

## **OBTENÇÃO DE FILME DE SILANO SOBRE AÇO GALVANIZADO POR PROCESSO ELETROASSISTIDO**

H. R. P. Cardoso<sup>a</sup>, S. R. Kunst<sup>b</sup>, J. Zoppas Ferreira<sup>a</sup>

<sup>a</sup>LACOR – PPGE3M - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>b</sup>CCET – Universidade de Caxias do Sul

9500, Av. Bento Gonçalves, Prédio 74, 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil,  
henrique.piaggio@hotmail.com

### **RESUMO**

*Devido a toxicidade do cromo hexavalente diversos processos alternativos estão sendo desenvolvidos, entre eles a silanização. Contudo, trincas e baixa espessura de camada são problemas recorrentes nesse revestimento comprometendo o desempenho frente a corrosão. Além de otimizar o processo, uma alternativa que está sendo pesquisada é a obtenção de filmes de silano por processos eletroassistidos. Nesse contexto, um filme de silano foi obtido sobre amostras de aço galvanizado a partir da técnica de sol-gel composto de água, etanol e BTSE pelo método de dip-coating. Foi estudada a influência da aplicação de diferentes potenciais na formação do filme. Para avaliar o desempenho dos filmes formados foram realizados ensaios de corrosão acelerada de câmara úmida, OCP, polarização linear, além de análise morfológica por MEV e medida de espessura. O processo eletroassistido aumentou o desempenho do revestimento, proporcionando uma vida útil maior ao substrato.*

### **PALAVRAS-CHAVE**

Deposição eletroassistida, Silano, Corrosão

## INTRODUÇÃO

A cromatização sobre o aço galvanizado é um processo composto por sais à base de cromo e tem um reconhecido alto desempenho contra a corrosão. O revestimento obtido pelo processo com cromo hexavalente, forte oxidante, permite estancar a corrosão no revestimento de Zn<sup>(1)</sup>.

A cromatização é ótima em sua função, contudo alguns estudos, indicam que Cr<sup>6+</sup> é carcinógeno e genotóxico<sup>(2)</sup>. Além disso, outros estudos indicam que o Cr<sup>3+</sup> é facilmente oxidado a Cr<sup>6+</sup> se tornando igualmente danoso<sup>(3)</sup>. Alguns países estão criando regulamentações rígidas a esse revestimento como é caso da Comunidade Europeia com limitação de uso industrial nos próximos anos<sup>(4)</sup>.

Revestimentos alternativos a cromatização vem ganhando espaço no mercado pelas razões de toxidade e legalidade, entretanto ainda não foi realizado um processo inteiramente viável com pelo menos o mesmo desempenho contra corrosão. Entre os revestimentos alternativos, o revestimento a base de organosilano vem obtendo bons resultados<sup>(5; 6; 7)</sup>.

Os revestimentos a base de organosilanos tem como via mais usual o processo sol-gel. Nesse processo há a formulação de um sol base de água e álcool a fim de hidrolisar o organosilano. Após hidrolisar, o processo de deposição do sol sobre a amostra é realizado com spray, dip-coating, spin-coating entre outros<sup>(8; 9; 10)</sup>. A cura do revestimento é realizada normalmente em temperaturas abaixo de 300 °C para grande parte dos organosilanos.

Todavia, esse revestimento ainda não foi capaz de substituir o revestimento de cromatização. Entre os motivos mais citados na literatura está a falta de homogeneidade com fácil aparecimento de trincas comprometendo assim a sua atuação contra a corrosão<sup>(11; 12)</sup>.

O revestimento de silano pode tem um incremento de desempenho a partir da deposição eletroassistida<sup>(13)</sup>. Nesse processo a peça que será revestida recebe elétrons a partir de uma fonte externa forçando assim a redução do hidrônio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) próximo a superfície, o que faz elevar o pH. Esse aumento de pH nessa região acelera as reações de hidrólise e condensação do silano aumentando assim a homogeneidade do filme depositado<sup>(11; 12)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O substrato utilizado foi aço galvanizado a quente fornecido pela CSN com dimensões de 50 × 100 × 0,8 mm. As análises químicas do aço (analisado no espectrômetro Magellan, modelo QM/V/L) e do revestimento de zinco (analisado em fluorescência de raio-X semi-quantitativo da Niton XL3t Thermo Scientific) estão descritos na tabela 1. Os revestimentos de silano foram aplicados sobre as amostras como recebidas, sendo realizado somente a remoção das gorduras e óleos através do desengraxe comercial alcalino Parco Cleaner B651, 2-4% por 10 min a 80-90 °C.

