

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação de um processo de cromatização trivalente para a liga de alumínio 5052 H34

Mirela Oliveira Herzog Zunino^a, Lisete Cristine Scienza^b

Abstract

Chromate conversion coatings are widely used in surface treatment of aluminum alloys due to its effectiveness and relatively low cost. However, due to its carcinogenic and toxic nature, the use of chromate (Cr^{6+}) have been restrictions on use, encouraging research in alternative processes. In the present study, a commercial treatment based on trivalent chromium in corrosion protection of 5052 H34 aluminum alloy, widely used in automobile industry, was studied. The corrosion resistance was analyzed through polarization curves, immersion tests and salt spray. The compatibility of the treatment based on trivalent chromium with organic coatings (paint) was verified by testing adhesion, flexibility and impact for plates with polyester-based powder coating. Concerning corrosion, trivalent chromate demonstrated similar performance to hexavalent chromate, except in the polarization curves, where the latter showed greater effectiveness in inhibiting the anodic reaction of the corrosion process in sodium chloride solution. The pretreatment with trivalent chromium did not affect the mechanical properties of the paint and its interaction with the metal surface.

Keywords: aluminum alloys, trivalent chromium, corrosion protection.

Resumo

Revestimentos de conversão com cromatos são extensamente utilizados no tratamento superficial de ligas de alumínio devido a sua efetividade e custo relativamente baixo. Contudo, devido a sua natureza tóxica e carcinogênica, o uso de cromatos (Cr^{6+}) tem recebido restrições de uso, incentivando pesquisas em processos alternativos. No presente estudo, foi investigado um tratamento comercial à base de cromo trivalente na proteção à corrosão da liga de alumínio 5052 H34, amplamente utilizada na indústria automobilística. A resistência à corrosão foi analisada por meio de curvas de polarização e ensaios de imersão e névoa salina. A compatibilidade do tratamento à base de cromo trivalente com revestimentos orgânicos (tinta) foi verificada por meio de ensaios de aderência, flexibilidade e impacto de chapas pintadas com tinta em pó base poliéster. Quanto à corrosão, a cromatização trivalente demonstrou desempenho semelhante ao da cromatização hexavalente, exceto nas curvas de polarização, onde esta última apresentou maior efetividade em inibir as reações anódicas do processo corrosivo em solução de cloreto de sódio. O pré-tratamento com cromo trivalente não comprometeu as propriedades mecânicas da tinta e sua interação com a superfície metálica.

Palavras-chave: ligas de alumínio, cromo trivalente, proteção à corrosão.

^a Engenheira Química, Departamento de Laboratórios – MARCOPOLO S.A.

^b PhD, professora, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

Introdução

A cromatização hexavalente de ligas de alumínio é um dos tratamentos superficiais de melhor desempenho no que se refere à resistência anticorrosiva. O processo consiste em converter quimicamente a camada de alumínio em uma camada muito fina de cromatos, que confere excelente aderência à pintura de acabamento e elevada resistência à corrosão até mesmo ao alumínio sem pintura. Porém este processo está com os dias contados devido à toxicidade do cromo hexavalente já que vigoram atualmente algumas diretivas que visam à preservação do meio ambiente e a procura por métodos e processos ecologicamente corretos (1).

Diversos tratamentos e processos alternativos (2-3) vêm sendo desenvolvidos com o intuito de substituí-lo, mantendo o desempenho e o baixo custo (de matéria prima), porém esta não é uma tarefa fácil. Comparativamente a outros tratamentos alternativos, o uso do cromo trivalente comprovou resultados satisfatórios na proteção à corrosão de ligas de alumínio não pintadas (4-7) sendo por isso, um processo perfeitamente adequado à aplicação em componentes automotivos. Os banhos à base de cromo trivalente contêm ácido nítrico ou sulfúrico e peróxido de hidrogênio e podem conter ainda ativadores como fluoretos. O processo produz um filme passivo muito fino que promove uma resistência à corrosão limitada. Tratamentos à base de cromo trivalente, apesar de não conter cromatos na camada obtida, são popularmente chamados de cromatização (4). Sua principal vantagem é no tratamento de efluentes, onde o íon Cr^{6+} não precisa ser reduzido, além do íon Cr^{3+} não ser tóxico nem oxidante como o cromo hexavalente.

