

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).

Investigação de tratamentos alternativos à cromatização, sobre superfícies de aço eletrogalvanizado

José Mário Ferreira Jr.^a, Célia Regina Tomachuk^b, Walter Izaltino Alves Santos^c, Isolda Costa^d

Abstract

In this work, three types of passivation treatments on eletrogalvanized steel were investigated. The treatments were: a) application of a polymeric film based on ethylene copolymer; b) passivation based on trivalent chromium and cobalt salts; c) passivation based on hexavalent chromium salts (chromating). The effect of these treatments on the corrosion resistance of the eletrogalvanized steel was evaluated by electrochemical techniques in sodium chloride solution 0.1 mol/L and salt spray tests. The results showed that the passivation with trivalent chromium and cobalt is related to superior corrosion protection comparatively to chromating with hexavalent chromium ions. The polymeric film did not provide appropriate corrosion protection to the substrate likely due to lack of compatibility with the zinc coating of the substrate. The results led to the conclusion that the passivation of eletrogalvanized steel with trivalent chromium ions is a potential replacement for chromating with hexavalent chromium.

Keywords: corrosion, trivalent chromium, conversion treatment.

Resumo

Neste trabalho, foram investigados três tipos de tratamento de passivação sobre aço eletrogalvanizado: a) aplicação de um filme polimérico à base de copolímero de etileno; b) passivação à base de sais de cromo trivalente e de cobalto; c) passivação com sais de cromo hexavalente (cromatização). O efeito destes tratamentos foi avaliado por técnicas eletroquímicas em solução de 0,1 mol/L de NaCl e ensaios de corrosão acelerada por exposição em câmara de névoa salina. Os resultados eletroquímicos e de exposição em câmara de névoa salina mostram que o sistema constituído por íons de cromo trivalente e de cobalto apresenta melhores propriedades de proteção em comparação ao tratamento de cromatização. O filme polimérico não produziu resultados satisfatórios provavelmente pela falta de compatibilidade com o revestimento de zinco. A partir dos resultados foi possível concluir que os tratamentos de passivação à base de sais de cromo trivalente são potenciais substitutos para o tratamento de cromatização com cromo hexavalente.

Palavras-chave: corrosão, cromo trivalente, tratamento de conversão.

^a Doutorando, Químico – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/CCTM

^b Doutora, Químico – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/CCTM

^c Mestre, Químico – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/CCTM

^d PhD, Engenharia Química – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/CCTM

Introdução

O zinco é um metal bastante empregado como revestimento anticorrosivo, pois possui baixo custo e apresenta bom desempenho protetor quando comparado a outros revestimentos. Sua atuação como ânodo de sacrifício permite que o mesmo seja corroído preferencialmente em relação ao metal base, precipitando hidróxidos e óxidos de zinco os quais formam uma barreira protetora bastante efetiva em termos de resistência à corrosão. No entanto, a proteção do zinco puro não é muito satisfatória quando este é exposto em condições agressivas, como temperaturas superiores a 110 °C e atmosferas muito úmidas, especialmente aquelas com condensação periódica. Nestas condições, o zinco vai se deteriorando gradualmente, ficando recoberto por produtos de corrosão na forma de hidróxidos e carbonatos de zinco (1,2). A alternativa para aumentar a resistência à corrosão deste material foi desenvolver um filme capaz de tornar a superfície das ligas de zinco menos reativas a meios agressivos (3-5).

Até recentemente, o método de cromatização, que emprega sais de cromo hexavalente para proteção à corrosão, tem sido usado como inibidor de corrosão mais efetivo para zinco. Todavia, este apresenta efeitos tóxicos e carcinogênicos, envolvendo altos custos no tratamento de efluentes.