Tabela 1 – Composição química do aço galvanizado.

<b>Elemento Aço base</b>	<b>Composição Química</b>	<b>Elemento Revestimento</b>	<b>Composição Química</b>
C	0,036%	Zn	92%
Si	0,0083%	Fe	6%
Mn	0,199%	Cr	1%
P	0,020%		
S	0,014%		
Mo	0,0068%		
Al	0,053%		
Outros	99,7%		
		Outros	1%

Para fim de comparação de desempenho as amostras foram separadas em quatro categorias como mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras.

<b>Nome da amostra</b>	<b>Processo</b>
Srev	Aço galvanizado sem revestimento de silano
Dip	Aço galvanizado com revestimento por dip-coating
Elet400	Aço galvanizado com revestimento por dip-coating com aplicação de -400 mV <sub>OCP</sub> na amostra
Elet800	Aço galvanizado com revestimento por dip-coating com aplicação de -800 mV <sub>OCP</sub> na amostra

Os materiais utilizados para o sol-gel foram 1,2 – bis-trietoxisilietano (BTSE) 96% de pureza da Sigma-Aldrich, etanol P.A. da Synth, solução de ácido

acético 0,5 M e água deionizada. O processo de formação do sol-gel consistiu em misturar 48% de água e 48% de etanol em um Becker, acidificar a solução com a solução de ácido acético para o pH 4,3 e em seguida adicionar o restante dos 4% em volume de BTSE. O sol ficava sob agitação por 4 h seguido por um repouso de 20 h para realização da hidrólise do BTSE.

A aplicação do revestimento foi realizada pelo processo de dip-coating através do dip-coater MARCONI - MA 765, como mostra a Figura 19, com velocidade de entrada e retirada de 42 cm min<sup>-1</sup>. O tempo de permanência do substrato no sol foi de 2 min. O processo de deposição eletroassistido foi acoplado ao sistema de dip-coating. Para a aplicação dos potenciais foi utilizado o potenciostato IVIUM – IVIUMSTAT.XR com uma célula de 3 eletrodos: amostra como eletrodo de trabalho, aço inoxidável ABNT 304 passivado como contra-eletrodo e fio de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Os potenciais utilizados para deposição eletroassistida foram de -400mV<sub>OCP</sub> e -800 mV<sub>OCP</sub>.

Posteriormente, os filmes foram curados por tratamento térmico em uma estufa na temperatura de 140 °C por 40 min.

Para as análises de morfologia do revestimento foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Phenom - ProX em imagens de topo e transversal em 5, 10 e 15 kV. Para a análise de morfologia do aço galvanizado foi utilizada o MEV Zeiss - EVO MA10. Para as análises de desempenho contra a corrosão foram realizados ensaios de câmara úmida segundo a norma NBR 8095-15, monitoramento do circuito aberto (OCP) por 600 segundos e polarização potenciostática partindo de -150 mV<sub>OCP</sub> até 300 mV<sub>OCP</sub> com velocidade de 1 mV.s<sup>-1</sup> em solução de NaCl 0,1 M utilizando o potenciostato AUTOLAB -PGSTAT302.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de topo, 3 diferentes tensões para o MEV foram testadas, como pode ser observado na Figura 1(b), (c) e (d). O motivo de variar as tensões é mostrar como a tensão afeta na observação do filme fino de silano. Ao aumentar a tensão do MEV, o feixe de elétrons ultrapassa o filme de fino e mostra sobre o substrato, como pode ser visto nas três análises com revestimento de silano.

