



ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE SILANO SOBRE REVESTIMENTOS DE Zn-Ni ELETRODEPOSITADOS¹

Juliane Silveira dos Santos²
Marlla Vallerius da Costa³
Cláudia Trindade Oliveira⁴
Tiago Lemos Menezes⁵
Iduvirges Lourdes Muller⁶
Célia de Fraga Malfatti⁶

Resumo

Ligas de zinco-níquel eletrodepositadas têm sido empregadas na indústria aeronáutica em substituição aos revestimentos de cádmio. Este trabalho teve por objetivo estudar o comportamento eletroquímico de revestimentos de zinco-níquel eletrodepositados (14% Ni) pós-tratadas por processo sol-gel a base de precursores silanos, como alternativa à substituição da cromatização na proteção contra corrosão. A aplicação dos filmes de silano foi realizada pela técnica de *dip-coating* partir de um sol constituído pelos silanos TMSPMA e TEOS com adição de sais de cério, como inibidor à corrosão. Avaliou-se o efeito da cura sobre o desempenho dos revestimentos. A performance quanto à resistência à corrosão foi analisada através de ensaios eletroquímicos de monitoramento de OCP e curvas de polarização. A avaliação da morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi verificada a presença de descontinuidades para a amostra de ZnNi/Silano-Ce. Os resultados obtidos mostraram que os filmes obtidos por processo sol-gel promoveram o aumento da resistência de polarização (R_p). A amostra ZnNi/Silano-Ce/Cura apresentou menores valores de icorr comparativamente as demais. Os resultados também indicaram que o processo de cura a 70°C é efetivo e não causa danos a estrutura do filme silano, contudo, ele pode prejudicar a adesão deste filme com a liga de ZnNi, acarretando a sua remoção ao final dos ensaios de polarização.

Palavras-chave: Liga ZnNi; Filme silano; Cério; Cura.

ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF SILANE FILMS ON Zn-Ni ALLOY ELECTRODEPOSITED

Abstract

Zinc-nickel alloys electrodeposited have recently been accepted for use in the aeronautic industry as a substitute for cadmium coatings. This work aimed to study the electrochemical behavior of zinc-nickel (14% Ni) coatings electrodeposited with post-treatment by the sol-gel process based precursor silanes as an alternative to replace chromate in corrosion protection. The application of silane films was carried out by dip-coating from a sol consisting by silanes TMSPMA and TEOS. The film formation of silane and its attendant characteristics were assessed by the addition of cerium salts as corrosion inhibitor, and the step of curing the silane film. The performance on the corrosion resistance was evaluated by electrochemical experiments monitoring OCP and polarization curves. The morphology of the films obtained were observed by scanning electron microscopy (SEM). It was verified the presence of discontinuities for the samples of ZnNi/Silane-Ce and ZnNi/Ce-Silane/Cure. The results showed that the films obtained by the sol-gel promoted the increased polarization resistance (R_p). The sample ZnNi/ Silane-Ce/Cure had the lowest icorr compared to the other. The results also indicated that the curing process at 70 °C is effective and not damage the structure of silane film, however, it can affect the adhesion of this film with the ZnNi alloy, leading to its removal at the end of electrochemical experiment tests.

Key-words: ZnNi alloy; Silane film; Cerium; Curing process.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

³ Mestranda em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de pesquisa em Corrosão, PPGEM, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁴ Dra. Professora, ICET, Feevale, Novo Hamburgo, RS.

⁵ Doutorando em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de Corrosão, PPGEM, DEMAT, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁶ Dra. Professora, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos tratamentos superficiais para substituição aos revestimentos de cádmio tem sido tema de investigação nos últimos tempos. A principal aplicação do cádmio é a sua utilização como recobrimento de aço e ferro, por ser altamente resistente à corrosão.⁽¹⁾ Contudo, o cádmio é um elemento de vida biológica longa e de lenta excreção pelo organismo humano, não sendo completamente eliminado quando absorvido pelo organismo, provocando alterações metabólicas e a redução do tempo de vida dos indivíduos.⁽²⁾ Ligas de zinco-níquel eletrodepositadas foram recentemente aceitas para aplicação na indústria aeronáutica em substituição aos revestimentos de cádmio.