Nos tratamentos de conversão considerados alternativos, são formados revestimentos que resultam da oxidação da superfície metálica para um estado mais estável e, conseqüentemente, passivo, por meio do emprego de íons oxidantes. Considera-se então, que os revestimentos formados podem ser constituídos de uma mistura de produtos de corrosão do metal substrato e da espécie reduzida pelos íons da solução formando então, a camada de conversão (6). Neste contexto, esse trabalho visa avaliar revestimentos isentos de íons cromo hexavalente que não sejam danosos ao homem e nem ao meio ambiente.

Metodologia

Chapas de aço-carbono (AISI 1010) nas dimensões de 65 mm x 100 mm x 1 mm foram eletrolgalvanizadas em laboratório a partir do eletrólito de zinco alcalino isento de íons cianetos composto por 12,5 g/L de óxido de zinco, 170 g/L de hidróxido de potássio, 50 g/L de carbonato de potássio e aditivos (abrilhantador, nivelador e condicionador) obedecendo as instruções do boletim técnico do fornecedor (2 A/dm², (23 ± 2) °C, 45 min). Em seguida, foram passivadas com diferentes tratamentos. Os parâmetros utilizados nos tratamentos de passivação adotados estão indicados na Tabela 1.

A seqüência operacional do processo foi:

- ✓ desengraxe anódico durante 5 min a 3 A/dm² em solução alcalina à base de silicato;
- ✓ enxágue triplo em água corrente;
- ✓ decapagem durante 2 min em solução de HCl 1:1 contendo 10 mL/L de inibidor de corrosão do ferro;
- ✓ enxágue triplo em água corrente;
- ✓ ativação, durante 30 s, em solução contendo 5 % de bifluoreto de amônio;
- ✓ enxágue triplo em água corrente;
- ✓ obtenção do revestimento de zinco (2 A/dm², 45 min);

- ✓ enxágue triplo em água corrente;
- ✓ ativação em solução de ácido nítrico pH 1;
- ✓ enxágue triplo em água corrente somente para a amostra A, devido o pH da solução de passivação;
- ✓ imersão no banho de tratamento de conversão desejado e;
- ✓ secagem em estufa por 15 min à 80 °C.

As medidas de espessuras foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X conforme a norma ASTM B 568-98(2009) (7) utilizando Fischercope X-ray XDL-B da marca Helmut-Fischer.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potencial de circuito aberto à temperatura ambiente. Os dados de EIE foram obtidos usando o frequencímetro Gamry EIS 300 acoplado ao potenciostato (Gamry modelo PCI/300) e controlado pelo *software* Echem Analyser 135. As medidas foram feitas para 4 h de imersão até seis dias em solução de NaCl 0,1 mol/L na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de sinal de perturbação 10 mV, e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. Como arranjo experimental foi utilizada célula de três eletrodos com eletrodo de referência de Ag/AgCl, contraeletrodo filamento de platina com área aproximada de 3 cm² e área de análise com de 1 cm².

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina foram realizados em triplicata de acordo com a norma ASTM B117-11 (8) (solução de NaCl 50 g/L, 35 °C). Todas as amostras tiveram suas bordas protegidas com resina acrílica, de modo a evitar a ocorrência de corrosão preferencial nestas zonas.

Resultados e discussão

O revestimento de zinco com aplicação de um filme polimérico (identificado como **A**) apresentou-se brilhante e com coloração azulada; com tratamento à base de sais de cromo trivalente e cobalto (identificado como **B**) apresentou-se brilhante com coloração iridescente e; com tratamento à base de sais de cromo hexavalente (identificado como **C**) apresentou-se brilhante com coloração amarelada.

A Tabela 2 mostra as medidas de espessura obtidas de acordo com a norma ASTM B 568-98(2009) (7). Observa-se que a espessura da camada do revestimento de zinco com os tratamentos aplicados é de aproximadamente 9,5 µm. O baixo valor do desvio-médio sugere que a camada é homogênea em toda sua extensão. Com essa técnica não foi possível obter informações sobre a espessura da camada de cromato por esta ser muito fina.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada com ensaios de EIE em solução de NaCl 0,1 mol/L à temperatura ambiente. As propriedades das camadas mais externas podem ser obtidas com informações a altas frequências, enquanto que a baixas frequências é possível obter informações relacionadas à interface substrato/solução (9).

