

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO NANOCERÂMICOS À BASE DE TITÂNIO E ZIRCÔNIO

Maíra P. P. Lucena<sup>a</sup>, Gabriela J. Fávero<sup>b</sup>, Jane Zoppa Ferreira<sup>c</sup>

### *Abstract*

Chromium free conversion coatings have been studied as an alternative to conventional conversion processes that presents environmental risks, as chromatinization. In the present study, a conversion coating was obtained by immersing a hot-dip galvanized steel substrate in a solution containing Ti and Zr ions. The aim of this work is to characterize the coating obtained with this solution and to compare its performance against corrosion with that treated by Chromium III and VI. They were characterized by electrochemical impedance spectroscopy, polarization, open circuit potential. The Ti/Zr coating was characterized by scanning electron microscopy associated with X-ray energy dispersive spectroscopy technique. The results indicate that the coating increases the corrosion resistance of the substrate in the first hours in contact with the corrosive solution, overcoming the protection obtained with Chromium III. For longer times of exposure, it loses the protection capacity, but the resistance of the Ti/Zr coating is also greater than the sample without any treatment.

**Keywords:** chromium free, conversion, corrosion, coatings.

### **Resumo**

Revestimentos de conversão livres de cromo vêm sendo estudados como uma alternativa aos processos de conversão que possuem inconvenientes ambientais, como a cromatização. No presente trabalho um revestimento de conversão foi obtido pela imersão de um substrato de aço galvanizado em uma solução contendo íons de Ti e Zr. O objetivo é caracterizar o revestimento obtido com essa solução e comparar o desempenho contra corrosão frente aos processos de cromatização trivalente e hexavalente. A caracterização das amostras foi realizada através das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância, polarização e potencial de circuito aberto. Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura associada à técnica de energia dispersiva de raios X para caracterizar o revestimento nanocerâmico. Os resultados indicam que o revestimento aumenta a resistência à corrosão do substrato nas primeiras horas em contato com o meio corrosivo, superando a proteção obtida com a cromatização trivalente. Para tempos maiores de exposição sua capacidade de proteção diminui, mas ainda é superior à peça sem tratamento.

**Palavras-chave:** nanocerâmico, conversão, corrosão, revestimentos.

<sup>a</sup> Mestranda, Engenharia de Materiais – LACOR PPGE3M UFRGS

<sup>b</sup> Graduanda, Engenharia de Materiais – DEMAT UFRGS

<sup>c</sup> PHD, Professora - LACOR PPGE3M UFRGS

---

## Introdução

---

Revestimentos ambientalmente amigáveis vêm sendo estudados como uma alternativa aos processos de conversão que possuem inconvenientes ambientais como a cromatização (2) (5). Esses revestimentos são obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio, cério entre outros. São considerados revestimentos de conversão, pois reagem com o substrato: os átomos da superfície são atacados pela solução de conversão; sobre as regiões onde ocorrem as reações catódicas há um aumento local do pH, que causa a precipitação dos íons de interesse presentes na solução na forma de óxidos e hidróxidos (1). O pH, a concentração dos reagentes, a temperatura, a agitação da solução e o de tempo de deposição são fatores que influenciam a qualidade e capacidade de proteção do revestimento obtido (1) (6) (8). Esses revestimentos têm sido chamados de revestimentos nanocerâmicos (15), devido a sua natureza inorgânica e espessura, na ordem de dezenas de nanômetros. Os nanocerâmicos vêm sendo desenvolvidos para ligas de alumínio (1) (3) (6), magnésio (5), aços (15) e aço galvanizado (7) (12). Pela natureza da formação do revestimento e sua característica cerâmica, estes tendem a apresentar fissuras (5) (8) (13) (15) e, muitas vezes, são porosos (12) (16).

No presente trabalho, um revestimento de conversão foi obtido pela imersão de um substrato de aço galvanizado em uma solução à base dos ácidos hexafluorozircônio e hexafluortitânio. O objetivo foi caracterizar o revestimento obtido com essa solução e comparar o desempenho contra corrosão frente aos processos de cromatização trivalente e hexavalente. A caracterização das amostras foi realizada através das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância, polarização e potencial de circuito aberto. Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura associada à técnica de energia dispersiva de raios X para caracterizar o revestimento nanocerâmico, bem como microscopia ótica para caracterização de todas as amostras após exposição à solução salina.