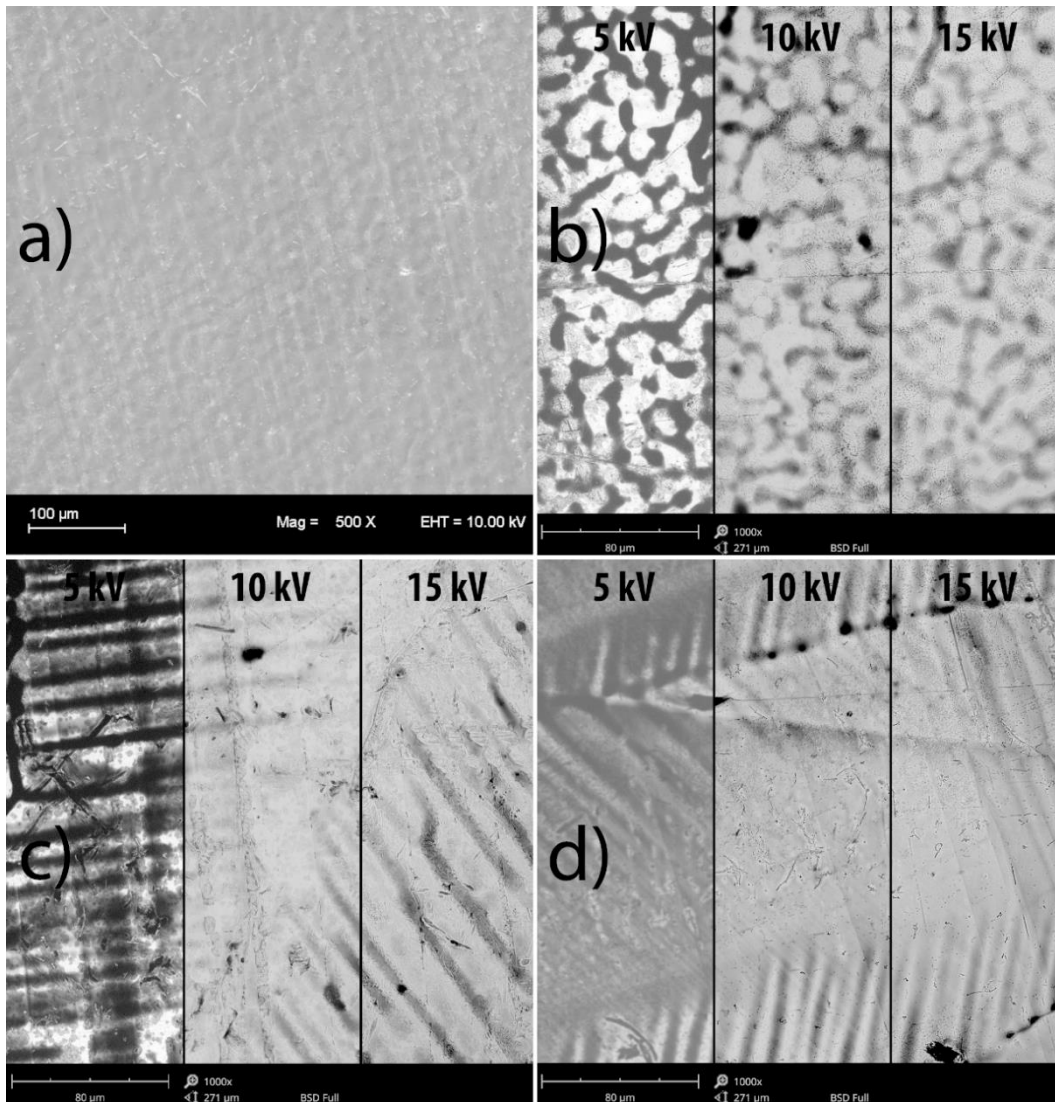


Figura 1 – MEV das amostras Srev (a), Dip (b), Elet400 (c) e Elet800 (d).

Outra observação é que as amostra de aço galvanizado possuem uma heterogeneidade significativa na superfície, o que dificulta a análise comparativa.

Em todas as amostras revestidas podemos observar regiões mais escuras em determinadas áreas que são filmes de silano com maior espessura. Esses acúmulos são produzidos por vales e picos da superfície de aço galvanizado prévio ao revestimento de silano. Na Figura 1(d) pode ser observado que a superfície do aço galvanizado anterior ao revestimento de silano tem uma rugosidade característica do galvanizado.

Na medida de espessura através do MEV não foi possível observar a camada de silano com clareza. Essa camada provavelmente tem espessura abaixo de 2 µm necessitando assim um preparo mais sofisticado. A própria rugosidade

do aço galvanizado é um complicador na medida exata da espessura do filme de silano. Apesar de não ser possível observar a camada de silano claramente, podemos identificar que há silício na superfície da amostra, indicativo que o filme de silano está presente, como mostra a Figura 2. A alta concentração nesse ponto é devido à proximidade da resina ao lado da amostra.