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (diagramas de Nyquist e ângulo de fase de Bode) para aço eletrolgalvanizado tratado com filme polimérico (**Amostra A**) em solução de NaCl 0,1 mol/L foram realizados diariamente por seis dias e os dados estão

apresentados na forma de diagramas de Nyquist e de Bode, nas Figuras 1(A e B), respectivamente. A Figura 1A mostra grande diminuição de impedância entre um e dois dias e relativa estabilização desta para períodos mais longos. A Figura 1B, apresenta para um dia de imersão três constantes de tempo com indicação da influência de processos difusivos na região de baixas frequências, os quais se tornam mais evidentes com o tempo de imersão. A remoção de precipitados na superfície deixa esta mais porosa e aumenta a influência de processos controlados por difusão ao dificultarem o acesso das espécies reagentes ao substrato metálico nestas regiões (10). Ao longo do tempo de imersão é possível observar o deslocamento das constantes de tempo para menores frequências, provavelmente devido a diferentes produtos de corrosão formados e solubilizados (dissociados) tais como ZnO , $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ e $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, ou mesmo, uma mistura destes (10-12). A queda dos valores de ângulo de fase à baixas frequências geralmente ocorre quando um defeito é criado no revestimento (9). Assim, esta queda pode estar relacionada com defeitos no filme polimérico e com o aumento da atividade de corrosão no substrato metálico exposto. No entanto, após cinco dias a impedância aumenta até atingir valores próximos aos obtidos para o segundo dia de imersão, o que indica mudança na cinética eletroquímica atribuída à formação dos produtos de corrosão com diferentes solubilidades.

As curvas de impedância indicam que há presença de um filme na superfície do aço, porém sem propriedade passiva, apenas efeito barreira. Enquanto o filme polimérico esteve presente na superfície de zinco, as reações de corrosão ocorreram em partes expostas da superfície à solução eletrolítica, por meio de poros ou defeitos no revestimento. Isto fica evidenciado pelos baixos valores de ângulo de fase em tempos iniciais e diminuição dos valores de impedância com o tempo de imersão.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço eletrogalvanizado com tratamento de conversão à base de íons de cromo trivalente e cobalto (**Amostra B**), estão apresentados como diagramas de Nyquist e ângulo de fase Bode, respectivamente, nas Figuras 2A e 2B.

As curvas obtidas após os dois primeiros dias de imersão apresentam os mais altos valores de impedância. Os diagramas de ângulo de fase de Bode permitem observar duas constantes de tempo bem definidas para os dois primeiros dias e, para os demais dias, três constantes de tempo. O aparecimento de uma nova constante de tempo pode estar associado à formação de produtos de corrosão em quantidades significativas. A impedância do revestimento que inicialmente já indicava degradação com o decorrer do tempo aumentou, provavelmente, devido à precipitação dos produtos de corrosão dentro dos poros da camada de conversão, causando bloqueio parcial destes e inibição no processo corrosivo. Os ângulos de fase em altas frequências tendem a diminuir com o tempo de imersão, evidenciando a degradação do filme externo. O ataque à superfície metálica exposta na base dos defeitos leva à formação de uma camada intermediária de produtos precipitados porosos. A terceira constante de tempo, em baixas frequências deve-se provavelmente a processos de transferência de carga acoplados com o carregamento da dupla camada elétrica na interface metal-eletrólito.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (diagramas de Nyquist e ângulo de fase Bode) para aço eletrogalvanizado com tratamento de conversão à base de íons de cromo hexavalente (**Amostra C**) foram obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L e estão representados nas Figuras 3A e 3B, respectivamente.

