

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da associação do revestimento de conversão à base de óxido de zircônio com silano sobre aço carbono

Diocleciano Junqueira^a, Gustavo Zaro^b, Juliana dos Anjos^c, Tiago L. Menezes^d, Jane Z. Ferreira^e

Abstract

Paint is the most widely coating used for the protection of metallic substrates. To improve the adherence to the substrate and to increase corrosion resistance, it is a common practice the use of pre-treatments like phosphate and chromate. However, there is a trend in looking for alternatives to replace these processes for others which produce less waste, less toxicity and lower energy consumption. Two new coatings have been studied in recent years: the silanes and zircon oxide. Both can be achieved without heating and create a very diluted and low toxicity effluent. In order to enhance their properties to compete with traditional processes, a technique has been developed to combine the deposition of these coatings over carbon steel substrates. The specimens were subjected initially to a zircon oxide deposition and, after drying, to a silane layer deposition. The corrosion resistance was evaluated by electrochemical and accelerated corrosion assays. The results show that the silane film over the zircon oxide is feasible and that this double coating shows promising properties regarding corrosion protection.

Keywords: nanostructured coating, zircon oxide, silane.

Resumo

O revestimento mais amplamente utilizado para a proteção de substratos metálicos é a pintura. Para melhorar a sua aderência ao substrato e a resistência à corrosão, é prática comum o uso de pré-tratamentos, como a fosfatização e a cromatização. Contudo, há uma tendência em buscar alternativas para substituir estes processos por outros que gerem menor volume de resíduos, com menor toxicidade e menor consumo de energia. Para tanto, dois novos revestimentos têm sido estudados nos últimos anos: os silanos e o óxido de zircônio. Ambos podem ser obtidos sem aquecimento do banho e geram um efluente bastante diluído e de baixa toxicidade. No intuito de potencializar as suas propriedades para competir com os processos tradicionais, desenvolveu-se uma técnica de utilização combinada destes revestimentos sobre substratos de aço carbono. Os corpos de prova receberam inicialmente a deposição de óxido de zircônio e, após secagem, uma camada de silano. A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaios eletroquímicos e de corrosão acelerada. Os resultados mostram que é viável a formação do filme de silano sobre o óxido de zircônio e que este duplo revestimento apresenta propriedades promissoras quanto à proteção contra a corrosão.

Palavras-chave: revestimento nanoestruturado, óxido de zircônio, silano.

^{a,b} Engenheiro, Aluno de Mestrado – LACOR/UFRGS

^{c,d} Engenheiro, Aluno de Doutorado – LACOR/UFRGS

^e Professora, Doutora – LACOR/UFRGS

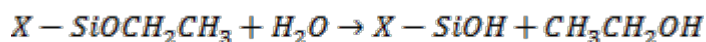
Introdução

Em muitas aplicações, os metais são revestidos com filmes orgânicos para melhorar algumas de suas propriedades, especialmente a resistência à corrosão (1). Para melhorar a aderência destes filmes à superfície metálica, é comum a utilização de pré-tratamentos como a deposição de sais de fosfato, ou de cromatos (2; 3).

Uma nova geração de revestimentos de conversão vem sendo desenvolvida nos últimos anos para substituir a fosfatização e a cromatização, apresentando grandes avanços ambientais e econômicos (4). Um destes novos tratamentos de conversão consiste em um filme muito fino, de ordem nanométrica, de óxido de zircônio e/ou titânio. Este revestimento tem se tornado popularmente conhecido como “nanocerâmico”(2), por tratar-se de um revestimento cerâmico nanoestruturado. Sua fórmula é baseada num sistema contendo ácido hexafluorzircônio (HZrF_6) e, em alguns casos, pode incorporar algum polímero para facilitar a deposição (5; 6).

Nos anos 90, uma nova tecnologia foi introduzida como uma alternativa aos tratamentos de conversão contendo cromo VI. Trata-se dos silanos (7). Estudos mostram que silanos não-funcionais como o bis-1,2-(trietoxi-silil)etano (BTSE) oferecem maior proteção contra a corrosão que os organofuncionais, como o γ -amino-propil-trietoxi-silano (γ -APS) (8), ou γ -glicidoxi-propil-trimetoxi-silano (γ -GPS) (9).

Filmes de silanos são, em sua maioria, depositados via imersão em soluções aquosas e/ou alcoólicas. A água tem a função de hidrolisar os grupos etóxi ou metóxi, formando grupos funcionais silanol, conforme o exemplo da reação a seguir:



onde X representa um grupo funcional como cloro, amina, epóxi, etc.

Um aspecto importante da interação de silanos com superfícies metálicas é a natureza e o pré-tratamento do substrato. Para que o grupo silanol possa se ligar ao substrato, este precisa ter passado por um pré-tratamento alcalino, que forme grupos hidroxila na superfície. Dessa forma, é possível a formação de ligações covalentes do tipo Si–O–Metal na interface metal/filme (10).