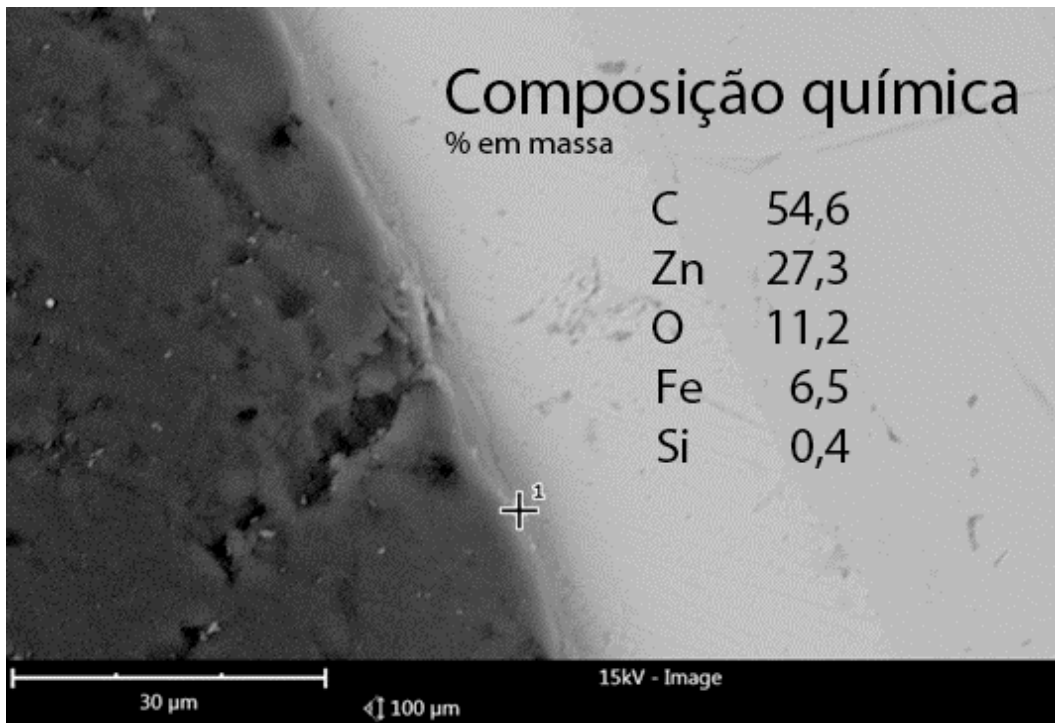


Figura 2 – MEV transversal dos sistemas com revestimento de silano.

Outra observação que foi possível é que o filme galvanizado de Zn apresenta uma coloração mais clara que o aço. Na Figura 3 pode ser visualizado como foi feita a medida de espessura que resultou em média de 30 µm.

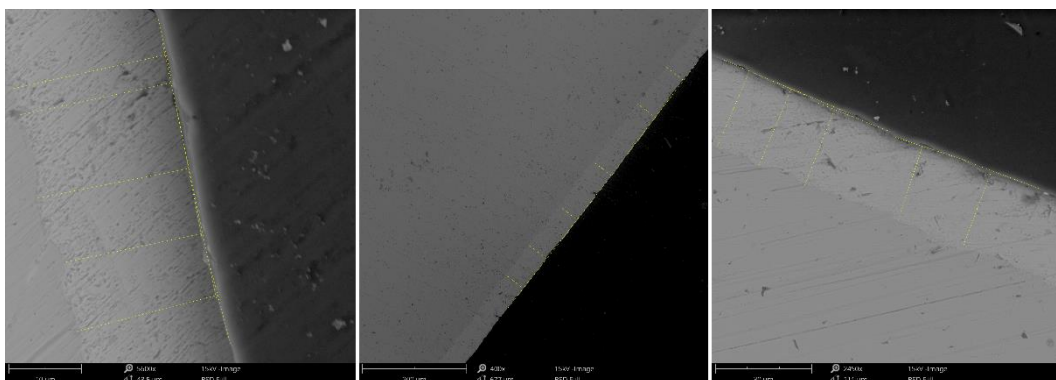


Figura 3 – MEV transversal com medida de espessura do filme de Zn

Os resultados da corrosão acelerada por câmara úmida mostraram a degradação do revestimento de Zn com o tempo. Os graus de corrosão partem

de B0 que não tem nenhuma corrosão até B5 com o revestimento completamente comprometido com corrosão branca (óxido de Zn). Assim, ao corroer o galvanizado pode-se concluir que o eletrólito passou pelo silano. Na Figura 4 é vista a degradação dos sistemas estudados nesse trabalho. As amostras sem revestimento (Srev), ou seja, sem silano, rapidamente alcançam a corrosão máxima (B5). As amostras que tiveram revestimento de silano obtiveram um aumento de vida útil.