As curvas obtidas após um e quatro dias de imersão apresentam os mais altos valores de impedância com três constantes de tempo bem definidas. A degradação parcial da camada conversão ocorre durante a imersão até o quarto dia e é precedido por uma inibição da corrosão associada ao mecanismo de autosegagem do íon cromo hexavalente que deve estar associado com a formação de produtos de corrosão óxidos/hidróxidos.

A comparação da impedância a baixas frequências para os três tipos de superfície ensaiados permite observar que as maiores impedâncias foram associadas com o tratamento de passivação com íons de cromo trivalente e cobalto, enquanto as menores, com o filme polimérico.

As amostras foram ensaiadas em câmara de névoa salina, segundo a norma ASTM B 117-11 (8). O ensaio foi seguido por 500 h de exposição à névoa salina.

A Tabela 3 mostra os resultados do ensaio de exposição em câmara de névoa salina das amostras eletrozincadas com os diferentes tratamentos aplicados. Observa-se que o tratamento de conversão contendo íons de cromo trivalente com cobalto é o que resulta na superfície mais resistente à corrosão entre as testadas. O aparecimento de corrosão branca nesta superfície ocorre após 376 h, enquanto para o tratamento de conversão com íons de cromo hexavalente, ocorre após 304 h de ensaio; e, por último, para o filme polimérico (isento de íons cromo) a corrosão branca aparece após 120 h de ensaio. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por EIE.

Conclusões

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- o filme polimérico sobre camada de zinco eletrodepositada apresentou menor resistência à corrosão e maior tendência a degradação em comparação às demais camadas testadas; provavelmente, devido à falta de compatibilidade deste filme com a camada de zinco;
- o tratamento de conversão à base de íons cromo trivalente e cobalto aplicado sobre o revestimento de zinco melhorou significativamente as propriedades de proteção do revestimento de zinco, sendo que, em termos de propriedade barreira, esta camada foi superior à camada formada pelo tratamento de conversão com íons de cromo hexavalente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processo 2871023708173-0) e à FAPESP pelo apoio financeiro dado a essa pesquisa.

Referências bibliográficas

- (1) NAKI, N. Chromate conversion coating for zinc. **Metal Finishing**, v. 86, n. 2, p. 75-76, 1988.

-
- (2) KAUTEK, W., SAHRE, M., PAATSCH, W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloys coatings. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1151-1157, 1994.
 - (3) BERGER, R.; BEXEL, U.; GREHK, M.; HORNSTROM, S-E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods. **Surface Coating Technology**, v. 202, p. 391-397, 2007.
 - (4) TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanized steel and subjected to chloride containing media. **Materials Chemical Physics**, v. 119, p. 19-29, 2009.
 - (5) TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments applied on electrogalvanized steel. **Journal Coating Technology and Research**, v. 7, p. 493-502. 2010.
 - (6) PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I. **Tratamento de Superfície**, v. 83, p. 19-27. 1997.
 - (7) ASTM B 568-98 (2009), Standard test method for measurement of coating thickness by X-Ray spectrometry. 2009, 8p.
 - (8) ASTM B 117-11, Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. 2011, 10p.
 - (9) MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 187-201, 1995.
 - (10) PARSONS, R. **Handbook of Electrochemical Constants**. London: Butterworths Scientific Publ., 1959.
 - (11) VON GRAUER, R. Feste Korrosionsprodukte –magnesium, zink, cadmium, blei und kupfer. **Werkstoffe und Korrosion**, v. 31, p. 837-850, 1980.
 - (12) XHOFFER, C., DILLEN, H., DE COOMAN, B.C., HUBIN, A. Quantitative phase analysis of galvanized coatings by coulometric stripping. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. 209-219, 1999.

Tabela 1 - Condições de operação dos tratamentos aplicados sobre o revestimento de zinco.