---

## Metodologia

---

O revestimento nanocerâmico foi obtido pela imersão de um substrato de aço galvanizado em uma solução a base dos ácidos hexafluorozircônio e hexafluorotitânio, contendo 2 mmol/L de ácido hexafluorozircônio, 2 mmol/L de ácido hexafluortitânio, ambos fornecidos pela Sigma Aldrich, e alcalinizada para pH 3,5 com solução de hidróxido de amônio. O corpo de prova foi ativado em solução de ácido nítrico 5 mL/L por 10 s, lavado com água deionizada e então imerso na solução descrita por 90 s.

O corpo de prova contendo o revestimento, denominado Nano, foi comparado com outras peças obtidas a partir do mesmo substrato de aço galvanizado: uma sem nenhum tipo de revestimento, denominada Branco, uma que recebeu cromatização hexavalente, CrVI, e a outra que recebeu cromatização trivalente, CrIII.

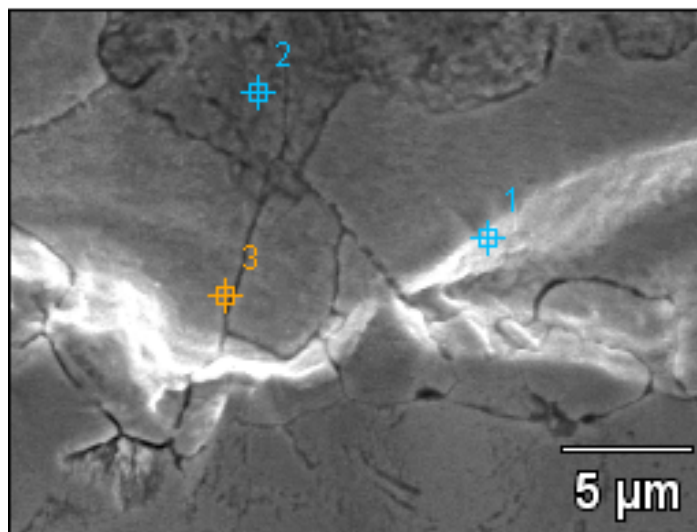
Para realização dos ensaios eletroquímicos, os corpos de prova foram dispostos como o eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência Ag/AgCl e um contraeletrodo de platina imersos em um eletrólito de NaCl 0,1 mol/L e pH 5. As medições foram realizadas utilizando o potenciostato AUTOLAB PGSTAT. A área exposta das amostras à solução salina foi mantida constante em 0,63 cm<sup>2</sup>. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas após 5 min, 4 h, 2 h, 6 h e

24 h de contato dos corpos de prova com o eletrólito. A frequência foi variada entre 100 kHz e 10 mHz com amplitude de 10 mV a partir do potencial de circuito aberto medido pelo equipamento. As curvas foram obtidas com o auxílio do software FRA. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas entre -1,6 V (Ag/AgCl) e -0,4 V (Ag/AgCl) e o potencial de circuito aberto (OCP) foi medido no intervalo de 1 h com o software GPES. Os valores de potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência à polarização foram extraídos das curvas de polarização com o auxílio do software Ivium.

A caracterização da superfície da amostra Nano como feita e após 24 h de imersão em NaCl foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com a caracterização química por energia dispersiva de raios X (EDS) através do microscópio JEOL JSM 5800. As superfícies expostas por 24 h ao meio corrosivo de todas as amostras também foram caracterizadas por microscopia ótica utilizando o microscópio Dino Lite Pró 200.

## Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a imagem obtida por MEV e os pontos analisados por EDS da amostra Nano. A análise química indicou a presença de Ti e Zr em todos os pontos amostrados, certificando a deposição do revestimento de conversão nanocerâmico sobre o aço galvanizado. A superfície de Nano tem aspecto poroso, com algumas fissuras. A porosidade existente permite que o eletrólito entre em contato com o substrato metálico (8) (12) (13) (16), viabilizando reações de solubilização e formação de produtos de corrosão entre as fissuras (5) (10).



**Figura 1 - Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Nano. Os pontos marcados (1, 2 e 3) são os pontos analisados por EDS.**

Nas Figuras 2 e 3, é possível visualizar os gráficos de Nyquist e Bode das amostras estudadas. As curvas de EIS levantadas após 5 min de imersão no meio corrosivo – Figura 2 (a) e (b), mostram um comportamento pseudo indutivo (4) (14) em baixa frequência para as amostras Branco, CrIII e Nano. Esse comportamento se deve às reações de dissolução do Zn (4), sendo a resistência total (9) desenvolvida pelo sistema Nano, em torno de  $0,9 \text{ kohm/cm}^2$ , menor que para CrIII,  $3,6 \text{ kohm/cm}^2$ . CrVI é quem apresenta a maior resistência, cerca de  $10 \text{ kohm/cm}^2$ .