Revestimentos de zinco e suas ligas vêm sendo utilizados há muito tempo como revestimentos protetores e decorativos devido à facilidade de aplicação e ao baixo custo dos mesmos.⁽³⁻⁵⁾ No entanto, aplicações industriais têm exigido revestimentos de zinco e suas ligas com melhor desempenho com relação à resistência à corrosão e às suas propriedades térmicas e mecânicas. Com o objetivo de retardar a corrosão da liga zinco-níquel, revestimentos cromatizantes à base de Cr^{+6} ou Cr^{+3} são empregados. No entanto, os compostos a base de Cr^{+6} são considerados agentes mutagênicos e carcinogênicos, enquanto os compostos a base de Cr^{+3} não têm atingido resultados satisfatórios em relação à proteção à corrosão e possuem uma questionável estabilidade de oxidação.⁽⁶⁾

Como alternativa à substituição de revestimentos cromatizantes alguns pesquisadores têm sugerido revestimentos obtidos pelo processo de sol-gel.⁽⁷⁻¹¹⁾ Há muito tempo os processos de sol-gel são utilizados para a síntese de pós e para a elaboração de depósitos sobre vidro e mais recentemente para obtenção de barreiras térmicas em camadas espessas ou anti-corrosão em camadas finas sobre substratos metálicos.⁽¹²⁾ O desempenho desse tipo de tratamento superficial depende do tipo de substrato metálico e do tipo de silano aplicado e no caso de ligas de zinco, é necessário desenvolver formulações e parâmetros considerando as características dessas ligas. A motivação para o grande crescimento nos estudos nas últimas décadas se dá ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos.

Os depósitos de sol-gel à base de silanos são excelentes promotores de aderência à pintura quando aplicados a diversos metais e ligas, e podem igualmente promover uma boa proteção contra a corrosão por efeito barreira. Além da facilidade de aplicação em substratos com as mais diversas formas, os processos de sol-gel são verdadeiros candidatos a substituição de revestimentos de conversão química, e mais especificamente à substituição de tratamentos à base de cromo. Um método de aplicação deste sol-gel é o dip-coating, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada,⁽¹³⁾ desta forma, a facilidade de aplicação aumenta o interesse de estudos sobre esse processo. O processo sol-gel defini-se como uma suspensão de partículas sólidas dentro de um solvente. As partículas envolvidas por moléculas do solvente formam uma suspensão cuja estabilidade é função de certos parâmetros. A etapa de hidrólise e condensação conduz em seguida à formação de um gel definido como uma estrutura tridimensional resultante de uma agregação contendo o solvente. Em processos via sol-gel, os precursores moleculares utilizados são em geral alcóxidos de silício



Si(OR)₄, os quais podem ser utilizados combinados ou não com outros alcóxidos metálicos que possuem a função de reforçar a interface entre o revestimento sol-gel e o metal, podendo igualmente, conter inibidores de corrosão.⁽¹⁴⁾

A substituição do uso de camadas de conversão química baseadas em banhos contendo Cr⁺⁶ pelo processo sol-gel com precursores silanos surge como uma alternativa bastante eficiente e promissora. Estudos sobre o tipo de silano a ser usado sobre materiais metálicos como o zinco e suas ligas são fundamentais para que se possam avaliar diferentes comportamentos e, desta maneira, aperfeiçoar o processo de “silanização” e torná-lo industrialmente aplicável mais rapidamente. Este trabalho teve por objetivo estudar o comportamento eletroquímico de revestimentos de zinco-níquel eletrodepositados (14% Ni) com pós-tratamento por processo sol-gel a base de precursores silanos, como alternativa à substituição da cromatização na proteção contra corrosão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Elaboração dos Revestimentos