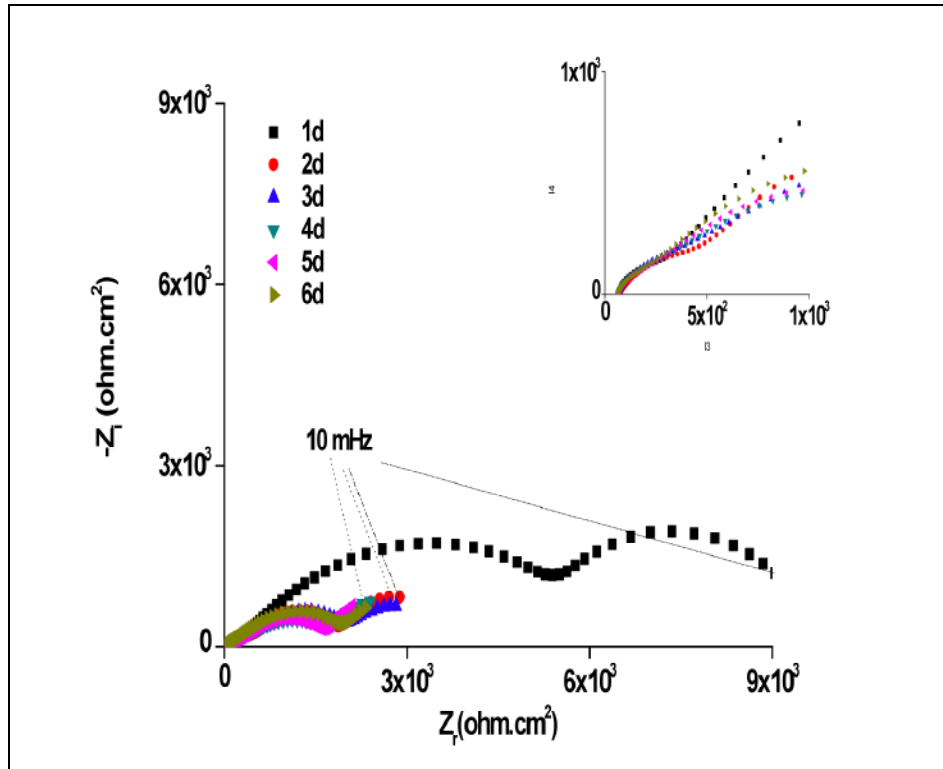
| Parâmetros | Amostra A | Amostra B | Amostra C |
|----------------------|---|--|---|
| | Tratamento com polímero orgânico isento de Cr | Tratamento de conversão à base de sais de Cr III | Tratamento de conversão à base de sais de Cr VI |
| Concentração | 20 % v/v | 12,5 % v/v | 2 % v/v |
| Temperatura do banho | 25 °C | 60 °C | 25°C |
| pH | 9,5 | 1,8 | 1,8 |
| Tempo de imersão | 30 s | 90 s | 60 s |
| Agitação | Mecânica da peça | Mecânica da peça | Mecânica da peça |

