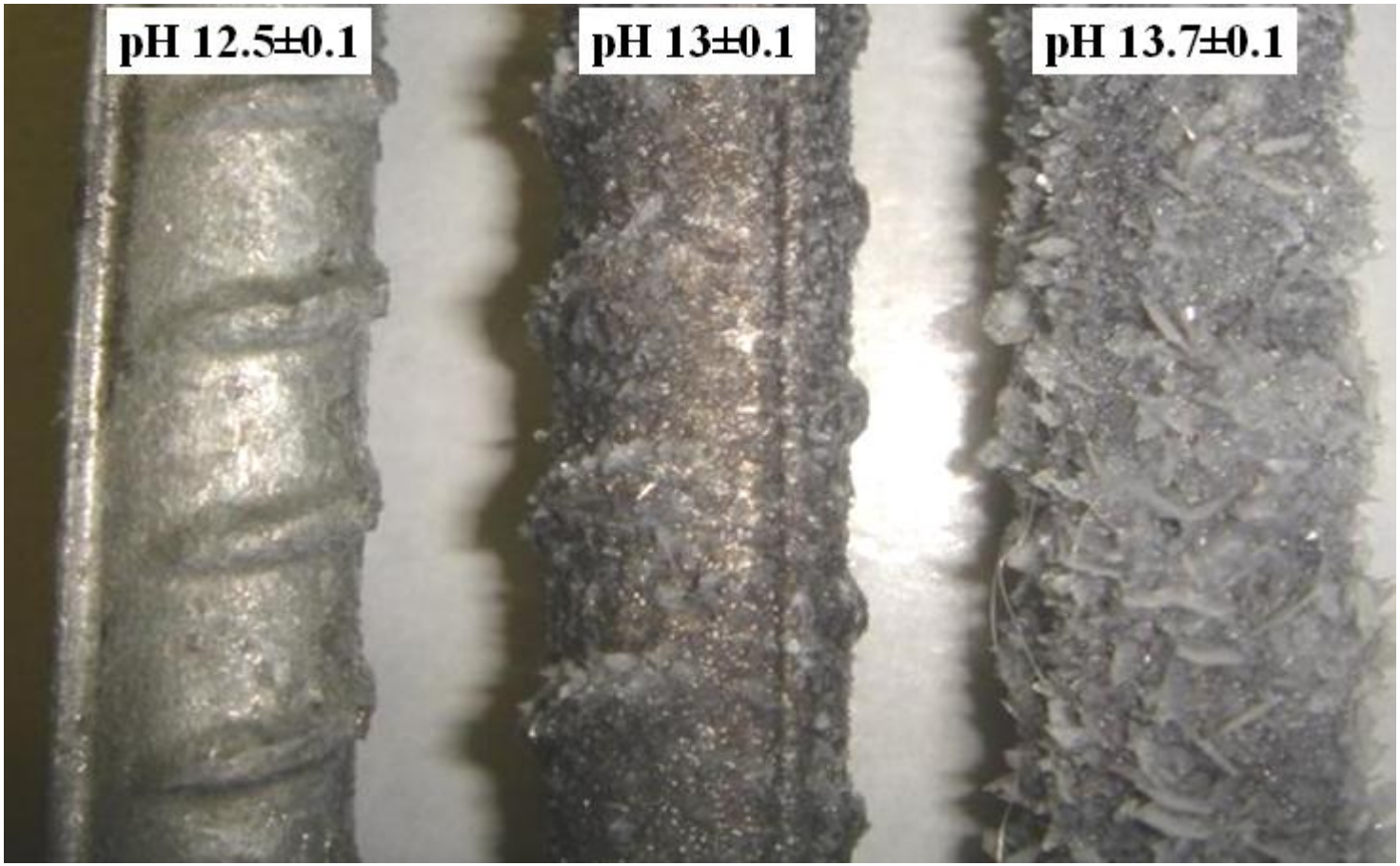
$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$

Difusão do Zn para o concreto
Formação de hidroxizincato de cálcio (CHZ) – passivação do zinco.

CHZ = Ca(Zn(OH)3)2

Força de ligação entre a barra de reforço zincada e o concreto em comparação com aço negro (não zincado)





Tamanho de cristais de CHZ em soluções de diferentes pHs para barras galvanizadas e não cromatizadas

Os cristais aumentam para pHs mais elevados

Zuo Qwan Tan. The effect o galvanized steel corosion on the integrity of concrete, Thesis ,2007

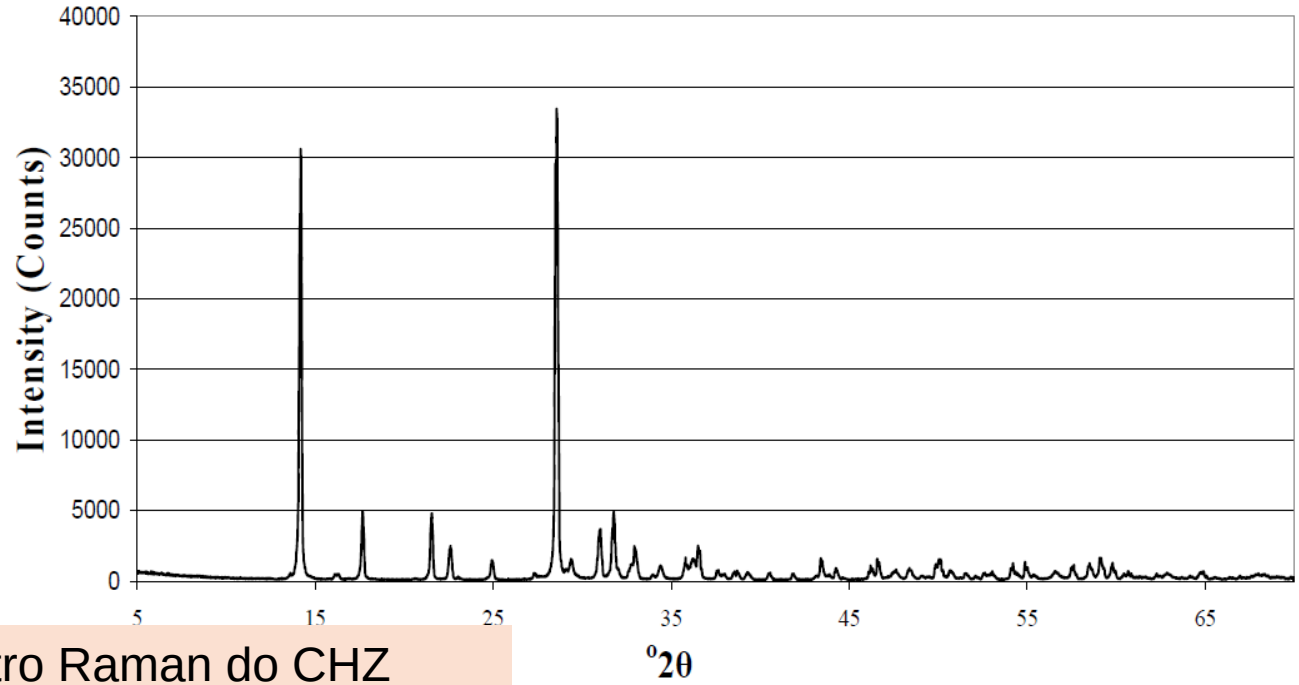
a) b) c)

CHZ formado sobre vergalhão com diferentes tratamentos em pH 13.7 (a) Não cromatizado (b) recozido (annealed) e (c) cromatizado

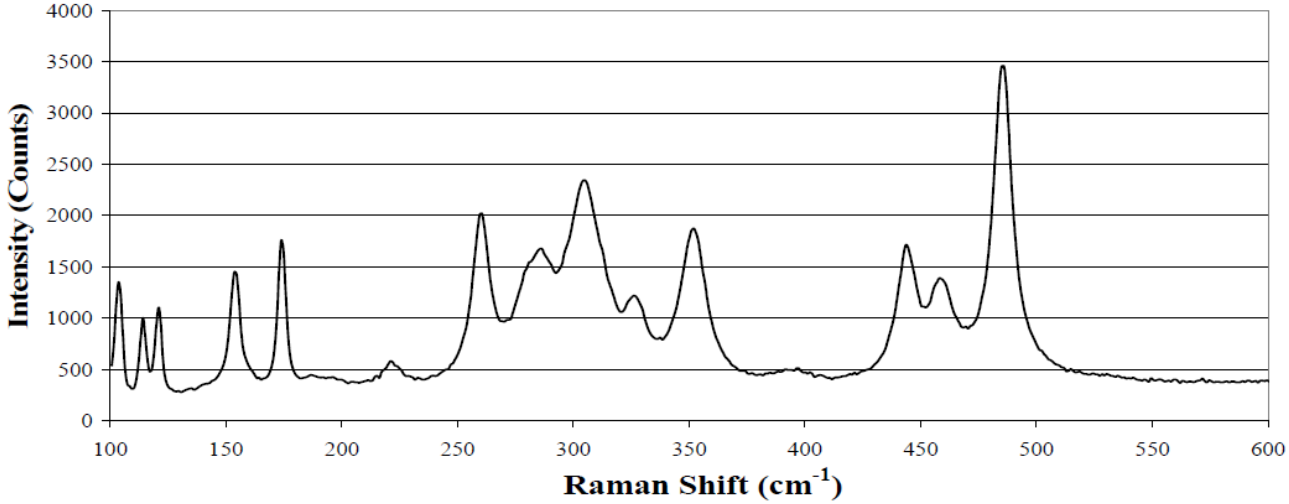
A formação de CHZ depende da quantidade de zinco disponível

No recozido (galvannealed) há menos fase eta, logo há uma liga Zn-Fe e a quantidade de cristais de CHZ é menor

