

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).

Influência do pH da solução à base de ácido hexafluorzircônio na formação do revestimento de conversão em aço galvanizado **Gustavo Zaro, Tiago M. de Abreu, Jane Z. Ferreira**

Abstract

The pre-treatment of metal surfaces is used to increase performance against corrosion and improve adhesion between the substrate and layers of paint. New sustainable processes have been studied to reduce the environmental impacts caused by these treatments, among which we mention nanoceramic coatings. The idea of this coating is to form nanostructured layers of zirconium oxide on the substrate surface. Several parameters influence the formation of the layer (substrate, pH, concentration, time). This paper presents a study of the influence of solution pH conversion hexafluorizirconium acid based on the formation of the layer. Results of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) show that the pH range between 3,5 to 4,5 showed the best results. Testing of open circuit potential and image analysis are also used to identify the behavior and deposit the coating.

Keywords: nanostructured coating, pH, corrosion, EIS

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. Novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais causados por esses tratamentos, dentre os quais podemos citar os revestimentos nanocerâmicos. A ideia desse revestimento é formar camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície do substrato. Vários parâmetros influenciam na formação da camada (substrato, pH, concentração, tempo). O presente trabalho apresenta um estudo da influência do pH da solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio na formação da camada. Resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) mostram que a faixa de pH entre 3,5 até 4,5 apresentaram os melhores resultados. Ensaios de potencial de circuito aberto, e análise de imagem também são utilizados para identificar o comportamento e o depósito do revestimento.

Palavras-chave: revestimento nanoestruturado, pH, corrosão, EIS

^aEngenheiro-Aluno de pós graduação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^bEstudante - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^cDoutora-Professora - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

Os revestimentos galvanizados têm sido amplamente utilizados para proteger o aço carbono atuando como um ânodo de sacrifício, proporcionando uma proteção galvânica excelente. O desempenho dos revestimentos de zinco é melhorado por meio de pré-tratamentos de conversão. Um dos mais eficazes pré-tratamentos para proteger da corrosão de metais é o uso de cromatos (Cr VI), porém são classificadas como cancerígenas, devido à sua alta toxicidade e prejudicial para a saúde humana. Revestimentos de conversão mais ecológicos ao meio ambiente atualmente entram na pauta de pesquisas visando a substituição de pré-tratamentos à base de cromatos. Silanos, zircônio, cério, titânio, entre outros estão sendo estudados para sua utilização como revestimentos de conversão. (1;2;3)

O pré-tratamento nanocerâmico tem sido desenvolvido para ligas de alumínio magnésio e galvanizados. O processo nanocerâmico utiliza uma composição à base de ácido hexafluorzircônio para produzir uma camada nanoestruturada 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.(4;5)

Diversos parâmetros podem influenciar a deposição do revestimento, como por exemplo, o tempo de imersão, a concentração, agitação da solução e o pH. O óxido de zircônio precipita na superfície devido ao aumento local do pH. O aumento do pH do banho de conversão facilita o acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas. O óxido resultante da deposição sobre as partículas de intermetálicos, em alumínio, parece ter apenas um efeito limitado sobre a atividade catódica das partículas. A atividade catódica persistente em partículas provoca um aumento significativo no pH e o filme de óxido se deposita em condições de estagnação.(6;7; 8)

Neste trabalho é verificada a influência da variação do pH da solução de ácido hexafluorzircônio e o seu desempenho em chapas de aço galvanizado. Para a análise dos resultados, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica (EIS) e de potencial de circuito aberto (OCP), além de ensaios de imagem por MEV/EDS para identificar a deposição do revestimento no substrato metálico.

Metodologia

Este trabalho utilizou como substrato o aço galvanizado comercial. A preparação das amostras consiste inicialmente na limpeza de óleos, gorduras. Para isso, foi realizado um desengraxe das peças utilizando um desengraxante comercial e em seguida, lavadas com água deionizada deixando a superfície limpa. Momentos antes da aplicação do pré-tratamento, as peças eram mergulhadas em uma solução de ácido nítrico 5mL/L por aproximadamente 5 segundos afim de ativar a superfície. Após isso, as peças estavam prontas para receberem a aplicação do revestimento.

