Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão.

Juliana dos A. Moraes[1], Guilherme Adams[2], Álvaro Meneguzzi[3], Jane Z. Ferreira[4].

Abstract

The objective of this work was the study of the performance of nanoceramic coating in steel SAE 1006, obtained by conversion with hexafluozirconium/titanium acid, forming nanoestructured layers of zirconium/titanium oxide in the surface. The electrochemical behavior was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and the open circuit potential. The results show that nanoceramic coatings improve the corrosion resistance of steel. The adhesion test showed that the nanoceramic has equivalent performance to the phosphated steel substrate. By scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy was possible evaluate the surface with the presence of zirconium/titanium oxide formed. The results showed that the utilization of nanoceramic coatings is promising in substitution of the use of phosphates for superficial preparation of the steel SAE 1006.

Resumo

O trabalho teve como objetivo o estudo do desempenho contra corrosão de revestimento nanocerâmico em aço carbono SAE 1006, obtido através de conversão com ácido hexafluozircônio/titânio, formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio/titânio na superfície. Foi investigado o comportamento eletroquímico por meio de análise de espectroscopia de impedância eletroquímica e do potencial de circuito aberto. Os resultados demonstram que a utilização do nanocerâmico melhora a resistência à corrosão do aço carbono. O ensaio de aderência demonstrou que o nanocerâmico tem desempenho equivalente ao substrato de aço fosfatizado. Já para os ensaios de névoa salina, os resultados das chapas revestidas com nanocerâmicos foram inferiores ao substrato fosfatizado. Com análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva foi possível avaliar a superfície com a presença de óxido de zircônio/titânio formado. Os resultados demonstraram que a utilização deste tipo de revestimento é promissora na substituição do uso de fosfatos para preparação do aço carbono SAE 1006 para recebimento de pintura.

Palavras-chave: nanocerâmicos, revestimentos, zircônio, titânio, corrosão.

Mestranda, Engenheiro Químico - UFRGS
[2] Iniciação Científica, Engenharia de Materiais – UFRGS
[3] Dr, Professor DEMAT/ LACOR – UFRGS
[4] Dra, Professora DEMAT/ LACOR – UFRGS

1. Introdução

Os pré-tratamentos para metais mais utilizados atualmente possuem base fosfatos e cromo hexa e tri valentes, chamados de fosfatização e cromatização respectivamente. O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno e os íons fosfato geram lodo e podem ser responsáveis pela eutrofização das águas superficiais [1].
Vários esforços têm sido realizados para reduzir ou abolir o cromo dos processos fabris. Porém a fosfatização ainda é muito presente como pré-revestimento em linhas brancas, como, eletrodomésticos, automóveis, mobília de escritório e construção de componentes elétricos [2].
Uma nova geração de revestimentos para pré-tratamento foi recentemente lançada, devido à necessidade de processos amigáveis ambientalmente. Entre eles estão os silanos e os nanocerâmicos.
Ramos [3] obteve duplas camadas e camada simples com os silanos AAPTS (Aminoetilaminopropiltrimetoxisilano), PhTMS (Feniltrimetoxisilano), GPTMS (Glicidoxipropiltrimetoxisilano), TEOS (Tetraetoxisilano), VS (Viniltrietoxisilano) e VTMOS (Viniltrimetoxisilano), com resultados promissores.
Bossardi [4] fez um estudo comparativo do desempenho de silanos e nanocerâmicos sobre aço carbono, com o tratamento de fosfatização. Os ensaios foram realizados sem pintura posterior ao pré-tratamento e em diferentes condições de imersão, umidade e pH. Os resultados referentes à resistência à corrosão tanto para o nanocerâmico como para o silano foram ligeiramente superiores quando comparados com o fosfato de zinco.
Estudos anteriores com nanocerâmicos foram realizados para ligas de alumínio, como forma de entender o mecanismo de formação do filme cuja deposição é influenciada por partículas intermetálicas presentes sobre o substrato. O nanocerâmico possui conversão preferencial em áreas de intermetálicos [5]. Também foi estudado o comportamento eletroquímico do nanocerâmico em ligas de alumínio, comparado ao revestimento de cromo VI. Apesar do nanocerâmico não ter se mostrado superior à cromatização, o desempenho de revestimento nanocerâmico pode ser melhorado pela adição de acido amino trimethileno fosfônico, [6].
Neste trabalho, apresentamos o estudo preliminar de um tratamento de superfície do aço carbono SAE 1006 livre de íons cromo e fosfato, à base de ácido hexafluorzicônio/titânio, com posterior pintura, para proteção contra corrosão desta liga. Foram realizados ensaios de aderência, migração subcutânea e névoa salina.

