

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).

Pré-revestimento de conversão à base de hexafluorzirconato.

Juliana dos A. Moraes^a, Jane Z. Ferreira^b, Alvaro Meneguzzi^c

Abstract

The corrosion protection of steel structures is done by coatings using a complex pretreatment prior to painting. Although the pretreatments using chromate and phosphate are widely used, these procedures require alternatives to the toxicity of chromium and the effluent sludge to the phosphate. This fact led to development of new treatments. In this study, the pre-treatment based on hexafluorzirconic acid was applied on a steel substrate and compared to the phosphate. The steel was degreased with alkaline solution, followed by acid activation and after washing with water. The characterization of the samples treated was performed by OCP (Open Circuit Potential), EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) measurements and Salt Spray. The electrochemical tests showed that activation of the surface with an acid solution improves the conversion layer. The migration tests assist in quantifying these results.

Keywords: conversion coating, corrosion, electrochemical.

Resumo

A proteção contra a corrosão de estruturas de aço ocorre mediante aplicação de revestimentos e é obtida através de um complexo pré-tratamento antes da pintura. Embora o pré-tratamento de cromato e fosfato seja amplamente utilizado, estes procedimentos exigem alternativas para a toxicidade do cromo e para o lodo do efluente de fosfato. Este fato levou ao desenvolvimento de novos tratamentos. Neste estudo, o pré-tratamento à base de ácido hexafluorzircônio foi aplicado sobre substrato de aço e comparado à fosfatização. O aço foi desengraxado com desengraxante alcalino, seguido ou não de ativação ácida e logo após lavagem com água foi aplicado à peça o pré-revestimento. A caracterização das amostras tratadas foi realizada por testes de OCP (Medida de Potencial em Circuito Aberto), EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) e Névoa Salina. Os ensaios eletroquímicos demonstraram serem eficientes para estipular o tempo ótimo da aplicação do pré-revestimento no aço e também que a ativação da superfície com solução ácida melhora a camada de conversão. Os ensaios de migração auxiliam na quantificação destes resultados.

Palavras-chave: revestimento de conversão, corrosão, eletroquímico.

^a Mestre, Engenheiro Química - UFRGS

^b Doutor^a Professora - UFRGS

^c P, Professor - UFRGS

1. Introdução

O desempenho dos revestimentos em geral está associado a aplicação do pré-tratamento, o qual modifica a superfície do metal adequando-o ao tratamento final. Dentre os tratamentos mais utilizados estão os processos à base de fosfato, que atribui à superfície excelente interface metal - tinta (1). O desenvolvimento da indústria automobilística iniciou a criação de processos mais amigáveis, já que o lodo é intrínseco da reação de fosfatização e não pode ser evitado (2), levando ao desenvolvimento de processos com resíduos de fácil tratamento e reuso (3).

O nanocerâmico é um destes produtos, desenvolvido a partir de compostos químicos à base de ácido hexafluorzircônio e/ou ácido hexafluortitânio (4,5). A camada do pré-revestimento é obtida a partir da reação de conversão na superfície do substrato metálico precipitando um filme fino composto de óxido de zircônio/titânio, em escala nanométrica (6,7).

Estudos anteriores mostraram que o revestimento possui comportamento diferenciado para o aço carbono SAE 1006 (8) e o aço galvanizado (9) como a coloração da camada, que acontece para o aço comum e não acontece para o aço galvanizado, e o ataque à superfície, que é observado pela medida de potencial em circuito aberto em que o ataque da solução ácida de conversão à superfície do aço comum altera o potencial do substrato, diferente do aço galvanizado. Porém, parâmetros na melhoria da deposição do filme, como menores tempos de imersão (abaixo de 3 minutos) são comuns a ambos os aços.