Os revestimentos de zinco-níquel foram obtidos sobre substratos de aço AISI 1020. A preparação dos substratos foi realizada em duas etapas: 1) desengraxe e 2) decapagem em ácido clorídrico 50% (v/v) a temperatura ambiente por 30 segundos. Para elaboração dos revestimentos de zinco-níquel utilizou-se um eletrólito com a seguinte composição: NaOH 140 g.L⁻¹, ZnO 11,16 g.L⁻¹, Na₂CO₃ 10g.L⁻¹ e aditivos comerciais. A temperatura de operação foi de 25°C e o pH foi mantido em 14. A eletrodeposição foi efetuada a uma densidade de corrente de 2 A/dm² por 30 minutos.

Os revestimentos silanos foram obtidos através da técnica de dip-coating a uma velocidade de retirada de 20 cm.min⁻¹ a partir de um sol constituído pelos silanos TMSPMA (-3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate) e TEOS (tetraethyl orthosilicate) com e sem a adição de cério na concentração de 0,01 M. A temperatura de cura dos filmes silano foi mantida em 25 °C durante 24 horas. Após essa etapa de cura, algumas amostras com filme silano foram submetidas por mais 40 minutos a uma temperatura de 70°C, para avaliar diferenças na formação do filme em comparação com os filmes curados somente a temperatura ambiente. A Tabela 1 apresenta a descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Descrição das amostras

Amostra	Descrição
ZnNi	Liga ZnNi eletrodepositada em aço AISI 1020.
ZnNi/Silano-Ce	Liga ZnNi eletrodepositada com pós tratamento de silanização com adição de Ce; secagem a temperatura ambiente
ZnNi/Silano-Ce/Cura	Liga ZnNi eletrodepositada com pós tratamento de silanização com adição de Ce; secagem a temperatura ambiente e cura durante 40 min a 70°C.
ZnNi/Silano	Liga ZnNi eletrodepositada com pós tratamento de silanização, secagem a temperatura ambiente
ZnNi/Silano/Cura	Liga ZnNi eletrodepositada com pós tratamento de silanização; secagem a temperatura ambiente e cura durante 40min a 70°C.

2.2 Caracterização dos Revestimentos

2.2.1 Caracterização morfológica

A análise morfológica da superfície foi realizada a partir da técnica MEV-EDS. O equipamento utilizado foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração 20 kV.

2.2.2 Caracterização analítica

Foram realizados ensaios de Espectroscopia de Absorção Atômica para determinação do percentual de Zn e de Ni na liga eletrodepositada. O espectrofotômetro utilizado foi o modelo Spectra AA 110 Varian.

2.2.3 Caracterização eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Autolab PGSTAT 30). Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde foram utilizadas como eletrodo de trabalho (área de 0,626 cm²) as amostras de zinco-níquel e zinco-níquel/silano. Como eletrodo de referência empregou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o como contraeletrodo, um fio de platina. O eletrólito utilizado foi NaCl 5%. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito e as curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1 mV/s em uma faixa de potencial de 250 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 500 mV (acima do potencial de circuito aberto).

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Morfológica

A partir da análise em corte transversal dos revestimentos (Figura 1) pode-se determinar a espessura do revestimento de zinco-níquel. A partir das micrografias obtidas para filmes de silanos elaborados sobre ZnNi (Figura 2) é possível observar como os filmes se formaram sobre o substrato.