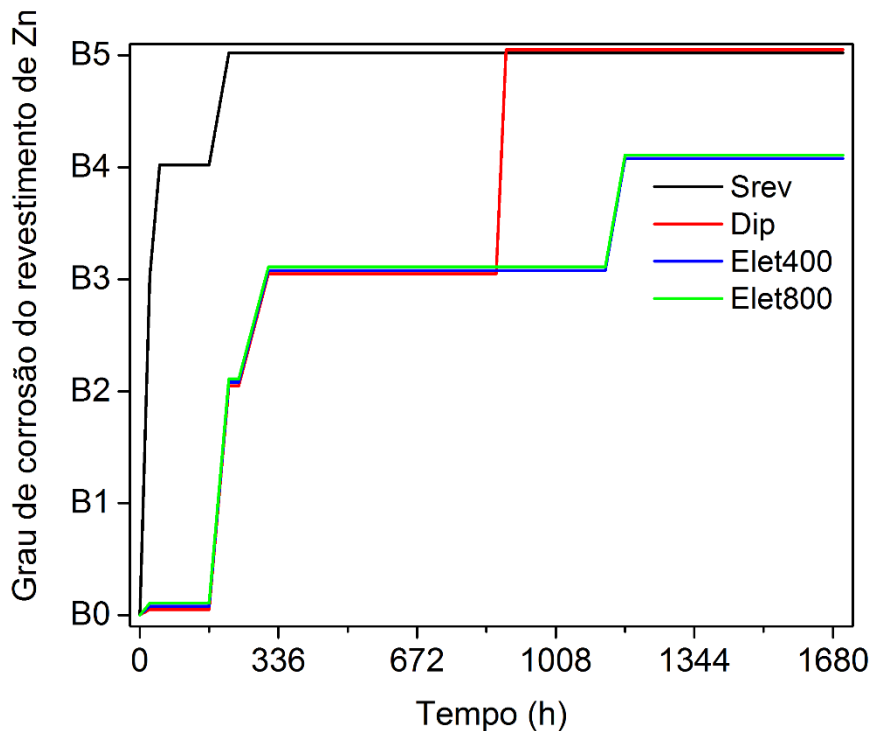


Figura 4 – Comportamento das amostras de aço galvanizado com e sem filme de silano em função do tempo de exposição em câmara úmida.

Dentro dessas amostras revestidas com silano observa-se que as amostras que passaram pelo processo eletroassistido (Elet400 e Elet800) obtiveram um resultado melhor que a simples imersão por dip-coating.

Os resultados de potencial de circuito aberto (OCP) apresentaram baixa variação (abaixo de 20 mV) entre os sistemas conforme mostra a Figura 5. Essa baixa variação é devido à baixa espessura do revestimento. Conforme o aumento do potencial catódico aplicado na deposição eletroassistida o OCP ficou mais nobre, o que pode indicar uma maior uniformidade e espessura do filme. Essas características acarretam em um melhor desempenho contra a corrosão na proteção do tipo barreira. Contudo, essa elevação é pouco

significativa quanto ao aumento da resistência à corrosão no caráter de nobreza do revestimento.