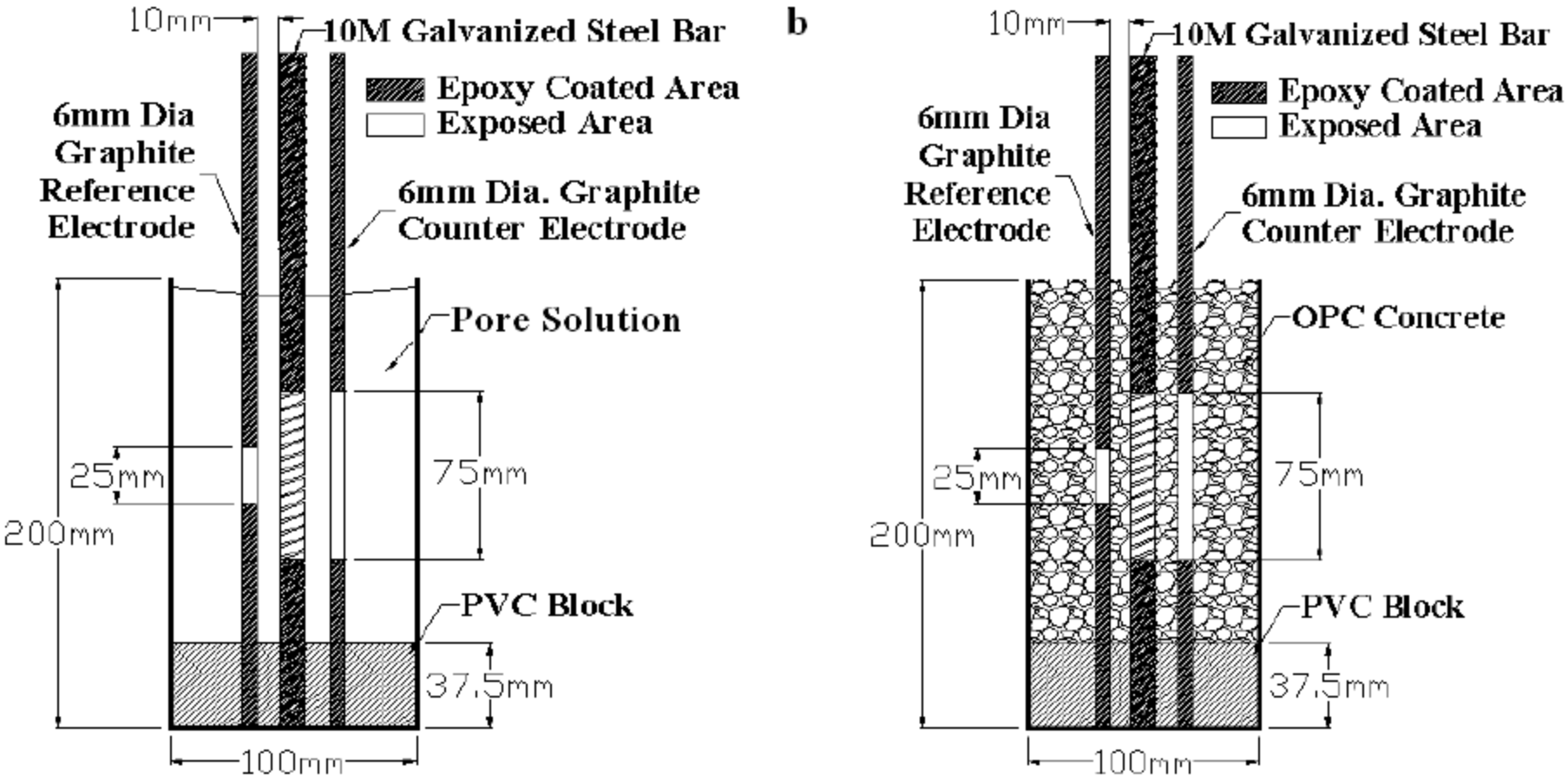
Difração de raios-X do CHZ



Espectro Raman do CHZ



Arranjos experimentais para estudar a corrosão dos vergalhões galvanizados em soluções de diferentes pHs e em concreto



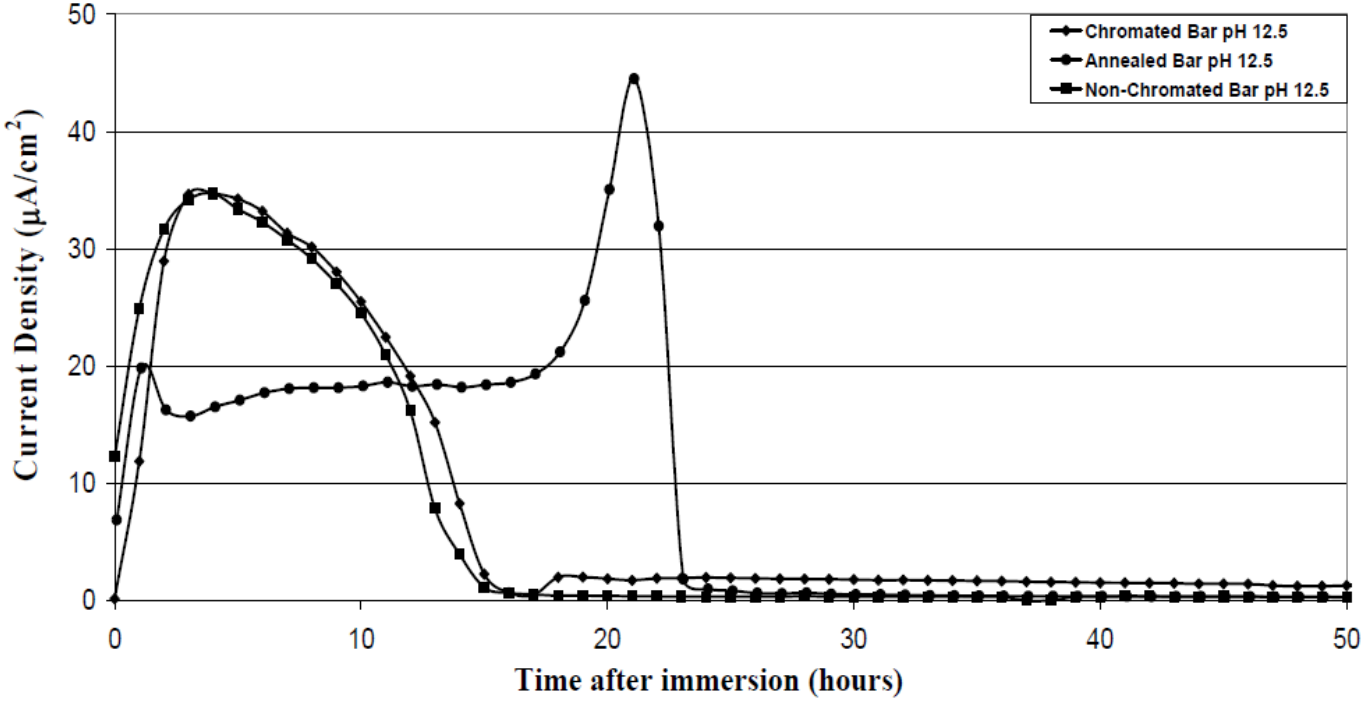


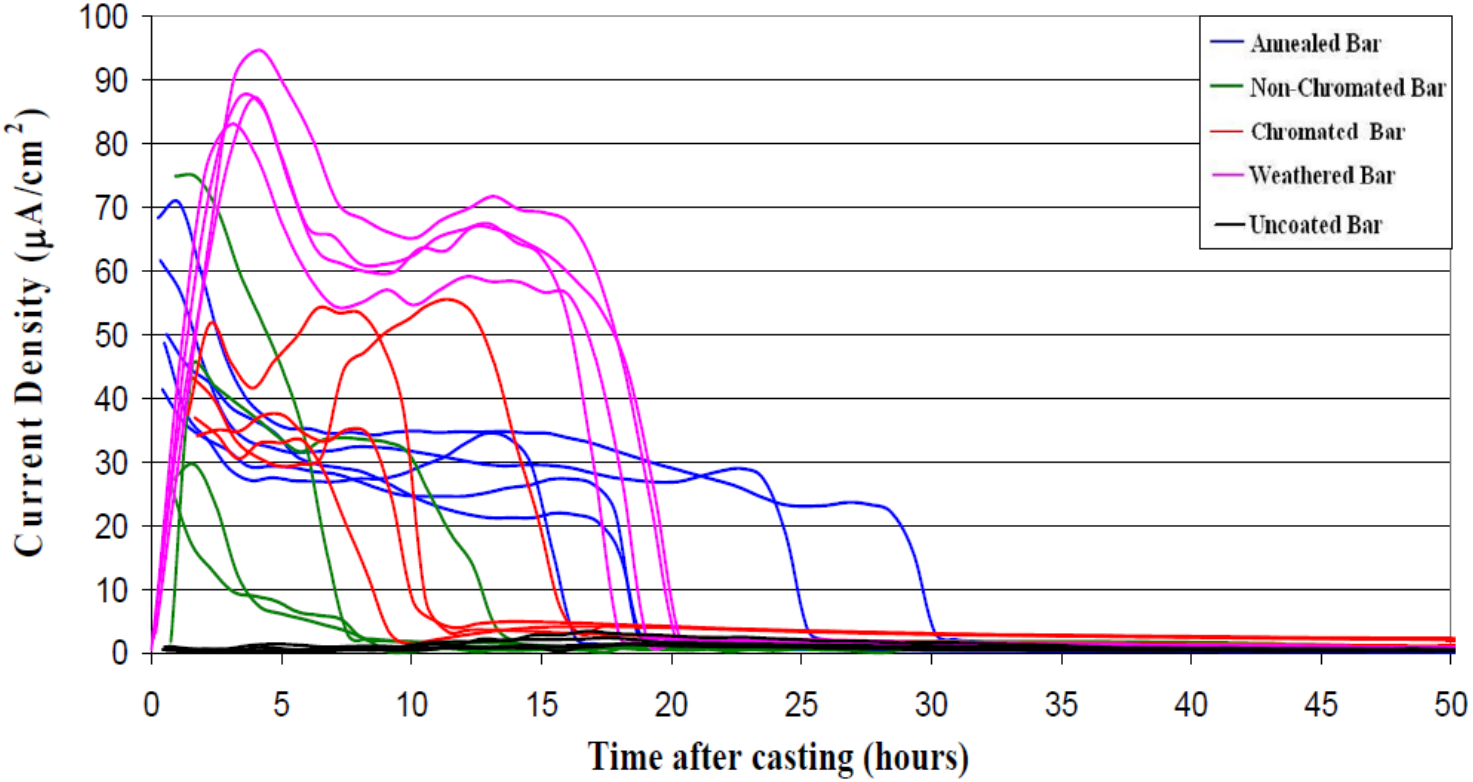
Figure 4-6. Corrosion of HDG bars when exposed to pH 12.5

Microestrutura do revestimento de vergalhão galvanizado

Recozido (annealed)

Sem fase eta

Corrosão do vergalhão galvanizado embutido em concreto



- No vergalhão galvanizado e envelhecido por exposição, o ataque é maior no início do contato.
- O vergalhão recozido (annealed) demora mais para se passivar, pois há menos zinco na superfície do vergalhão.