O objetivo consistiu em avaliar as características do revestimento proporcionado pela cromatização trivalente, comparativamente ao processo de cromatização hexavalente. Foram avaliados os tempos de imersão de 2 min e 4 min em cada cromatizante (hexavalente e trivalente) a fim de representar variações que acontecem em escala industrial. Para tanto, foram empregados cromatizantes comerciais e realizados ensaios físicos e de desempenho à corrosão para ambos os tratamentos, verificando sua compatibilidade com pintura em pó.

Metodologia

O material utilizado nos ensaios foi a liga de alumínio 5052 H34. Para a realização dos ensaios foram confeccionados corpos de prova a partir de painéis de 10 cm x 20 cm x 0,09 cm. Estes foram submetidos a dois tratamentos: cromatização hexavalente e cromatização trivalente, considerando duas condições de tempo de imersão (2 min e 4 min). A Figura 1 mostra a sequência dos tratamentos efetuados.

Na avaliação morfológica da superfície, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550, equipado com analisador EDS, empregando uma voltagem de aceleração de 15 kV.

A análise do comportamento eletroquímico foi obtido por meio de curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl a 3,5 % (p/v) utilizou-se um potenciostato PAR 362 (EG&G), com o potencial variando de -1000 mV (ECS) a +1000 mV (ECS), com varredura de 5 mV/s. A célula eletrolítica era constituída por três eletrodos, onde o eletrodo de referência era um eletrodo de calomelano saturado com KCl (ECS). O eletrodo

de trabalho (corpo de prova) teve sua área de ensaio limitada em 1 cm² e, como contraeletrodo, foi utilizado um fio de platina.

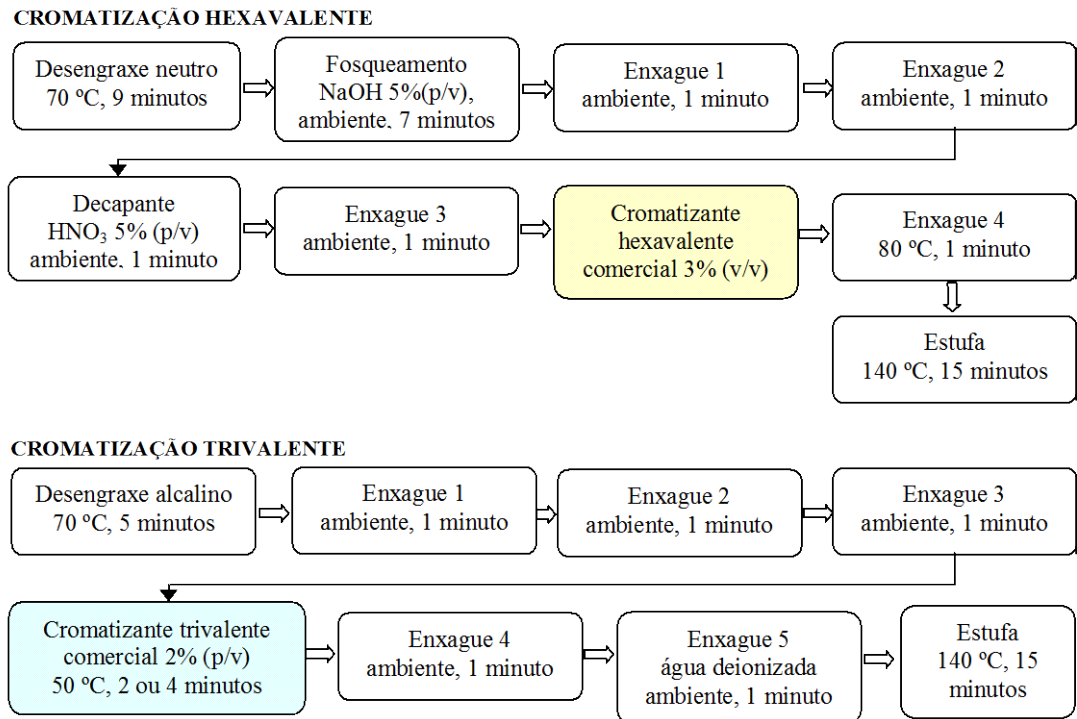


Figura 1 – Sequência dos tratamentos efetuados na liga de alumínio 5052.