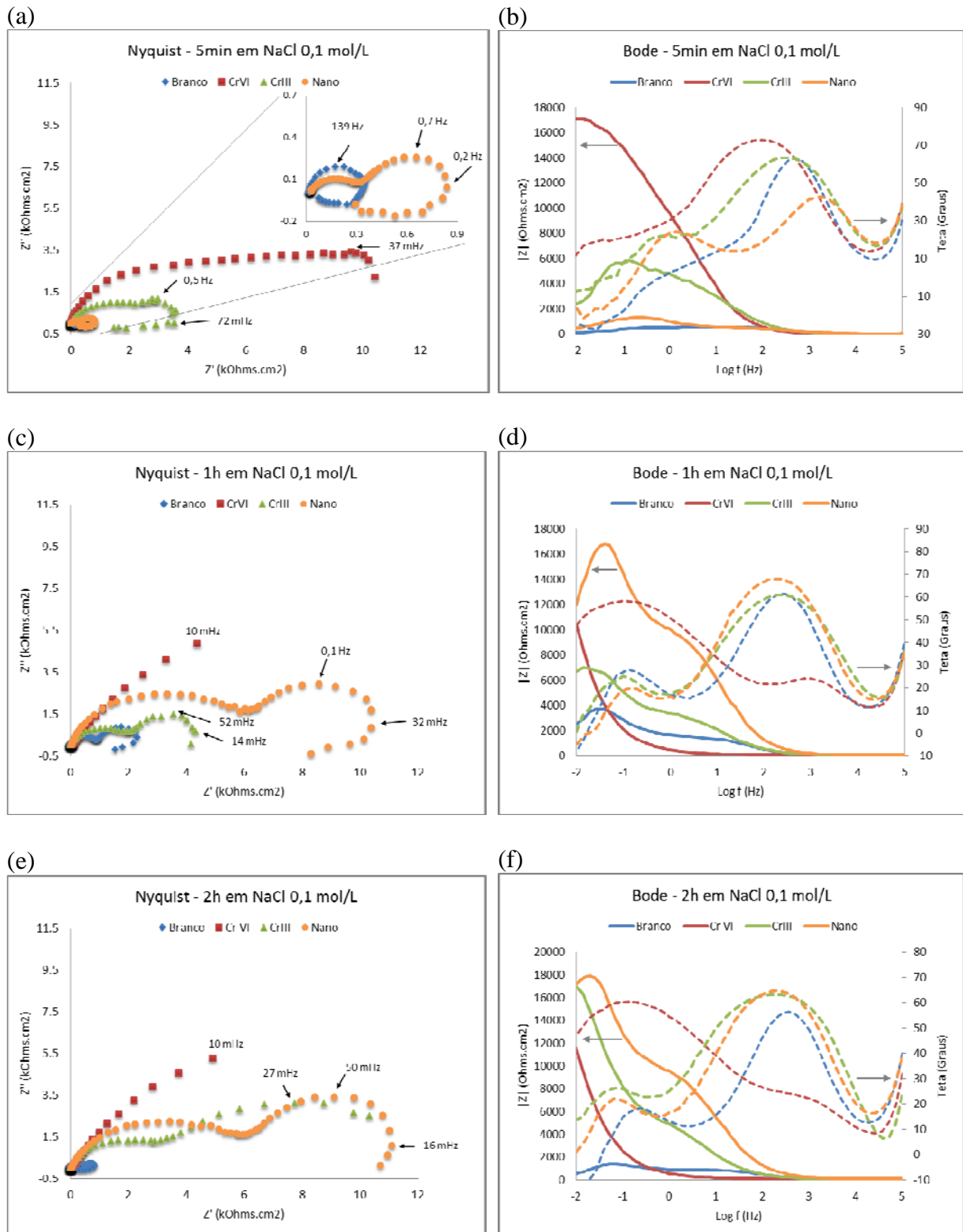


Figura 2 – Gráficos de Nyquist e Bode das análises de impedância das amostras expostas à solução de NaCl 0,1mol/L em 5min (a, b), 1h (c, d), 2h (e, f), respectivamente.