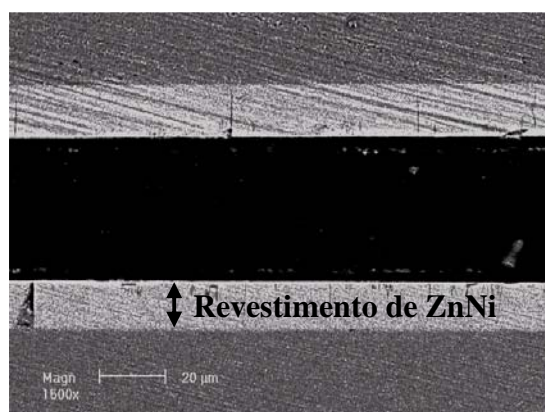


Figura 1: Micrografias obtidas ao MEV de corte transversal para o revestimento de ZnNi eletrodepositado.

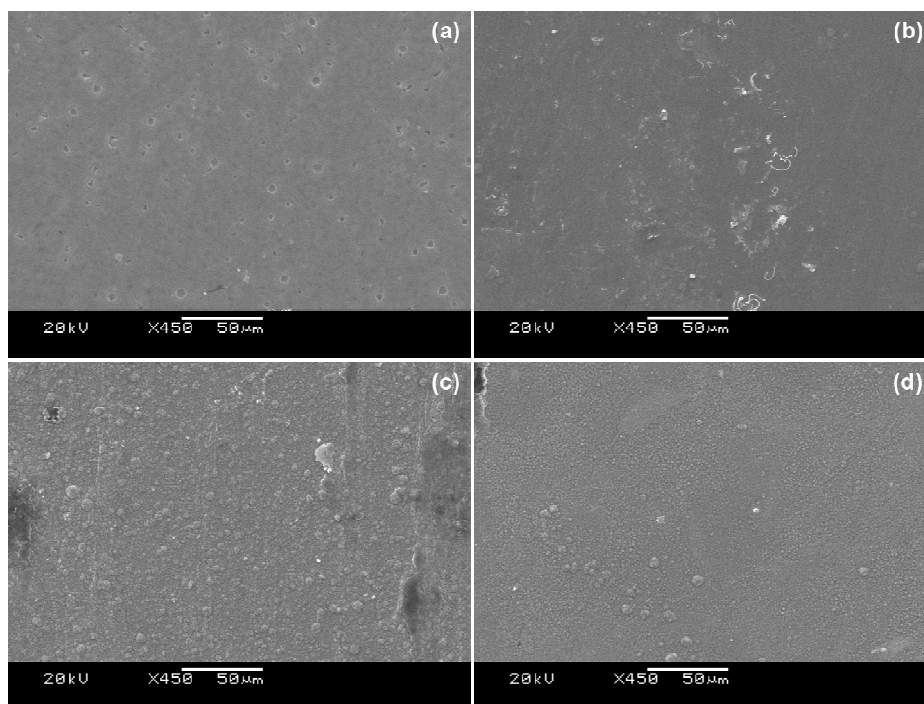


Figura 2: Micrografias obtidas ao MEV de topo para os sistemas: (a) ZnNi/Silano-Ce; (b) ZnNi/Silano-Ce/Cura; (c) ZnNi/Silano e (d) ZnNi/Silano/Cura.

3.2 Análise de Composição Química

A partir da análise de Espectrometria de Absorção Atômica foi possível determinar a composição da liga ZnNi eletrodepositada. Verificou que os revestimentos de ZnNi obtidos apresentaram o teor em Ni na ordem de 14,51wt% \pm 0,18.

3.3 Caracterização Eletroquímica

3.3.1 Potencial de circuito aberto x tempo

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão em solução de NaCl 5% (Figura 3).