O revestimento nanocerâmico provém de uma solução concentrada à base de ácido hexafluorzircônio. A solução comercial foi diluída em água deionizada na concentração de 9% e então foram preparadas soluções com diferentes pH, os quais foram ajustadas com alcalinizante comercial. Para realização dos ensaios foram preparadas soluções com os pH 2,5 ; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 . 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. O tempo de imersão utilizado foi 2 minutos, já estudado em trabalhos preliminares. A tabela 1 resume o procedimento experimental.

Tabela 1. Etapas realizadas para o preparo das amostras.

<i>Estágio</i>	<i>Produto</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
Desengraxe	Saloclean 667 N	5	65
Lavagem	Água deionizada	1	25
Revestimento	Nanocerâmico	2	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

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 em relação ao tempo durante a imersão em solução ácida à base de hexafluorzircônio a fim de acompanhar a deposição da camada de conversão. Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizados utilizando a mesma célula eletroquímica de três eletrodos.

Primeiramente as chapas sem pré-tratamento tiveram o comportamento da camada avaliado com o passar do tempo através do potencial de circuito aberto (OCP). O eletrólito utilizado neste caso foi a solução de conversão.

Em um segundo momento as chapas foram revestidas nas condições escolhidas no ensaio de OCP para a realização do ensaio de Impedância Eletroquímica (EIS), onde o eletrólito usado foi o NaCl 0,1M. As medidas foram realizadas após 5 minutos, 1, 2 e 24 horas em contato com o eletrólito corrosivo. A varredura aplicada foi de 100 KHz até 0,01 Hz. Os ensaios de OCP e de EIS foram realizados com o potenciostato Autolab PGSTAT 302, usando o programa GPES e o programa FRA.

Para a realização dos ensaios de imagem, as amostras revestidas foram metalizadas com carbono e submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL- JSM 5800, com uma tensão de 20 KV. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a morfologia dos revestimentos depositados na superfície do substrato.

Resultados e discussão

Na figura 1 é apresentado o Potencial de circuito aberto, OCP, do aço galvanizado imerso em soluções de ácido hexafluorzircônio em diferentes pH. Nitidamente, evidencia-se que soluções com pH mais ácidos atacam mais a superfície influenciando na deposição do revestimento de conversão. Em pH mais ácidos (2,5 e 3,0) o potencial tende a ficar mais nobre com o passar do tempo. As amostras usando solução de conversão com pH 2,5 e 3,0 foram as que mais apresentaram variação de potencial para potenciais mais nobres em 1 hora de ensaio. Isso pode ser indicativo de formação de uma camada protetiva. Para as amostras usando solução com pH= 4,5 e pH=5,0, o potencial praticamente se mantém constante em uma hora de ensaio.

Na figura 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 com pH=4,0. O

comportamento observado na figura 2 foi similar para os demais pH, ou seja, a camada parece aumentar a espessura com o passar do tempo. 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.

