



Revestimento à base de nanozircônio e tetraetoxisilano (TEOS) como alternativa aos revestimentos à base de cromatos em aço galvanizado

Daniela Bertol¹, Jane Zoppas Ferreira²

¹ LACOR/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (bertoldaniela@gmail.com)

² LACOR/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (jane.zoppas@ufrgs.br)

Resumo

Muito utilizados como tratamento anticorrosivo e para ancoragem de tintas, os revestimentos de conversão como cromatos e fosfatos são amplamente empregados em substratos metálicos. Contudo, sabe-se que a cromatização causa problemas ambientais devido à toxicidade de seus compostos e a geração de efluentes de difícil tratamento. Buscando a substituição do processo de cromatização, tecnologias ambientalmente corretas como revestimentos nanocerâmicos e silanos apresentam-se como grande potencial. O presente trabalho avalia a influência do revestimento de tetraetoxisilano (TEOS) quando combinado com o revestimento de conversão nanocerâmico a partir do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado na proteção contra corrosão, em comparação com o cromatizado a base de cromo trivalente. 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. Pelas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) avaliou-se o comportamento eletroquímico das amostras e a resistência à corrosão foi avaliada através da análise acelerada em câmara úmida, com a finalidade de determinar o melhor revestimento em um conjunto de parâmetros.

Palavras-chave: Corrosão. Revestimento nanocerâmico. Silano.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Nanozirconium and tetraethoxysilane based coatings as an alternative to chromate based coatings on galvanized steel

Abstract

Highly used as anticorrosive treatment and for paints anchorage, conversion coatings such as chromates and phosphates are widely applied in metal substrates. However, it is known that chromatization causes environmental problems due to the toxicity of its compounds and the generation of difficult-to-treat effluents. In order to replace the chromatization process, environmentally correct technologies such as nanoceramic coatings and silanes present great potential. The present work evaluates the influence of the tetraethoxysilane (TEOS) coating when combined with the nanoceramic conversion coating from hexafluorzirconium acid on galvanized steel in the protection against corrosion, as compared to the chromatised with trivalent chromium. The coatings were evaluated when first deposited nanozirconium followed by TEOS in different stages of immersion, and when both were deposited in a single step with 24 h of hydrolysis of the immersion solution. The electrochemical behavior of the samples was evaluated by the analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and the corrosion resistance was evaluated through the wet chamber accelerated analysis, in order to determine the best coating considering a set of parameters.

Key words: Corrosion. Nanoceramic coating. Silane.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

Grande parte dos materiais metálicos utilizados, principalmente na indústria automotiva, faz o uso de revestimentos de conversão, sendo o processo de cromatização a base de cromo hexavalente um dos mais comumente empregados devido a excelente proteção à corrosão que este confere ao material. Tal processo, porém, possui diversas desvantagens para o meio ambiente por envolver o uso de metais pesados, gerar efluentes de difícil tratamento e pelo fato de o cromo hexavalente ser um poluente altamente tóxico. A cromatização a base de cromo trivalente, apesar de ser pouco menos problemática do ponto de vista ambiental, não apresenta um desempenho tão satisfatório quanto o processo a base do cromo hexavalente, por consequência motivando a busca por novas tecnologias para substituir os revestimentos de cromatos.

Atualmente novas tecnologias já são estudadas e empregadas na indústria, dentre elas estão os revestimentos nanocerâmicos a base de zircônio e os revestimentos silanos. Estes revestimentos, por sua vez, além de atuarem na proteção contra corrosão também conferem uma boa ancoragem de tintas e revestimentos orgânicos (LUCENA, 2014). Os revestimentos nanocerâmicos a base de ácido hexafluorzircônio consistem na conversão da superfície metálica em uma fina camada de óxido de zircônio, processo que ocorre em menos etapas, em tempos mais curtos e com uso de banhos aquosos e mais diluídos, entre outras vantagens (COSTA, 2014).

Por sua vez, os revestimentos de silanos para proteção à corrosão em escala industrial, apesar de demonstrarem um bom desempenho, ainda encontram-se em fase de testes, visto que seu processo envolve etapas de hidrólise e cura, o que se apresenta como um entrave em processos produtivos de alta demanda (CAPIOTTO, 2006). Além da proteção por barreira, uma vantagem dos silanos é a possibilidade de obterem-se revestimentos mais hidrofóbicos, reforçando a proteção à corrosão (MAHDAVIAN et al, 2017).

