
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Avaliação da influência do revestimento de nanozircônio depositado com tetraetoxissilano (TEOS) em aço galvanizado na proteção contra corrosão

Daniela Bertol^a, Jane Zoppas Ferreira^b

Abstract

Conversion coatings such as chromates are widely used in metallic surfaces. However, this process causes environmental problems due to its compounds toxicity. Searching for the substitution of hexavalent chromium, cleaner technologies like nanoceramic coatings and silanes presents themselves with great potential. The present work evaluates the corrosion protection by using tetraethoxysilane (TEOS) coating combined with the nanoceramic conversion coating from hexafluorozirconium acid on galvanized steel. The coatings were evaluated when nanozirconium was deposited firstly followed by TEOS, in different immersion steps, and when both were deposited in one single step, with 24 h hydrolysis of the immersion solution. By the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization tests, the electrochemical behaviour of the samples was studied. In order to determine the best obtained coating, the surface was analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM), associated with Energy Dispersion Spectroscopy (EDS). Results show a superior performance of the single step coated samples, especially after 48 h and 72 h of immersion in 0.1 M NaCl.

Keywords: galvanized steel, corrosion, nanozirconium, conversion coating, silane.

Resumo

Revestimentos de conversão como cromatos são amplamente utilizados em substratos metálicos, porém, a cromatização causa problemas ambientais devido à toxicidade de seus compostos. Buscando a substituição do cromo hexavalente, tecnologias mais limpas como revestimentos nanocerâmicos e silanos apresentam-se como grande potencial. O presente trabalho avalia a influência do revestimento de tetraetoxissilano (TEOS) quando combinado com o revestimento de conversão nanocerâmico a partir do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado na proteção contra corrosão do substrato. Foram avaliados os revestimentos quando depositado primeiramente nanozircônio seguido de TEOS, em diferentes etapas de imersão, e quando ambos foram depositados em uma única etapa, com 24 h de hidrólise da solução de imersão. Através dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e de Polarização Potenciodinâmica avaliou-se o comportamento eletroquímico das amostras, e a caracterização do depósito no substrato foi avaliada por Microscopia Eletrônica

^a Mestranda, Engenheira de Materiais – LACOR, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

^b Prof^a. Dr^a. Orientadora, Química – LACOR, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

de Varredura (MEV), associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), para determinar o melhor revestimento obtido. Resultados apontam um desempenho superior das amostras revestidas em etapa única, especialmente após 48 h e 72 h em NaCl 0,1 M.

Palavras-chave: aço galvanizado, corrosão, nanozircônio, revestimento de conversão, silano.

Introdução

Dentre os diversos materiais disponíveis na atualidade, os materiais metálicos ainda abrangem grande fatia do mercado. Porém, dentre algumas desvantagens, estes materiais podem apresentar falhas quando expostos em alguns ambientes, o que requer tratamentos para promover resistência à corrosão. Os revestimentos de conversão, tanto empregados como pré-tratamento para pintura quanto como tratamento final, são amplamente utilizados com finalidade anticorrosiva sobre o aço galvanizado, principalmente na indústria automotiva e de linha branca, sendo um dos mais comuns a cromatização hexavalente. No entanto, tal processo envolve o uso de banhos complexos, compostos tóxicos e gera efluentes de difícil tratamento e descarte, o que acarreta em um aumento de custos e em problemas ambientais. A cromatização a base de cromo trivalente, apesar de reduzidos danos ambientais, não atinge desempenho tão satisfatório como a de cromo hexavalente para que justifique seu uso. (1; 2).

Neste contexto, algumas tecnologias apresentam-se como substitutos adequados aos cromatos, são eles os revestimentos nanocerâmicos e silanos. Estas novas alternativas além de possuírem bom desempenho anticorrosivo também são compatíveis com tintas, possibilitando pintura posterior. Os nanocerâmicos são revestimentos formados de uma solução precursora de flúor e zircônio ou titânio para produzir uma camada delgada de cerâmico sobre o substrato metálico. Já os revestimentos a base de silanos são moléculas híbridas orgânico-inorgânicas que atuam como uma ponte molecular entre a superfície metálica e o revestimento a ser aplicado sobre ela (3; 4; 5).