2. Procedimento experimental

2.1. Preparação da Amostra

Foram utilizadas chapas de aço carbono SAE 1006 com dimensões de 1 x 50 x 100 mm que passaram pelas seguintes etapas de preparo, na ordem:

- Lavagem com detergente comercial e esponja de poliuretano para retirada do excesso de óleo protetivo, partículas de aço e sujidade.
- Desengraxe em desengraxante alcalino 4 % (Parco Cleaner B 651) à temperatura de 85 °C por 300 s.
- Lavagem com jatos de água deionizada.
- Secagem com jato de ar a aproximadamente 60 ºC.

Em seguida foi aplicado o revestimento de conversão nanocerâmico por imersão, conforme posterior descrição.

2.2. Preparação da Solução de Conversão de Nanocerâmico.
A solução de tratamento, com base em ácido hexafluozirconio/titânio comercial foi diluída em água deionizada na concentração de 9 %, conforme orientações do fabricante [7] e tiveram o pH ajustado para 4,0 com solução alcalinizante comercial.

2.3. Pré-tratamento aplicado às chapas de aço carbono.
Para a formação do revestimento nanocerâmico, as chapas de aço SAE 1006 foram imersas em solução de conversão através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de 7 $mm.s^{-1}$. Após imersão, as chapas permanecem paradas em solução de acordo com o tempo pré-estabelecido de 180 s, 300 s, 600 s e 1200 s, à temperatura ambiente e foram retiradas na mesma velocidade. Após a retirada, as chapas foram lavadas com água deionizada e secas em estufa à 110 °C durante 5 minutos.
Para comparação, foram preparadas chapas sem revestimento de conversão, denominadas de branco, e chapas fosfatizadas em solução de fosfato de zinco, utilizando o mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente, seguido de pintura.
As chapas de aço carbono pré-tratadas foram pintadas com tinta comercial Esmalte Sintético Standard Branco por *dip coating* na velocidade de imersão e de retirada de 7 $mm.s^{-1}$, e deixadas ao ar para secagem por 48 h.

2.4. Determinação do grau de adesão
O grau de adesão da camada de tinta sobre o substrato revestido com camada de conversão foi medido conforme a norma ASTM D 3359 [8]. Uma grade contendo 25 quadrados de 1x1mm foi cortada na camada de tinta com auxílio de um buril. Uma fita adesiva apropriada (fita filamentosa 880 3M Scotch) foi aderida à região com a grade e então descolada. O grau de adesão da tinta foi atribuído em função da área de descolamento de tinta. Com o uso desta norma, o grau de adesão varia de 5B (nenhuma área descolada) a 0B (área descolada maior que 65 %).

2.5. Ensaio de Névoa Salina
Realizado em câmara marca BASS para avaliar a proteção oferecida ao aço revestido pelas camadas de conversão e posterior pintura com tinta esmalte. Os ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ASTM B 117 [9]. Ao final do ensaio de névoa salina foi realizado o ensaio de migração subcutânea, que indica o destacamento de revestimento a partir de um corte feito no painel anterior à exposição dos corpos de prova à névoa salina, resultante da penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/substrato. O ensaio foi feito de acordo com a norma ASTM D 1654 -8 [10], como segue especificado na Tabela 1.

2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura
Com o objetivo de observar a morfologia dos revestimentos nanocerâmicos, foram obtidas imagens no equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM 5800, com uma tensão de 20 KV.

Tabela 1: Classificação das Falhas Na Superfície Pintada

Representante média de dispersão	
mm	Numero de Avaliação
0	10
0 a 0.5	9
0.5 a 1	8
1.0 a 2.0	7
2.0 a 3.0	6
3.0 a 5.0	5
5.0 a 7.0	4
7.0 a 10.0	3
10.0 a 13.0	2
13.0 a 16.0	1
maior que 16.0	0

2.7. Medida do Potencial de Circuito Aberto

O Potencial de circuito aberto (OCP) foi registrado como uma função de tempo durante a imersão em solução ácida à base de hexafluozircônio/titânio, a fim de acompanhar a deposição da camada de conversão. As medições foram realizadas utilizando célula eletroquímica, com um eletrodo de Ag / AgCl e um eletrodo de platina. O OCP foi obtido para um tempo de imersão de até 2000s no banho de conversão. O banho de conversão foi utilizado nas mesmas condições para a aplicação do revestimento (temperatura ambiente, pH 4,0).

3. Resultados e discussão

3.1. Ensaio de aderência

Os resultados do ensaio de aderência para as chapas tratadas com revestimento de conversão à base de Zr/Ti variaram de 4B a 5B em graus de destacamento. Nas chapas brancas, sem pré-revestimento de conversão, se obteve grau 2B, ou seja, o pior grau de destacamento. Nas chapas pré-tratadas com solução de fosfato de zinco, obteve-se grau de destacamento 5B, ou seja, nenhum destacamento da malha, conforme Tabela 2.

Dos resultados se verifica que a presença da camada de conversão de nanocerâmico aumenta a aderência da tinta à chapa, provavelmente devido a um aumento da rugosidade da superfície, promovendo uma adesão do substrato à tinta comparável com a adesão obtida pelo tratamento à base de fosfato de zinco.

Tabela 2: Grau de adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pré-tratamentos, segundo a norma ASTM D 3359.

Grau de Adesão	
Fosfatizado	5B
Nanocerâmico - t_{imer} 180 s	5B
Nanocerâmico -t_{imer} 300 s	5B
Nanocerâmico -t_{imer} 600 s	4B
Nanocerâmico -t_{imer} 1200 s	5B
Branco	2B

Onde: 5B - As bordas dos cortes estão completamente lisas; nenhum dos quadrados da malha destacado.
4B - Pequenos flocos do revestimento são destacados nas intercessões dos cortes; menos de 5% da área é afetada.
3B - Pequenos flocos do revestimento são destacados ao longo das bordas e nas intersecções de cortes. A área afetada é de 5 a 15% da malha.
2B - O revestimento tem flocos ao longo das bordas e nas partes das praças. A área afetada é de 15 a 35% da malha.
1B - O revestimento tem flocos ao longo das bordas dos cortes, e destacamento de flocos inteiros. A área afetada é de 35 a 65% da malha.
0B - Descamação e desprendimento pior do que a classe 1.

3.2. Ensaio de Névoa Salina / Migração

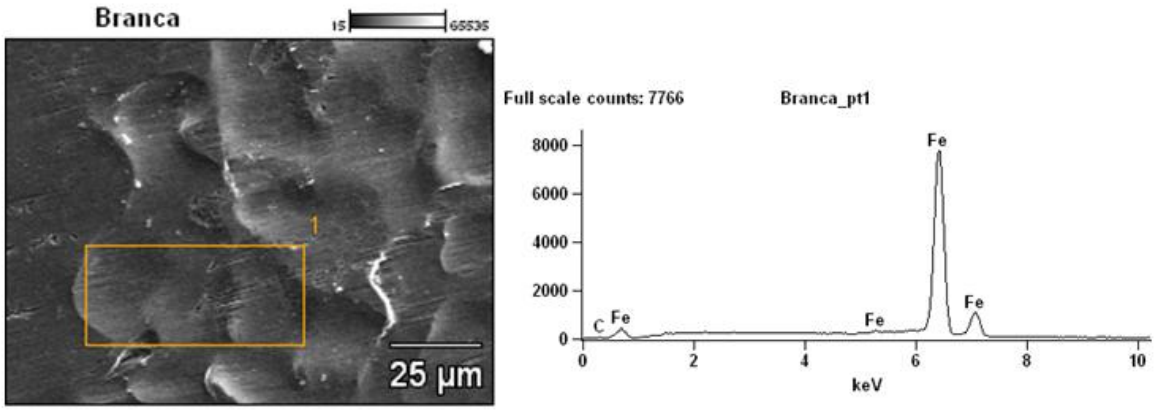
Da análise dos resultados para a migração subcutânea, observa-se que para as chapas pré-tratadas com revestimento de conversão à base de Zr/Ti, houve um aumento da proteção do substrato contra a migração do eletrólito para o substrato de aço. O tempo de conversão da camada de nanocerâmico parece não influenciar na migração, mas torna o sistema muito mais resistente à penetração do eletrólito quando comparado com o Branco. A maior resistência à migração foi do pré-revestimento à base de fosfato de zinco, que apresentou mínima migração, com grau 9, como pode ser observado na Tabela 3 .

Tabela 3: Resultado da migração após ensaio de Névoa Salina com duração de 240 h.

Migração 240 h (ASTM D1654)			
	cm	mm	Avaliação
Fosfato	0.016	0.16	9
180s	0.35	3.5	5
300s	0.665	6.65	4
600s	0.455	4.55	5
1200 s	0.415	4.15	5
Branco	1.3	13	1

3.3. Caracterização do Substrato (Aço SAE 1006)

A Figura 1 mostra o aspecto superficial do substrato de aço SAE 1006, submetido ao tratamento de limpeza da superfície segundo descrito no item 2.3, onde se pode perceber a superfície rugosa do substrato.



wt %	C	Fe
1	1.77	98.23

Figura 1: Imagem de MEV e EDS da superfície de aço carbono SAE 1006 desengraxada e sem pré-tratamento.

3.4. Caracterização da Superfície do Revestimento

3.4.1. Medida do OCP

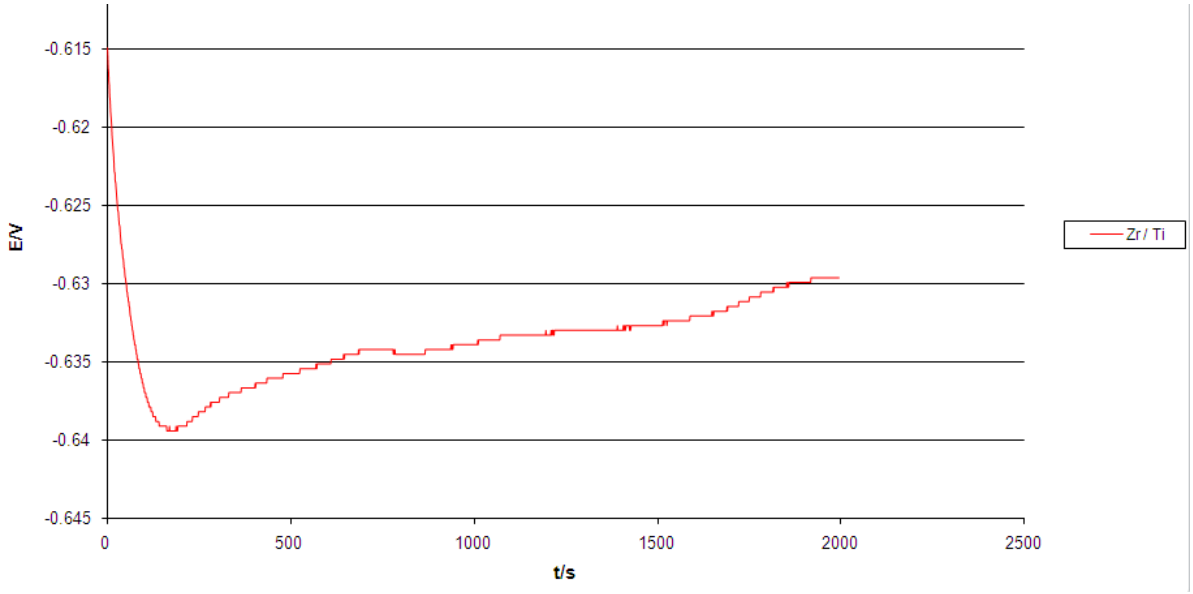
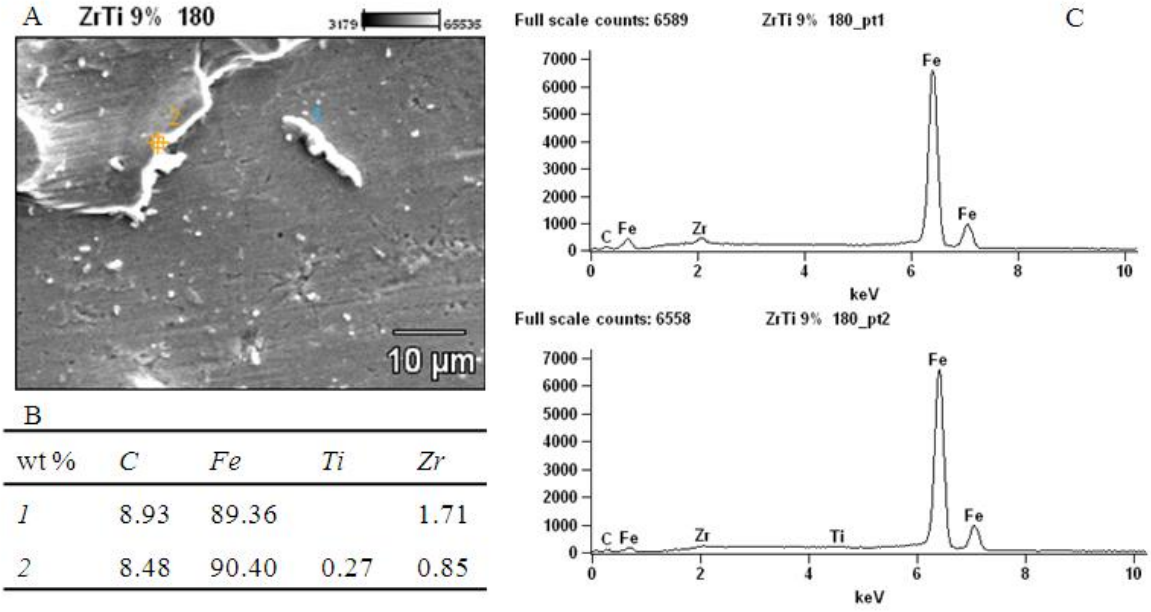


Figura 2: Variação do potencial de circuito aberto (OCP) do aço SAE 1006 durante o pré-tratamento em solução à base de Zr/Ti.

A Figura 2 mostra o OCP do aço imerso em solução à base de zircônio e titânio durante a conversão do revestimento. A amostra foi submetida à preparação da superfície, como descrito no procedimento experimental, antes de ser imerso em solução.
Durante os primeiros 130 s de imersão, houve diminuição do potencial, de -0,615 V para -0,64 V. Depois disso, o potencial aumenta para cerca de -0,635 V para um tempo de

imersão de 500s permanecendo relativamente constante após. É muito importante considerar que esse intervalo de tempo é significativamente mais alto do que é usualmente empregado industrialmente para tratamentos com hexafluozircônio/titânio (20-120 s). No entanto, a deposição de Zr e Ti como revestimento de conversão é dependente de vários parâmetros além do tempo de imersão, como composição do banho, temperatura, pH e taxa de agitação.
A diminuição inicial do OCP pode ser atribuída à forte remoção da camada de óxido natural na superfície da liga, devido à ação do flúor presente no banho. Este é um passo necessário para a ativação da superfície antes da deposição da camada de conversão. O aumento de potencial observado a partir de 180 s de imersão está provavelmente relacionado com a deposição do óxido de Zr e Ti sobre a superfície do aço. Além disso, deve-se esperar que a deposição sobre a superfície do aço leve a um aumento da espessura da camada convertida sem afetar o OCP.

3.3.2. Revestimento após 180 s de imersão



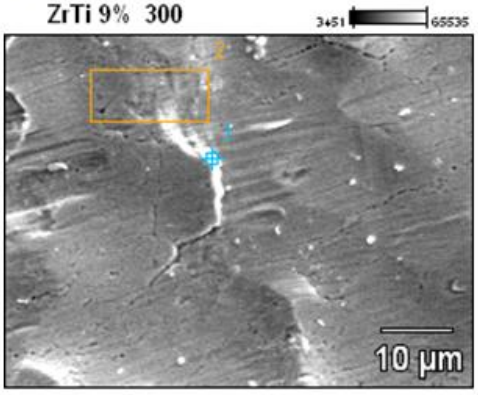
wt %	C	Fe	Ti	Zr
1	8.93	89.36		1.71
2	8.48	90.40	0.27	0.85

Figura 3: Imagem de MEV (A) e EDS (B e C) da superfície de aço carbono SAE 1006 tratada com solução de nanocerâmico à base de acido hexafluozirconio/titânio durante 180 s de imersão.