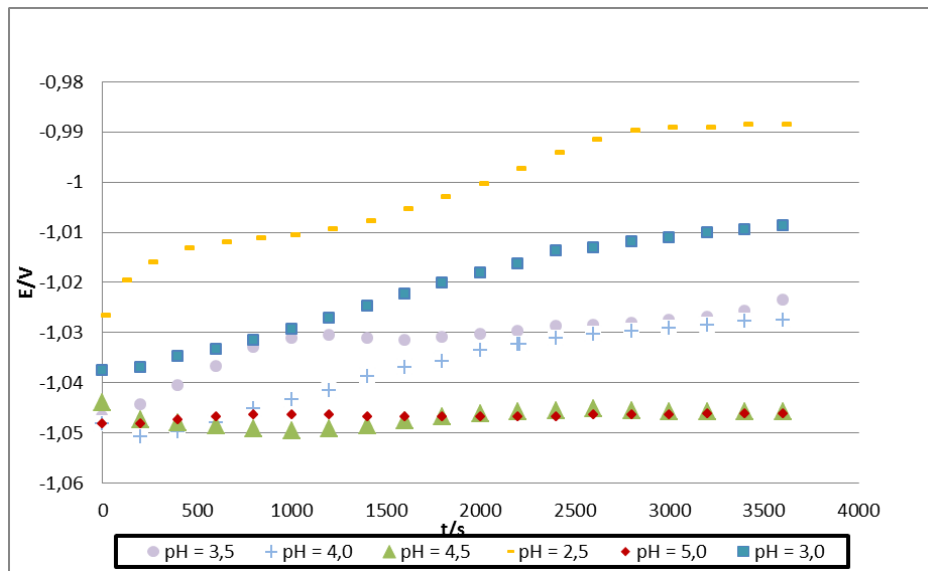


Figura 1 - OCP em solução de conversão para diferentes pHs.

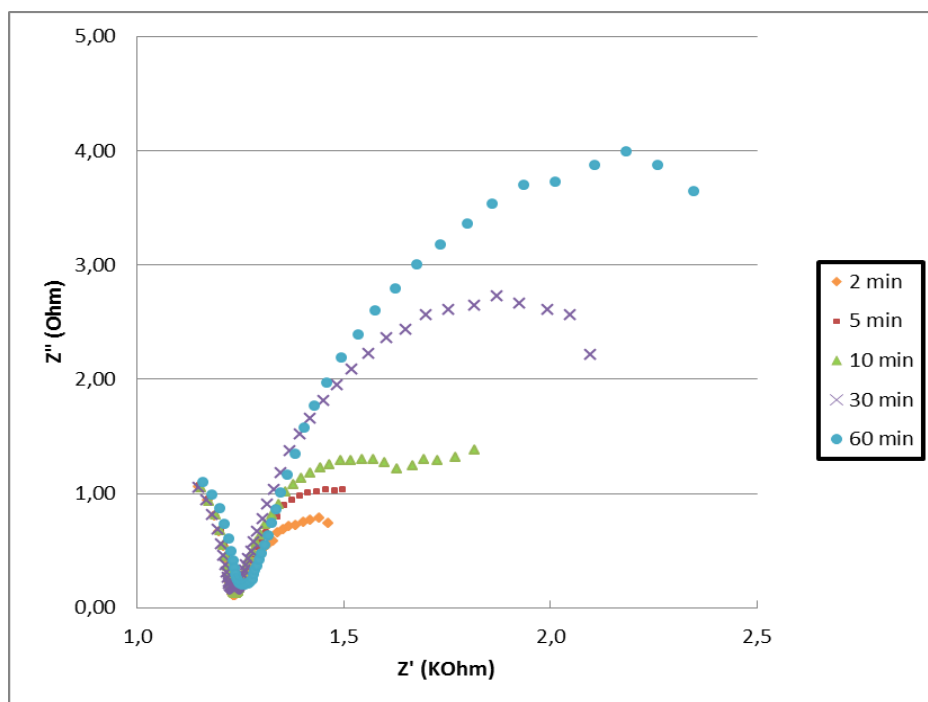


Figura 2. Impedância eletroquímica em solução de conversão de hexafluorzircônio (pH=4,0).

A figura 3 mostra o desempenho das camadas de Zr formadas após 2 minutos de imersão nas soluções de zircônio em pH 2,5 ; 3,0 ; 3,5; 4,0 ; 4,5 e 5,0, 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 5 minutos e 1 hora. Os diferentes pH analisados mostram que a faixa de pH entre 3,5 até 4,5 apresentaram a maior resistência após 5 minutos e 1 hora em NaCl. A formação de mais um círculo resistivo, indica um processo corrosivo do substrato. É possível verificar que o pH ideal parece ser o 3,5.