O presente trabalho visa estudar a influência dos revestimentos nanozircônio e tetraetoxisilano na propriedade anticorrosiva do aço galvanizado, quando depositados juntos, em etapas separadas e em etapa única, comparando os respectivos desempenhos com resultado obtido também do processo de cromatização, do nanozircônio apenas e do aço galvanizado não revestido. Para análise dos resultados foram feitos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

Metodologia

O substrato utilizado foi uma chapa do aço galvanizado comercial, com espessura de 1 mm, que foi cortada nas dimensões 100 mm x 50 mm. O pré-tratamento da superfície é uma etapa crucial para obter um bom revestimento e foi realizada através de desengraxe, realizado com o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N, seguido de lavagem abundante com água destilada e deionizada. As amostras brancas (aço galvanizado) e cromatizadas (Cr³⁺) foram preparadas para efeito de comparação.

A solução de cromo trivalente utilizada foi a solução comercial Surtec 680, ajustando pH para 1,8 com ácido nítrico p.A. Para a solução de nanocerâmico foi feita uma solução aquosa com concentração equivalente a 3,5 mmol (0,3% de Zr) a partir do ácido hexafluorzircônio 50%

comercial, utilizando hidróxido de sódio para ajuste de pH em 4. Já a solução de silano foi preparada na proporção 2%/49%/49% de tetraetoxisilano (TEOS), água e álcool etílico P.A., respectivamente, com pH ajustado em 4 com ácido acético glacial 5% e 24 h de hidrólise com agitação.

Os parâmetros de deposição dos revestimentos foram escolhidos com base em trabalhos anteriores, ou seja, os revestimentos de nanocerâmico foram obtidos com 90 s e 120 s de imersão na solução de conversão e os revestimentos de silano entre 120 s a 900 s, mantendo o pH em 4, uma vez que se mostrou um valor satisfatório para deposição de ambas as soluções (6; 7). Para os experimentos, as amostras foram tratadas de acordo com o fluxograma da figura 1.