Para a análise da resistência à corrosão dos pré-tratamentos (sem revestimento posterior), foram realizados os seguintes ensaios: névoa salina, conforme a norma ASTM B117: 2009 (8), com equipamento da marca Equilam, imersão em água à 38 °C ± 2 °C segundo a norma ASTM D870:2009 (9), imersão em solução ácida de HCl (pH 2), imersão em solução alcalina de NaOH (pH 10) a 25 °C ± 2 °C, com avaliação visual periódica a cada 24 h.

Ensaio físicos de aderência, impacto e flexibilidade foram realizados para os painéis revestidos com tinta em pó base poliéster, texturizada, semi-brilhante, na cor preta, aplicada por processo eletrostático, obtendo-se filmes com uma espessura média de 80 µm ± 5 µm. O ensaio de aderência pelo método da fita adesiva foi utilizado para determinar o grau de adesão da tinta. O ensaio foi realizado conforme a norma NBR 11003:2009 – Método B (10), considerando um tempo mínimo de 72 h após a aplicação dos revestimentos. Para o ensaio de resistência ao impacto foi utilizada a norma NBR 14127:2008 (11), com queda de um peso de 1 kg a uma distância de 20 cm da superfície da amostra. O ensaio de flexibilidade em mandril cônico foi baseado na norma NBR 14615:2006 (12) e consistiu no dobramento das chapas de alumínio pintadas sobre um mandril cônico da Byk Gardner.

Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta a morfologia do alumínio liga 5052 H34 cromatizada, onde se observa que o aspecto morfológico da superfície varia drasticamente. Na cromatização hexavalente de 2 min, observou-se a formação de um filme aparentemente espesso e com muitas fissuras. As trincas assumem um formato mais alongado quando o tempo de imersão é aumentado para 4 min. A morfologia das camadas de cromatizante trivalente por 2 min mostra uma orientação preferencial, que parece seguir as linhas de laminação do alumínio. Pequenas esferas, orifícios e cavidades também são encontrados. Com relação ao filme de cromato trivalente formado com 4 min de imersão, constatou-se a ocorrência de aglomerados de esferas espalhados por diversos pontos da superfície, além de fissuras no revestimento. Verificou-se, ainda, a presença de pequenas regiões na forma de “ilhas” de formato arredondado e superfície lisa, com trincas. Acredita-se que esta formação diferenciada tenha sido originada pela presença dos elementos de liga, tais como Mg, Mn e Si, na forma de intermetálicos, com características diferentes da matriz metálica, possibilitando a formação de filmes com aspecto diferente do da matriz.

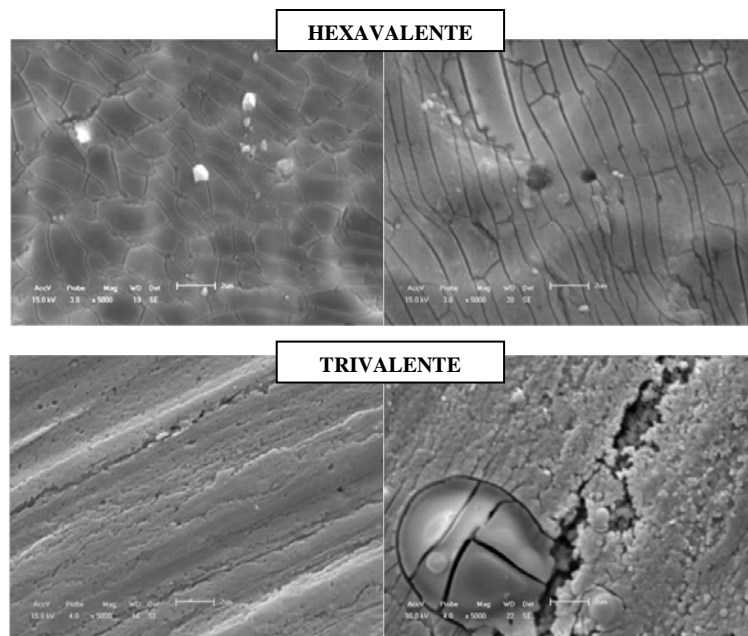


Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga de alumínio 5052 tratada com cromatização hexavalente e trivalente nos tempos de 2 min (à esquerda) e 4 min (à direita), na magnitude de 5000x.