Este trabalho estuda o uso do revestimento de nanozircônio combinado com o revestimento de tetraetoxissilano, depositados sobre o aço galvanizado em etapa única e em etapas consecutivas, em comparação com os processos de cromatização trivalente e com o nanozircônio apenas, a fim de obter revestimentos mais limpos ambientalmente. As amostras foram analisadas pelo ensaio de impedância eletroquímica (EIE) e avaliadas nos ensaios acelerados de câmara úmida.

2 Experimental

Foi utilizado como substrato uma chapa do aço galvanizado comercial da Usiminas, com espessura de 1 mm, que foi cortada nas dimensões 100 mm x 50 mm. O pré-tratamento da superfície é uma etapa crucial e foi realizada através de desengraxe, realizado com o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N, seguido de mais lavagens com água destilada e deionizada. Foram preparadas as amostras brancas (aço galvanizado) e cromatizadas (Cr^{3+}) 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 tetraetoxissilano (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.

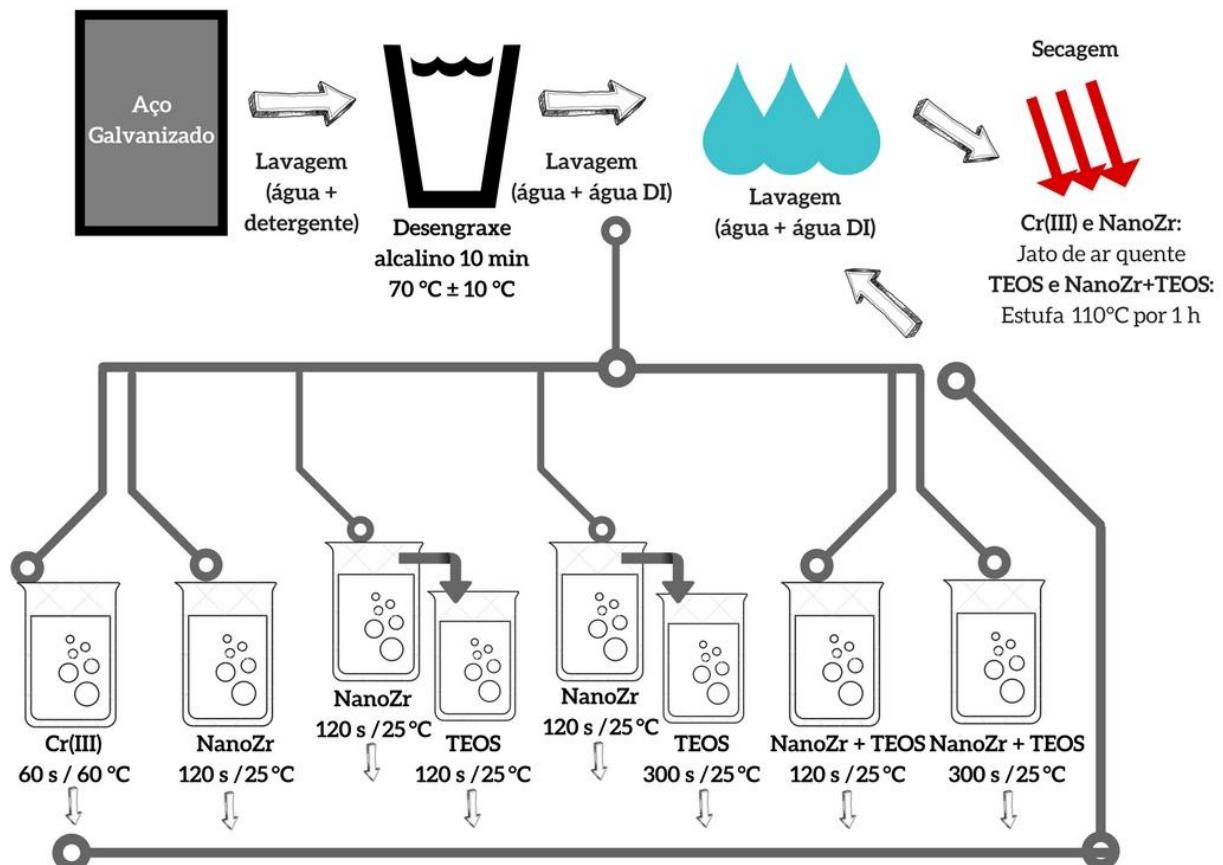


6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

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 (CAPELOSSI, 2011; MOHAMMADLOO et al, 2012). Para os experimentos, as amostras foram tratadas de acordo com o fluxograma da figura 1.