Tanto os silanos como os revestimentos de conversão à base de Zr disponíveis comercialmente são, geralmente, menos eficientes que os à base de cromatos no que diz respeito à resistência à corrosão (4). Por isso, neste trabalho estudou-se a associação destes dois revestimentos, visando alcançar um sinergismo entre as propriedades anticorrosivas de ambos, de modo que seja possível atingir um nível de proteção igual ou superior ao oferecido pelos processos tradicionais.

Metodologia

Os corpos de prova utilizados eram de aço carbono série SAE 1006 com dimensões de 1 mm x 120 mm x 60 mm. Para limpeza das peças, utilizou-se um desengraxante comercial. Os banhos de Zr foram formulados a partir de uma solução comercial diluída a 4 %, com pH corrigido a cerca de 4,3 utilizando-se a solução alcalinizante correspondente. Como ativador de superfície para a deposição de Zr utilizou-se HNO_3 5 %. A formulação dos banhos de silano conteve 5 % de BTSE da Sigma Aldrich, 47,5 % de água e 47,5 % de etanol P.A. Para realizar a imersão das peças nos respectivos banhos utilizou-se um elevador de discos Marconi modelo MA 765.

Foram produzidas peças revestidas com óxido de zircônio (Zr), com BTSE (BTSE), com ambos (Zr + BTSE) e sem nenhum revestimento (Branco). Em todos os casos realizou-se desengraxe alcalino por imersão de 5 min a 85 °C seguido por lavagem em água deionizada. Para a deposição de óxido de zircônio, seguiu-se ativação por cerca de 10 s em ácido nítrico 5 %, nova lavagem com água deionizada, imersão de 30 s no banho de Zr e secagem com jato de ar quente.

Para a deposição de BTSE, após o desengraxe e lavagem, a peça seguiu diretamente para a imersão na solução de silano, permanecendo no banho por 120 s. A velocidade de retirada foi de 50 mm/min e, a seguir, secaram-se as peças em estufa a 100 °C por 15 min. Para a deposição combinada de óxido de zircônio e BTSE, utilizaram-se peças previamente revestidas com óxido de zircônio. Estas foram novamente desengraxadas, dada a necessidade de um tratamento alcalino antes da silanização (1; 11; 12; 13), e então encaminhadas para o processo já descrito de deposição de silano.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um potenciostato AutoLab PGSTAT 302, em uma célula de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contraeletrodo um fio de Pt. Para a realização dos ensaios de névoa salina, os corpos de prova foram pintados com tinta Esmalte Sintético da marca Suvinil.

Resultados e discussão

Ensaio eletroquímico

Estudos mostram que, na reação de conversão envolvida na deposição de óxido de zircônio, tem-se inicialmente uma dissolução do metal, seguida da reação de conversão propriamente dita, até que a superfície esteja totalmente coberta e não haja mais metal disponível para a reação (14). A medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP), apresentado na Figura 1, permite visualizar alguns destes eventos.

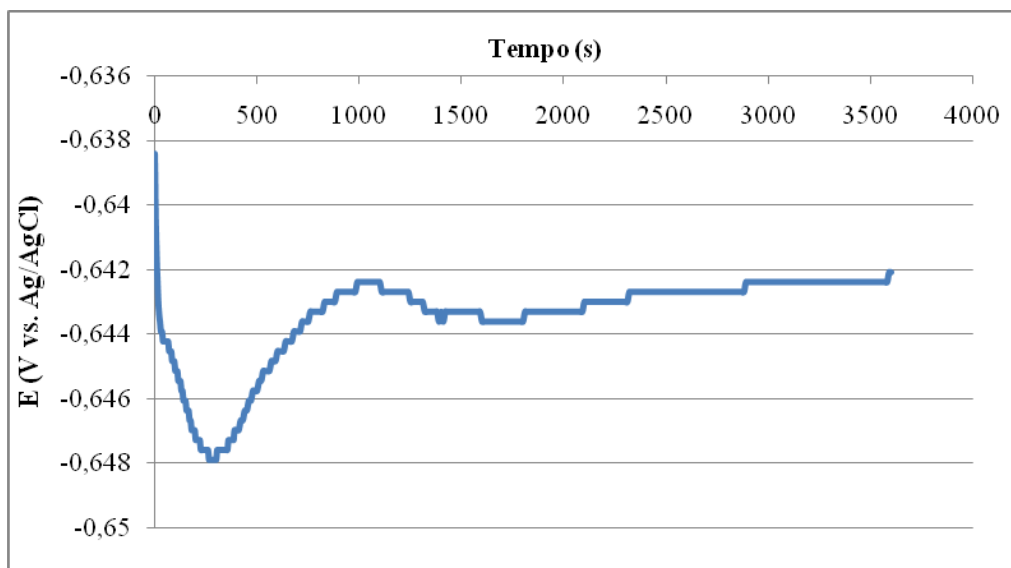


Figura 1 – Acompanhamento do Potencial de circuito aberto do aço carbono em solução de conversão de Zr 4%

A queda de potencial entre 0 s e 300 s é devida à ativação da superfície. A seguir, o potencial sobe devido à reação de conversão, que vai recobrando a superfície ao longo do tempo, até cerca de 1000 s quando a reação cessa e o potencial tende a se estabilizar.