Após 1 h – Figura 2 (c) e (d), ainda temos a presença de reações para as três amostras citadas, mas esse comportamento surge apenas para frequências menores que 100 mHz nas três curvas. A resistência total de Nano cresce em relação à CrIII e principalmente em relação à amostra Branco, atingindo 10 kohm/cm<sup>2</sup>, enquanto as outras ficam em 4,2 kohm/cm<sup>2</sup> e 2 kohm/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

O comportamento pseudo indutivo permanece após 2 h como mostra a Figura 2 (e) e (f) para a amostra Branco, indicando que reações de dissolução do Zn continuam a ocorrer. A resistência total do sistema CrIII se aproxima à apresentada por Nano, com valores aproximados em 10 kohm/cm<sup>2</sup> e 11 kohm/cm<sup>2</sup> respectivamente.

Apesar de a amostra CrVI apresentar uma componente real de impedância menor que as outras amostras, para a frequência de 10 mHz observa-se que o arco de impedância não se fecha ou mesmo atinge um pico máximo nos diagramas de Nyquist. Se a curva for extrapolada para frequências menores, o valor de resistência à polarização encontrado para CrVI seria muito superior ao das demais amostras (9).

Nas curvas de polarização potenciodinâmica presentes na Figura 4 (a) é possível observar a ocorrência de passivação nas amostras que receberam tratamento (9). Os valores de potencial e corrente de corrosão obtidos para cada amostra estão na Tabela 1. A corrente de corrosão desenvolvida pela amostra Nano foi menor que a obtida por CrIII e maior que CrVI. A amostra Branco mostrou a presença de duas reações catódicas (9), como pode ser visualizado na Figura 4 (a), sendo apresentado na Tabela 1 os valores da reação que ocorre no menor potencial.

O acompanhamento do OCP, Figura 4 (b), mostra uma queda no potencial de Nano nos primeiros minutos de exposição à solução salina e depois de quase uma hora ele se torna mais nobre que o da amostra CrIII. A amostra Branco apresenta potencial menor que as amostras Nano e CrIII, e ele diminui continuamente durante o período avaliado. A amostra CrVI tem o menor potencial, mas é a que se mantém mais estável durante o período avaliado.

As imagens da área exposta das amostras ao eletrólito após 24 h são mostradas na Figura 5. É visível a presença de corrosão branca na amostra Branco – Figura 5 (a) e (b). A amostra CrVI, Figura 5 (c) e (d), apresentou apenas descoloração. Na amostra CrIII, Figura 5 (e) e (f), não é visível nenhum ataque mais severo, apenas uma tênue camada esbranquiçada. Para Nano, Figura 5 (g) e (h), é possível identificar essa tênue camada esbranquiçada assim como uma região de ataque mais intenso, semelhante ao encontrado na amostra Branco.

**Tabela 1 – Valores obtidos pela polarização potenciodinâmica.**

<b>Amostra</b>	<b>Potencial de corrosão (V, Ag/AgCl)</b>	<b>Corrente de corrosão (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Resistência à polarização (kohm/cm<sup>2</sup>)</b>
Branco	-1,22	2,55E-2	2,45
CrVI	-1,25	0,55E-2	3,24
CrIII	-1,28	2,52E-2	1,45
Nano	-1,27	1,31E-2	2,36