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em solução de NaCl 3,5 % (p/v). Os tratamentos de cromatização atuaram inibindo as reações anódicas do alumínio nesta solução. Constatou-se um enobrecimento do potencial de eletrodo elevando em aproximadamente 0,77 V e 1,43 V acima do potencial de corrosão da liga 5052 para os processos de cromatização trivalente e hexavalente, respectivamente, considerando o tempo de 2 min de imersão. Com base na redução das densidades de corrente anódicas, bem como na elevação do potencial de corrosão observado para os processos de cromatização, fica evidente a melhor proteção da cromatização hexavalente em relação à trivalente na presença do íon Cl⁻. Este íon é reconhecido por favorecer os

processos corrosivos em superfícies metálicas passivadas, dando origem à corrosão localizada.

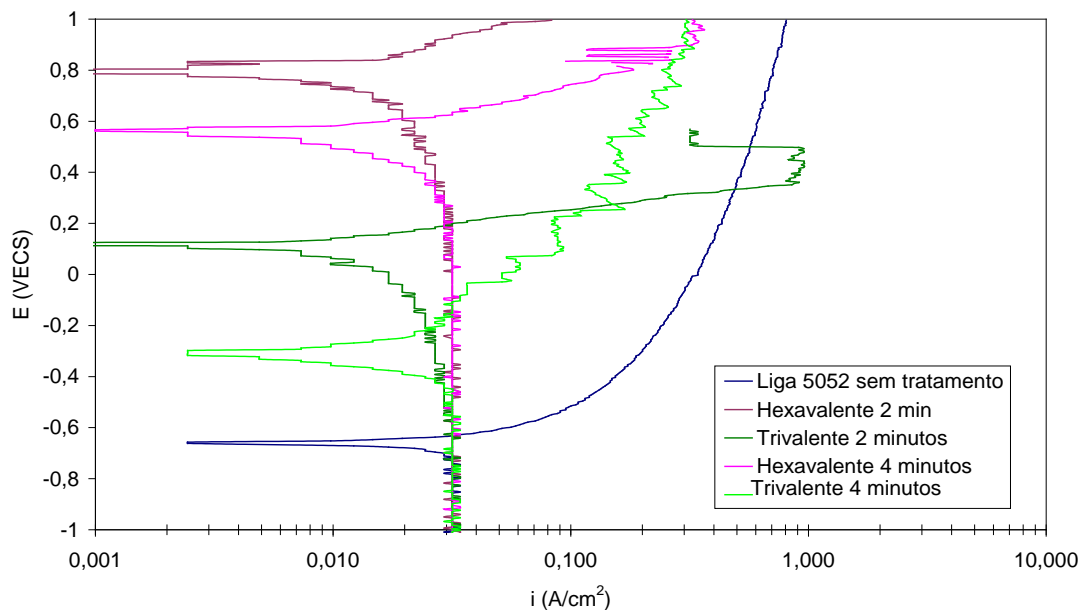


Figura 3 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga de alumínio 5052 sem tratamento e com cromatização hexavalente e trivalente por 2 min e 4 min, em solução de NaCl 3,5 % (p/v), com varredura de 5 mV/s.