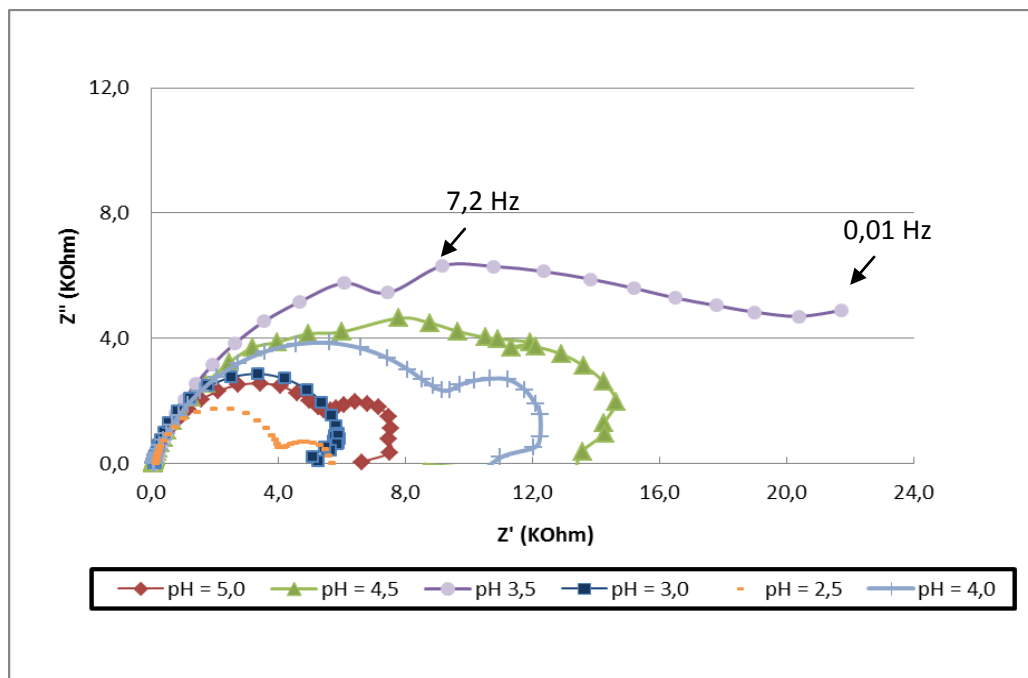


Figura 3. Impedância eletroquímica em NaCl 0,1 M após 5 minutos em contato.

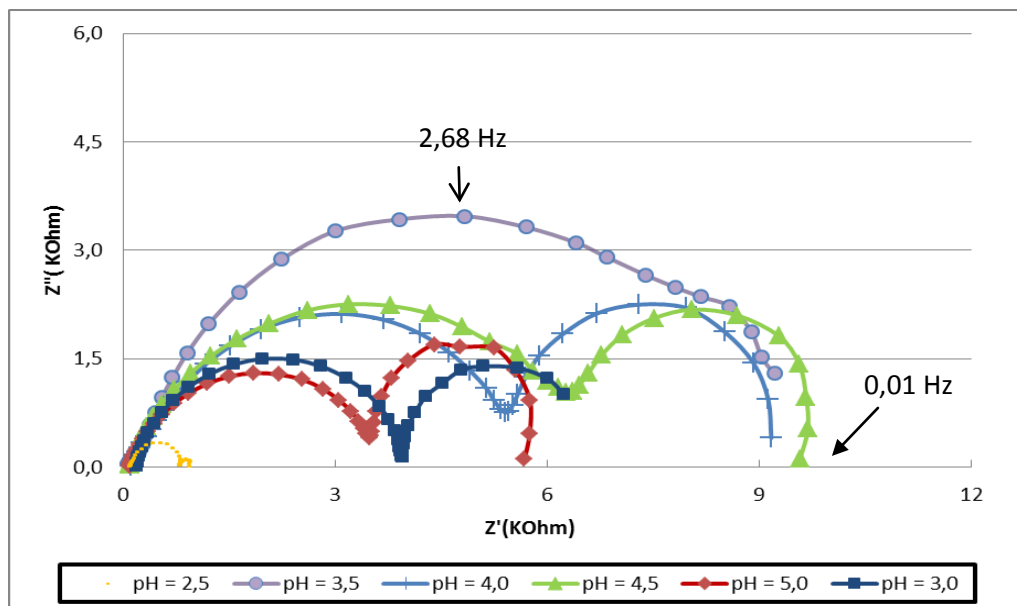


Figura 4. Impedância eletroquímica em NaCl 0,1 M após 1 hora em contato.