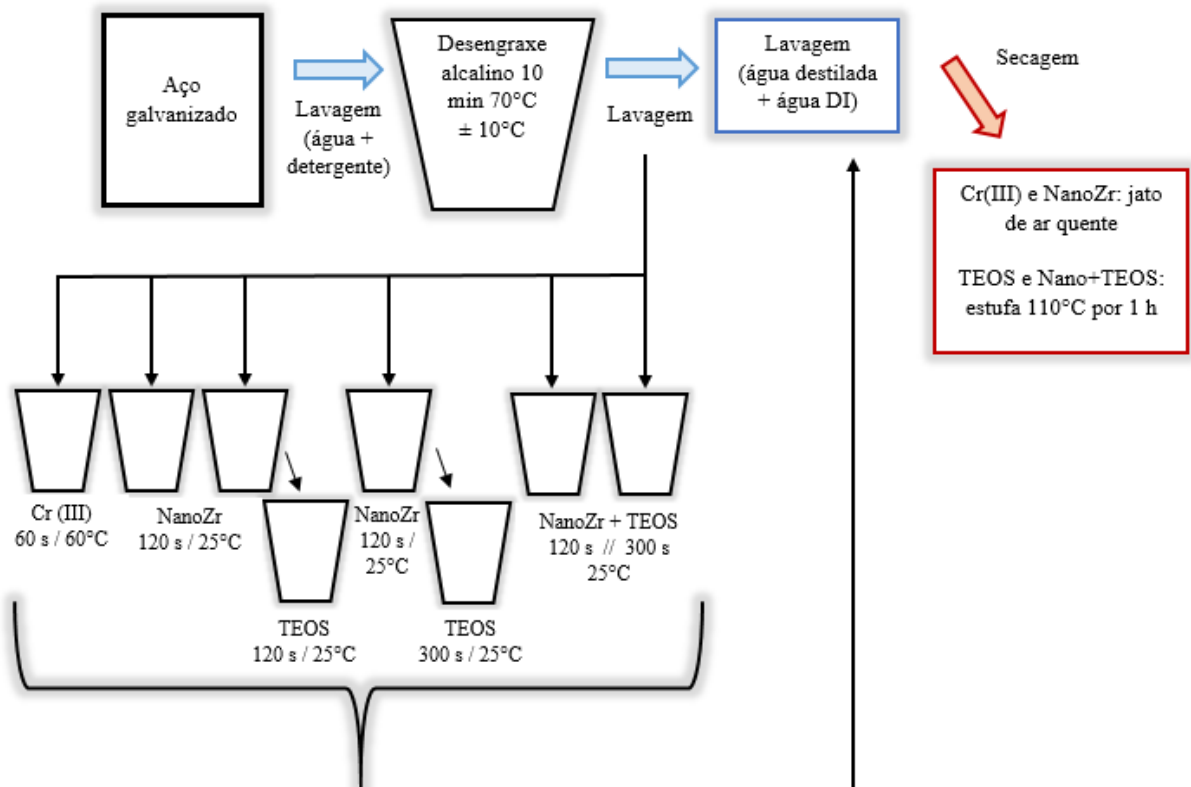


Figura 1 – Esquema do processo de preparação das amostras.

As peças foram revestidas por imersão através do método dip-coating com o equipamento Elevador de Disco MA765 da Marconi, com velocidade de imersão e de retirada de 7 mm.s⁻¹, variando-se os tempos de imersão nas soluções. Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, usando o programa NOVA, em uma célula de três eletrodos, contando com o eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra-eletrodo de Pt e o eletrodo de trabalho, com uma área exposta ao eletrodo de 0,64 cm² dentro de uma gaiola de Faraday.

Depois de revestidas nos diferentes tempos de imersão, as peças foram imersas em solução NaCl 0,1 M e as medidas de EIE foram realizadas após 2 h, 24 h, 48 h e 72 h em contato com o eletrólito, aplicando uma varredura de frequências desde 100 KHz até 10 mHz. O ensaio de polarização potenciodinâmica foi feito após 30 min de imersão na solução de NaCl para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de - 1,5 V até 0,1 V com velocidade

de varredura de 1 mV/s. A avaliação dos revestimentos por MEV/EDS foi feita utilizando o microscópio modelo PW-100-017 da Phenon World, para caracterização morfológica e química, utilizando tensão de 5 kV para obter informações provenientes da superfície.

Resultados e discussão

Após serem tratadas e revestidas conforme o procedimento descrito anteriormente, as amostras foram nomeadas de acordo com a tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.

Amostra	Tempo de imersão	Nomenclatura
Aço galvanizado	-	Branco
Cromatizado	60 s	Cr (III)
Nanozircônio	120 s	NanoZr
Nanozircônio // silano	120 s // 120 s	Nano + TEOS 2 min
Nanozircônio // silano	120 s // 300 s	Nano + TEOS 5 min
Nanozircônio com silano	120 s	NanoTEOS 2 min
Nanozircônio com silano	300 s	NanoTEOS 5 min

Através dos resultados obtidos pelo ensaio de impedância eletroquímica pode-se observar o desempenho dos revestimentos, em comparação com a amostra branca e a cromatizada, após os diversos tempos de contato com a solução de NaCl 0,1 M, sendo apresentados aqui apenas os resultados mais relevantes, após 48 h e 72 h, conforme mostrado nas figuras 2 e 3.