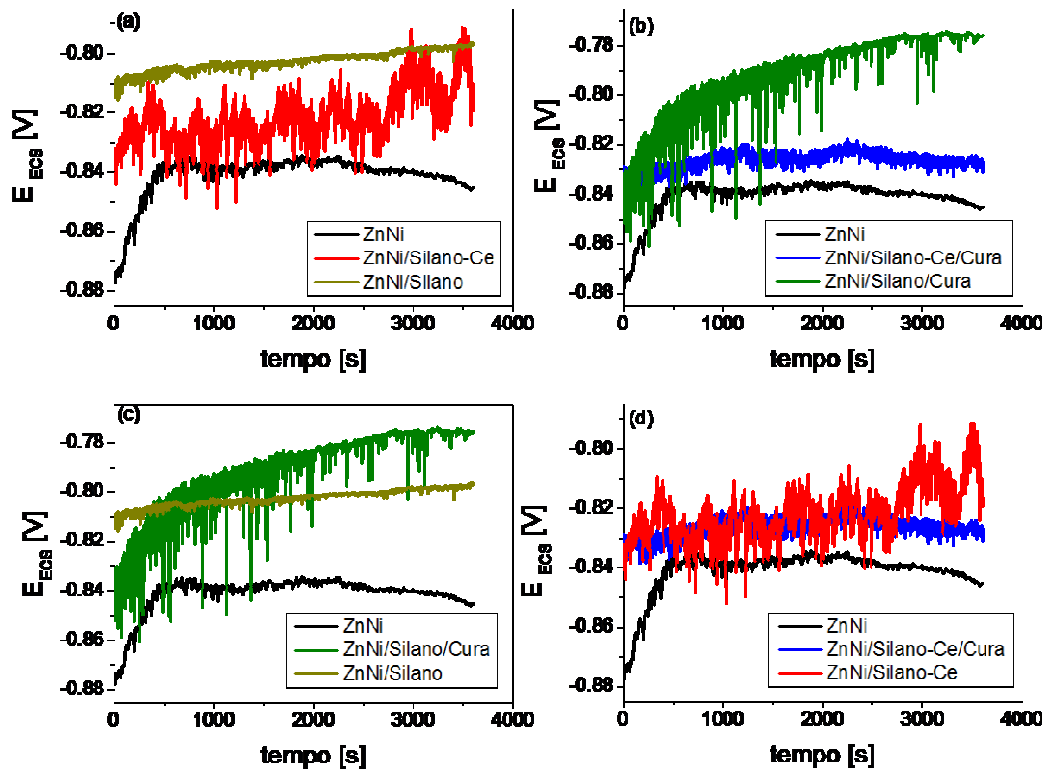


Figura 3: Gráficos de medida do potencial de circuito aberto.

3.3.2 Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas na (Figura 4), foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (i_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) para os sistemas estudados (Tabela 2). Observa-se ao final do ensaio de polarização o aspecto da amostra conforme (Figura 5).

Tabela 2: Elementos obtidos na simulação das retas de Tafel com o programa GPES da Autolab

	ZnNi	ZnNi/Silano-Ce	ZnNi/Silano-Ce/Cura	ZnNi/Silano	ZnNi/Silano/Cura
i_{corr} (A/cm ²)	3.03E-05	1.63E-06	1.68E-07	1.79E-05	7.10E-06
E_{corr} (mV)	-0.789	-0.788	-0.795	-0.681	-0.731
R_p (Ω.cm ²)	1.27E+03	1.20E+03	6.50E+03	1.89E+03	2.27E+03