Através dos ensaios de MEV/EDS foi possível verificar a deposição dos pré-tratamentos estudados além de uma análise semiquantitativa da composição. As figuras 5,6 e

7 mostram a imagem de MEV/EDS para os revestimentos nanocerâmicos após 2 minutos de imersão na solução com o pH 3,5 ; 4,0 e 4,5.respectivamente. A presença de Zr no EDS confirma a deposição do revestimento nanocerâmico na superfície. 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.

Na figura 5 é mostrado o MEV/EDS para a amostra em solução de ácido hexafluorzircônio com pH 3,5. Observa-se pequenos pontos possivelmente da camada formada, indicando que a camada não é distribuída uniformemente na superfície. Análise elementar mostra a presença de zircônio nos pontos 1 (2,11 % Zr) e região 2 (1,39%) indicados na imagem.

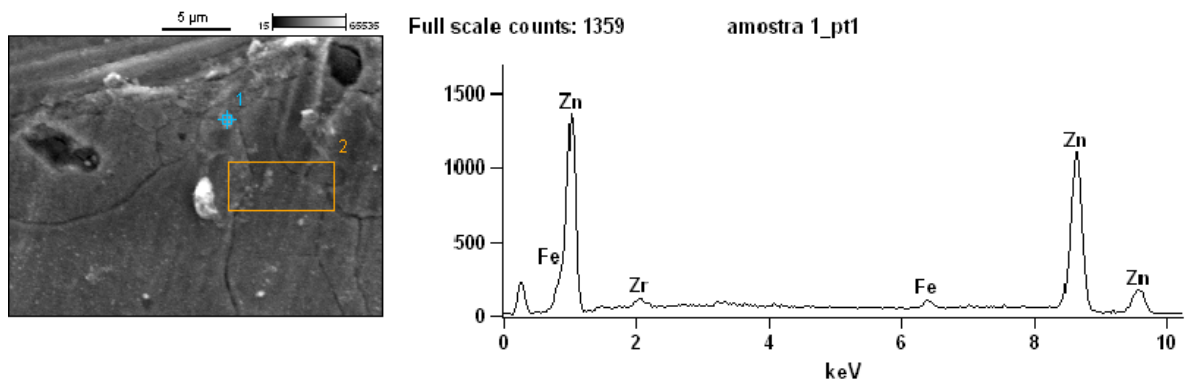


Figura 5. Imagem de MEV/EDS do aço galvanizado tratado em solução de ácido hexafluorzircônio em pH=3,5.

Na figura 6 é mostrado o MEV/EDS para a amostra obtida em solução de ácido hexafluorzircônio com pH 4,0. Análise elementar mostra a presença de zircônio na região 1 (2,11 % Zr) e ponto 2 (0,97%). Da mesma forma que para a amostra utilizando solução com pH 3,5 , a deposição do revestimento apresenta-se de maneira não uniforme e alguns sítios ativos do substrato.

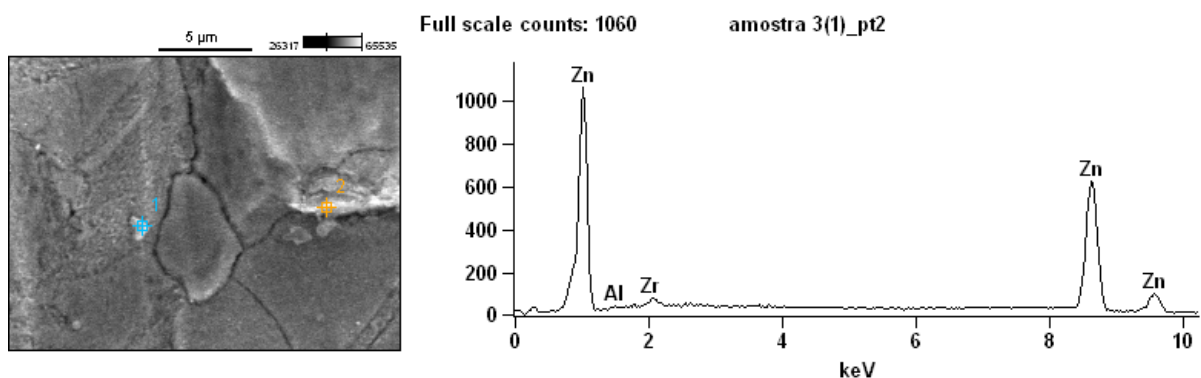


Figura 6. Imagem de MEV/EDS do aço galvanizado tratado em solução de ácido hexafluorzircônio em pH=4,0.