Figura 1. 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. O ensaio de impedância eletroquímica foi realizado utilizando-se 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 com pH 6 e as medidas de EIS 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, os ensaios de EIE foram realizados com o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, usando o programa NOVA.

Para a realização dos ensaios acelerados as amostras foram pintadas com tinta para evitar a influência de cantos nos revestimentos. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul segundo a norma ABNT NBR 8095:1983, (100 % de umidade e em



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

temperatura de 40 °C), com acompanhamento das amostras por 696 h. Os critérios LACOR para avaliação da corrosão são: B = corrosão branca e V = corrosão vermelha, onde: B0/V0 – Perfeito; B1/V1 – Pontos em áreas localizadas; B2/V2 – Pontos em Geral; B3/V3 – Áreas Localizadas; B4/V4 – Parcial; B5/V5 – Total.

3 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 na figura 2.

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

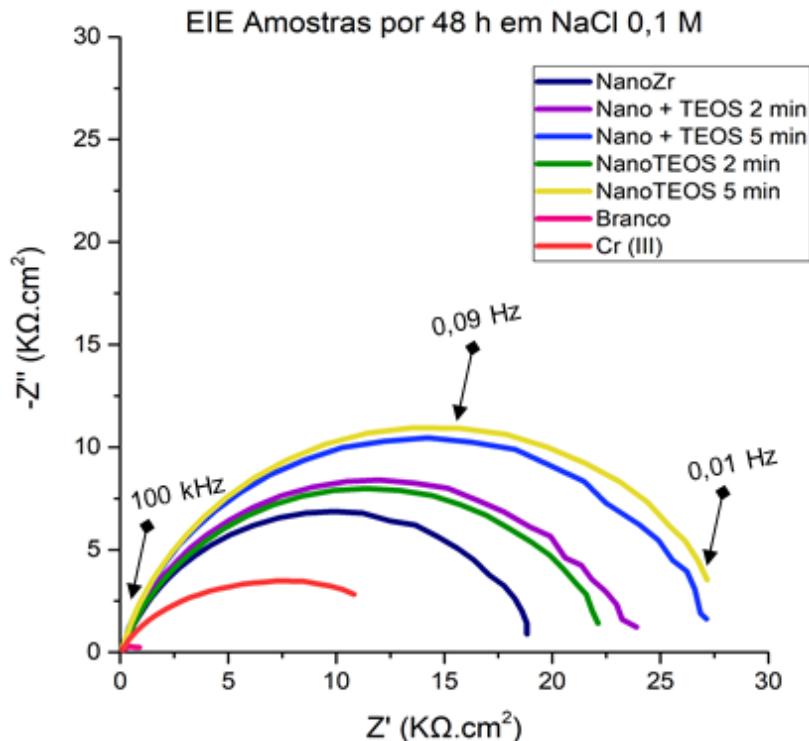
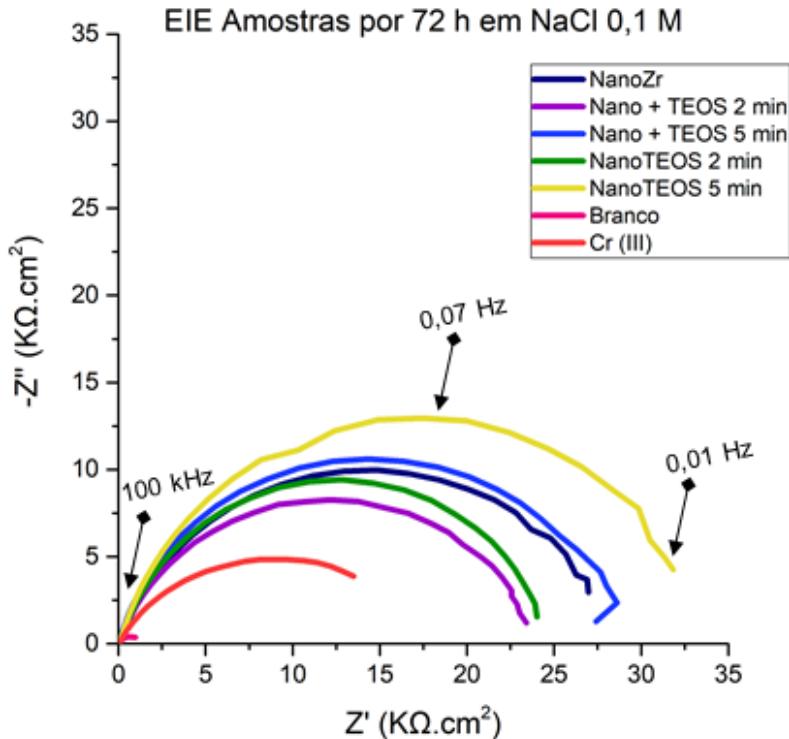