Para comparar o comportamento eletroquímico dos revestimentos em meio corrosivo, realizaram-se ensaios de OCP dos corpos de prova em solução de NaCl 0,1 mol/L. Os resultados encontram-se na Figura 2 e mostram que o BTSE permanece em potenciais mais altos que o Zr até o final do ensaio. A peça com Zr + BTSE inicia num potencial relativamente alto, mas cai rapidamente para valores iguais ou inferiores ao Zr. Este comportamento pode significar que a camada de silano depositada sobre a camada de Zr é menor que o usual, quando esta é aplicada diretamente sobre o substrato, de modo que a barreira de silano resiste por menos tempo ao meio corrosivo.

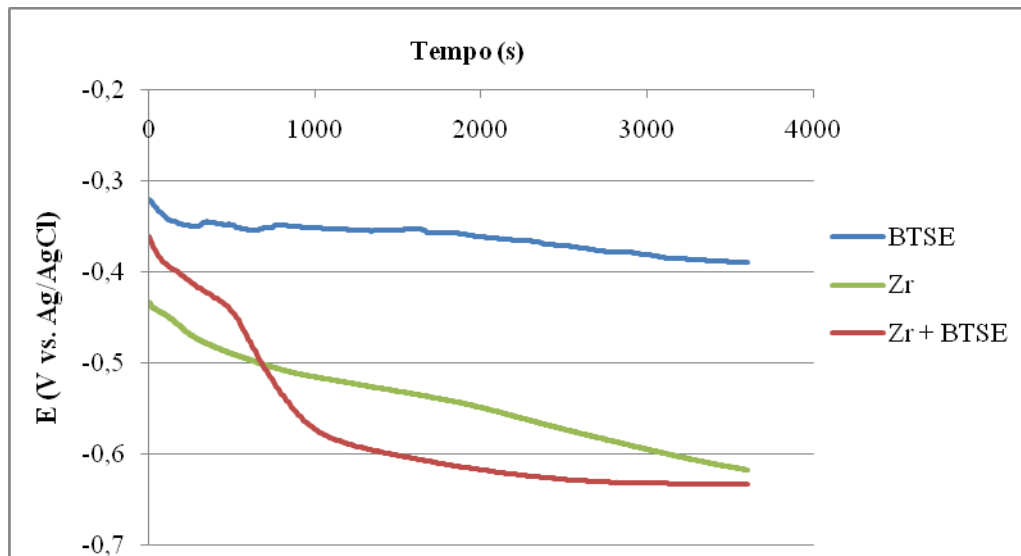


Figura 2 – Acompanhamento do Potencial de Circuito Aberto do aço revestido com os diferentes revestimentos em solução de NaCl 0,1 mol/L

A Figura 3 mostra os resultados de ensaios de polarização potenciodinâmica realizados em solução de NaCl 0,1 mol/L. O corpo de prova com Zr apresentou um potencial de corrosão ligeiramente maior que o Branco. Este resultado já era esperado, visto que a camada de conversão de óxido de zircônio é sabidamente porosa e extremamente fina, o que pouco contribui na proteção do metal sem um tratamento posterior de oleamento ou pintura.