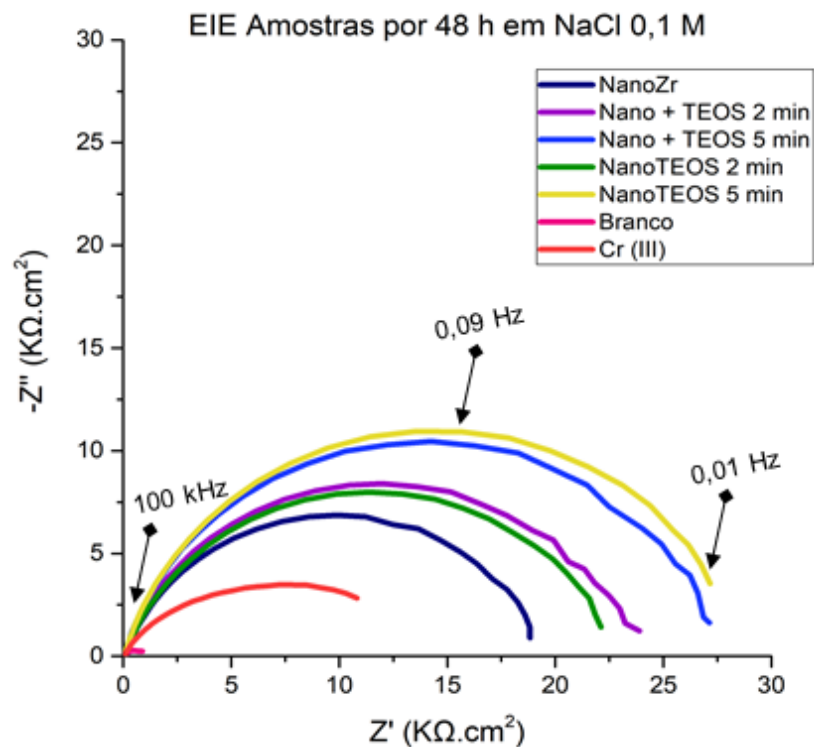


Figura 2 – Diagrama de Nyquist obtido das amostras revestidas imersas em NaCl por 48 h.

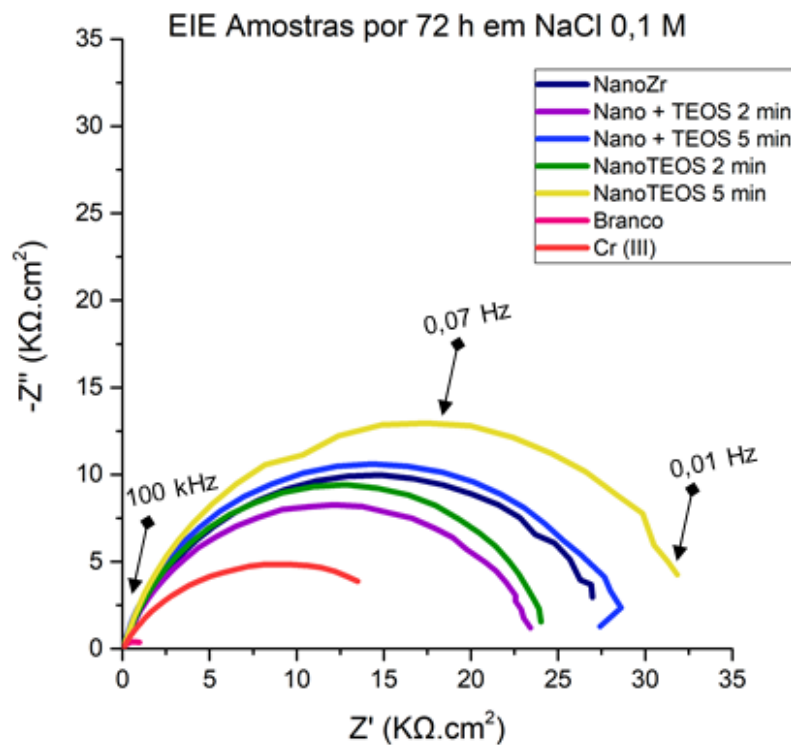


Figura 3 – Diagrama de Nyquist obtido das amostras revestidas imersas em NaCl por 72 h.