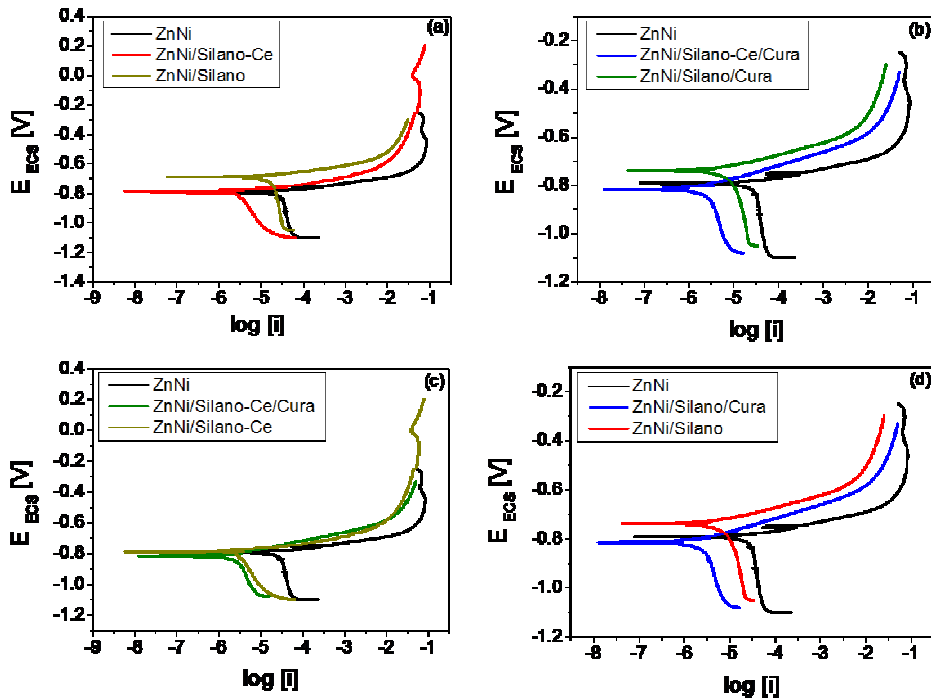


Figura 4: Curvas de polarização obtidas para as amostras de ZnNi pós-tratadas com filme silano com taxa de varredura de 1mV/s.