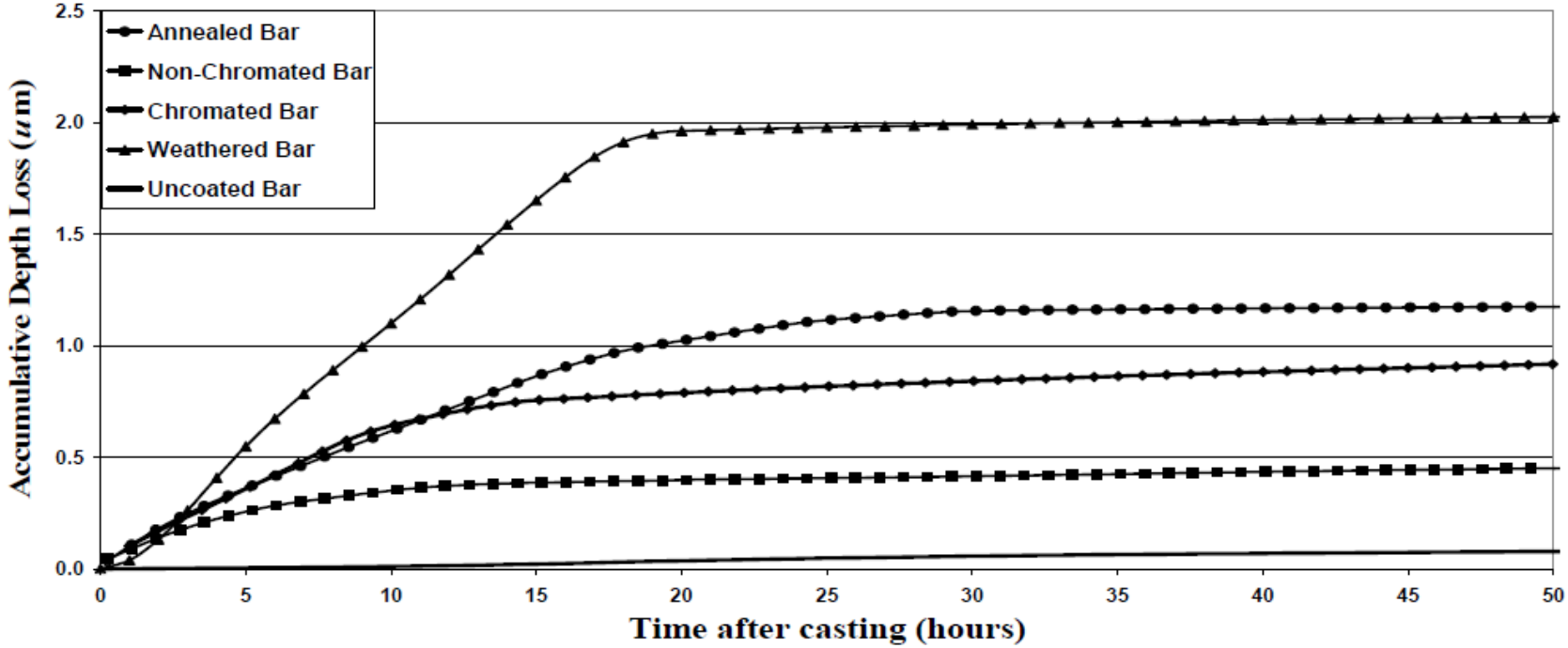


Figure 4-16. Cumulative depth loss in the first two days

43

Cálculo feito a partir das áreas sob as curvas de densidade de corrente com o tempo

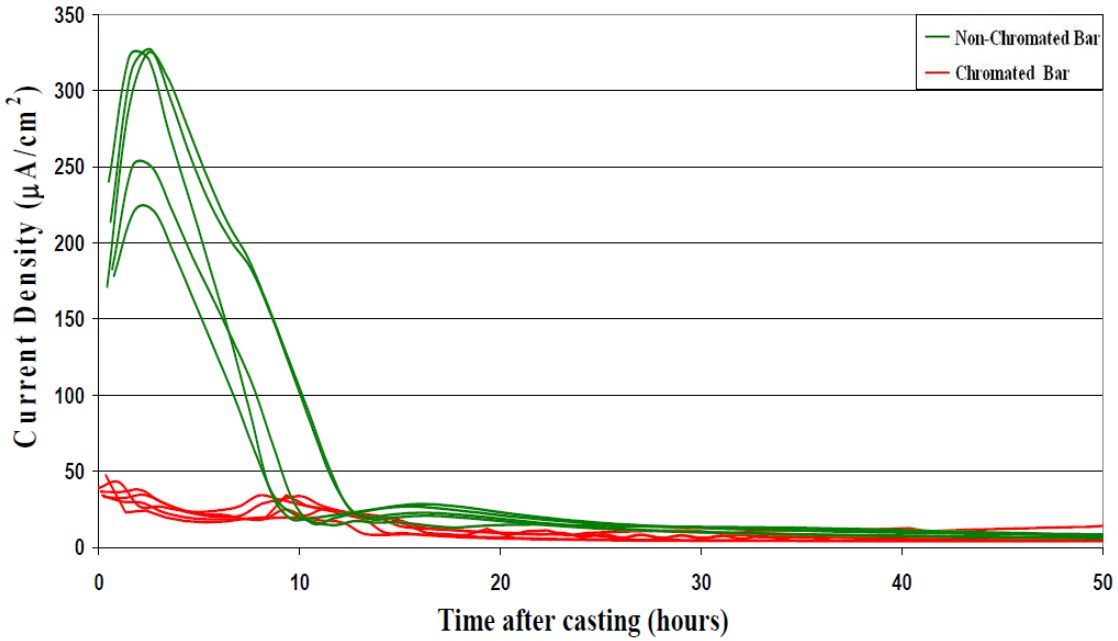


Figure 4-18. Corrosion of chromated and non-chromated bars in slag concrete

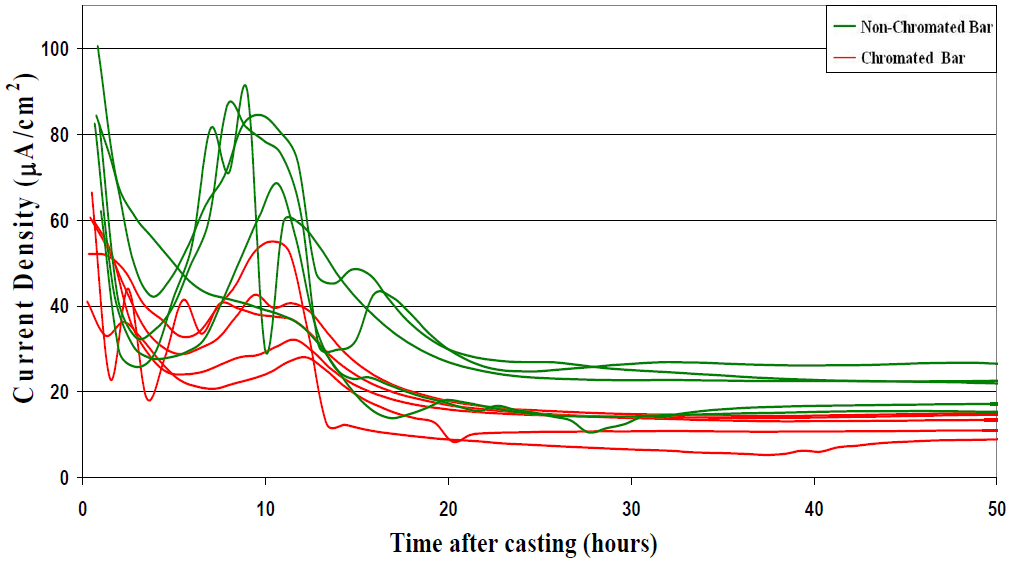


Figure 4-17. Corrosion of chromated and non-chromated bars in silica fume concrete

Métodos de Proteção contra a Corrosão

Os métodos de controle do processo de corrosão ou de proteção contra ele podem ser classificados em:

Método termodinâmico – altera-se o potencial do metal de modo que ele não possa corroer.

- **Proteção catódica**

Proteção por barreira – o metal é protegido recobrindo-o com uma camada não metálica que funciona como barreira física entre ele e o meio agressivo.

- Revestimentos cerâmicos
- **Revestimentos orgânicos**
  - camadas espessas (lining)
  - tintas
- Revestimentos de conversão
  - Fosfatização
  - Anodização
  - Cromatização

Proteção por revestimentos metálicos -

- De sacrifício
- Nobres
- Alta dureza e resistência à abrasão

Tratamentos de Superfície

Proteção por cuidados em projeto – na fase de projetar uma planta ou equipamento pode-se tomar alguns cuidados para evitar a corrosão no futuro como:

- **Seleção de materiais**
- Desenho de estruturas e componentes

Controle da agressividade do meio

- Remoção de O_2, partículas sólidas, acerto de pH e uso de outros aditivos como antiincrustantes e emulsificantes
- **Uso de inibidores de corrosão**

Tratamentos superficiais

Revestimentos de conversão

- Fosfatização
- Anodização
- Cromatização

Revestimentos metálicos

- Eletrodeposição
- Imersão à quente
- Aspersão térmica

Revestimentos orgânicos poliméricos

- Tintas
- Camadas espessas (lining)

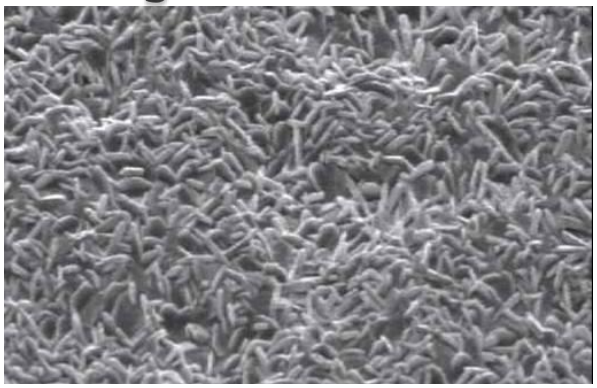
Revestimentos cerâmicos

- Aspersão térmica
- Monoliticos – pastilhas ou tijolos

Processos de alteração das propriedades da superfície de metais

- Eletropolimento
- Implantação de íons
- Processamento a laser

Tratamentos após galvanização



- Conversão
  - Fosfatização – funciona muito bem
  - Cromatização – bom para proteger da corrosão, mas há perda de aderência da pintura aplicada posteriormente – contaminação com cloretos

- Passivação com ácido acrílico – bons resultados???

- Sempre após uma boa limpeza da superfície galvanizada com solventes ou solução alcalina para retirada de materiais graxos e outras gorduras

Sistemas duplex – bom desempenho

- Aço galvanizado + pintura confere
  - Proteção catódica
  - Efeito barreira
  - Diminuição da velocidade de dissolução do zinco

- Formulações de tintas
  - Vários tipos de resinas dão bons resultados, com exceção das alquídicas que saponificam e trazem problemas de adesão

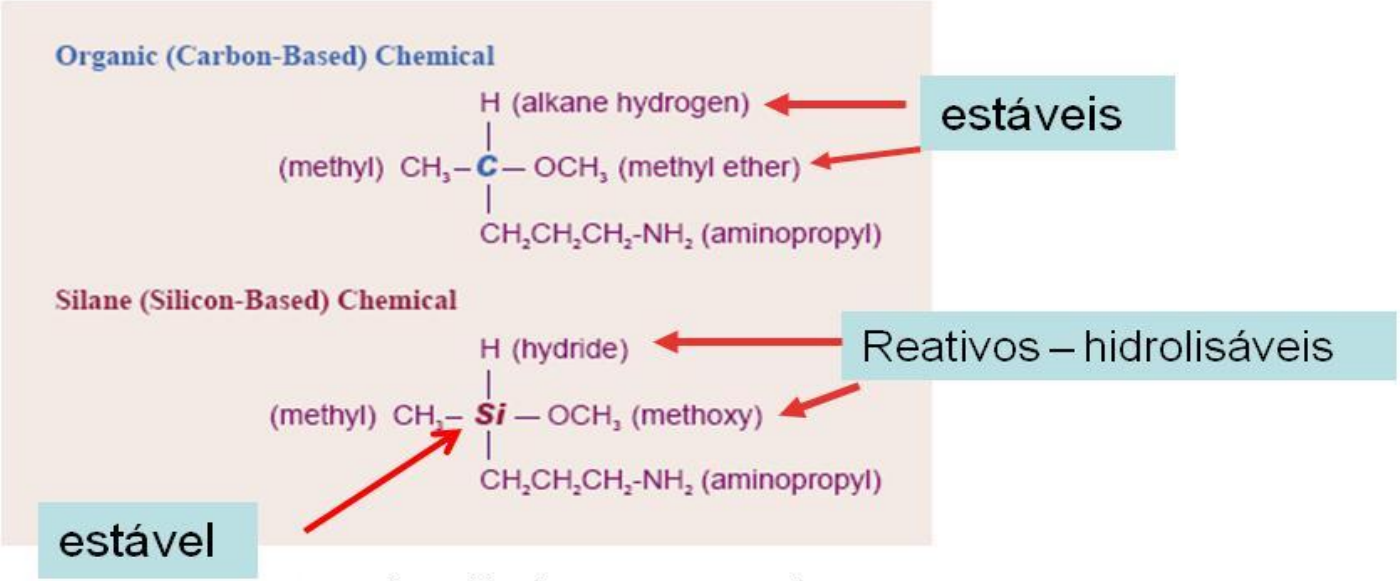
  - Van Eijnsbergen, J.F.H. *Duplex Systems: Hot-dip Galvanizing plus Painting, 1994 Elsevier*