Tabela 2 - Medidas de espessura dos revestimentos investigados

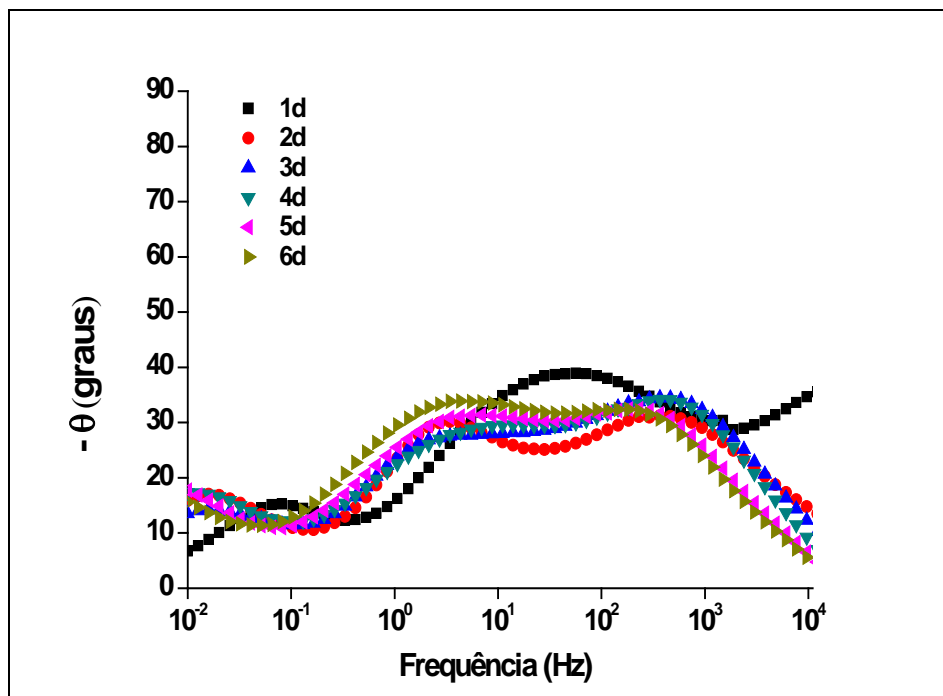
| Identificação | Espessura da camada total (μm) |
|------------------------------|---|
| Amostra A (filme polimérico) | 10,21 \pm 0,01 |
| Amostra B (Cr III + Co) | 9,56 \pm 0,30 |
| Amostra C (Cr VI) | 9,24 \pm 0,01 |

Tabela 3 – Ensaio de exposição em câmara de névoa salina

| Identificação | Aparecimento de pontos pretos na superfície (h) | Aparecimento de corrosão branca na superfície (h) |
|---------------|---|---|
| Amostra A | 240 | 376 |
| Amostra B | 216 | 304 |
| Amostra C | - | 120 |

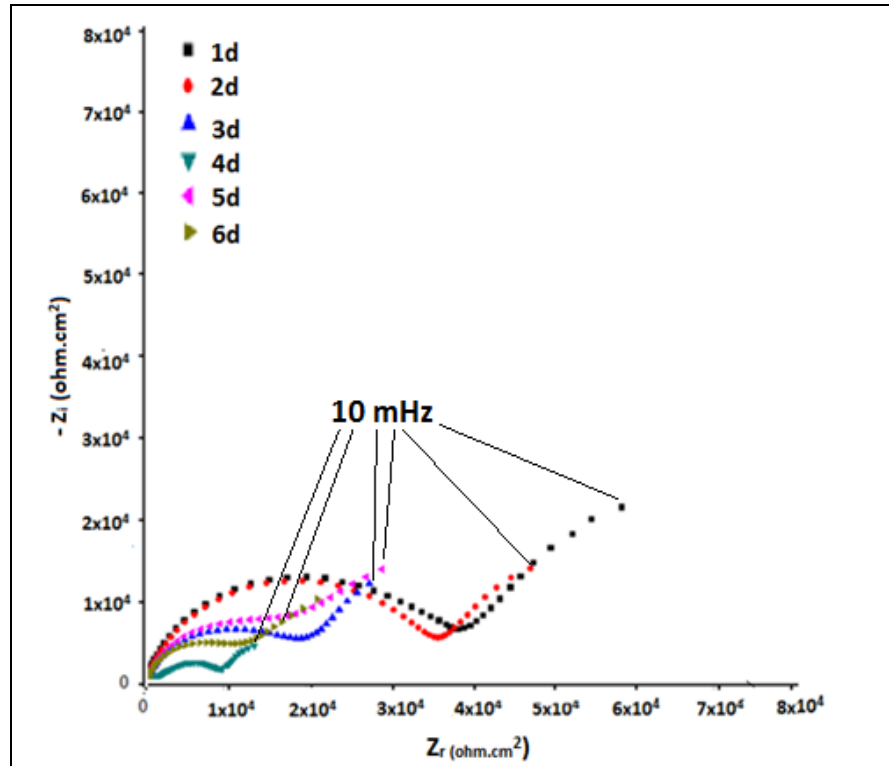


(a)