Este trabalho faz um estudo eletroquímico do revestimento à base de ácido hexafluorzircônio sobre o aço carbono SAE 1006 a fim de visualizar a diferença da ativação ácida na superfície do aço antes da conversão, que pode ser observada através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Também foi realizado ensaio de Migração após exposição em Névoa Salina para quantificar este resultado.

2. Metodologia

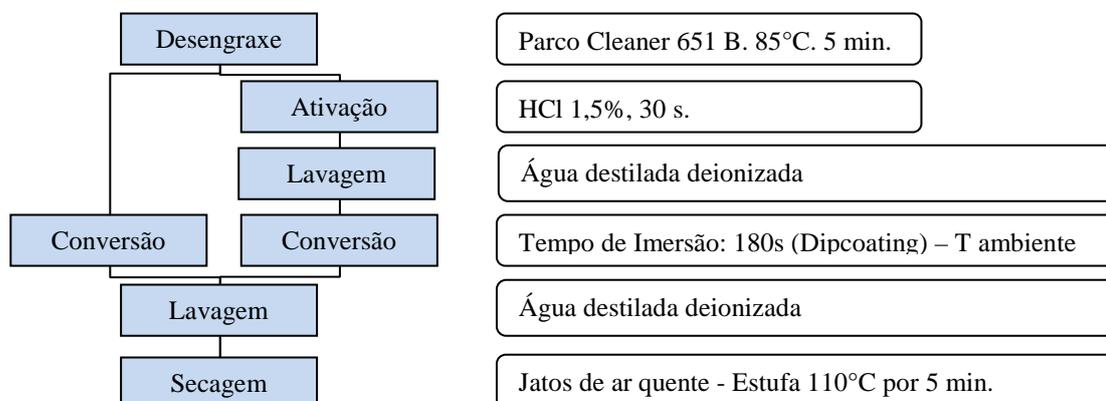
2.1. Preparo da amostra e processo de conversão à superfície metálica.

Foram utilizadas chapas de aço carbono 1006, com dimensões de 1 mm x 50 mm x 100mm.

As etapas de limpeza e desengraxe das amostras seguem abaixo:

- Lavagem com desengraxante alcalino 4% (Parco *Cleaner* 651 B), a 85 ° C por 5 minutos; seguido de lavagem com jatos de água deionizada; e secagem com ar comprimido a cerca de 60 °C.
- A solução de tratamento foi preparada na concentração de 0.86g/l H_2F_6Zr e diluída com água deionizada. O pH da solução foi ajustado a 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 \pm 0,1 com solução de hidróxido de sódio.
- A ativação ácida foi realizada com ácido clorídrico 1,5% durante 30 s.
- As chapas de aço foram imersas em solução de conversão através do método *dip coat*.
- Após a imersão, as chapas permaneceram em solução de acordo com o tempo estabelecido, em temperatura ambiente. Após a remoção, as placas foram lavadas com

água deionizadas e secas a 110 °C por 10 minutos. O Fluxograma 1 mostra as etapas deste processo após o desengraxe:



Fluxograma 1- Etapas e parâmetros da aplicação do pré-tratamento de conversão nas chapas de aço carbono SAE 1006.

2.2. Medida de Potencial em circuito aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula eletroquímica de três eletrodos, com um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um eletrodo de platina e a chapa de aço revestida como eletrodo de trabalho com 1 cm de diâmetro. Uma chapa de aço limpa era colocada em contato com a solução de conversão no momento iniciava o ensaio. Eram registrados o potencial de circuito aberto e os diagramas de impedância para diferentes tempos de imersão. As medidas de EIE foram realizadas com 10 mV de perturbação.

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Micrografias de MEV com emissão de energia dispersiva (EDS) foram feitas com energia do feixe de elétrons de 20 keV.

Deve-se levar em conta que os espectros de EDS podem fornecer pouca informação quantitativa, pois os espectros são sempre afetados pelo sinal de fundo da matriz. Por isso, composições derivadas de espectros EDS devem ser consideradas como semi-quantitativas.