Pré-tratamentos alternativos para estruturas sustentáveis – sem Cr(VI)

- Tratamentos à base silanos com ou sem Ce^{+3} ou Ce^{+4}
- Tratamentos à base de revestimentos híbridos
- Revestimentos à base de nanocerâmicos

Química dos silanos

Química do carbono vs. química do silício



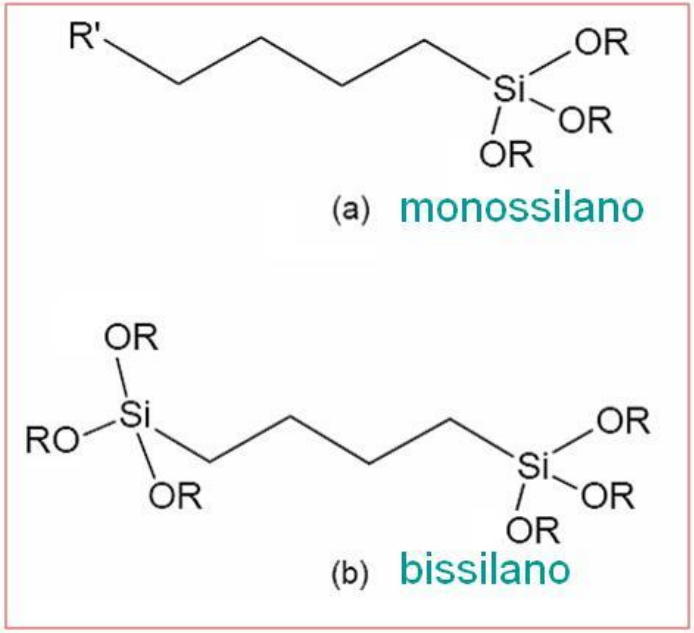
Silanos= compostos de silício monoméricos

<u>Silanos</u> - compostos que contém ao menos uma ligação C-Si são chamados de organossilanos

A ligação C-Si é bastante estável, não polar e dá origem a baixas energias de superfície, e efeitos hidrofóbicos (efeitos exacerbados em comparação com os compostos de carbono, com ligações C-C)

Classificação dos silanos

Número de grupos hidrolisáveis



OR = grupo hidrolisável

(ex: OC_2H_5, OCH_3)

Existência de grupo funcional no meio ou final da cadeia

R' = grupo organofuncional (ex: vinil, amina)

silano funcional

= Grupo não funcional (ex: etano)

silano não funcional

Silanos- principal função

Agentes acopladores entre superfícies

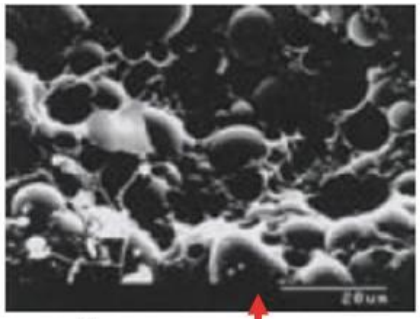
Metais
Cargas minerais
Vidro – fibra de vidro

Polímero
Adesivo
Revestimento – tintas

Agentes de acoplamento criam ligação química resistente à água na interface entre as superfícies orgânica e inorgânica

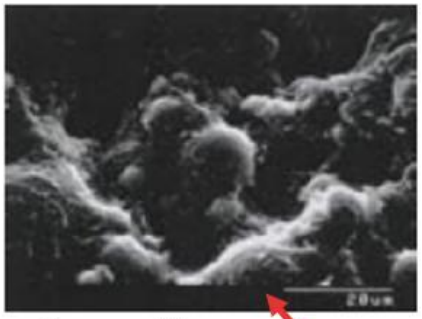
1940 – primeiro uso no reforço de polímeros – resina poliéster + fibra de vidro

Região de fratura de uma resina epoxidica aditivada com partículas de sílica tratadas ou não com silano



Sem silano

A sílica se destaca do polímero

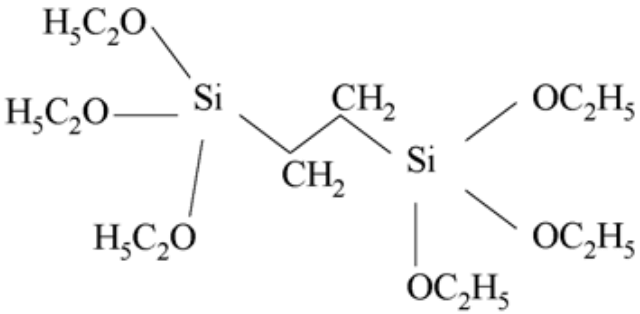


Com silano

A sílica permanece envolta com o polímero

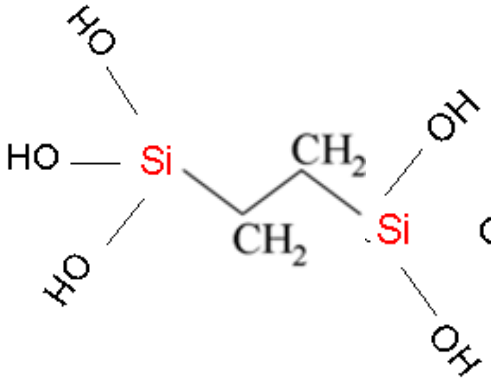
Tratamento da Superfície com Silanos

Hidrólise do silano



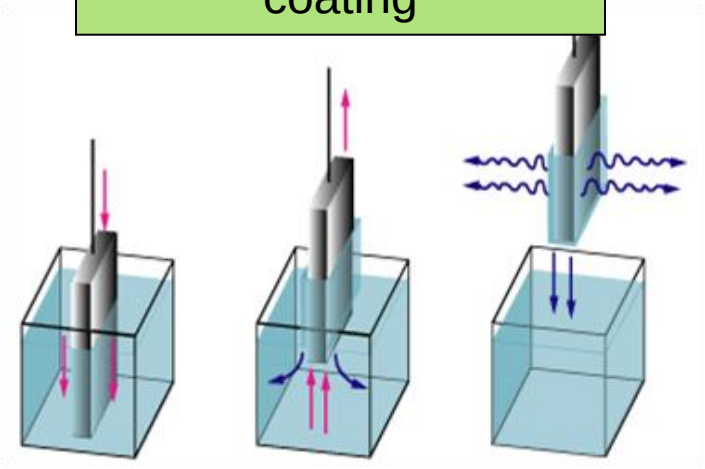
+ $6H_2O$

Bis-(trietoxysilyl)ethane (BTSE)

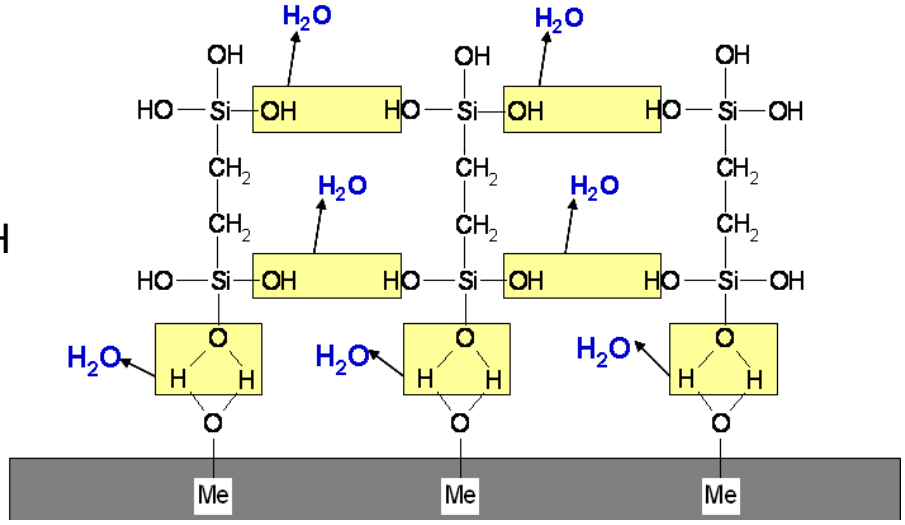


OH + 6 CH_3CH_2OH

Aplicação por dip coating

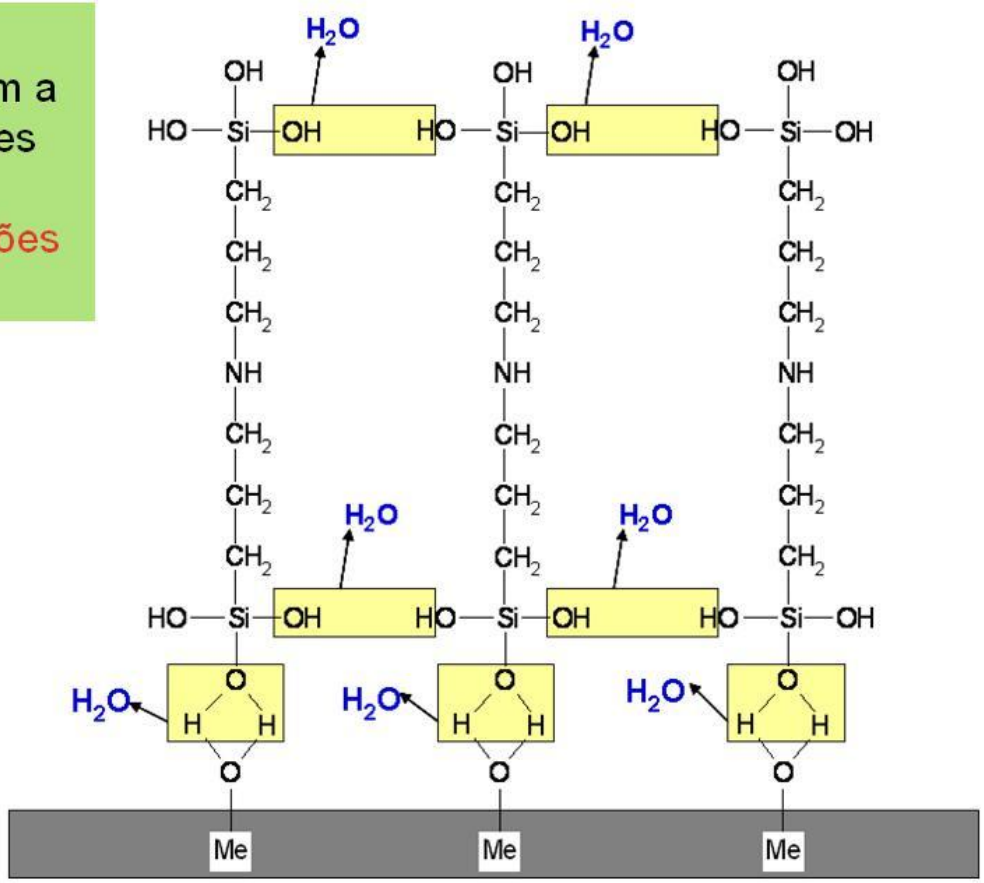


Adsorção e cura



Reações de acoplamento à superfície inorgânica

Na cura ocorre a perda de água com a quebra das ligações de hidrogênio e formação de ligações covalentes



Reações de acoplamento à superfície inorgânica

siloxano

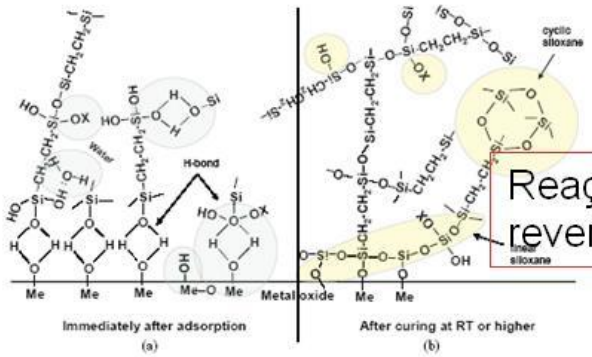
Silano após cura

Aderido ao substrato

e

Reticulado

EFEITO BARREIRA

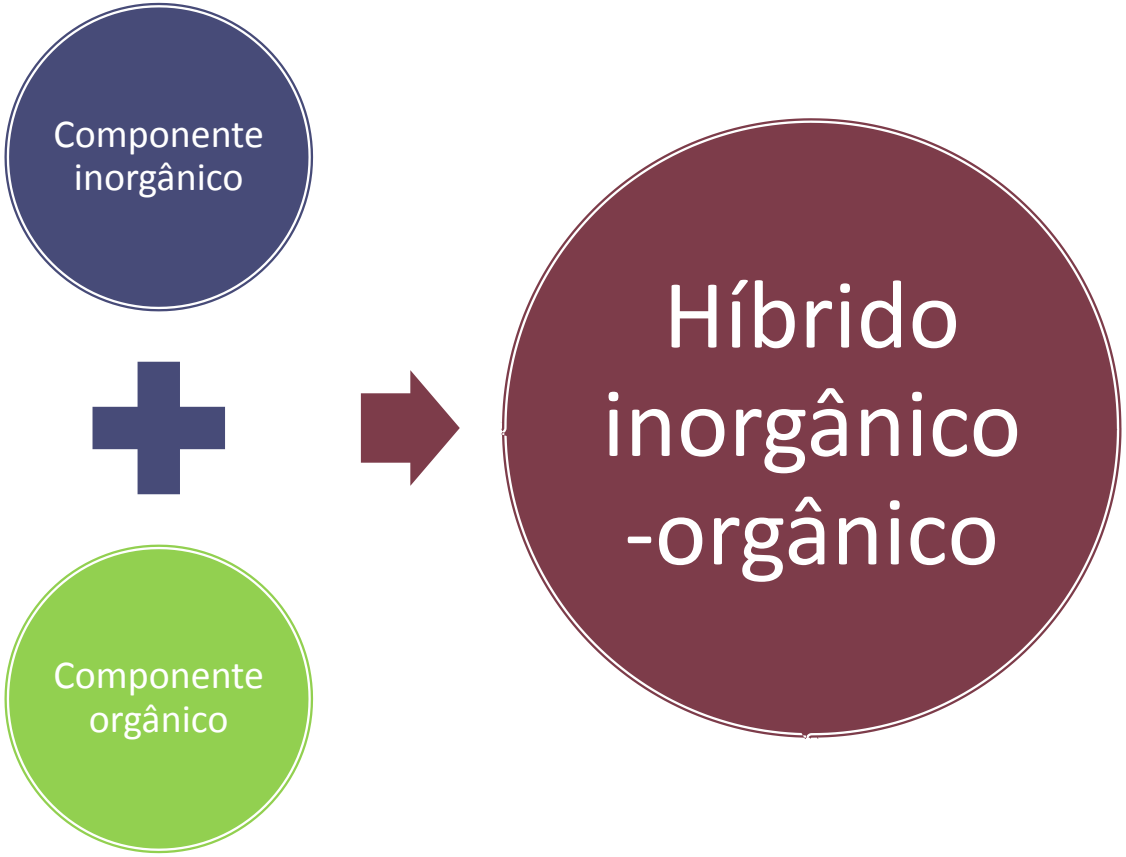


Reação reversível

Não ordenado

Ordenado

Revestimentos híbridos



Propriedades físicas superiores

- Estabilidade térmica
- Estabilidade química

Compostos Inorgânicos

- Processabilidade
- Flexibilidade

Polímeros Orgânicos

Grande variedade de compostos

Uma via infindável de possibilidades

- Propriedades ímpares e de grande interesse tecnológico

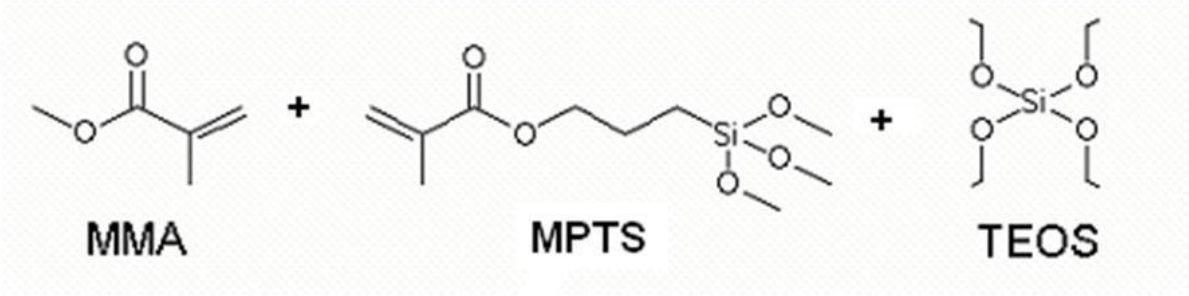
Híbrido

Orgânico-inorg.

PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

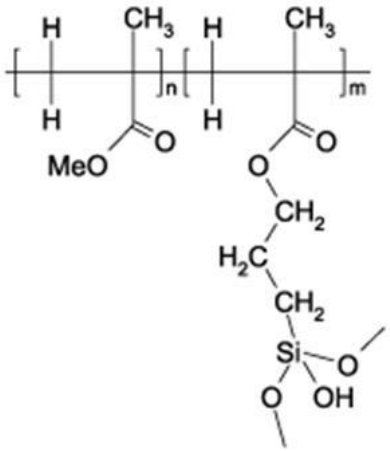
Processo sol-gel

SÍNTESE PELO PROCESSO SOL-GEL



POLIMERIZAÇÃO
FASE ORGÂNICA

HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO
FASE INORGÂNICA

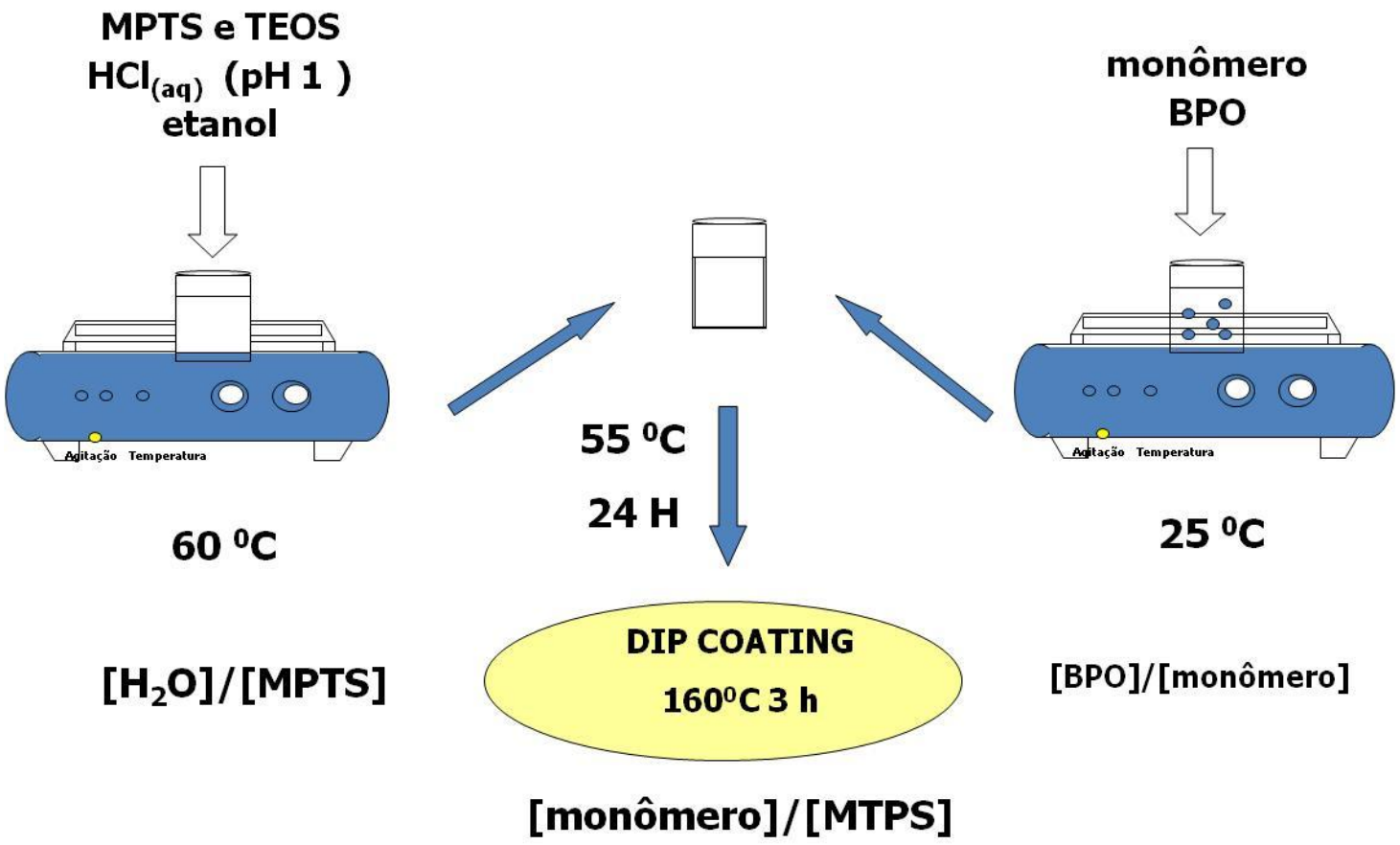


HÍBRIDO

SILOXANO-ACRILATO

Galvabrasil 2011

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

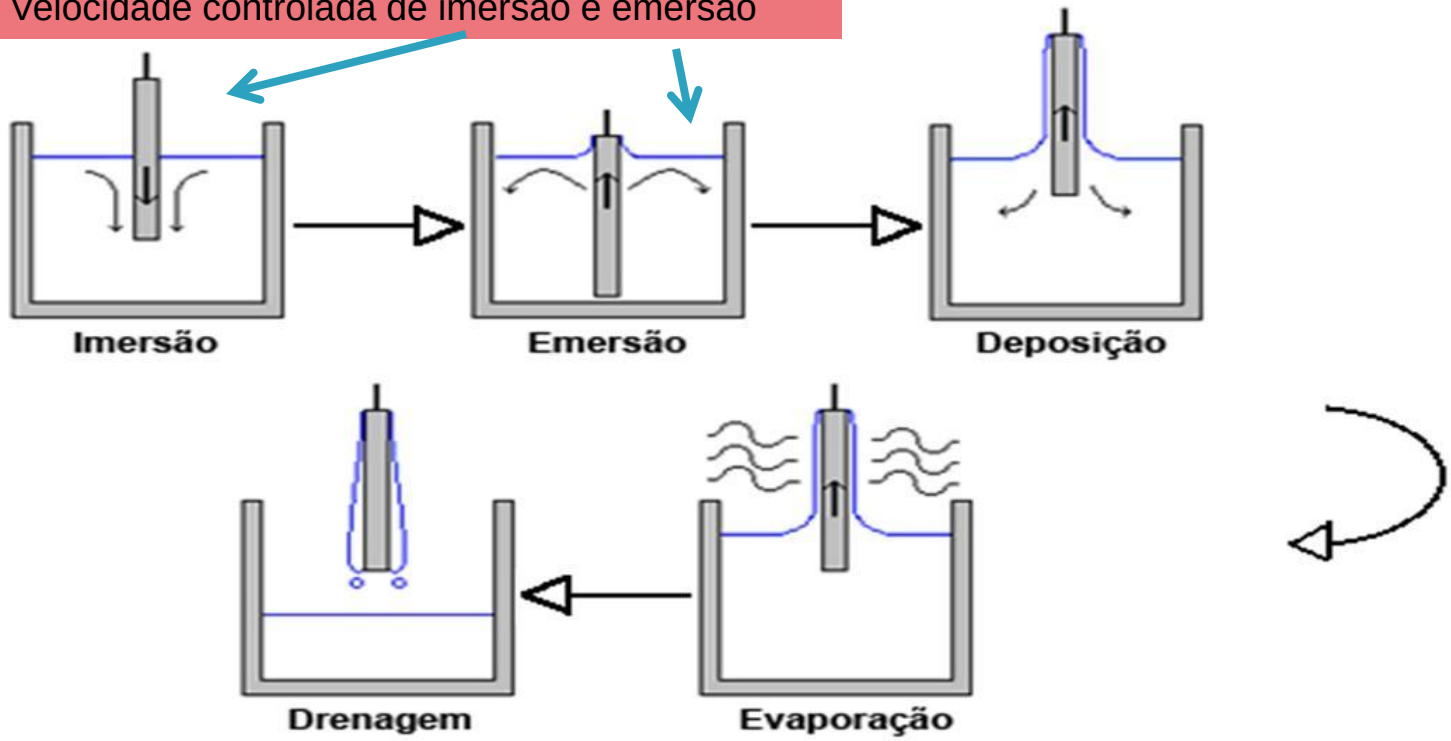


PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

Processo sol-gel

Aplicação do sol-gel sobre um substrato por *dip-coating*

Velocidade controlada de imersão e emersão



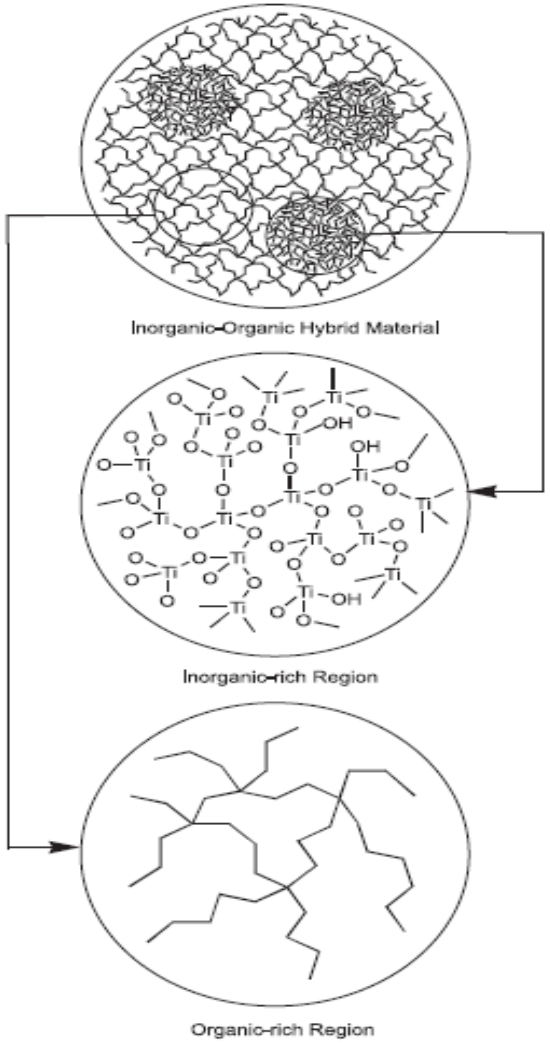
PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

Processo sol-gel

O que pode ser obtido a partir de um sol

PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

Característica microestrutural



material híbrido

Região rica na rede inorgânica

região rica na rede polimérica orgânica

(Ballard et al. 2001)

USOS DE HÍBRIDOS

Revestimentos híbridos funcionais

- Óleo de linhaça e silanos
- Resina epóxi e silanos
- Resina de polimetilmetacrilato e silanos
- Resina de poliuretano e silanos
- Estireno sulfonado e silanos
- Poliéster e silanos

São revestimentos finos (da ordem de 1µm) e transparentes

Finalidade dos revestimentos híbridos

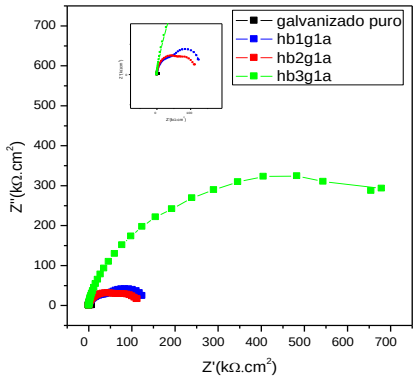
❖Uso como pré-tratamentos de metais como alumínio, aço carbono, aços zincados e aços inoxidáveis

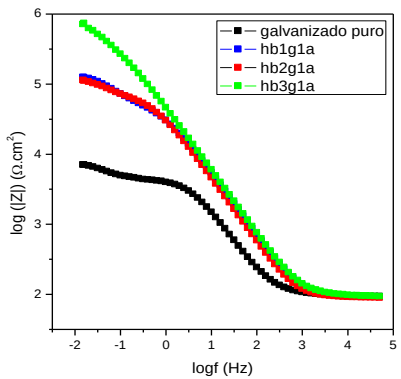
❖Uso como *coil coatings* na produção chapas e perfis

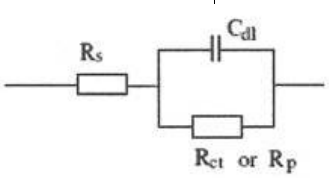
Resultados

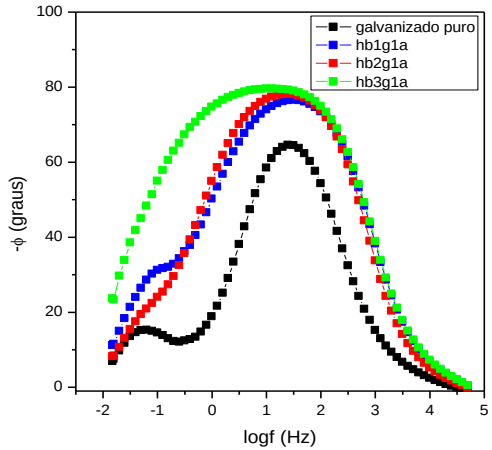
Revestimento híbrido aplicado em **aço galvanizado**

Influência dos tempos de hidrólise da mistura de silanos









O melhor resultado foi obtido para o tempo de hidrólise de 72h

Figura 1–Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para cdp´s de aço galvanizado e revestidos com (1 demão) os híbridos TEOS-GPTMS/γ-APS em diferentes tempos de hidrólises em comparação com o aço carbono sem revestimento. Tempo de hidrólises: hb1= 24 hs, hb2= 48hs e hb3= 72 hs. Ensaios obtidos após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,1 M.