O semicírculo capacitivo formado no ensaio de EIE representa aqui a resistência do revestimento protetivo, ou seja, quanto maior a impedância obtida melhor o desempenho do revestimento, podendo atribuir-se tal comportamento à maior espessura e/ou maior uniformidade de camada formada. Tratando-se de um revestimento em escala nanométrica como o do presente trabalho, tempos curtos de deposição podem acarretar em formação mais irregular de camada, iniciando preferencialmente nos sítios ativos e se espalhando ao longo do substrato conforme o passar do tempo de conversão. No entanto, tempos muito longos podem prejudicar o revestimento, pois, apesar de mais espessos, podem apresentar maior concentração de trincas na camada.

A análise mostra que todos os revestimentos possuem desempenho superior ao cromatizado trivalente, e nota-se que os melhores resultados obtidos foram para a amostra onde foi depositado silano junto com o nanocerâmico, em uma única etapa com 300 s de conversão e na amostra depositada primeiramente com nanocerâmico seguida de um depósito de silano, tanto em 48 h quanto em 72 h de contato com NaCl. Esse comportamento deve-se ao fato de que a presença do silano atua como uma proteção de barreira adicional ao revestimento de zircônio, além de proteger poros e pontos não uniformes da camada nanométrica.

Dos ensaios de impedância eletroquímica em 72 h de imersão em NaCl pode-se calcular as capacitâncias equivalentes dos revestimentos ($C = 1/(2 \pi f R_t)$), e os valores encontrados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Capacitância dos revestimentos após 72h de imersão em NaCl.

Amostra	C
Branco	470 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Cr (III)	300 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
NanoZr	49 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Nano + TEOS 2 min	27 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Nano + TEOS 5 min	30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
NanoTEOS 2 min	44 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
NanoTEOS 5 min	71 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

O valor da capacitância é inversamente proporcional à resistência e, possivelmente, à espessura ou homogeneidade do filme e aumenta com a área exposta da liga e a rugosidade que ela apresenta. Os baixos valores de capacitância dos revestimentos nanocerâmicos indicam a maior inibição da superfície frente ao processo corrosivo. Para verificar e comparar o desempenho dos revestimentos, avaliando o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), foi realizado o ensaio de polarização como complemento à análise de impedância. As amostras foram condicionadas por 30 minutos no eletrólito. Na figura 4 é possível observar a diferença entre os potenciais de corrosão de cada amostra.