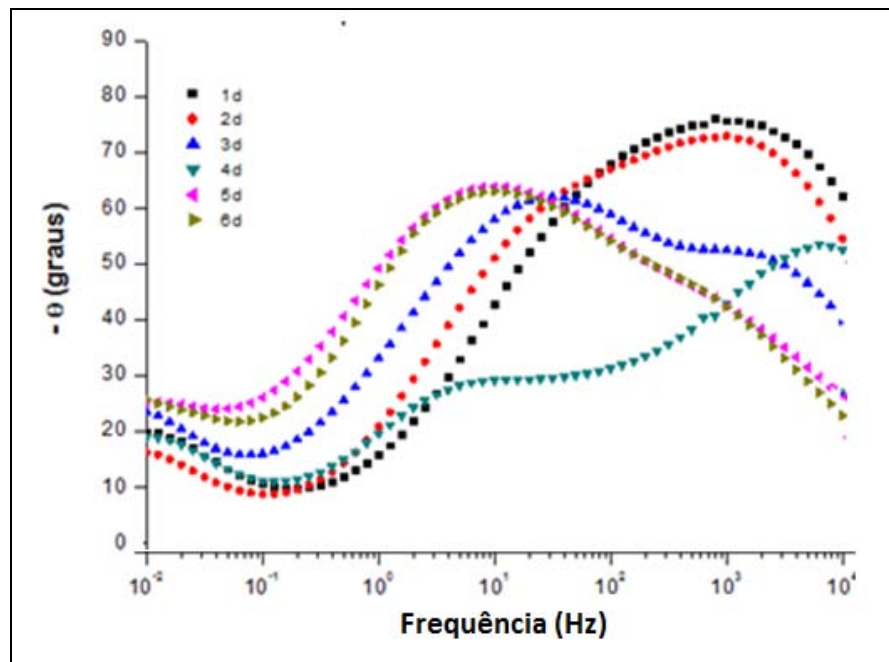


(b)

Figura 1 - Diagramas de impedância para aço eletrogalvanizado com filme polimérico (Amostra A). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode.