Estudo da estabilidade das soluçoes hibridas

Para aço galvanizado

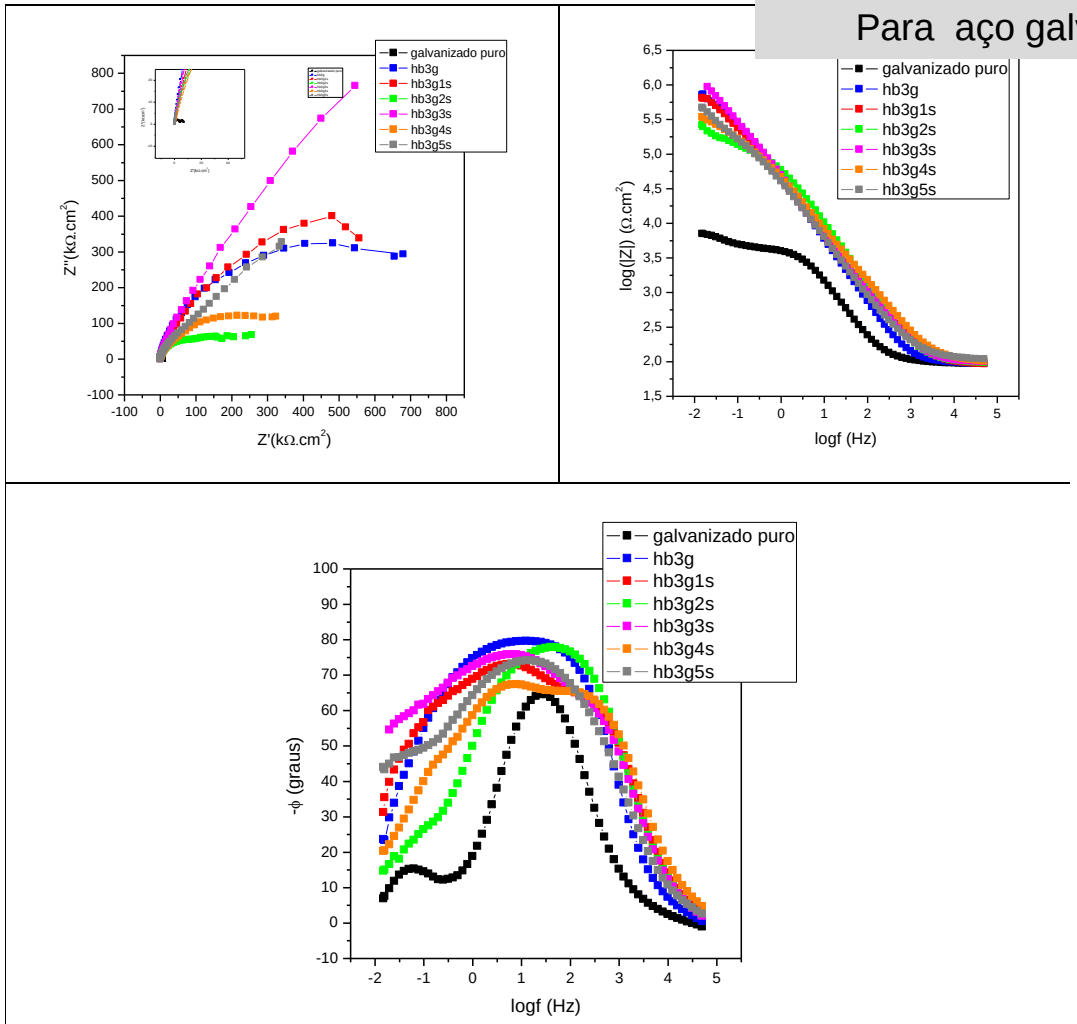
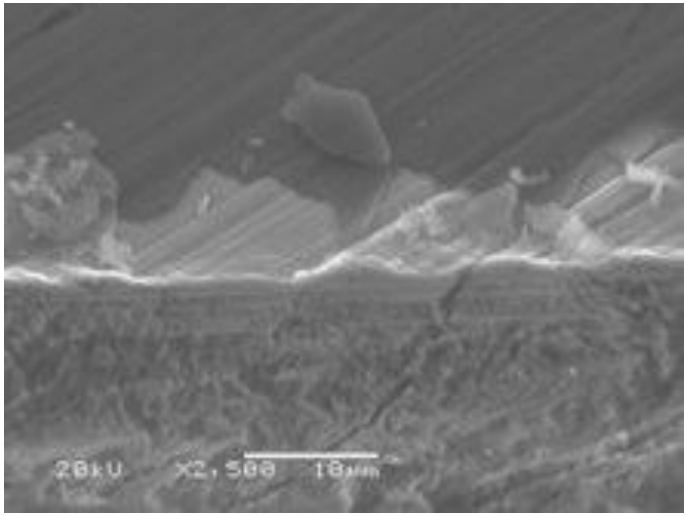
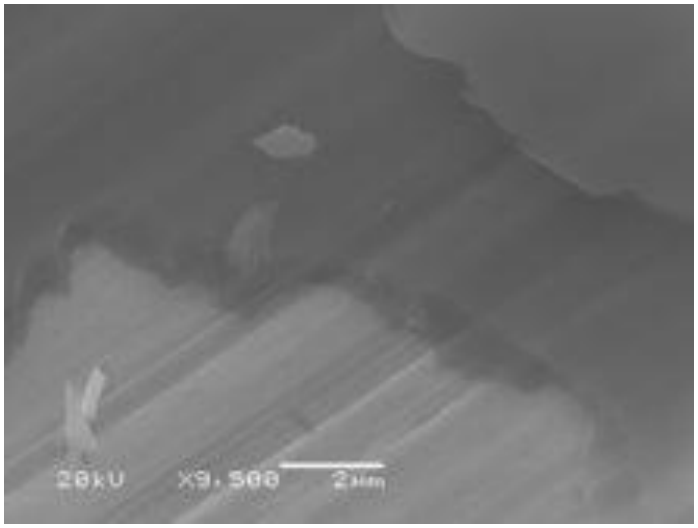


Figura 4–Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para cdp´s de aço galvanizado e revestidos na solução híbrida TEOS-GPTMS/γ-APS, hidrolisados por **72hs (HB3)**, e avaliados em função do tempo de estabilidade da solução híbrida. Cdp's preparados na solução envelhecida até 5 semanas..

Até três semanas de envelhecimento, as soluções híbridas promovem a obtenção de revestimentos mais protetores. Após 3 semanas, as propriedades protetoras decaem um pouco, mas ainda podem ser consideradas muito boas

Medida da espessura dos revestimentos híbridos a base de **TEOS-GPTMS/γ-APS,**





Micrografias por MEV dos revestimentos híbridos após corte e quebra do filme.

Espessura estimada em torno de 1µm

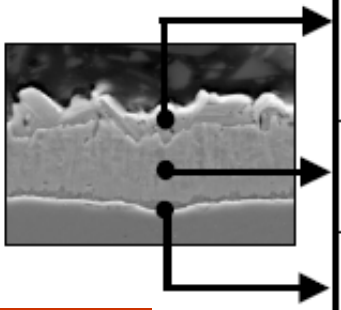
Aço Galvannealed

O aço galvannealed é obtido por imersão num banho de zinco fundido e posterior tratamento térmico de recozimento

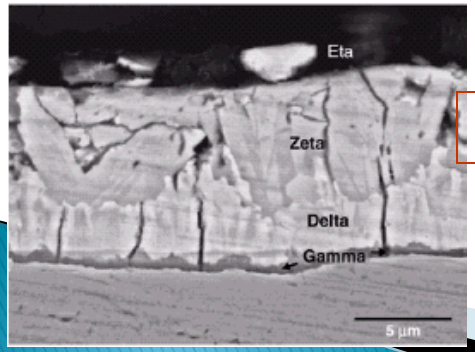
USO: Painéis de automóveis

Depende da temperatura, tempo de tratamento e teor de Al no banho de Zn fundido

Estrutura típica



Phase	Formula	Iron content
Zeta (ζ)	$FeZn_{13}$	5.9 – 7,1 %
Delta (δ)	$FeZn_{11}$ – $FeZn_{6.67}$	8.1 – 13.2 %
Gamma (Γ)	Fe_5Zn_{21} – Fe_4Zn_9	18 – 31 %



Intermetálicos frágeis

S. Wienströer, M. Fransen, H. Mittelstädt, C. Nazikkol, M. Völker; **Zinc/Iron Phase Transformation Studies on Galvannealed Steel Coatings by X-Ray Diffraction**. *JCPDS International Centre for Diffraction.* 2003. 46.

EXPERIMENTAL

3% BTESPTS

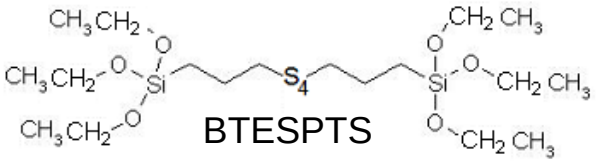
água/etanol

(50/50% m/m)

pH=4.0

pH=5.0

pH=6.5



BTESPTS
+
água/etanol
+
50 ppm de Ce^{+4}

Sob agitação

após 135 min

Imersão do substrato na solução de hidrólise

Processo de Dip coating

2 min

5 min

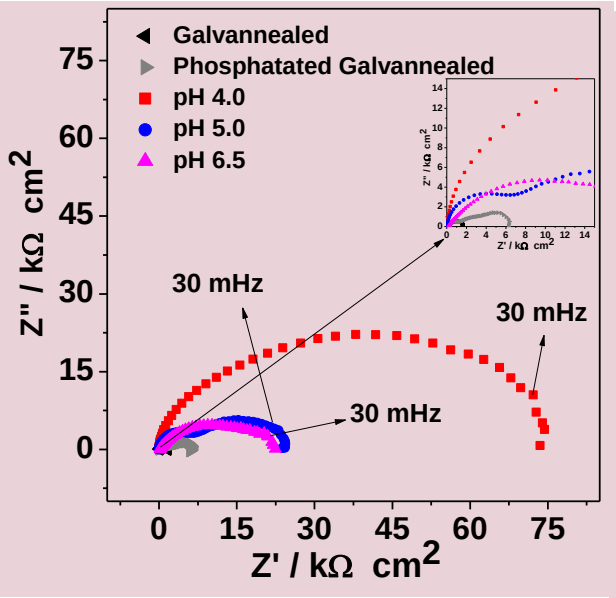
15 min

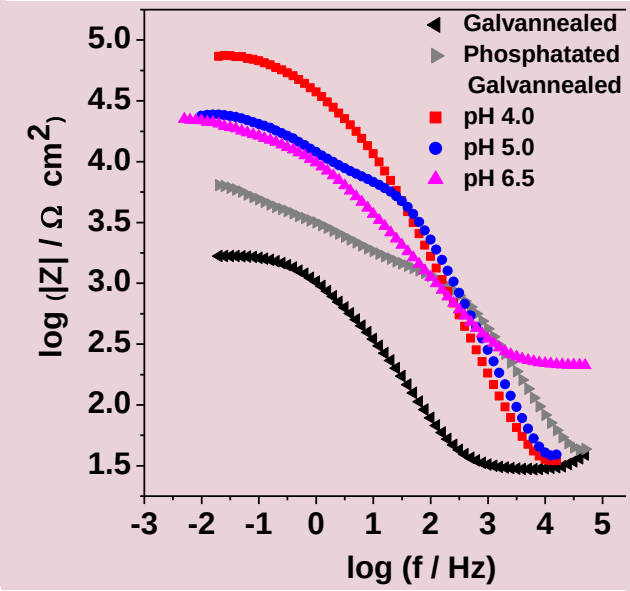
30 min

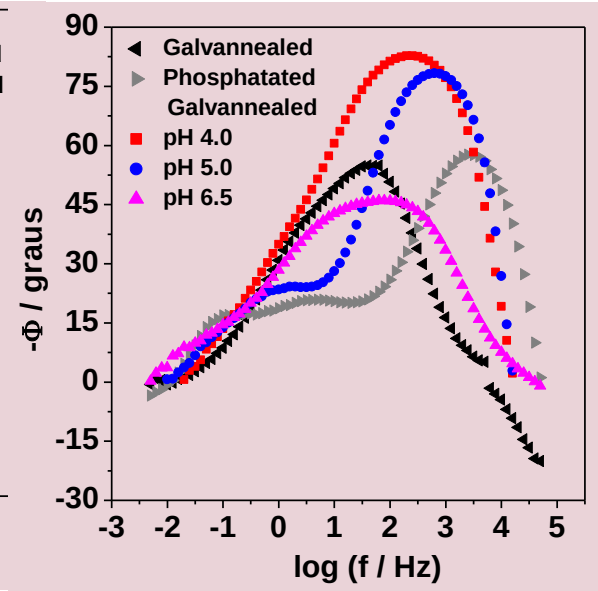
Cura a 150º por 40 min

RESULTADOS

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica(EIS)