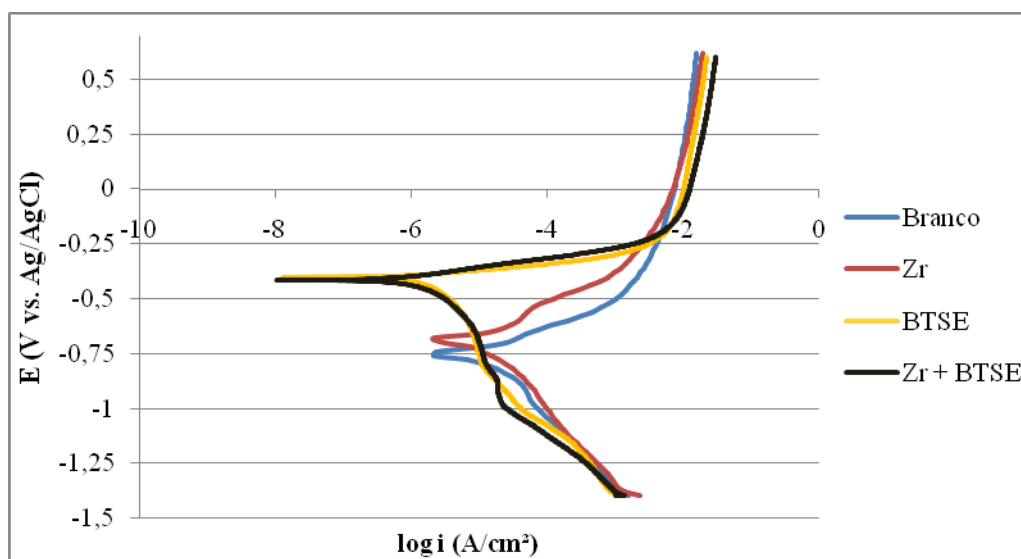


Figura 3 – Polarização potenciodinâmica do aço revestido com os diferentes filmes em solução de NaCl 0,1 mol/L

As curvas referentes às peças revestidas com BTSE e Zr + BTSE apresentaram um comportamento muito semelhante, com um potencial de corrosão mais positivo em relação às demais e uma densidade de corrente mais baixa na maior parte do ensaio. O comportamento praticamente idêntico dos dois revestimentos se deve, provavelmente, apenas à camada de silano, que é responsável pelo efeito barreira. Ou seja, neste ensaio, a presença da camada de óxido de zircônio parece passar despercebida ao meio corrosivo, ficando oclusa sob a camada de silano.

Para avaliar o comportamento eletroquímico dos diferentes revestimentos em função do tempo, utilizou-se o ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Primeiramente foram comparados os espectros de impedância de cada revestimento em tempos de exposição ao meio corrosivo de 5 min, 2 h e 24 h. A Figura 4 mostra o resultado obtido para o revestimento de óxido de zircônio na forma de um diagrama de Nyquist. Entre 5 min e 2 h, observou-se uma redução da resistência do revestimento, indicando que este teve seu desempenho comprometido pelo processo corrosivo. Após 24 h a resistência voltou a subir, possivelmente devido ao acúmulo de produtos de corrosão na superfície.

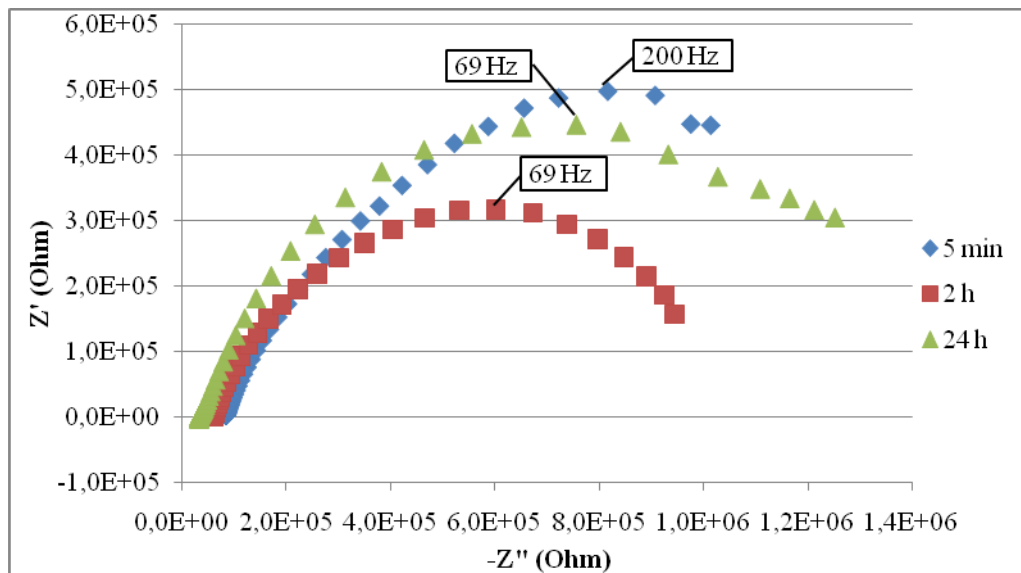


Figura 4 – Diagrama de Nyquist de revestimento de Zr em solução NaCl 0,1 mol/L

A Figura 5 apresenta o diagrama de Nyquist da peça revestida com BTSE. Os valores de impedância eletroquímica diminuem consideravelmente entre 5 min e 2 h, indicando que a camada de silano já é afetada pelo meio após esse intervalo. Após 24 h há apenas uma pequena queda, o que sugere que, após pouco mais de 2 h de imersão, a propriedade do revestimento já atinge valores mínimos.