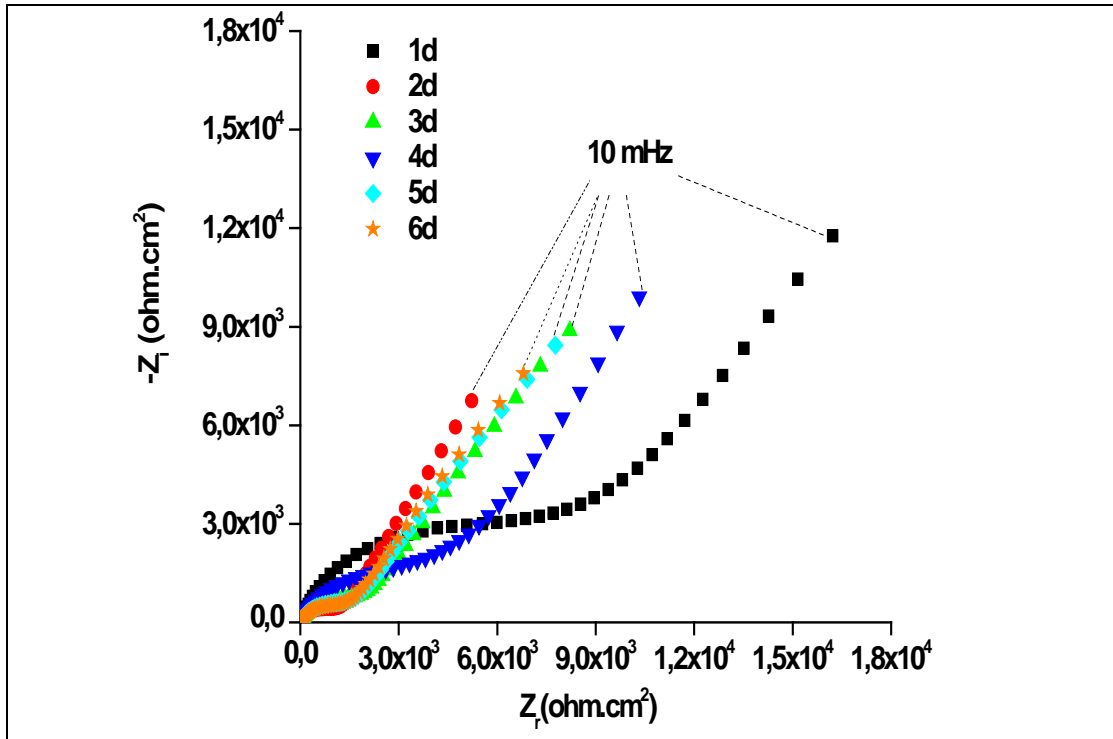


(a)

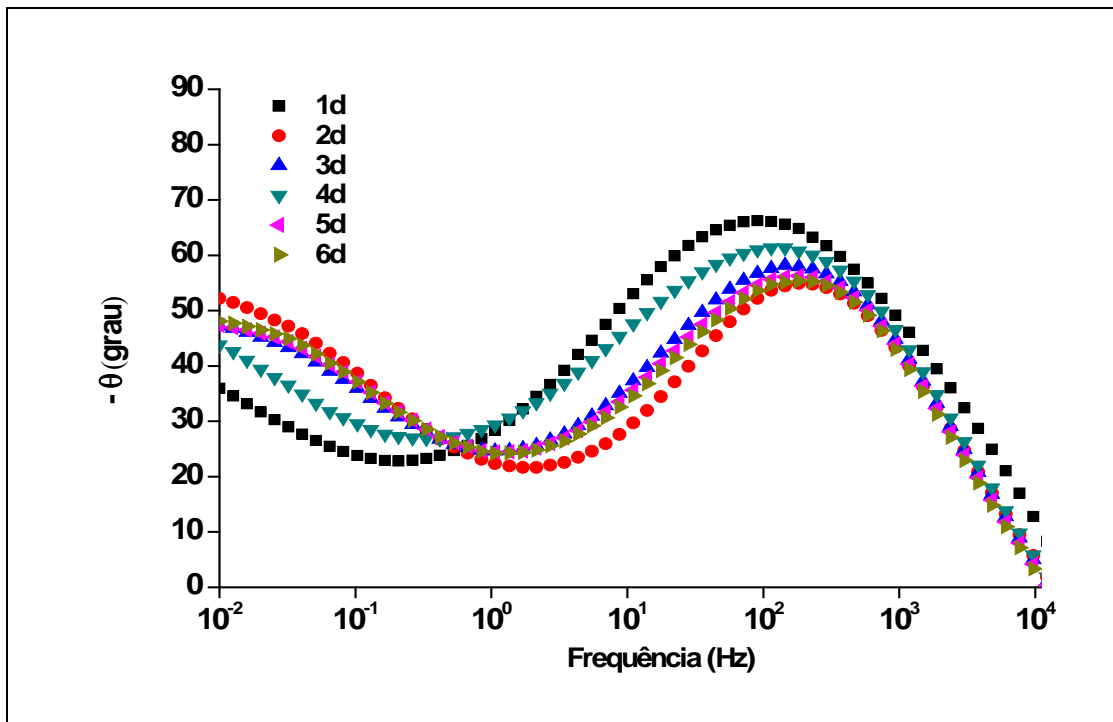


(b)

Figura 2 - Diagramas de impedância para aço eletrolgalvanizado com tratamento de conversão à base de íons cromo trivalente e cobalto (Amostra B). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode.



(a)



(b)

Figura 3 - Diagramas de impedância para aço eletro galvanizado com tratamento de conversão à base de íons de cromo hexavalente (Amostra C). Resultados obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode.