



Uso de revestimento de conversão à base de zircônio em substituição ambientalmente correta aos processos de cromatização e fosfatização

Zaro, Gustavo; Abreu, Tiago M. de; Ferreira, Jane Z.

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Metais (LACOR)- PPGEM - UFRGS,
Porto Alegre - RS – Brasil

Resumo: O pré-tratamento de superfícies metálicas é utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão bem como melhorar a aderência entre o substrato e camadas de tinta. Atualmente processos como a fosfatização e a cromatização são utilizados com esta finalidade, porém juntamente com sua eficácia no aumento da proteção contra a corrosão aparecem as preocupações ambientais que estes processos geram. Tendo em vista a necessidade de usar processos mais ecológicos, novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais causados por esses tratamentos. O presente trabalho apresenta um estudo do revestimento de conversão à base de ácido hexafluorzircônio formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície. O comportamento eletroquímico foi analisado através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Potencial de Circuito Aberto (OCP) em amostras sem pintura. Análise de imagem, por MEV associado ao EDS foi empregada para identificar o depósito sobre o substrato. Já as amostras pintadas serão utilizadas para avaliar o comportamento contra a corrosão através de aderência e de névoa salina.

Palavras-Chaves: Corrosão, Revestimento nanoestruturado, Zircônio

Área Temática: Tecnologias Limpas;



1. INTRODUÇÃO

Antes de receber a pintura final, a grande maioria das peças metálicas recebe uma camada de conversão química, principalmente em produtos onde se busca uma grande resistência à corrosão e produtos de elevada qualidade. Os processos mais usados para este tipo de pré-tratamento são fosfatização e a cromatização. O revestimento de conversão a base de cromato (Cr VI) é muito utilizado, porém o mesmo enfrenta diversas restrições devido a sua toxicidade e riscos à saúde humana. O processo de cromatização a partir do cromo trivalente possui baixa toxicidade e o seu efluente gerado pode ser tratado de uma maneira simples e eficiente. Entretanto, a eficiência é inferior ao cromato hexavalente tradicional. A exigência de tecnologias mais limpas e, conseqüentemente, uma menor quantidade de resíduos gerados, faz com que o uso do processo de fosfatização e cromatização sejam colocados em risco. Isso porque, no mercado atual, muitas peças e dos mais diferentes tamanhos utilizam estes processos, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. Tudo isso vai contra a grande preocupação mundial atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental. (1; 2; 3; 4; 5)

Atualmente diversas tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição destes processos, algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial. Dentre esses novos processos, podemos citar revestimentos nanocerâmicos e os silanos. Também é importante ressaltar que são compatíveis com revestimentos poliméricos, como tintas. O processo nanocerâmico utiliza uma composição à base de flúor e zircônio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos, isento de metais pesados e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas, formando revestimentos delgados sobre a superfície metálica, em contraste com a fosfatização e cromatização que formam revestimentos mais espessos. Uma grande vantagem deste processo é que ele é realizado a frio (5; 6; 7).

Neste trabalho é apresentado o desempenho do revestimento nanocerâmico em chapas de aço galvanizado variando alguns parâmetros. Para a análise dos resultados, foram feitos ensaios de impedância eletroquímica (EIE) e de potencial de circuito aberto (OCP), sempre comparados com uma amostra fosfatizada, uma cromatização trivalente incolor e outra cromatização hexavalente amarela.



2. Procedimento experimental

O aço galvanizado comercial foi utilizado como substrato para este trabalho. A primeira etapa é o desengraxe, onde foi utilizado o desengraxante comercial Saloclean 667N e em seguida as chapas foram lavadas com água deionizada garantindo assim que a superfície estivesse limpa para a aplicação do revestimento de conversão. Para efeitos de comparação em cada ensaio foram preparadas amostras fosfatizadas, amostras com cromatização trivalente incolor e amostras com cromatização amarela (cromo hexavalente). A solução fosfatizante contendo ácido fosfórico, ácido nítrico, óxido de zinco e sulfato de níquel, diluídos em água deionizada, é de formulação LACOR. A solução de cromo trivalente é uma solução comercial e a solução de cromo hexavalente contendo sulfato de sódio, anidrido crômico e cloreto de sódio também é de formulação LACOR.

Já o revestimento nanocerâmico provém de uma solução concentrada à base de ácido hexafluorzircônio. Foram realizadas as mesmas etapas de preparação que os demais processos, nas mesmas condições, variando apenas o tempo de imersão. A solução de pré-tratamento com base em ácido hexafluorzircônio comercial foi diluída em água deionizada na concentração de 9% e pH ajustado para 4,0. As peças foram imersas em solução de conversão através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão e de retirada de 7 mm.s⁻¹. Os tempos de imersão utilizados foram 2, 5 e 30 minutos, escolhidos após o ensaio de impedância eletroquímica em solução de conversão.

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Desengraxe	Saloclean 667 N	5	65
Lavagem	Água deionizada	1	25
Fosfatização*	Fosfato de zinco	5	85
Cromatização trivalente	Cromo trivalente	1	25
Cromatização amarela	Cromo hexavalente	0,5	25
Nanocerâmico	ácido hexafluorzircônio	2; 5 ; 30	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

*Somente esta temperatura para ensaios de impedância em NaCl e MEV/EDS

Uma célula eletroquímica de três eletrodos (Eletrodo de referência Ag/AgCl, contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho) foi utilizada na realização de ensaios eletroquímicos (OCP e EIS). O potencial de circuito aberto (OCP) foi registrado como uma função do potencial em relação ao tempo durante a imersão em solução ácida à base de hexafluorzircônio a fim de acompanhar a deposição da camada de conversão. Para as demais amostras o mesmo procedimento foi realizado. Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizados utilizando a mesma célula eletroquímica de 3 eletrodos.



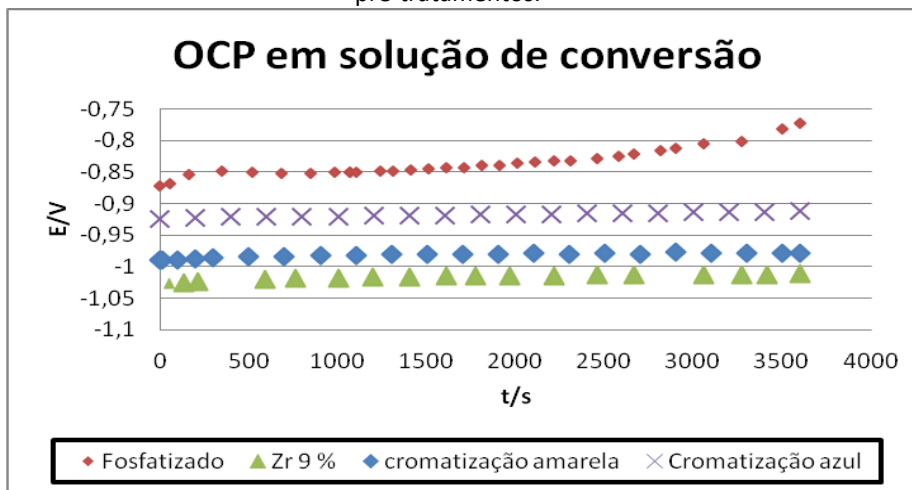
Inicialmente foi usada a solução de conversão em uma célula eletroquímica para avaliar o comportamento da camada com o passar do tempo. Posteriormente, com as chapas revestidas nos diferentes tempos de imersão, o eletrólito usado foi uma solução NaCl 0,1M e as medidas de EIS foram realizadas após 5 minutos, 1 hora e 24 horas em contato com o eletrólito. Foi aplicada uma varredura de frequências desde 100 KHz até 10 mHz. Os ensaios de OCP e de EIS foram realizados com o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, usando o programa GPES e o programa FRA.

As amostras com revestimento foram metalizadas com ouro e submetidas à análise pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também à análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL- JSM 5800, com uma tensão de 20 KV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a morfologia dos revestimentos depositados na superfície do substrato e compará-los.