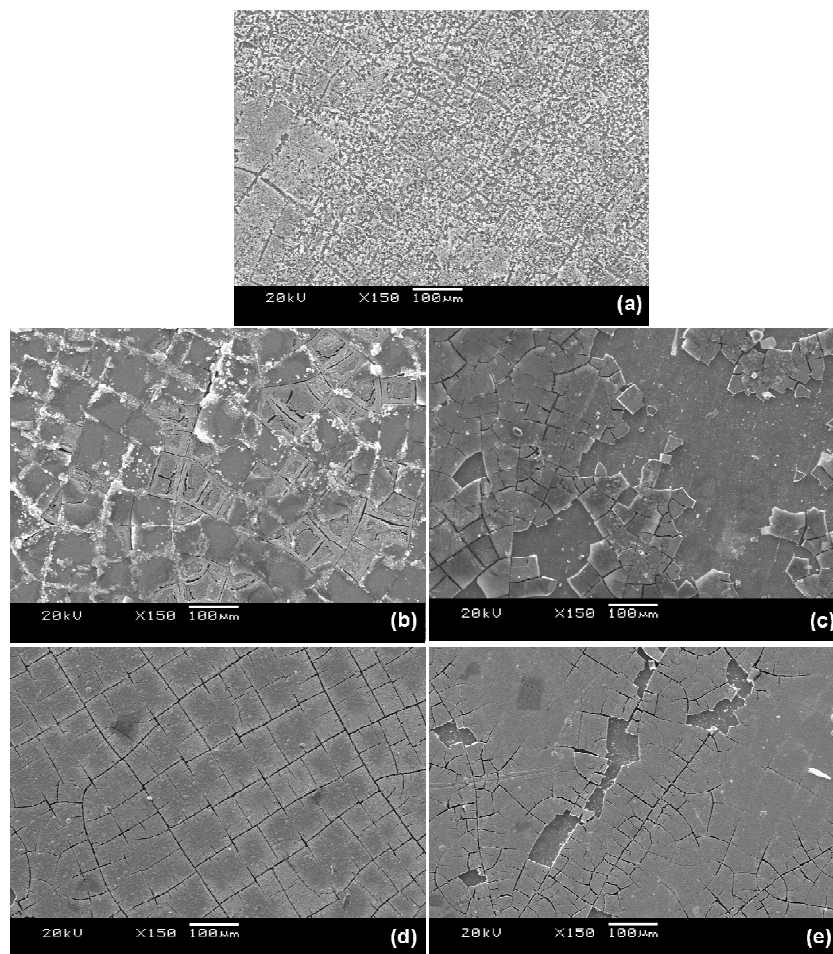


Figura 5: Micrografias obtidas ao MEV após ensaio de polarização: (a) liga de zinco-níquel; (b) ZnNi/Silano-Ce; (c) ZnNi/Silano-Ce/Cura; (d) ZnNi/Silano e (e) ZnNi/Silano/Cura.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Foi possível observar que o revestimento de zinco-níquel eletrodepositado obteve uma espessura de $15,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$. A partir das micrografias obtidas para filmes de silanos elaborados sobre ZnNi (Figura 2) é possível observar que foi formado um filme silano sobre a liga, contudo é verificada a presença de descontinuidades para as a amostra de Zn/Silano-Ce (Figura 2 a).

Através dos resultados de OCP observa-se que a liga de zinco-níquel após a aplicação do filme silano (todas as amostras que possuem pós-tratamento) apresenta potenciais de circuito aberto mais positivos com relação à liga sem pós-tratamento, evidenciando o caráter protetivo do filme silano.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 3) indicaram que as amostras revestidas com silano apresentaram um comportamento menos ativo em relação as amostras ZnNi. Ainda é possível observar que os sistemas ZnNi/Silano submetidos ao processo de cura apresentaram, em relação a todos os outros sistemas, o desenvolvimento dos valores de potenciais menos ativos. Esses resultados evidenciam que o processo de cura a 70°C não prejudica as características barreiras dos filmes silano. Alguns autores afirmam que as reações dos grupos silanol, que reticularão e formarão as ligações silaxano, são aceleradas pela ação da temperatura, conduzindo, assim, ao aumento da densidade deste retículo polimérico.⁽¹⁵⁾

Os sistemas com adição de cério (com ou sem cura) apresentaram valores de potenciais circuito aberto (Figura 3) mais positivos que os revestimentos ZnNi. Contudo, as imagens obtidas por MEV mostraram a existência de descontinuidades na superfície dos filmes silano obtidos com adição de íons Cério (Figura 2 a).

A partir dos dados obtidos através das curvas de polarização (Figura 4 e Tabela 2) foi possível observar que o pós-tratamento com silano promoveu o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição da icorr para todos os revestimentos estudados. Isso evidencia, novamente, o efeito positivo da presença do filme de silano na proteção contra a corrosão do revestimento de ZnNi. Observou-se o efeito inibidor do cério pela diminuição dos valores de icorr das amostras pós-tratadas com filme de silano contendo íons Ce (Tabela 2). Os resultados também indicaram que o processo de cura a 70°C após a secagem a temperatura de 25°C é efetivo, pois promove uma diminuição dos valores de icorr e o aumento da R_p para os sistemas ZnNi/Silano/Cura e ZnNi/Silano-Ce/Cura.

As imagens obtidas ao MEV para as amostras após o ensaio de polarização (Figura 5) mostraram o ataque generalizado da liga de zinco-níquel. As amostras com pós-tratamento silano apresentaram deterioração do filme pela formação de trincas que favoreceram a permeação do eletrólito. A amostra ZnNi/Silano-Ce apresentou a formação de precipitados esbranquiçados em torno das trincas do filme silano, indicando, possivelmente, a ação do Ce nas regiões danificadas e a formação de um produto de corrosão que contribuíram para melhorar o desempenho na proteção a corrosão da liga de zinco-níquel. Esse fato não foi observado para a amostra ZnNi/Silano-Ce/Cura. Isso pode estar associado à realização do processo de cura, que causou a formação de um filme silano mais compacto provocando, possivelmente, a imobilização dos íons Ce dentro da rede cristalina do filme, dificultando dessa forma deslocamento do Ce até as regiões danificadas, onde o mesmo deveria como inibidor. Também pode ser verificado que as amostras ZnNi/Silano-Ce/Cura e ZnNi/Silano/Cura apresentaram descolamento do filme silano após os ensaios de polarização (Figura 5 c e e), indicando que mesmo o processo