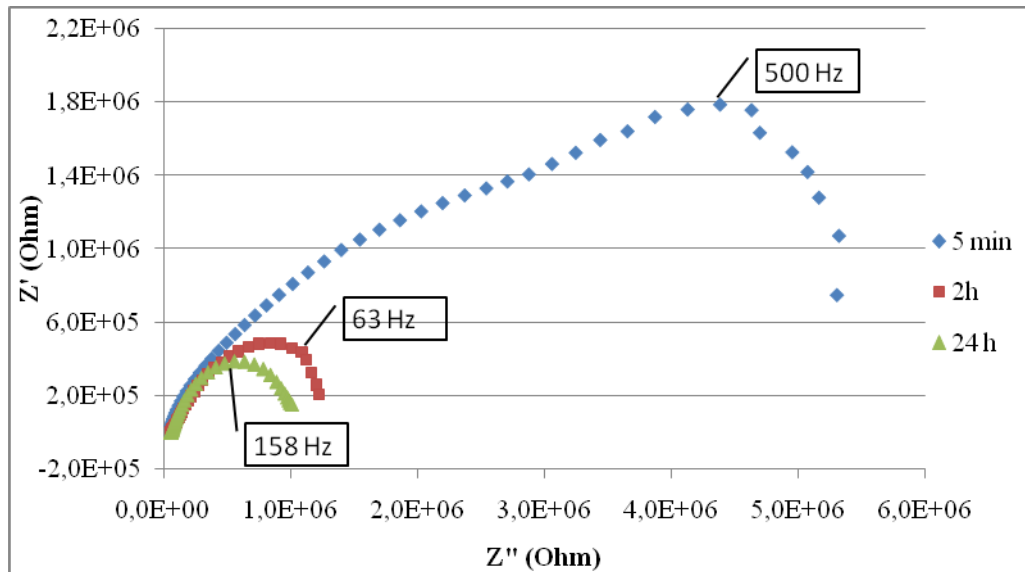


Figura 5 – Diagrama de Nyquist de revestimento de BTSE em solução NaCl 0,1 mol/L

Na Figura 6, encontra-se o diagrama de Nyquist da amostra revestida com Zr + BTSE. O valor máximo de resistência foi observado após 2 h de imersão em NaCl. Acredita-se que este comportamento se deva à formação de uma camada de produtos de corrosão na superfície do metal. Resultados semelhantes já foram observados em outros estudos envolvendo revestimentos de óxido de zircônio (14).

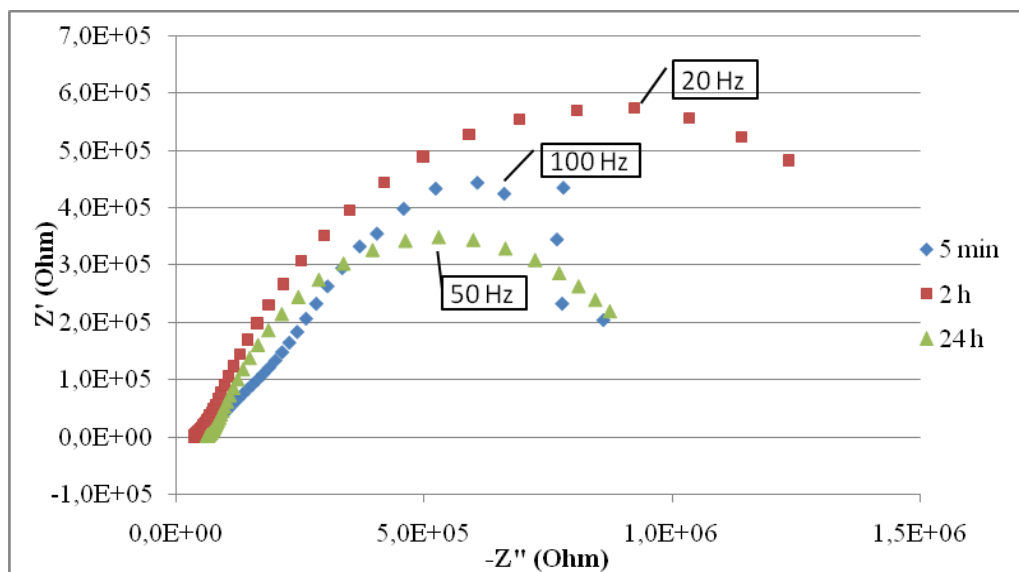


Figura 6 – Diagrama de Nyquist de revestimento de Zr + BTSE em solução NaCl 0,1 mol/L

A seguir, encontram-se os gráficos de comparação dos três revestimentos em estudo para cada tempo de imersão em solução de NaCl. A figura 7 compara as curvas após 5 minutos.

A maior resistência foi notadamente a da amostra com BTSE, provavelmente devido ao efeito de barreira proporcionado pelo revestimento de silano. A amostra de Zr + BTSE apresentou resultado semelhante ao da amostra apenas com Zr. Uma possível justificativa

para este fato é de que o filme de silano depositado sobre o Zr tenha uma menor espessura do que aquele depositado diretamente sobre o substrato de aço carbono.

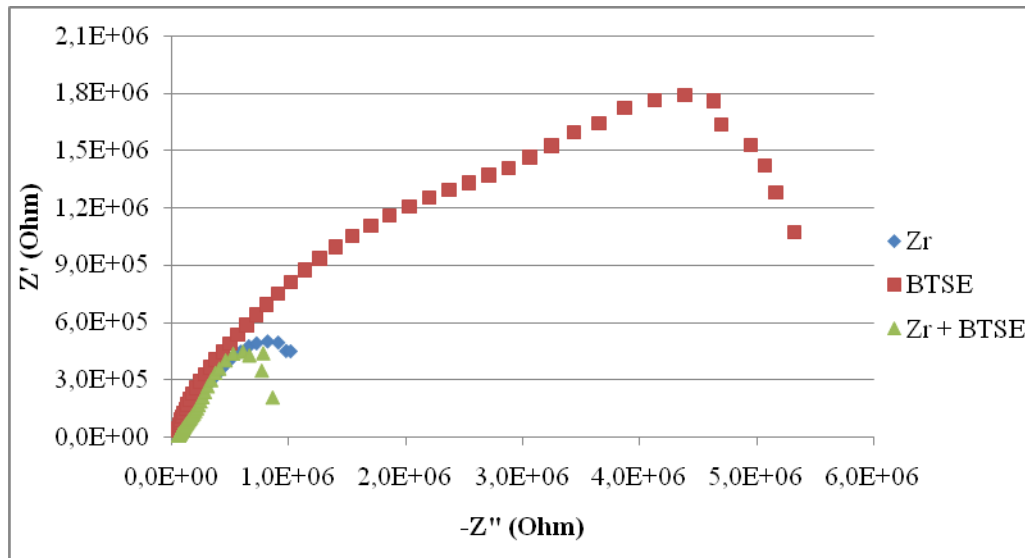


Figura 7 – Diagrama de Nyquist de diferentes revestimentos após 5 min de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L

Após 2 h de imersão em NaCl (Figura 8), a diferença diminui e as amostras BTSE e Zr + BTSE passam a ter valores muito próximos de resistência. Este resultado superior observado na amostra Zr + BTSE pode ser devido a uma interação sinérgica entre a camada de óxido de zircônio e o silano que a recobre. O mais provável é que, para tempos menores, como no caso anterior de 5 min, a qualidade e espessura da camada de silano sejam preponderantes, enquanto que para tempos maiores, a camada de óxido de zircônio começa a desempenhar um papel ativo na proteção do substrato, conjuntamente com a cobertura de silano.

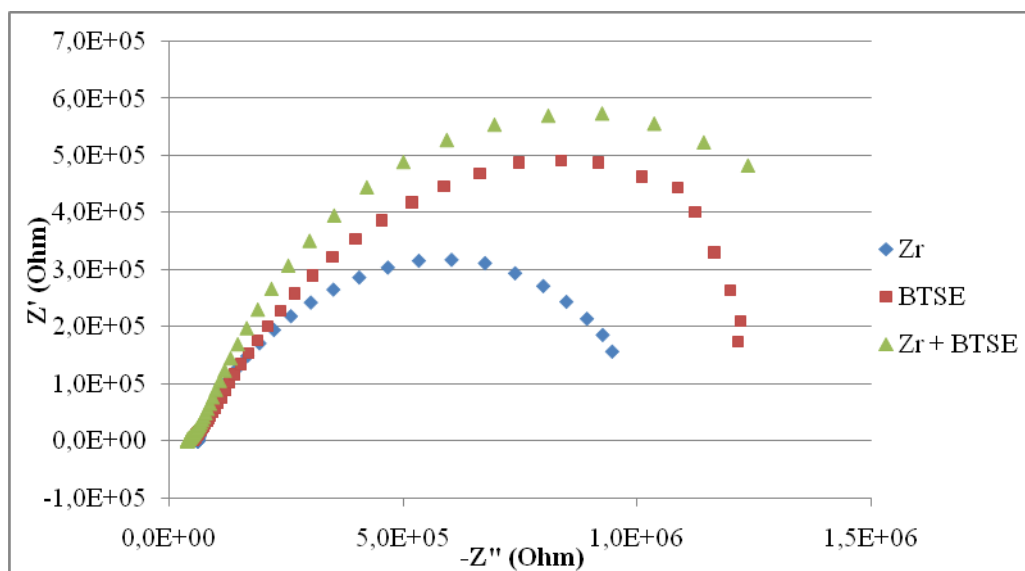


Figura 8 – Diagrama de Nyquist de diferentes revestimentos após 2 h de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L

Em tempos maiores ainda, os três revestimentos já não mantêm suas propriedades originais. Isso pode ser observado na Figura 9, que mostra que não há diferença significativa entre os três processos, indicando que, após 24 h de imersão em NaCl, todos eles já foram deteriorados pelo meio.

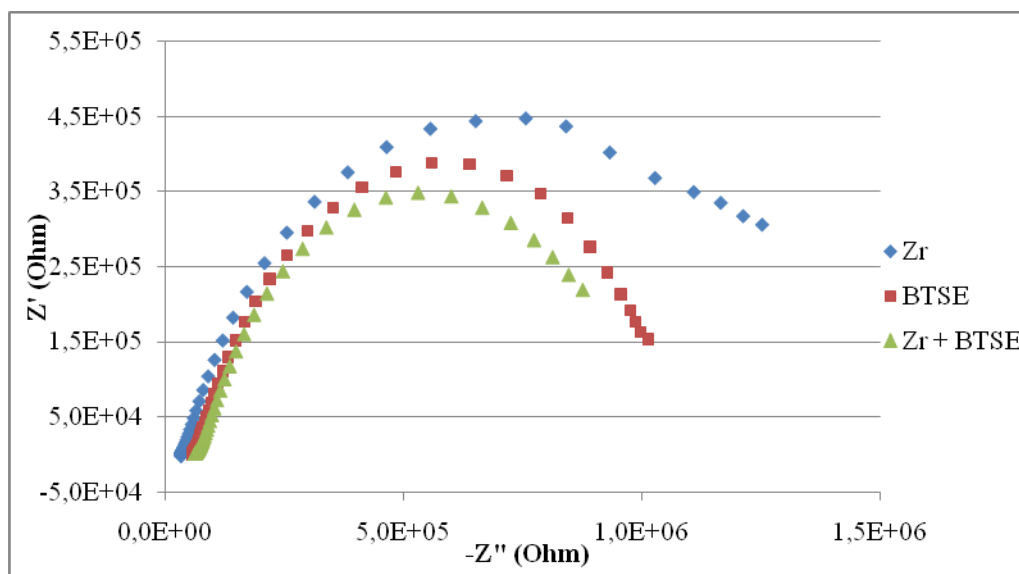


Figura 9 – Diagrama de Nyquist de diferentes revestimentos após 24 h de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L

Corrosão acelerada

O grau de corrosão em câmara úmida foi determinado nas peças sem *top coat*. Os ensaios foram realizados em triplicata e são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Avaliação do grau de corrosão em câmara úmida

	24 h	96 h	120 h	144 h	168 h
Zr 1	V4	V4	V4	V5	V5
Zr 2	V4	V4	V4	V5	V5
Zr 3	V4	V4	V4	V5	V5
BTSE 1	V1	V3	V4	V5	V5
BTSE 2	V1	V3	V4	V5	V5
BTSE 3	V1	V3	V4	V5	V5
Zr + BTSE 1	V1	V3	V3	V4	V4
Zr + BTSE 2	V0	V3	V3	V4	V5
Zr + BTSE 3	V1	V3	V3	V3	V3

Graus de Corrosão Vermelha

V0 - Perfeito	V2 - Pontos em geral	V4 - Parcial: pontos e áreas
V1 - Pontos em áreas localizadas	V3 - Áreas localizadas	V5 - Total

Com 24 h de exposição, as peças revestidas com óxido de Zr já apresentaram grau de corrosão V4, enquanto as demais tinham grau de corrosão V0 ou V1. As peças revestidas com BTSE atingiram grau de corrosão V4 somente após 120 h e as peças com Zr + BTSE somente após 144 h. O ensaio foi interrompido após 168 h e as peças revestidas de óxido de Zr e de BTSE apresentavam grau de corrosão V5 (total), enquanto as peças com Zr + BTSE tiveram graus de corrosão entre V3 e V5. Estes resultados indicam que dentre os três revestimentos em estudo, o que apresenta maior resistência à corrosão sem *top coat* é o Zr + BTSE, seguido pelo BTSE e, finalmente, o Zr.

Na Tabela 2, encontram-se os resultados da avaliação do Grau de Enferrujamento, Tamanho e Densidade de Bolhas em função do tempo para o ensaio em câmara de Névoa Salina.

Tabela 2 – Avaliação do grau de corrosão em câmara de névoa salina

	24 h	72 h	192 h	216 h
Branco	F0 T0 D0	F1 T0 D0	F1 T3 D2	F1 T3 D2
Zr	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T2 D2	F0 T2 D2
BTSE	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0
Zr + BTSE	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0	F0 T0 D0
Legenda				
	Grau de Enferrujamento		F0 → F5	
	Tamanho de Bolhas		T0 → T5	
	Densidade de Bolhas		D0 → D5	