3.RESULTADOS

Através do potencial de circuito aberto é possível verificar a diferença de comportamento existente entre as peças com revestimentos consagrados no mercado (fosfatizada ou cromatizada) para com as peças que foram revestidas com nanocerâmico. Na figura 1 é apresentado o gráfico de OCP obtido em solução de conversão para os já consagrados processos de fosfatização e cromatização além do revestimento à base de zircônio. A peça foi fosfatizada à temperatura ambiente. O OCP para o fosfatizado apresentou uma diferença no potencial variando de -0,87 V até -0,77 V, ou seja, o potencial tende a se tornar mais nobre com o tempo, indicando a formação da camada. No caso da solução de Zr e para os pré-tratamentos à base de cromatos a variação do potencial foi mínima. O revestimento a partir do cromo trivalente apresentou-se mais nobre em relação ao cromo hexavalente. De qualquer forma, ambos se mostraram mais nobres em relação ao nanocerâmico. A superfície de zinco não apresenta mudança de coloração após deposição do nanocerâmico.

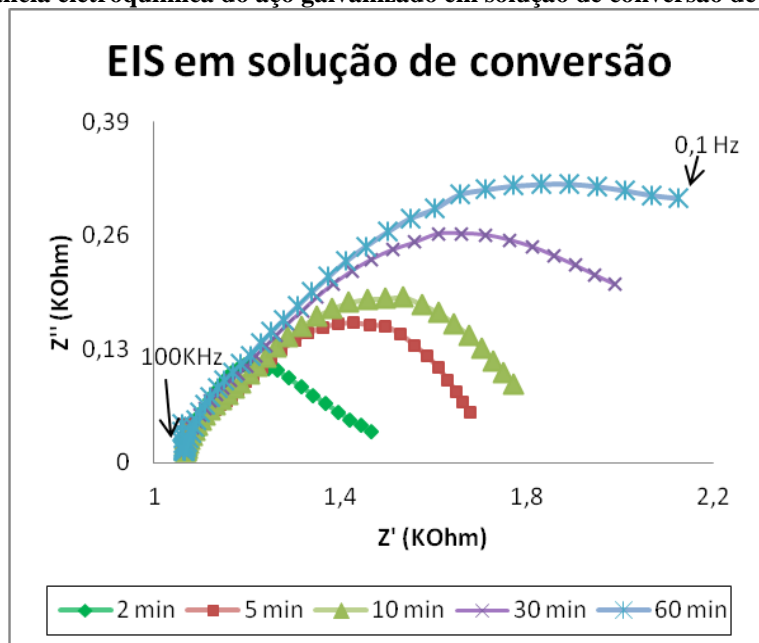
Figura 1. Potencial do aço galvanizado (OCP) durante a imersão em solução de conversão para diferentes pré-tratamentos.





Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.2** é observada, através da EIS, a formação da camada em função do tempo de contato do aço galvanizado com a solução de conversão de Zr. Uma vez que o diâmetro do semicírculo capacitivo pode representar a resistência do revestimento, um aumento na impedância, como mostra a figura, parece indicar um aumento da espessura da camada de Zr formada ou a formação de uma camada mais uniforme. Como se trata de revestimentos na escala nanométrica, um tempo curto de imersão na solução de conversão pode culminar em deposição em alguns sítios ativos da superfície da peça e, com o passar do tempo, o filme começa a se estender por toda a superfície.

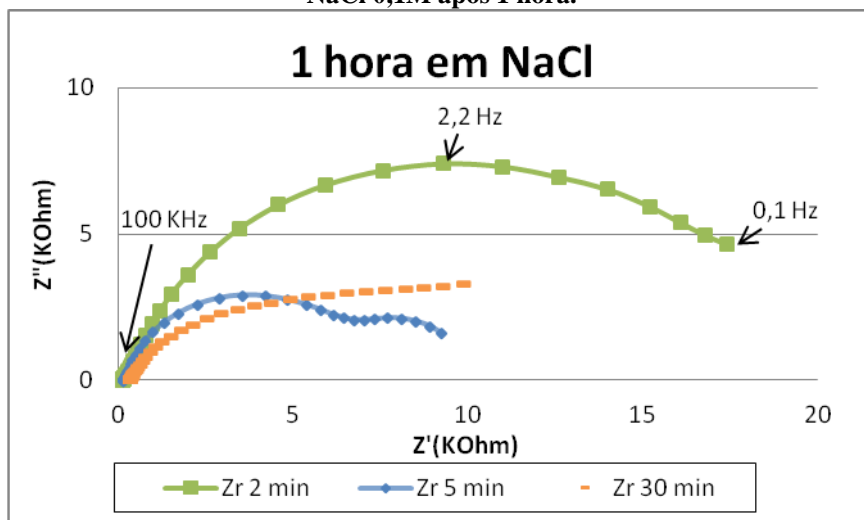
Figura 2. Impedância eletroquímica do aço galvanizado em solução de conversão de hexafluorzircônio.