A figura 7 mostra a imagem de MEV/EDS da superfície de aço galvanizado revestido após imersão em solução de conversão de ácido hexafluorzircônio com pH = 4,5. Novamente dois pontos foram selecionados para realizar análise elementar (EDS) e verificar os elementos

depositados em tais pontos. O ponto 1 (1,55 % Zr) e o ponto 2 (1,35 % Zr) detectaram a presença de zircônio.

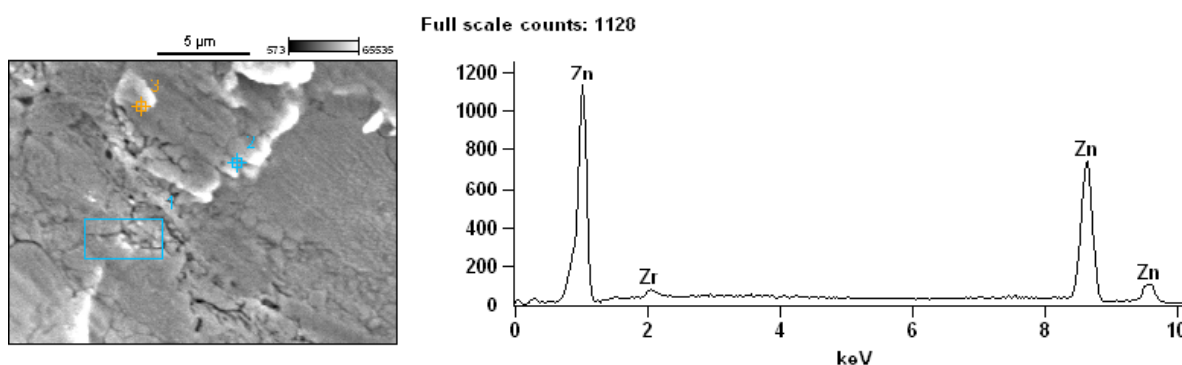


Figura 7. Imagem de MEV/EDS do aço galvanizado tratado em solução de ácido hexafluorzircônio em pH=4,5.

Observa-se que o teor de Zr do filme é diminuído com o aumento do potencial da solução de conversão.

Conclusões

Os resultados obtidos no ensaio de potencial de circuito aberto indicam que os revestimentos obtidos em pH mais ácidos apresentam potenciais mais nobres, podendo ser interpretado como o crescimento da espessura do filme. Entretanto, os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram que a camada de nanocerâmico parece aumentar gradativamente para tempos maiores de imersão na solução de conversão, independente do pH.

Os ensaios de EIS das amostras revestidas em NaCl, mostram que a faixa de pH entre 3,5 e 4,5 apresentam as maiores impedâncias. Nos ensaios de MEV/EDS não se percebeu diferença de deposição ou morfologia para os pH que apresentaram os melhores resultados no ensaio de impedância eletroquímica.

Referências bibliográficas

- (1) S.VERDIER; N. VAN DER LAAK; F.DALARD; J.METSON; S. DELALANDE. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2955 – 2964. Dec. 2006
- (2) YU-TE TSAI, KUNG-HSU HOU, CHING-YUAN BAI, JEONG-LONG LEE, MING-DER GER. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. **Thin Solid Films**. v. 518 p. 7541–7544 (2010)
- (3) H. ARDELEAN, I. FRATEUR, P. MARCUS. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. **Corrosion Science** v. 50 1907–1918 (2008)
- (4) 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.**

- (5) A.S.HAMDY, M. FARAHAT. Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. **Surface & Coatings Technology** v.204, p. 2834–2840 (2010)
- (6) O. LUNDER, C. SIMENSEN, Y. YU, K.NISANCIOGLU. Formation and characterization of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 Aluminium. **Surface and Coatings Technology**. v.184, p. 278–29, 2004.
- (7) G. ZARO; J. Z. FERREIRA. Revestimento de conversão à base de zircônio como pré-tratamento em aço galvanizado. **XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica**.