A Figura 3 mostra uma micrografia da superfície do aço após 180 s de imersão em solução de ácido hexafluoziconio/titânio. A Figura 3C exibe o gráfico elementar para Zr e Ti em relação aos pontos 1 e 2 indicados na da superfície da liga visível na Figura 3A. Como pode ser visto na Figura 3B, a deposição de óxido de Zr e Ti parece mais acentuada no ponto 2. Isto é confirmado pela caracterização de EDS que revelou 1,71% em massa de Zr no ponto 1 e 0,85% em massa de Zr e 0,25% de Ti no ponto 2, enquanto que no ponto 1, o sinal de Ti está abaixo dos limites de detecção. Deve ser considerado que a composição derivada dos espectros de EDS é semiquantitativa.
Além disso, a existência de sinais de Zr e Ti abaixo do limites de detecção na matriz não exclui a possibilidade de deposição parcial da camada de conversão na matriz. Contudo, considera-se que a deposição da matriz é muito limitada para um tempo de imersão abaixo de 180 s no banho de conversão.

3.3.3. Revestimento após 300 s de imersão

A



B

wt %	C	Fe	Ti	Zr
1	7.45	89.89	1.07	1.59
2	3.24	96.76		

C

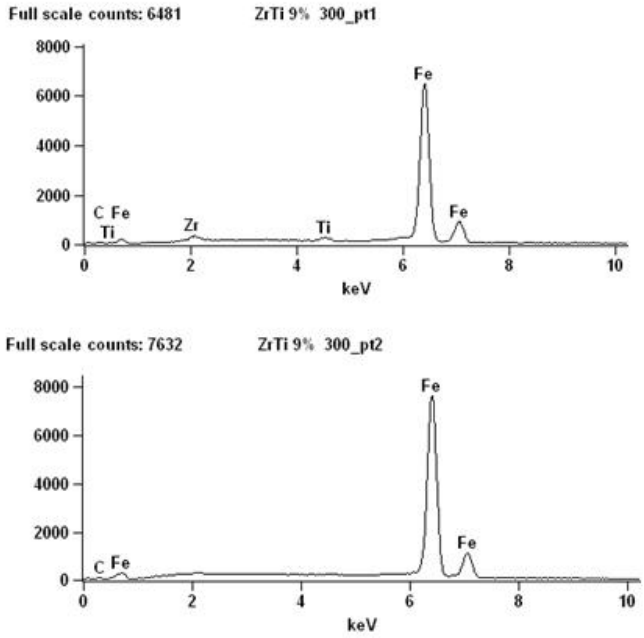
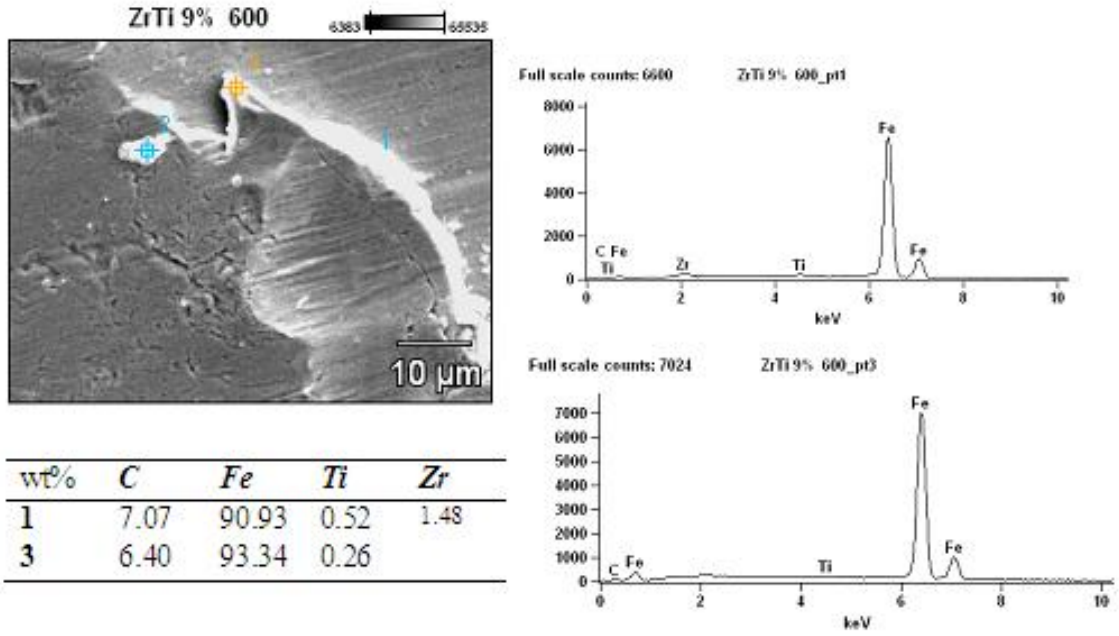


Figura 4: Imagem de MEV (A) e EDS (B e C) da superfície de aço carbono SAE 1006 tratada com solução de nanocerâmico à base de acido hexafluozirconio/titânio durante 300 s de imersão.

A Figura 4 A é uma micrografia da superfície do aço revestido após imersão em solução de conversão durante 300 s. A Figura 4B é o EDS correspondente e identifica Zr e Ti. O espectro de EDS no ponto 1 exibe picos, tanto para Zr (1.59), como para Ti (1.07) , porém no ponto 2, em uma área maior, ambos não são detectáveis. Do conjunto de análises, pode se esperar que a conversão da camada sobre a superfície do substrato não é totalmente uniforme. No entanto, existem áreas da superfície da liga onde a deposição da camada de conversão é provavelmente limitada.

3.3.4. Revestimento após 600 s de imersão

A Figura 5 mostra a superfície do aço após 600 s de imersão em solução de ácido hexafluozicônio/titânio. Em 4B e 4C é possível observar a presença mais acentuada de Ti, com 0.52 % em massa no ponto 1. A concentração de Zr vem se mantendo constante ao longo dos diferentes tempos de imersão.

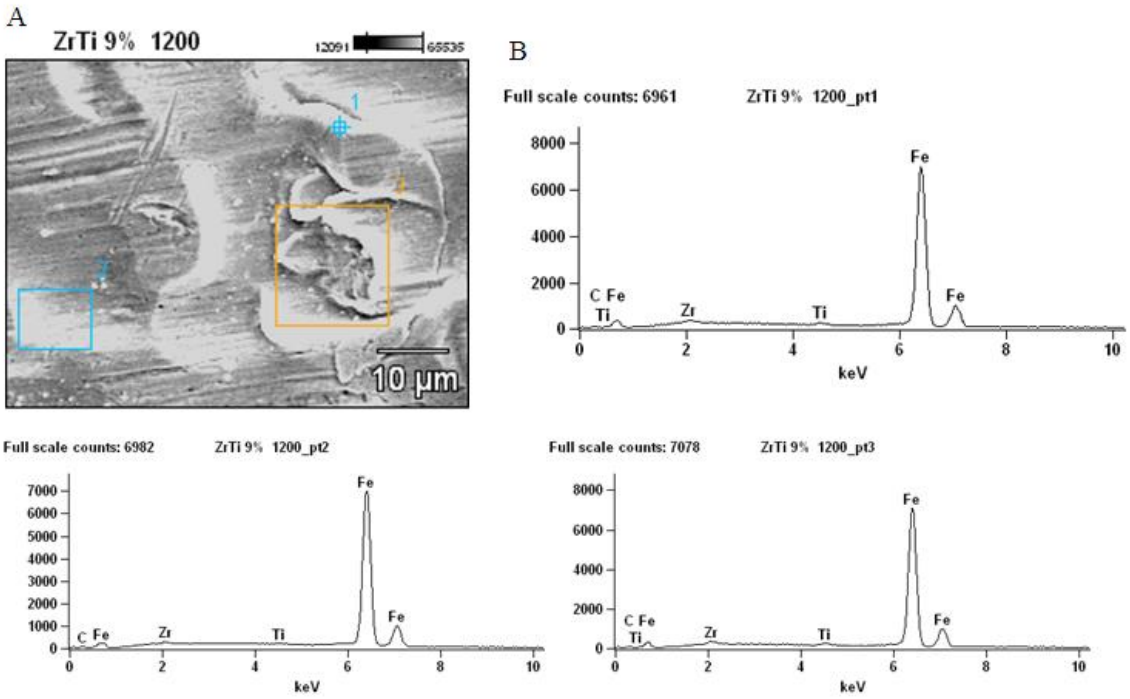


wt%	*C*	*Fe*	*Ti*	*Zr*
1	7.07	90.93	0.52	1.48
3	6.40	93.34	0.26	

Figura 5: Imagem de MEV (A) e EDS (B e C) da superfície de aço carbono SAE 1006 tratada com solução de nanocerâmico à base de acido hexafluozirconio/titânio durante 600 s de imersão.

3.3.5. Revestimento após 1200 s de imersão

A Figura 6A mostra a imagem de MEV da superfície do aço revestido após imersão em solução de conversão durante 1200 s. Observa-se significativa mudança no aspecto morfológico, criando maior uniformidade na superfície do substrato, o que pode ser confirmado pelo espectro de EDS que identifica Zr e Ti em todos os pontos e áreas analisadas. Isto demonstra que tanto para áreas, quanto pontualmente os valores são equivalentes, o que sugere a uniformidade do revestimento.



C

wt %	*C*	*Fe*	*Ti*	*Zr*
1	6.52	91.89	0.54	1.05
2	5.01	93.74	0.30	0.94
3	4.98	92.83	0.60	1.59

Figura 6: Imagem de MEV (A) e EDS (B e C) da superfície de aço carbono SAE 1006 tratada com imersão durante 1200 s em solução de nanocerâmico à base de acido hexafluozirconio/titânio..

4. Conclusões

A medida do potencial de circuito aberto durante o tempo de imersão em solução de conversão permitiu o estudo da influência deste parâmetro no processo de obtenção do pré-revestimento na proteção contra a corrosão. Ficou claro o efeito desta condição para o aumento da camada de óxido de Zr e Ti formada na superfície do aço carbono.

Os ensaios de aderência demonstram que a aplicação do revestimento de conversão Zr-Ti melhora a adesão substrato x tinta.

O ensaio de migração demonstra que o pré-revestimento, com pintura posterior, aumenta a proteção contra corrosão, porém, ainda menor que a proteção oferecida por revestimento de fosfato.

As imagens obtidas por MEV mostram que esta camada de revestimento é obtida e que, com o aumento do tempo de imersão, é aumentada a uniformidade do revestimento na superfície do aço.

O pré-revestimento nanoestruturado pode ser uma alternativa ao tratamento de fosfatização, o que diminui os impactos para o meio ambiente em função da diminuição dos gastos energéticos com o aquecimento do banho, além da geração de efluentes mais facilmente tratáveis em comparação ao processo de fosfatização.

5. Referências bibliográficas

1- LUNDER, O.; SIMENSEN, C.; YU, Y.; NISANCIOGLU, K. "*Formation and characterization of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 Aluminium."* **Surface and Coatings Technology.** v.184, 2004, p. 278–29.

2- ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; M. MONTEMOR, F.; FERREIRA, M. G.S. "*Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors"* **Electrochemistry Communications** v.7, 2005, p. 836–840.

3- RAMOS, J. T. **Obtenção e Caracterização de Revestimentos Protetores a Base de Silanos e sua Ação Combinada com Tintas na Proteção ao Aço-Carbono**. Dissertação de Mestrado em Eng. Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009, 162 p.

4- BOSSARDI, K. **Nanotecnologia Aplicada a Tratamentos Superficias Para Aço Carbono 1020 Associado ao Fosfato de Zinco.** Dissertação de Mestrado em Eng. Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007, 140 p.

5- NORDLIEN, J.H.; WALMSLEY, J.C.; ØSTERBERG, H.; NISANCIOGLU, K. "*Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 Aluminium*". **Surface and Coatings Technology**. v.153, 2002, p.72–78.

6- WANG, S.H.; LIU, C.S.; SHAN, F.J. "*Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 Aluminium alloy"*. **Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)**, v.21 n.4, Aug. 2008, p. 269-274.

7- Boletim técnico do produto NANOTEX ZR 14. Klintex Insumos Industriais Ltda.

8- ASTM D3359 - 09 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

9- ASTM B 117 - 09 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus

10- ASTM D1654 - 08 Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.