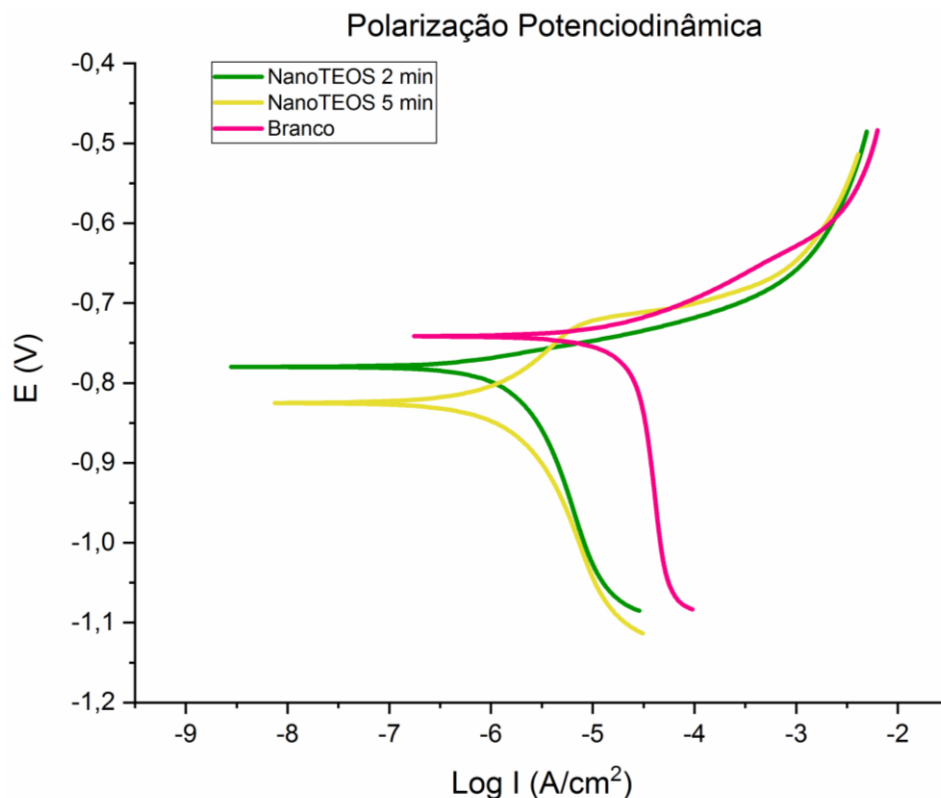


Figura 4 – Curvas de polarização das amostras revestidas.

De um modo geral, a densidade de corrente é um indicador da velocidade das reações de corrosão. Os revestimentos apresentaram densidade de corrente de corrosão similares, observando-se que as amostras NanoTEOS 2 min e NanoTEOS 5 min apresentaram densidade de corrente levemente inferior às demais. Quando comparadas com a amostra não

revestida, pode-se notar claramente a redução da I_{corr} nas amostras revestidas (Tabela 3), o que reforça os resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica, apontando a efetividade dos revestimentos na proteção à corrosão.

Tabela 3 – Densidades de corrente de corrosão dos revestimentos.

Amostra	I_{corr}
Branco	15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
NanoTEOS 2 min	1,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
NanoTEOS 5 min	2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

O resultado do ensaio de polarização deve ser observado com cautela, pois as correntes medidas podem ser uma mistura da contribuição do substrato e do revestimento, especialmente se este é poroso. A influência do substrato, sobretudo para revestimentos de baixa espessura como os estudados neste trabalho, pode interferir nos resultados. As baixas capacitâncias, entretanto, corroboram com os resultados das baixas taxas de corrosão.

Por fim, as microscopias eletrônicas de varredura associadas ao EDS confirmam a formação do revestimento na superfície do aço galvanizado, tanto no revestimento obtido em duas etapas quanto no de etapa única, conforme as Figuras 5, 6 e 7 e Tabelas 4, 5 e 6.

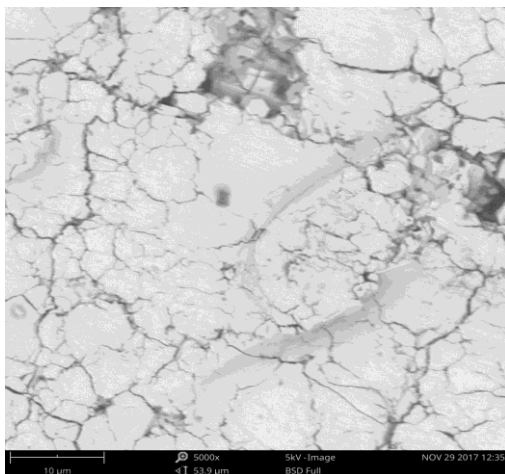


Figura 5 – MEV da amostra branco (5000x).

Tabela 4 – EDS da amostra branco.

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	82.09	88.89
Ferro (Fe)	9.64	8.92
Oxigênio (O)	8.27	2.19

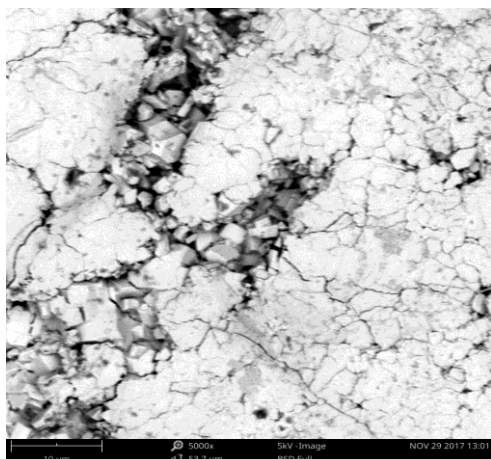


Figura 6 – MEV da amostra Nano + TEOS 2 min (5000x).