Após 72 horas, apenas a amostra Branco apresentou grau de enferrujamento F1, enquanto as outras permaneciam intactas. Somente após 192 horas de ensaio houve alteração na peça com Zr, que apresentou níveis T2 e D2 de densidade e tamanho de bolhas, respectivamente, e na peça com BTSE, com níveis F1, T0 e D0. Nesse ponto, a amostra Branco já apresentava níveis F1, T3 e D2. Isso mostra que os três tipos de pré-revestimentos em estudo proporcionam um aumento na resistência à corrosão do material. O ensaio foi conduzido até o tempo de 216 horas, permanecendo com o mesmo resultado. Ao contrário das amostras Branco e Zr, a amostra BTSE não apresentou a formação de bolhas, o que indica uma melhor aderência da tinta ao substrato, no entanto, detectou-se o aparecimento de corrosão vermelha em nível F1. Da combinação destes resultados, acredita-se que o pré-revestimento de Zr apresente alguma propriedade anticorrosiva semelhante a um inibidor, enquanto que o BTSE atue principalmente através do efeito barreira e do aumento da aderência da tinta. Esta afirmação é ratificada pelo resultado da amostra de Zr + BTSE, que não apresentou qualquer tipo de corrosão ou formação de bolhas (F0 T0 D0) mesmo após as 216 horas do ensaio.

Conclusões

Os ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram que o pré-revestimento de BTSE apresenta melhores propriedades que o de Zr e que a combinação destes na forma do revestimento Zr + BTSE tem um comportamento muito próximo ao do revestimento BTSE, com apenas alguns indícios de um sinergismo entre Zr e BTSE.

Os ensaios de Câmara Úmida e Câmara de Névoa Salina mostraram que o revestimento combinado Zr + BTSE superou os demais na maioria dos pontos avaliados. Este resultado reflete a necessidade da pintura após o substrato receber algum dos tratamentos em

questão. Isso reitera a classificação atribuída a estes como pré-tratamentos ou pré-revestimentos, visto que suas propriedades benéficas se sobressaem somente quando associadas à pintura.

Com a continuidade dos estudos, espera-se verificar o impacto da associação destes dois revestimentos nas propriedades de aderência da tinta, bem como a influência do substrato (aço ou aço + Zr) na espessura e qualidade da camada de silano depositada.

Referências bibliográficas

- (1) BATAN, A., BRUSCIOTTI, F., DE GRAEVE, I., VEREECKEN, J., WENKIN, M., PIENS, M., PIREAUX, J. J., RENIERS, F., TERRY, H. Comparison between wet deposition and plasma deposition of silane coatings on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 2, p. 126-132, Oct 2010. ISSN 0300-9440.
- (2) DRONIOU, P., FRISTAD, W. E., LIANG, J.-L. Nanoceramic-based conversion coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Metal Finishing**, v. 103, n. 12, p. 41-43, 2005. ISSN 0026-0576.
- (3) LUNDER, O., SIMENSEN, C., YU, Y., NISANCIOGLU, K. Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. **Surface & Coatings Technology**, v. 184, n. 2-3, p. 278-290, Jun 22 2004. ISSN 0257-8972.
- (4) TANEM, B. S., LUNDER, O., BORG, A., MARDALLEN, J. AFM adhesion force measurements on conversion-coated EN AW-6082-T6 aluminium. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 29, n. 5, p. 471-477, Jul 2009. ISSN 0143-7496.
- (5) DECK, P. D., MOON, M., SUJDAK, R. J. Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1-4, p. 39-48, May-Aug 1998. ISSN 0300-9440.
- (6) DECK, P. D., REICHGOTT, D. W. Characterization of chromium-free no-rinse prepaint coatings on aluminum and galvanized steel. **Metal Finishing**, v. 90, n. 9, p. 29-35, 1992.
- (7) GRAEVE, I., VEREECKEN, J., FRANQUET, A., VAN SCHAFTINGHEN, T., TERRY, H. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 224-229, Jun 1 2007. ISSN 0300-9440.
- (8) TRABELSI, W., DHOUBI, L., TRIKI, E., FERREIRA, M. G. S., MONTEMOR, M. F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanized steel pretreated with aminosilanes. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, n. 2-3, p. 284-290, 2005. ISSN 0257-8972.

- (9) SUBRAMANIAN, V., VAN OOIJ, W. J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. **Corrosion**, v. 54, n. 3, p. 204-215, Mar 1998. ISSN 0010-9312.
- (10) PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**. New York: Plenum Press 1990.
- (11) FRANQUET, A., BIESEMANS, M., WILLEM, R., TERRYN, H., VERECKEN, J. Multinuclear 1D-and 2D-NMR study of the hydrolysis and condensation of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 18, n. 7, p. 765-778, 2004. ISSN 0169-4243.
- (12) FRANQUET, A., DE LAET, J., SCHRAM, T., TERRYN, H., SUBRAMANIAN, V., VAN OOIJ, W. J., VERECKEN, J. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 384, n. 1, p. 37-45, Mar 1 2001. ISSN 0040-6090.
- (13) FRANQUET, A., TERRYN, H., VERECKEN, J. Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 8, p. 681-684, Aug 2004. ISSN 0142-2421.
- (14) FEDRIZZI, L., DEFLORIAN, F., BONORA, P. L. Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 6, p. 969-978, 1997. ISSN 0013-4686.