2.4. Migração após exposição em Névoa Salina.

Para a medida do grau de migração subcutânea foi feito um corte na peça pintada com tinta esmalte sintética comercial, de acordo com a norma NBR MB 787-74 e a amostra foi introduzida em câmara de névoa salina durante 100h.

3. Resultados e discussão

3.1. Medida de Potencial em circuito aberto.

A evolução da medida de potencial em circuito aberto durante o processo de conversão em diferentes valores de pH estão apresentados na Figura 1. Para cada pH foram imersas duas amostras: com (AA) e sem ativação ácida.

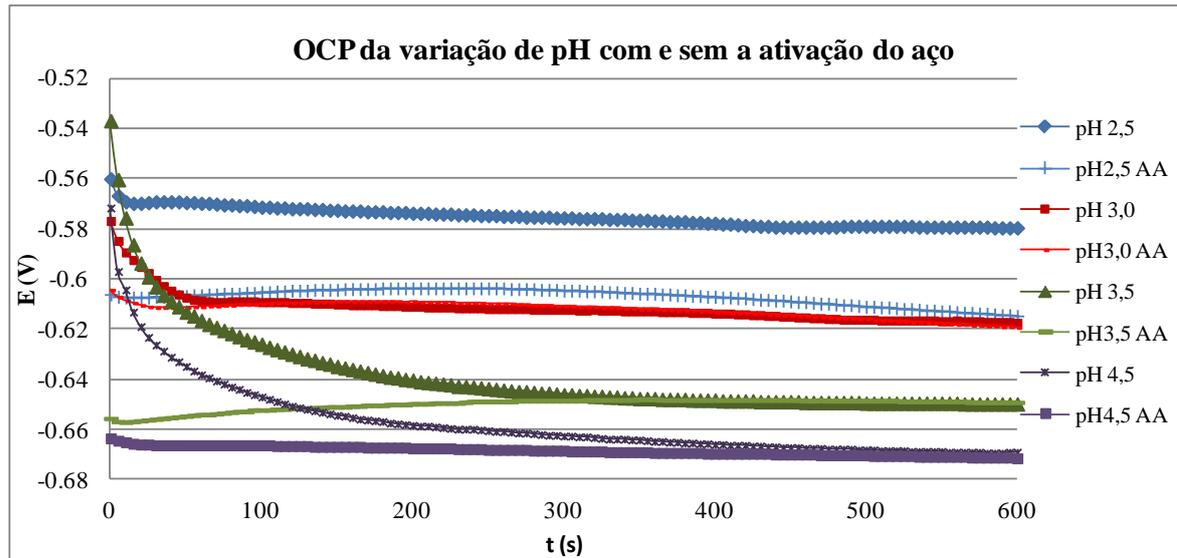


Figura 1 - Medida de Potencial em circuito aberto do aço SAE 1006 durante o processo de conversão de camada em chapas que foram ativadas com ácido clorídrico (AA) e chapas sem ativação.

O momento inicial de deposição acaba sendo o mais importante para a deposição do revestimento de conversão, pois a superfície do metal é preparada para que ocorra a deposição da camada na superfície do metal. As amostras que sofreram a ativação ácida desenvolvem potenciais mais negativos na solução de conversão, independente do pH. Entretanto, o potencial atingido pela camada de conversão se torna mais negativo para maiores valores de pH. Ou seja, quanto mais alcalina a solução, mais negativo o potencial correspondente à camada de conversão.

3.2. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

A primeira medida de impedância foi tomada no instante em que a chapa de aço era mergulhada na solução de conversão. O primeiro instante de contato denominado '0 s' foi seguido de medidas nos tempos de 30 segundos, 2 e 5 minutos. O ensaio de impedância teve duração de 10 minutos.

Os resultados mostram o comportamento da resistência eletroquímica do filme durante a própria formação e está apresentado no gráfico da Figura 2.