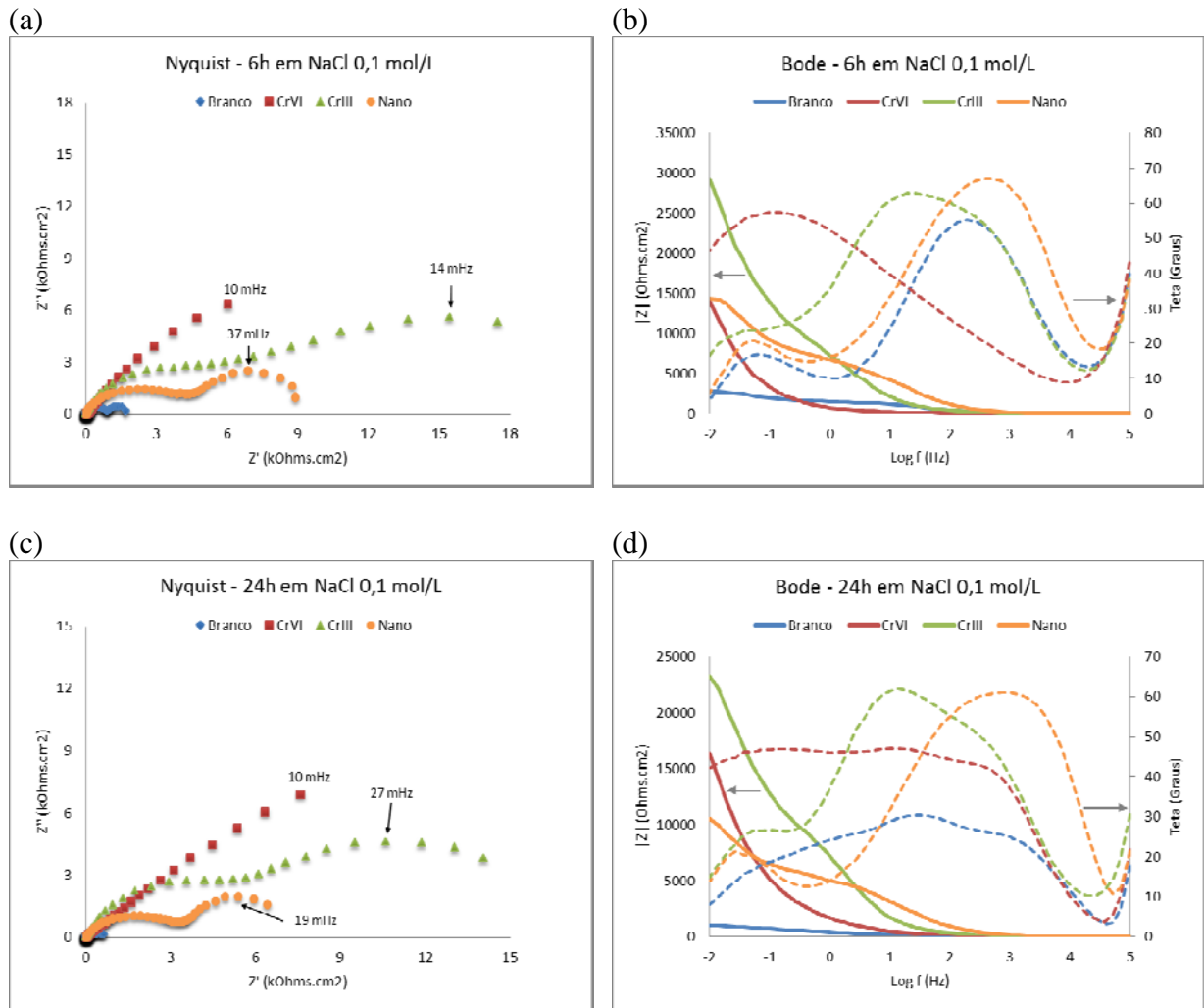


Figura 3 – Gráficos de Nyquist e Bode das análises de impedância das amostras expostas à solução de NaCl 0,1mol/L em 6h (a, b) e 24h (c, d), respectivamente.