Figura 3. Diagrama de Nyquist obtido das amostras revestidas imersas em NaCl por 72 h.



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.

A resistência à corrosão das amostras também foi testada na análise acelerada de câmara úmida. Com exceção do revestimento de cromo trivalente, novamente a amostra obtida pelo depósito simultâneo de silano e nanocerâmico apresentou maior proteção à corrosão ao longo do tempo de ensaio, assim como no ensaio de impedância eletroquímica. Os resultados encontram-se na tabela 2.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Tabela 2. Amostras revestidas, expostas em câmara úmida, no tempo total de 696h.

Tempo	Branco	Cr (III)	NanoZr	Nano + TEOS 2'	Nano + TEOS 5'	NanoTEOS 2'	NanoTEOS 5'
24 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B0
48 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B0
72 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B3
96 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B3
120 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
192 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
216 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
240 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
264 h	B3	B0	B3	B4	B4	B3	B3
360 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
408 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
456 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
552 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
624 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
696 h	B4	B0	B4	B4	B4	B4	B3

Enquanto que o restante as amostras, exceto a cromatizada, atingiram rapidamente um estágio de corrosão B4, ou seja, corrosão branca parcial quase que total na superfície, a amostra com depósito simultâneo de silano e nanozircônio com 5 min de imersão manteve-se estável em B3, apresentando corrosão branca apenas em pontos localizados.

4 Conclusões

De acordo com os resultados deste trabalho pode-se concluir que o revestimento de nanocerâmico possui sua resistência à corrosão aumentada quando combinado com o revestimento de tetraetoxisilano, principalmente quando estes são depositados em uma única etapa sobre o substrato de aço galvanizado. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica apontaram um melhor desempenho das amostras com revestimentos combinados em etapa única de conversão, com 300 s de imersão na solução precursora, inclusive superando o cromatizado trivalente, quando em contato com o eletrólito NaCl 0,1 M por 48 h e 72 h. Esse resultado pode ser devido ao fato de que a presença do silano fornece proteção de barreira extra ao revestimento de zircônio, protegendo poros e locais irregulares de camada, devido tanto às irregularidades do próprio galvanizado quanto à heterogeneidade do filme formado.

O comportamento obtido pela análise de EIE se confirmou quando as amostras foram avaliadas no ensaio acelerado de câmara úmida, com exceção da amostra revestida com cromo trivalente, apontando a amostra NanoTEOS 5 min como sendo o melhor revestimento obtido neste experimento.

5 Referências

CAPELOSSI, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvannealed”**. Tese de Doutorado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011, 347p.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

CAPIOTTO, N. Uso de silano BSTE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. Tese de Mestrado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006, 142p.

COSTA, J. S. Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zinclado por eletrodeposição. Tese de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014, 136p.

LUCENA, M. Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de revestimentos à base de Zr e Ti sobre aço galvanizado. Tese de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014, 136p.

MAHDAVIAN, M.; et al. “*Enhancement of silane coating protective performance by using a polydimethylsiloxane additive*”. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 55, Novembro de 2017, pg. 244-252.

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, Abril de 2012, pg. 4132-4139.