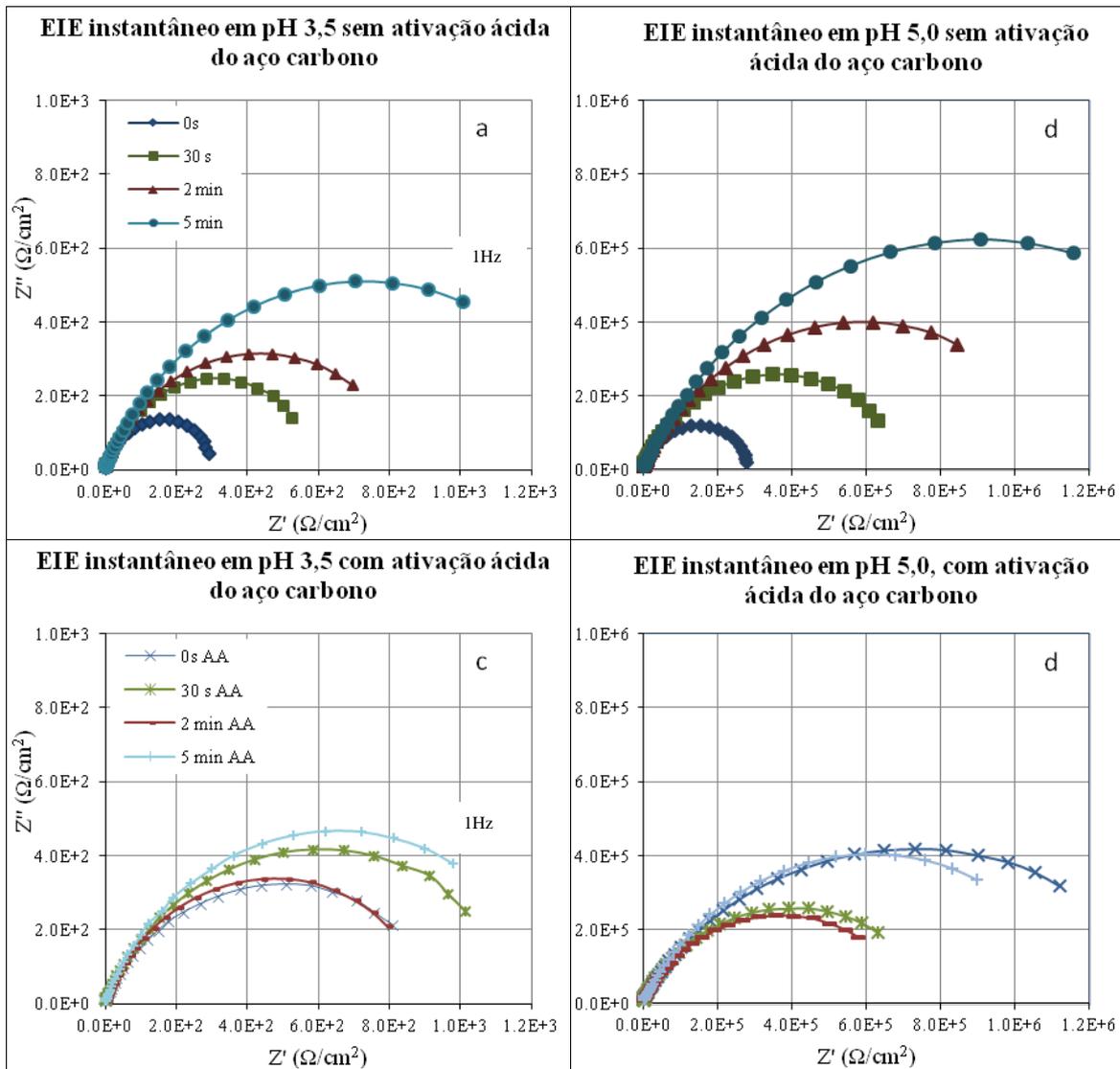


Figura 2 - Medidas de EIE durante a conversão da camada em solução com pH 3,5 sem ativação (a) e com ativação (c) e em solução com pH 5,0 sem ativação (b) e com ativação (d)