Tabela 5 – EDS da amostra Nano + TEOS 2 min.

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	68.57	79.42
Oxigênio (O)	17.65	5.00
Ferro (Fe)	8.27	8.18
Zircônio (Zr)	4.16	6.72
Silício (Si)	1.36	0.68

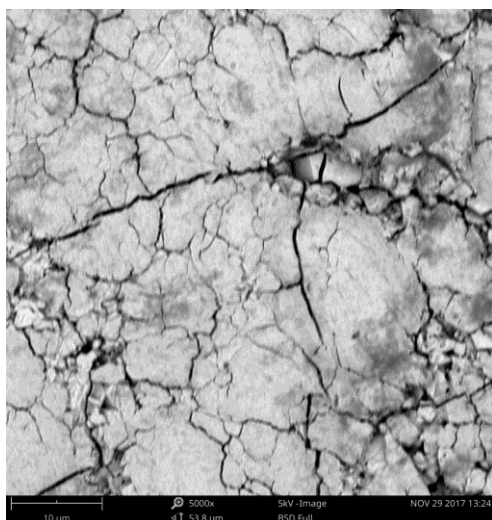


Figura 7 – MEV da amostra NanoTEOS 5 min (5000x).

Tabela 6 – EDS da amostra NanoTEOS 5 min.

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	67.66	82.53
Oxigênio (O)	19.96	5.96
Ferro (Fe)	7.90	8.23
Silício (Si)	3.68	1.93
Zircônio (Zr)	0.80	1.36

Pela espectroscopia de dispersão de energia pode-se notar que o tetraetoxissilano encontra-se em maior quantidade quando depositado juntamente com o nanocerâmico em etapa única e com 5 minutos de conversão, indicando que a formação do revestimento silano é mais fácil diretamente sobre o aço galvanizado do que sobre o nanocerâmico, como mostram as análises das amostras Nano + TEOS 2 min e NanoTEOS 5 min.

Conclusões

De acordo com os resultados gerados no presente trabalho, pode-se observar maior resistência à corrosão do substrato de aço galvanizado quando revestido com nanozircônio combinado com tetraetoxissilano, sendo esta resistência ligeiramente maior quando depositados em etapa única do que quando depositados em etapas distintas, conforme apontaram os ensaios de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.

Por microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão de energia verifica-se maior quantidade de silano depositado no revestimento por etapa única, ao contrário do observado quando o revestimento é realizado em duas etapas, e pode-se ainda afirmar que tempos maiores de conversão favorecem a formação do revestimento quando este é feito em etapa única.

Referências bibliográficas

- (1) ZARO, G.; ABREU, T. M.; FERREIRA, J. Z. **Uso de revestimento de conversão à base de zircônio em substituição ambientalmente correta aos processos de cromatização e fosfatização.** In: 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2012, 8 p.
- (2) MORAES, J. A. **Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono.** 2010. 117 p. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- (3) ZARO, G. **Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado.** 2013. 184 p. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- (4) FRANCISCO, J. S. **Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvanized combinado com tintas anticorrosivas.** 2013. 106 p. Tese (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- (5) PETRIE, E. M. Silanes as primers and adhesion promoters for metal substrates. *Metal Finishing*, v. 105, n. 7-8, p. 85-93, Aug. 2007.
- (6) CAPELOSSI, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvanized”.** 2011. 347 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- (7) MOHAMMADLOO, H. E.; et al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, n. 19-20, p. 4132-4139, Apr. 2012.