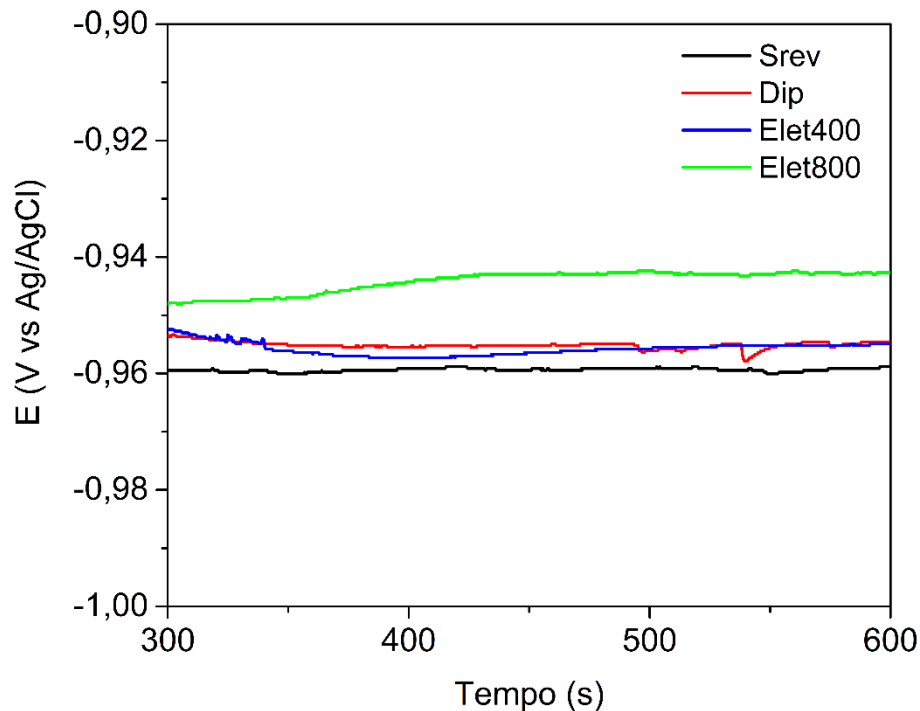


Figura 5 – Monitoramento do potencial de circuito aberto em NaCl 0,1 M de todos os sistemas. Dentro dos resultados de polarização potencioestática podemos extrair dados da densidade de corrente de corrosão através dos ajustes matemáticos da curva baseando-se na fórmula de Butler-Volmer. As densidades de corrente foram plotadas de forma comparativa na Figura 6 a fim de comparar o melhor desempenho. A escala logarítmica é normalmente empregada pois as diferenças entre sistemas tem esse comportamento. Devido ao fator logarítmico dos resultados (dados assimétricos) a melhor forma de representação é através das distâncias entre quartis. Os traços superior, mediano e inferior se referem aos dados de primeiro quartil, mediana e terceiro quartil, respectivamente.



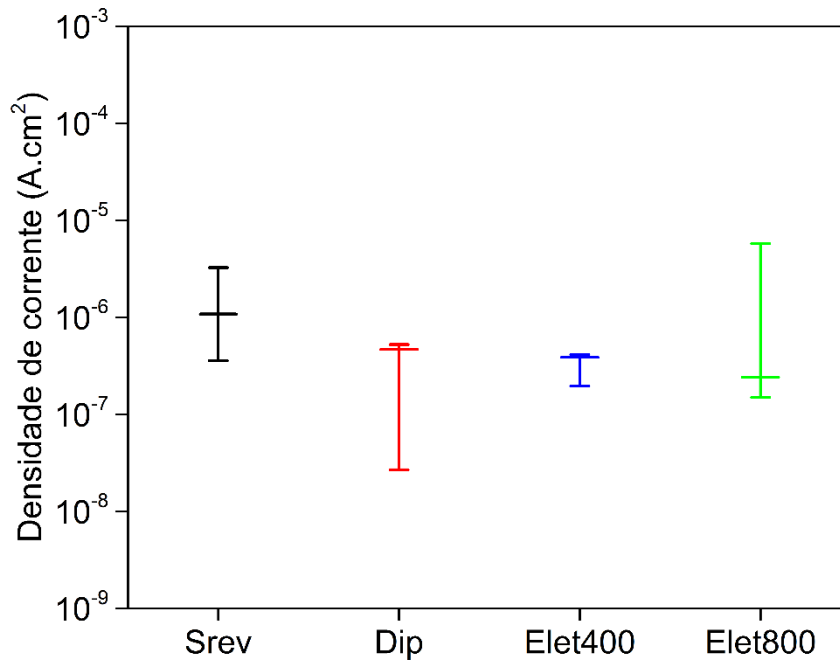


Figura 6 – Comparativo da densidade de corrente de corrosão entre os sistemas.

A densidade de corrente obteve teve uma leve diminuição no decorrer do aumento de potencial do sistema. A diminuição da densidade de corrente de corrosão é característica de uma melhora do desempenho do material contra a corrosão. Contudo, essa melhora da propriedade contra a corrosão do último sistema é pequena não passando de uma década de diferença para a peça sem revestimento.

## CONCLUSÃO

O trabalho apresentou um melhoramento do desempenho do revestimento de silano sobre aço galvanizado através da técnica de deposição eletroassistida. Dos resultados com maior destaque é o de aumento do tempo de vida no ensaio de câmara úmida. Contudo, os resultados indicam que é necessário ainda um melhorando dos parâmetros para encontrar o melhor desempenho do revestimento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências brasileiras de fomento à pesquisa CNPq, CAPES, FAPERGS e PROPESQ-UFRGS pelo suporte ao presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. ZHANG, X. G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. Boston, MA: Springer US : Imprint : Springer, 1996.
2. SALNIKOW, K.; ZHITKOVICH, A. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chem. Res. Toxicol.*, v. 21, n. 1, p. 28–44, 2007.
3. WU, L. E.; LEVINA, A.; HARRIS, H. H.; CAI, Z.; LAI, B.; VOGT, S.; JAMES, D. E.; LAY, P. A. Carcinogenic Chromium(VI) Compounds Formed by Intracellular Oxidation of Chromium(III) Dietary Supplements by Adipocytes. v. 55, n. 5, p. 1742–1745, 2016.
4. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/pt/regulations/reach/legislation>>. Acesso em: 6 set. 2016.
5. PENG, T.; MAN, R. Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel. *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 1, p. 159–163, 2009.
6. WANG, L.; LIU, C.; YU, H.; AN, C. Structure and Corrosion Resistance of a Composite  $\gamma$ -Amino Propyl Triethoxy Silane and  $\gamma$ -Glycidoxy Propyl Trimethoxy Silane Conversion Coating on Galvanized Steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 19, n. 11, p. 46–51, 2012.
7. BALAN, P.; SHELTON, M. J.; CHING, D. O. L.; HAN, G. C.; PALNIANDY, L. K. Modified Silane Films for Corrosion Protection of Mild Steel. *Procedia Materials Science*, 3rd International Conference on Materials Processing and Characterisation (ICMPC 2014). v. 6, p. 244–248, 2014.
8. RAMEZANZADEH, B.; AHMADI, A.; MAHDAVIAN, M. Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets. *Corrosion Science*, v. 109, p. 182–205, 2016.
9. ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Effect of ceria and zirconia nanoparticles on corrosion protection and viscoelastic behavior of hybrid coatings. *Iran Polym J*, v. 23, n. 4, p. 267–276, 2014.
10. KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; CARDOSO, H. R. P.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MÜLLER, I. L.; MALFATTI, C. DE F. Characterization of Siloxane-poly(methyl methacrylate) Hybrid Films Obtained on a Tinplate Substrate Modified by the Addition of Organic and Inorganic Acids. v. 18, n. 1, p. 151–163, 2015.

11. GANDHI, J. S.; OOIJ, W. J. VAN. Improved corrosion protection of aluminum alloys by electrodeposited silanes. J. of Materi Eng and Perform, v. 13, n. 4, p. 475–480, 2004.
12. GANDHI, J. S. Electrodeposition of organofuncional silanes for improved corrosion protection of metals. 2004, 232p. Master's dissertation in materials science, University of Cincinnati, Ohio.
13. SHEFFER, M.; GROYSMAN, A.; MANDLER, D. Electrodeposition of sol–gel films on Al for corrosion protection. v. 45, n. 12, p. 2893–2904, 2003.

## **SILANE COATING ON GALVANIZED STEEL BY ELECTROASSISTED PROCESS**

### **ABSTRACT**

*Owing the toxicity of chromium hexavalent several alternative processes are being developed, including the silanization. However, cracks and low layer thickness are problems that coating compromising the corrosion protection. To improve the performance, electroassisted process is being studied to obtain silane films. In this context, a silane film was obtained on the galvanized steel samples from the sol-gel technique consisting of water, ethanol and the BTSE by dip-coating method. The influence of the application of different potential was studied in film formation. Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity, OCP, linear polarization, morphological analysis by SEM and thickness measurement of the obtained film were evaluated. The electroassisted process enhances the performance of the coating, providing longer life to the substrate.*

### **KEY-WORDS**

Electroassisted, Silane, Corrosion