A Figura 2 mostra o aumento da resistência eletroquímica com o decorrer do processo de conversão, mesmo para diferentes valores de pH da solução, indicando um crescimento da camada. A impedância do filme formado em solução de conversão mais ácida, de pH 3,5, (Figura 2 a e c) é menor que aquela obtida em solução de conversão com pH 5,0 (Figura 2 b e d) para as mesmas condições.

Com relação à ativação ácida da superfície do aço, os resultados indicam que as impedâncias medidas em tempos mais curtos são sempre maiores quando tem ativação, independente do pH da solução.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3 (a) e (b) mostra as imagens de MEV/EDS da amostra de aço carbono imersa em diferentes tempos em solução de conversão com pH 4,5.

O nível de detecção de zircônio é sempre superior nas amostras onde a deposição ocorreu sobre a chapa que sofreu ativação ácida.

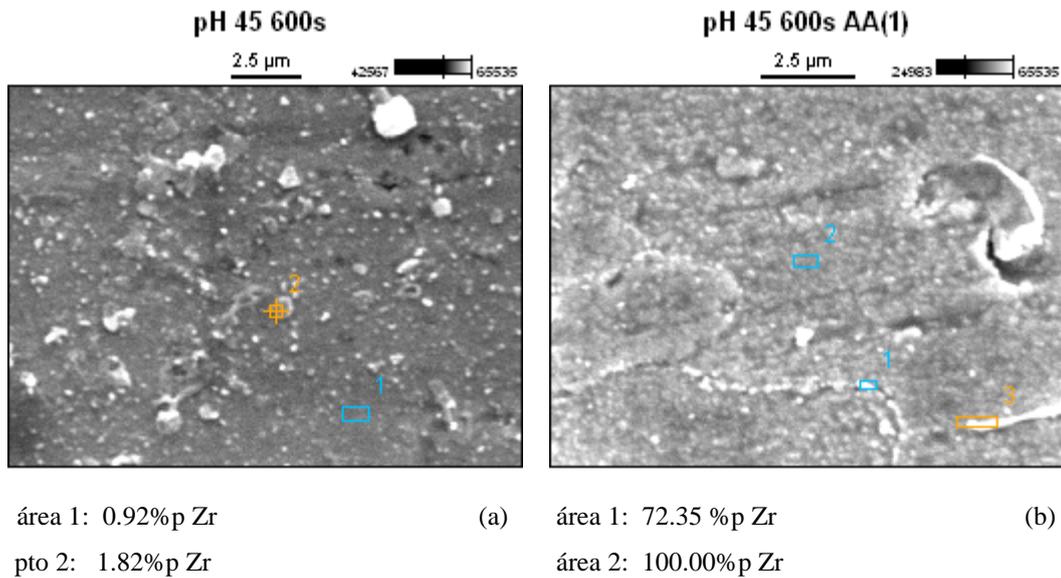


Figura 3 - Imagens de MEV/EDS da amostra de aço carbono após ensaios eletroquímicos de EIS em solução de conversão com pH 4,5 sem ativação (a) e com ativação ácida (b).

3.4. Migração após exposição em Névoa Salina.

A avaliação do ensaio de migração subcutânea em amostras tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio, com pintura posterior, está apresentada na Figura 4. Os valores indicam o deslocamento (em mm) do revestimento a partir do corte previamente feito no painel, após 100 horas de exposição dos corpos de prova à névoa salina. Para amostras com pH 2,5 sem e com ativação (Figura 4 a e b) o valor de migração foi o mesmo, 5,25 mm. Para as amostras cuja conversão ocorreu em pH 4,5 a migração foi inferior (Figura 4 – c e d). Neste caso, observa-se que a ativação da superfície do aço antes da conversão produz camadas que fornecem maior aderência a uma película de tinta.