Constatou-se, para ambos os processos estudados, a obtenção maiores valores de densidade de corrente e menor valor de potencial de corrosão quando o tempo foi aumentado de 2 min para 4 min. Chen e colaboradores (6) também constataram o mesmo efeito para esta liga de alumínio em solução de H_2SO_4 , quando o tempo de imersão na cromatização trivalente foi aumentado de 5 min para 10 min, atribuindo este comportamento às fissuras e outros defeitos formados no filme passivante com o aumento do tempo de imersão. Assim, o pior desempenho na proteção à corrosão, constatada para a cromatização trivalente no tempo de 4 min, pode estar relacionada com a morfologia dos filmes observados por microscopia eletrônica, os quais apresentaram vários defeitos. As acentuadas oscilações das correntes anódicas observadas podem estar relacionadas aos processos de ruptura e autorreparação do filme de cromato.

No ensaio de imersão em água, ambos os pré-tratamentos, nas duas condições de tempo de imersão, apresentaram comportamento satisfatório, sem apresentar qualquer alteração macroscópica na superfície. Nos ensaios de imersão em solução ácida (pH 2), os corpos de prova com cromatização hexavalente e trivalente apresentaram remoção da camada de pré-tratamento já em 24 h de exposição, demonstrando baixo desempenho de ambos os tratamentos nesta condição independentemente do tempo de tratamento empregado (2 min ou 4 min). Comportamento similar foi observado nos ensaios de imersão em solução alcalina (pH 10), onde ambos os pré-tratamentos nas duas condições de tempo, também apresentaram remoção da camada de pré-tratamento já em 24 h de exposição, também demonstrando baixo desempenho de ambos os tratamentos nesta condição. Em todas as amostras foi constatada a presença de produtos de corrosão escuro e pouco aderentes. A Figura 4 mostra o aspecto final da superfície das amostras ao final dos ensaios de imersão.

Ensaio	Hexavalente		Trivalente	
	2 minutos	4 minutos	2 minutos	4 minutos
Névoa salina (aspecto da superfície após 1000 horas de exposição)				
Imersão em água (aspecto da superfície após 480 horas de imersão)				
Imersão em HCl pH 2 (aspecto da superfície após 480 horas de imersão)				
Imersão em NaOH pH 10 (aspecto da superfície após 480 horas de imersão)				

Figura 4 - Aspecto da superfície da liga de alumínio 5052 tratada com cromatização hexavalente e trivalente ao final dos ensaios de corrosão.

O comportamento da corrosão do alumínio é essencialmente determinado pelo comportamento do filme de óxido com o meio corrosivo. Casos de baixa resistência à corrosão são correlacionados a uma mudança no filme de óxido, principalmente no grau de hidratação e porosidade (13). Os resultados demonstraram que os tratamentos efetuados não providenciaram proteção adicional ao alumínio quando imerso em meios fortemente ácidos ou alcalinos. A suscetibilidade de corrosão do alumínio em pHs extremos é reconhecida e claramente demonstrada no diagrama de Pourbaix para este metal. Assim, o forte ataque já evidenciado nas primeiras horas de ensaio é condizente com esta fragilidade do alumínio nos meios considerados. Os óxidos de alumínio formados nestas condições de pH são reconhecidos por serem não aderentes e incapazes de providenciar proteção, fazendo com que o alumínio apresente corrosão superficial generalizada (14). A resistência das camadas de cromato obtidas em ambos os tratamentos não providenciaram efeito passivante adicional, capaz de proporcionar efeito barreira suficientemente efetivo para proteger o metal base nas condições ensaiadas.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios físicos efetuados com o substrato pintado. Não houve deslocamento do filme no teste de aderência, o que indica a excelente adesão da tinta, tanto sobre o substrato cromatizado com cromo hexavalente quanto com o cromatizado com trivalente. Este fato se deve à forte interação química entre os revestimentos orgânicos e os pré-tratamentos em estudo. O fato de não ter ocorrido ruptura do filme durante os ensaios de flexibilidade e impacto demonstra que os pré-tratamentos efetuados são capazes de acompanhar a deformação mecânica do substrato e do revestimento.