de cura não ocasionando danos ao efeito barreira do filme silano, ele pode ter prejudicado a adesão deste filme com a liga de ZnNi, acarretando a sua remoção ao final do ensaio, evento que não ocorreu com as amostras que não sofreram a cura. Contudo, o fato de que o revestimento de ZnNi ainda apresente-se intacto (Figura 5 c e e) ao final do ensaio evidencia que o descolamento ocorreu após o ensaio de polarização, durante a preparação da amostras para análise por MEV.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos evidenciaram a eletrodeposição de uma liga de zinco-níquel (14%Ni) e a formação de um filme silano sobre tal liga através do processo sol-gel a base dos precursores TMSPMA e TEOS. Foi verificada a presença de descontinuidades para a amostra de ZnNi/Silano-Ce, além disso, os valores dos potenciais de circuito aberto afirmaram que as amostras com o filme silano formado com a adição de sais de cério apresentaram um comportamento mais ativo em relação as amostras sem sais de Ce, as quais constituíram uma barreira mais efetiva entre a liga ZnNi e o meio. A amostra ZnNi/Silano-Ce/Cura apresentou o menor valor de icorr comparativamente as demais. Os resultados também indicaram que o processo de cura a 70°C após a secagem a temperatura de 25°C é efetivo e não causa danos à estrutura do filme silano, contudo, ele pode prejudicar a adesão deste filme com a liga de ZnNi.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FINEP.

REFERÊNCIAS

- 1 BROOMAN, E.W. Corrosion performance off environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Chromium—Part I. *Metal Finishing*, v.98, Issue 8, p. 39-45, august 2000.
- 2 JARUP, L., AKESSON, A. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 238, p. 201–208, 2009.
- 3 GARCIA, E.; SARRET, M.; MULLER, C.; ORTEGA, J.A. Zinc-Nickel Plating for automotives from alkaline Electrolytes. *Galvanotechnik* n°92, p. 2088-2094, 2001.
- 4 WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion Science* v.35, p.1251-1258, 1993.
- 5 SPERB, A. L. Caracterização das Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas a partir de Soluções de Cloreto. Porto Alegre. 2001. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS, 2001.
- 6 F. DEFLORIAN, S. ROSSI, L. FEDRIZZI, P.L. BONOR. EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Organic Coatings*, v. 52, pg.271–279, 2005.
- 7 COUSTURE, A.; LENORMAND, P.; MANOV, S.; ANSART, F. *MATERIAUX 2006*, Dijon, France, 13-17, Novembre 2006.
- 8 GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL, B.; GALVAN, J.C.; RADZK, S., VILLEGAS, M.A. J. Preparation and electrochemical study of cerium–silica sol–gel thin films. *Alloys & Compounds*, v.380, p 219-224, 2004.

- 9 MORAIS, F.; GRECCO, J. C. Tratamento de Superfície. n. 140, p. 30-33, 2006.
- 10 TRABELSI, W.; DHOUBI, L.; TRIKI, E.; FERREIRA, M.G.S.; MONTEMOR, M.F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes. Surface and Coatings Technology, n.192, p. 284-290, 2005.
- 11 MANOV, A. M. LAMAZOUERE AND L. ARIES. Electrochemical study of the corrosion behaviour of zinc treated with a new organic chelating inhibitor. Corrosion Science. v.42, p.1235-1248, 2000.
- 12 VIAZZI, C. Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2007).
- 13 LANDAU, L.D.; LEVICH, B.G. Dragging of a liquid by a moving plate. Acta Physicochim., U.R.S.S, 17, p. 42-54,1942.
- 14 ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. Corrosion Science. v. 45, p. 2177-2197, 2003
- 15 FRANQUET, A.; PEN, C.L.; TERYN, H.; VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminum. Electrochimica Acta. New York, v.48, n.9, p. 1245-1255. 2003.