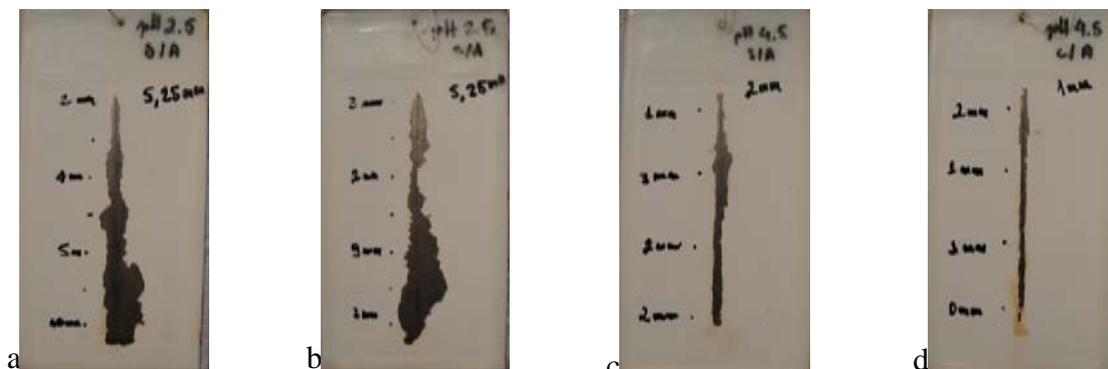


Figura 4 - Imagens de migração após 100 horas de exposição a névoa salina para amostras em solução de conversão com pH 2,5 sem ativação (a), com ativação (b) em solução de conversão com pH 4,5 sem ativação (c) e com ativação (d).

Conclusões

Os resultados de microscopia mostram um aumento considerável na concentração de zircônio na superfície do aço quando este sofre ativação ácida com ácido clorídrico, o que facilita a reação para a formação da camada convertida. Nos ensaios eletroquímicos é possível distinguir diferentes comportamentos para a variação do pH, sendo que filmes obtidos em soluções mais alcalinas são mais resistivos, apesar de apresentarem potenciais mais negativos. A ativação ácida da superfície antes da conversão confere maior resistência ao filme formado. O benefício da ativação ácida foi confirmado nos ensaios de migração após exposição em névoa salina, onde a amostra ativada, com camada de conversão em pH 4,5 apresentou o menor valor de migração.

Referências bibliográficas

- (1) AL-KHARAFI, F.M, BADAWY, W.A, Inhibition of corrosion of Al6061, aluminum, and an aluminum-copper alloy in chloride-free aqueous media: Part2 –Behavior in basic solutions. **Corrosion Science**, v. 54, n. 5, p. 377-385, 1998.
- (2) PANOSSIAN, Z., Curso de fosfatização de metais ferrosos. ABM. São Paulo, 2004.
- (3) FRISTAD, W., An Environmentally Friendly Non-Phosphate Conversion Coating, Henkel Corporation, US PITTURE E VERNICI - EUROPEAN COATINGS 2006.
- (4) FEDRIZZI, L., DEFLORIAN F., BONORA. L., Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. **Electrochimica Acta**, v. 42, No. 6, pp. 969-978, 1997.
- (5) Deck, 1998. DECK, P., MOON, M., SUJDAK, R. Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. **Progress in Organic Coatings**. v. 34, 39–48, 1998.
- (6) Lunder et al, 2004, 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, p. 278–29, 2004.
- (7) Andreatta et al, 2007 ANDREATTA F., TURCO A., GRAEVE I., TERRY H., FEDRIZZI L. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. **Surface & Coatings Technology**. v: 201, p. 7668–7685. 2007.
- (8) MORAES, J. **Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- (9) ZARO, G. **Revestimento nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.