Tabela 1 - Resultado dos ensaios físicos para a liga de alumínio 5052 pintada

Ensaio	Hexavalente	Trivalente
Aderência	Satisfatório (GR0-sem deslocamento)	Satisfatório (GR0-sem deslocamento)
Resistência ao impacto	Satisfatório (sem formação de trincas ou deslocamento no impacto direto e reverso)	Satisfatório (sem formação de trincas ou deslocamento no impacto direto e reverso)
Flexibilidade	Satisfatório (sem ruptura do filme)	Satisfatório (sem ruptura do filme)

Conclusões

A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma superfície irregular, porosa e com presença de esferas para o cromatizante trivalente. Para o cromatizante hexavalente constatou-se uma superfície cheia de trincas irregulares, aparentemente mais profundas e mais orientadas quando o tempo de imersão foi aumentado para 4 min.

O comportamento eletroquímico em solução de NaCl 3,5 % demonstrou que ambos os processos passavam a superfície do eletrodo, enobrecendo o potencial de corrosão, inibindo as reações anódicas. Porém este efeito é mais intenso para o menor tempo de imersão (2 min) e mais significativo para a cromatização hexavalente.

Ambos os processos investigados demonstraram boa resistência à corrosão por exposição à névoa salina (*salt-spray*), não apresentando alterações visíveis até o final de 1000 horas de exposição. Os resultados verificados nos ensaios de imersão evidenciaram boa proteção em água, porém um desempenho insatisfatório na imersão em soluções ácida e alcalina. Nestas duas últimas soluções houve corrosão generalizada do alumínio, apresentando a formação de óxidos não aderentes e não protetores, o que é previsto para este metal em meios fortemente ácidos ou alcalinos, indicando que os processos de cromatização estudados não providenciam proteção satisfatória nestes meios.

Os processos de cromatização hexavalente e trivalente providenciaram boa aderência de tintas na superfície. Estes tratamentos, independentemente do tempo de imersão, não comprometeram as propriedades mecânicas da película quanto à flexibilidade e resistência ao impacto. Isto demonstra que a cromatização trivalente pode substituir a cromatização hexavalente como pré-tratamento para pintura da liga de alumínio 5052 H34.

Apesar de possuir algumas desvantagens que podem restringir seu uso para algumas aplicações (como a ausência de coloração, por exemplo), conclui-se que a cromatização

trivalente pode substituir a cromatização hexavalente em meios não fortemente ácidos ou alcalinos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UCS e a empresa MARCOPOLO S.A. pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa.

Referências bibliográficas

- (1) ZOLDAN, G; OLIVIER, F. Diretrizes ambientais e suas implicações na indústria automobilística. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, a. 27, n. 151, p. 54-56, set/out 2008.
- (2) CASTRO, M. R. S. **Desempenho de um filme livre de cromo na proteção contra a corrosão de ligas de Alumínio 2024**. 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Aeronáutica) Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São Paulo, 2002.
- (3) PALOMINO, L. H. M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3**. 2007. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- (4) TOMACHUK, C. R.; FREIRE, C. M. A. Alternativas ao cromo hexavalente, de baixo impacto ambiental, para eletrozincados e chapas de Alumínio – Parte 1. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, v. 23, n. 111, p. 38-43, jan/fev, 2002.
- (5) YU, H., CHEN, B., SHI, X.; SUN, X; Li B. Investigation of the trivalent-chrome coating on 6063 aluminum alloy. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, 2008.
- (6) CHEN, W-K; BAI, C-Y.; LIU, C-M.; LIN, C-S.; GER, M-D. The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 16, junho, p. 4924–4929, 2010.
- (7) BHATT, H.; MANAVBASI, A.; ROSENQUIST, D. Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces. **Metal Finishing**, v. 107, n. 7, p. 39-47, jun. 2009.
- (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117**: Standard test method of salt spray (fog) testing, Nova Iorque, 2009.
- (9) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D870**: Standard practice for testing water resistance of coatings using water immersion, Nova Iorque, 2009.
- (10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003**: Tintas – determinação da aderência, Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- (11) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14127**: Alumínio e sua ligas - Tratamento de superfície - Película seca de tintas e vernizes - Determinação da resistência ao impacto, Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

- (12) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14615**: Alumínio e suas ligas - Tratamento de superfície - Determinação da flexibilidade do revestimento orgânico - Método do mandril cônico, Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- (13) RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. 2003. 134 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- (14) PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 1993. 2 v.