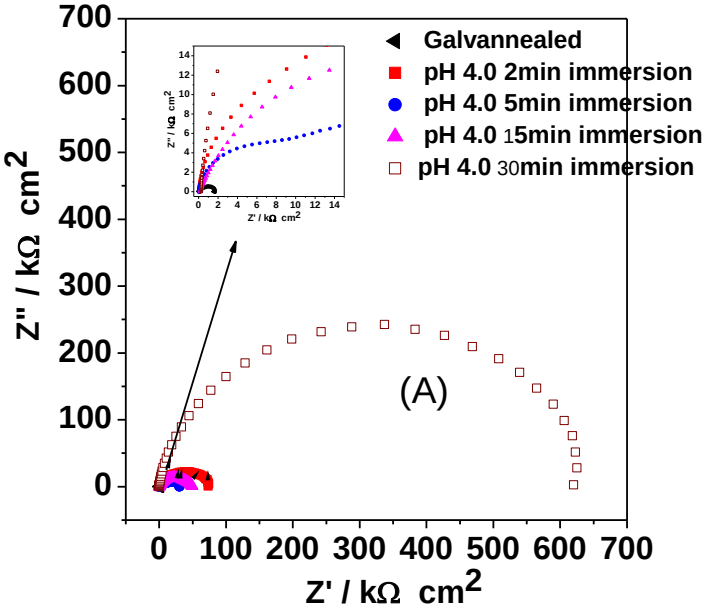


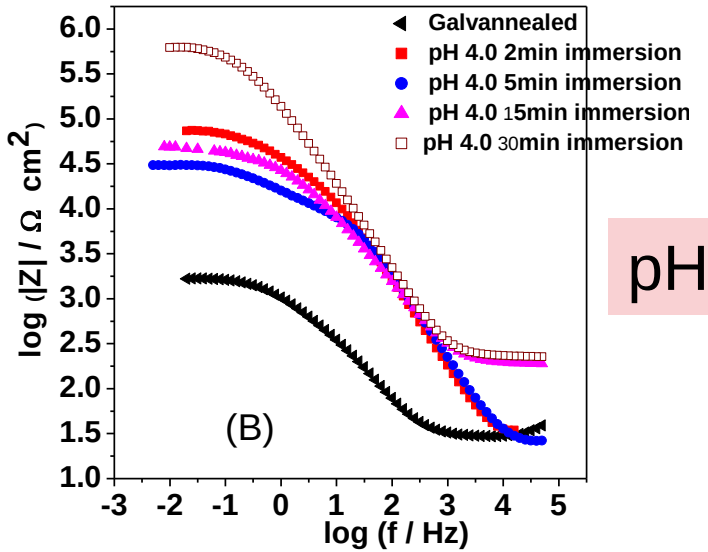
(A) (B) (C)

Diagramas de EIS: (A) Diagramas de Nyquist . (B) de Bode log |Z| vs. log(f) e (C) -ϕ vs. log(f) para aço galvannealed sem tratametno, fosfatizado e recoberto com filme de silano BTESPTS + 50ppm Ce^{+4} a pH 4.0, 5.0 e 6.5, obtido após 3 horas de imersão em **solução** 0,1 mol L^{-1} NaCl

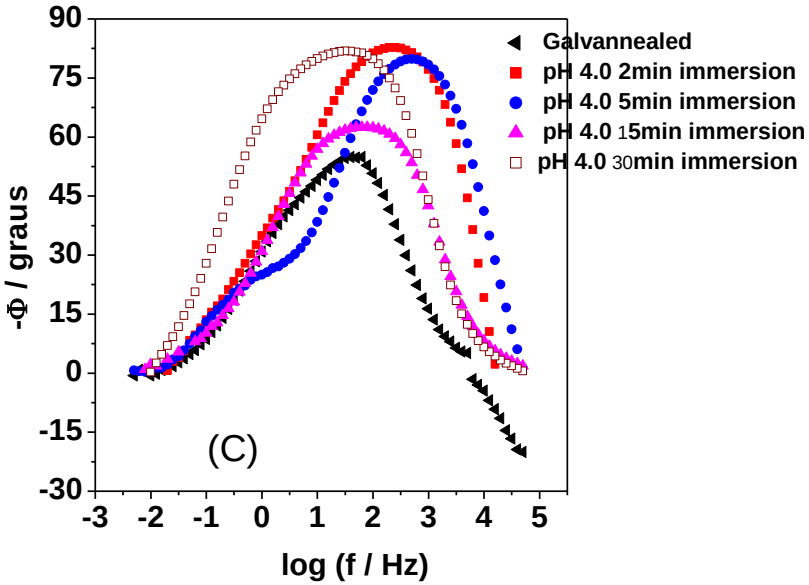
RESULTADOS

Influência do tempo de imersão na solução hidrolisada





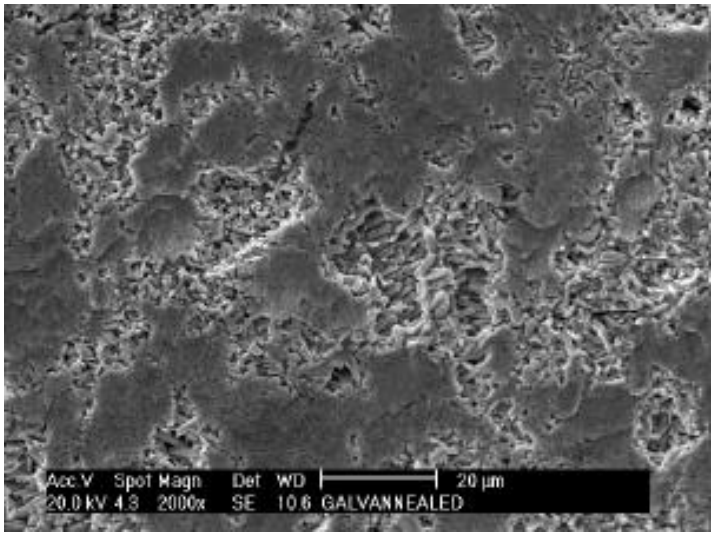
pH 4.0



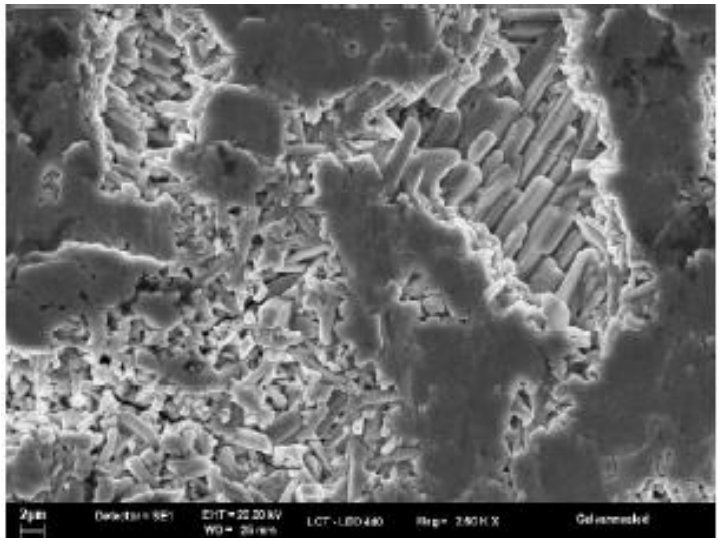
Diagramas de EIS (A) Nyquist . (B) Bode log |Z| vs. log(f) and (C) -ϕ vs. log(f) para aço nú e fosfatizado e também recoberto com filme de silano BTESPTS + 50ppm Ce^{+4} a **pH 4.0** por 2, 5, 15 e 30 minutos de permanencia na solução hidrolisada por processo dip-coating, obtidos após 3 horas de imersão em **solução** 0,1 mol L^{-1} NaCl

RESULTADOS

Explicação baseada na microestrutura do aço galvannealed



(A)



(B)

Natureza porosa do aço galvannealed – necessidade de tempos mais longos de permanência na solução hidrolisada para garantir que toda a superfície exposta foi molhada e recoberta com a solução de hidrólise formando um filme de BTESPTS homogêneo.

Nanocerâmicos

- Zirconização
  - Tecnologia com tensoativos e baixa temperatura
  - • Livre de fosfato
  - • Reação acelerada
  - •Novo acelerador

- A necessidade de água para o pós enxágue é mínima.

- Trata de mistura hidrolisada de propóxido de zircônio ou titânio misturados com silanos, ou não. [Henkel na GM]

Chapas tratadas com solução hidrolisada de propóxido de zircônio

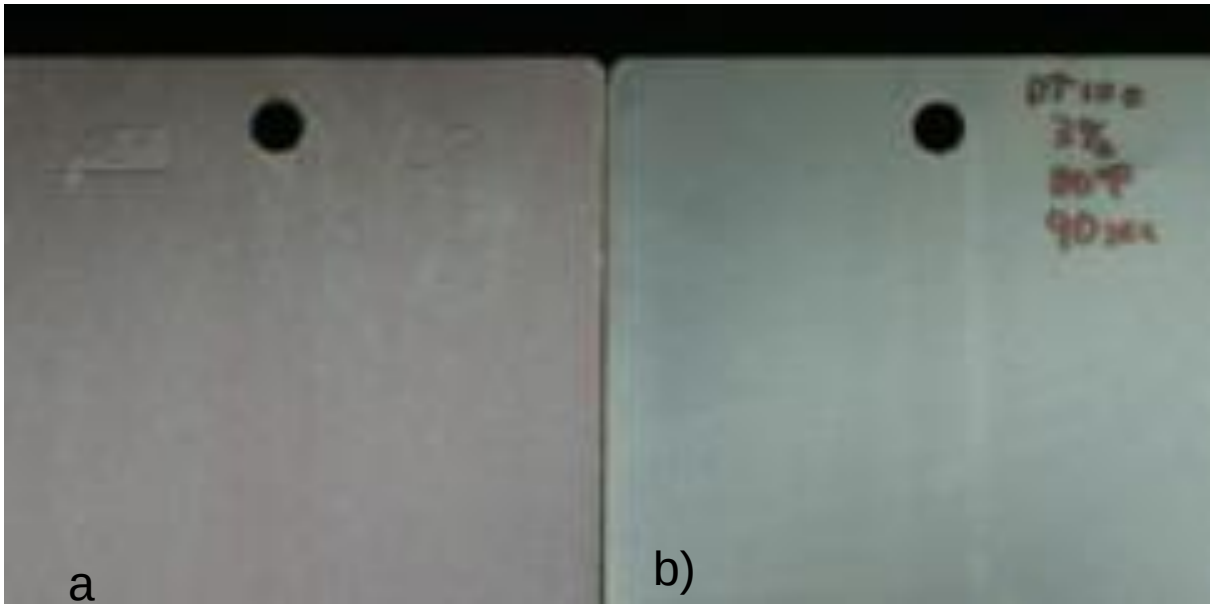


Figura 10: a)Aço ACT Bonderite 1000 sem teste de painel; Aço ACT Bonderite e b) com teste

Conclusões

- Há formas de utilizar a armadura de concreto galvanizada simplesmente ou tratada com um dos tratamentos alternativos, fazendo com que as estruturas aumentem seu tempo de vida útil e suportem altos níveis de cloreto, sem deixarem de ser ecologicamente corretas, o que torna as estruturas sustentáveis!!!!
- A combinação de galvanizar e pintar é sempre uma boa decisão, para exposição à atmosfera. A presença de elevada umidade ou zona de respingos(splash) é problemática.
- É preciso copiar de outros países, os modelos exitosos como o de usar armadura de aço galvanizado.