A figura 3 mostra o desempenho do pré-tratamento de Zr2, Zr5 e Zr30, formados após 2, 5 e 30 minutos de imersão na solução de zircônio respectivamente, frente a uma solução de NaCl 0,1M . Para cada amostra, foram realizadas medidas após diversos tempos de contato com o eletrólito de NaCl, sendo apresentados aqui após 1 hora. Os três tempos diferentes de imersão analisados mostram que o tempo de 2 minutos apresenta maior resistência após 1h em NaCl. Entretanto, corresponde ao revestimento de menor resistência durante a formação (figura 2). A camada Zr30, que supostamente tem uma maior espessura (de acordo com a figura 2), apresenta, para todos os tempos de imersão em NaCl, uma impedância inferior a amostra Zr2. Esta suposta discrepância é confirmada nos ensaios de aderência e impacto, quando aplicado um filme de tinta: os resultados com camadas de Zr2 são sempre superiores aos do Zr30 (8).



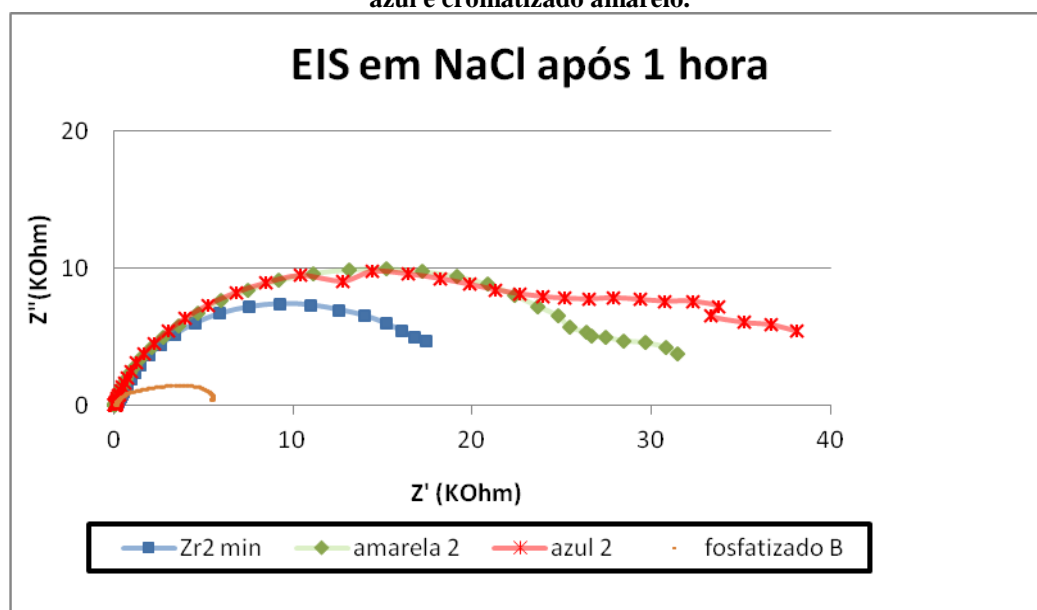
Figura 3. Diagramas de Impedância Eletroquímica para os revestimentos Zr2, Zr5 e Zr30 em solução de NaCl 0,1M após 1 hora.



Pelo fato do revestimento Zr2 aparentemente apresentar os melhores resultados, o mesmo foi utilizado para comparação com os demais pré-tratamentos já utilizados industrialmente. Na figura 4 são apresentados no diagrama de Nyquist, os resultados dos pré-tratamentos após 1 hora em contato com o NaCl 0,1M. Percebe-se que os revestimentos à base de cromatos (trivalente e hexavalente) apresentam um arco de resistência superior ao revestimento nanocerâmico Zr2 em estudo, mas os tres são superiores ao fosfatizado.

Os pré-tratamentos a base de cromatos apresentaram resultados bem similares entre si, com uma resistência levemente superior do revestimento a partir de cromo trivalente. O revestimento fosfatizado apresentou os piores resultados dentre os pré-tratamentos estudados, formando um arco de resistência inferior aos demais. Aqui vale lembrar que a camada fosfatizada é mais espessa e mais porosa, o que pode explicar as resistências inferiores.

Figura 4. Diagramas de Impedância Eletroquímica para os revestimentos Zr2, fosfatizado, cromatizado azul e cromatizado amarelo.





As figuras 5 e 6 ilustram os pré-tratamentos à base de cromo hexavalente e trivalente, respectivamente. Nota-se a presença de cromo na superfície do aço galvanizado, mesmo que em baixas quantidades. Na caracterização por EDS da amostra de cromo hexavalente, foi detectada a presença de alumínio, que está presente na camada galvanizada..

Figura 5. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado com o pré-tratamento usando cromatizante hexavalente.

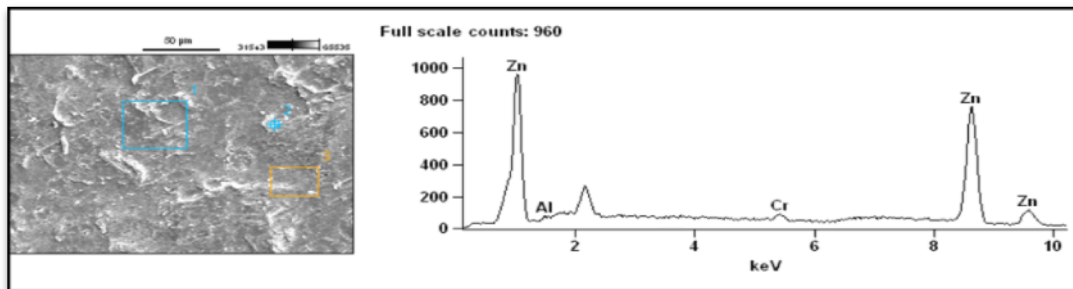
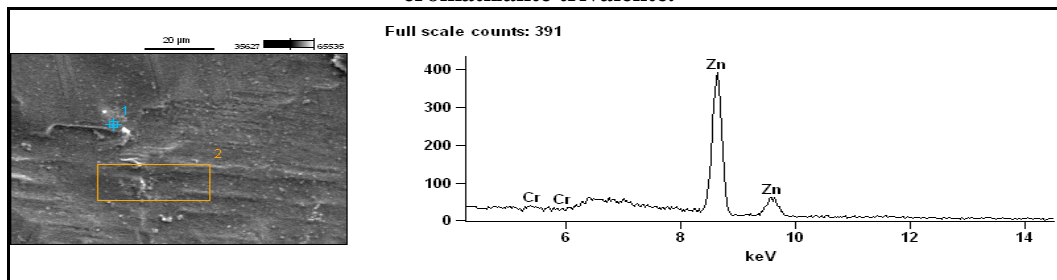


Figura 6. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado com o pré-tratamento usando cromatizante trivalente.



Através dos ensaios de MEV/EDS foi possível verificar a deposição dos pré-tratamentos estudados além de uma análise semiquantitativa da composição. Na figura 7 observa-se a formação da camada de fosfato na forma de agulhas, como esperado em aço galvanizado. A camada formada é espessa na ordem de micrômetros e está bem distribuída pela superfície. Percebem-se também os sulcos formados que são importantes para garantir a adesão quando atuam como camada intermediária. A figura 8 mostra a imagem de MEV/EDS para o revestimento nanocerâmico Zr₂. A presença de Zr confirma a deposição do revestimento nanocerâmico na superfície. Assim como a cromatização, a camada é muito mais delgada do que a fosfatização. Artigos relatam que o zircônio deposita preferencialmente em defeitos superficiais ou partículas intermetálicas, o que deve ser considerado ao escolher o tempo de deposição do revestimento.

Figura 7. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado com o pré-tratamento usando fosfato de zinco.

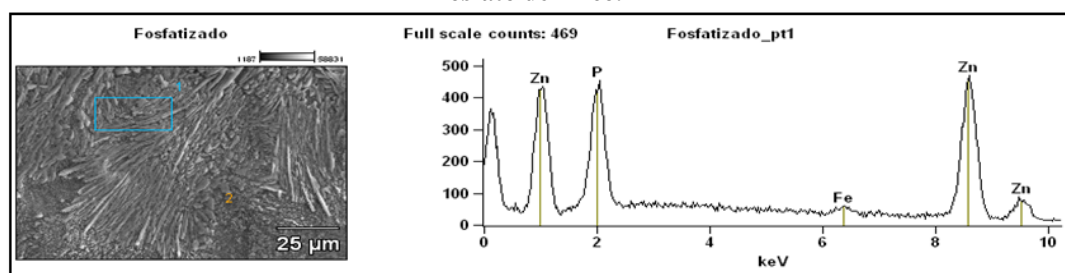
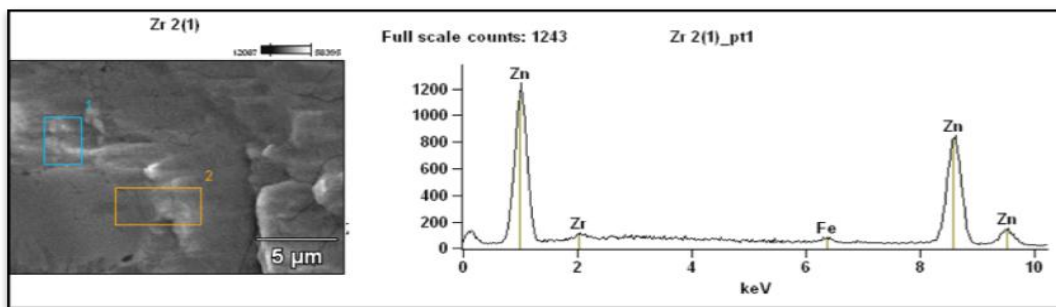




Figura 8. Imagem de MEV e EDS da superfície de aço galvanizado com o pré-tratamento usando revestimento nanocerâmico.



4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o pré-tratamento a base de Zr apresenta potencial mais ativo que os revestimentos de fosfato, mas da mesma ordem de grandeza dos revestimentos à base de cromatos. Ensaio de impedância eletroquímica mostram que os revestimentos a base de cromatos ainda apresentam-se de forma levemente superior ao revestimento nanocerâmico, porém superiores ao revestimento fosfatizado. A espessura da camada de nanocerâmico parece aumentar gradativamente para tempos maiores de imersão na solução de conversão, em função de sua resistência crescente.

Entretanto, ainda que de maneira parcial, o comportamento destes revestimentos em solução de NaCl indica que, para tempos menores de imersão, a camada formada parece ser mais resistente. Esses resultados indicam que o aumento da impedância medida durante a conversão do revestimento não necessariamente indica um aumento de espessura. Ou ainda, que o tempo de imersão forma revestimentos mais heterogêneos em função das irregularidades da camada galvanizada. Estudos estão sendo realizados para comprovação. Análise de MEV/EDS identificaram que houve o depósito dos pré-tratamentos estudados.

Assim, os revestimentos nanocerâmicos apresentam propriedades similares aos revestimentos cromatizados com a vantagem de não conter metais pesados, o que os tornam revestimentos mais adequados quando se trata de meio ambiente saudável. Com relação a fosfatização, a substituição pode ser comparada como revestimentos base para pintura.

5. REFERÊNCIAS

- [1] **Ruiz Duarte, Ronaldo e Junior, Durval Rodrigues de Paula.** Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: estudo de caso. São Paulo, 2001.
- [2] **Bezerra, Marcelo B. P.** Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamentos de superfícies metálicas para indústria da linha branca. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2007.
- [3] **Santos, Fabiana Reis de Santana et al.** Estudo comparativo entre o processo de cromatização hexavalente e trivalente. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação.
- [4] **Hamlaoui, Y., Pedraza, F. e Tifouti, L.** Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science* 50. 2008.
- [5] **Saji, S.V. e Thomas, Joice.** Nanomaterials for corrosion control. *Current Science*. 2007, Vol. 92.
- [6] **Moraes, Juliana dos Anjos et al.** Estudo do pré-tratamento de aço carbono com produto a base de óxido de zircônio. In: VII Simpósio Internacional de qualidade ambiental, 2010, Porto Alegre. VII Simpósio Internacional de qualidade ambiental, 2010.
- [7] **Zaro, Gustavo; Ferreira, Jane Z.** Revestimento de conversão à base de zircônio como pré-tratamento em aço galvanizado. XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica.
- [8] **Zaro, Gustavo ; Ferreira, Jane Z.** Revestimento nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. Trabalho de conclusão de curso- UFRGS, 2010