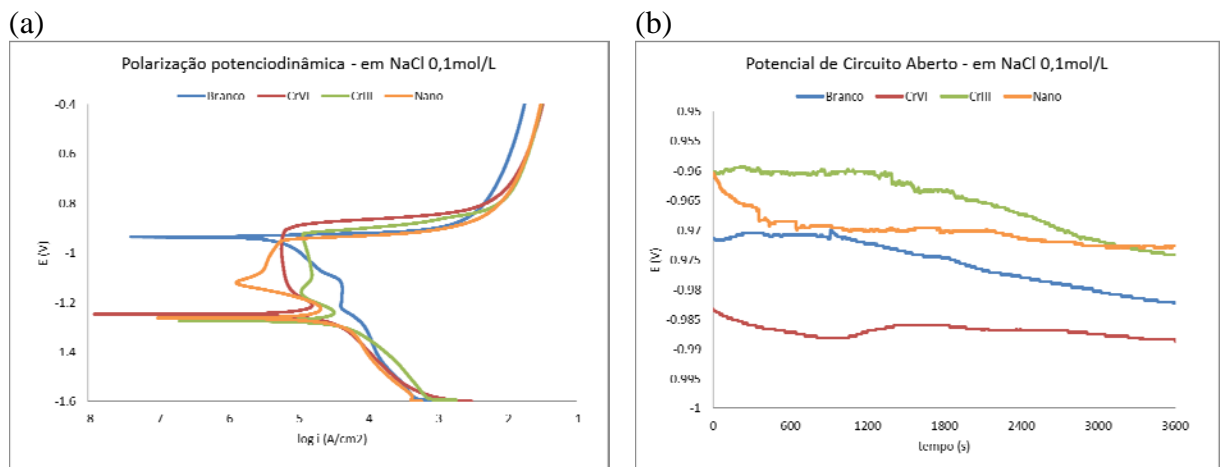
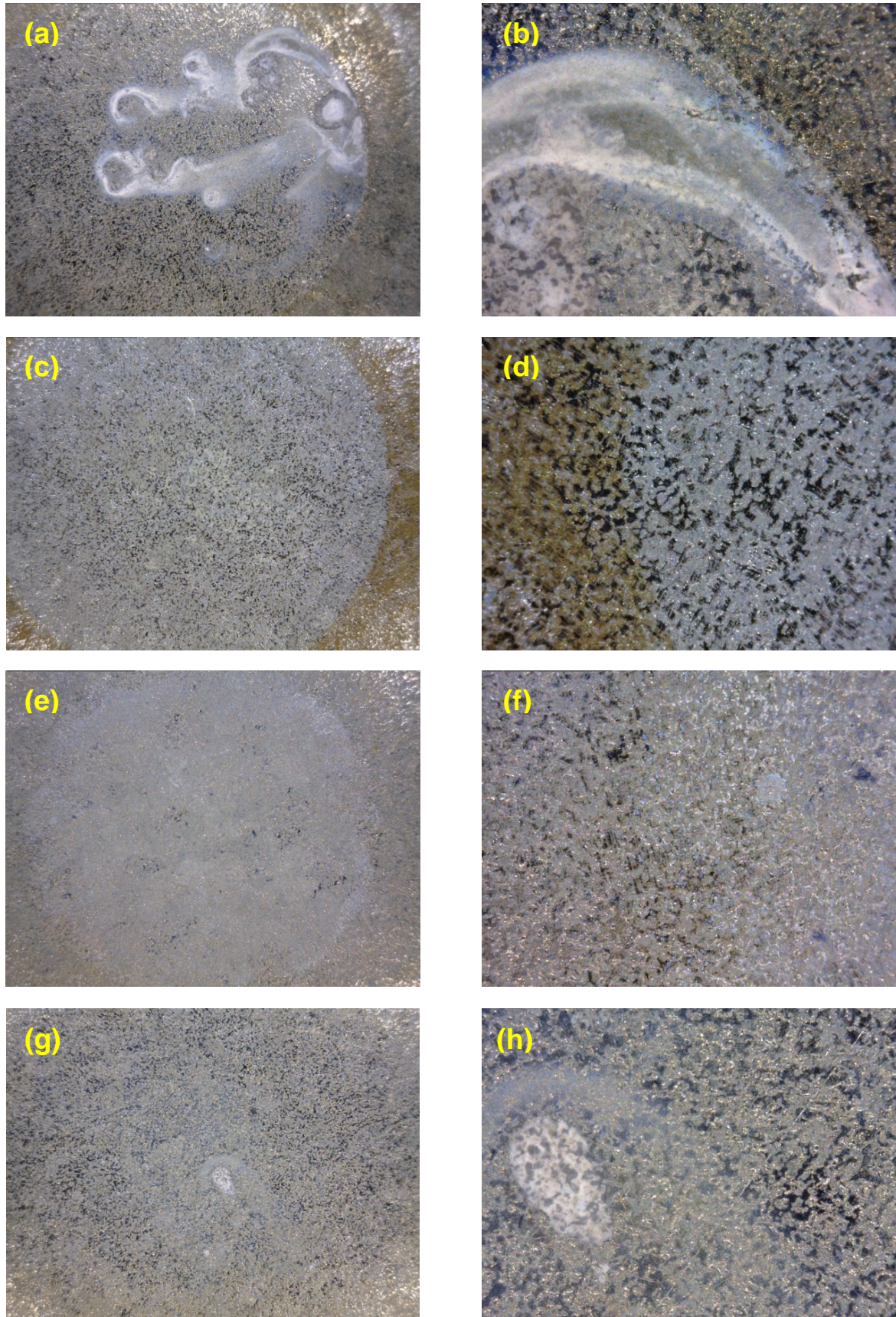
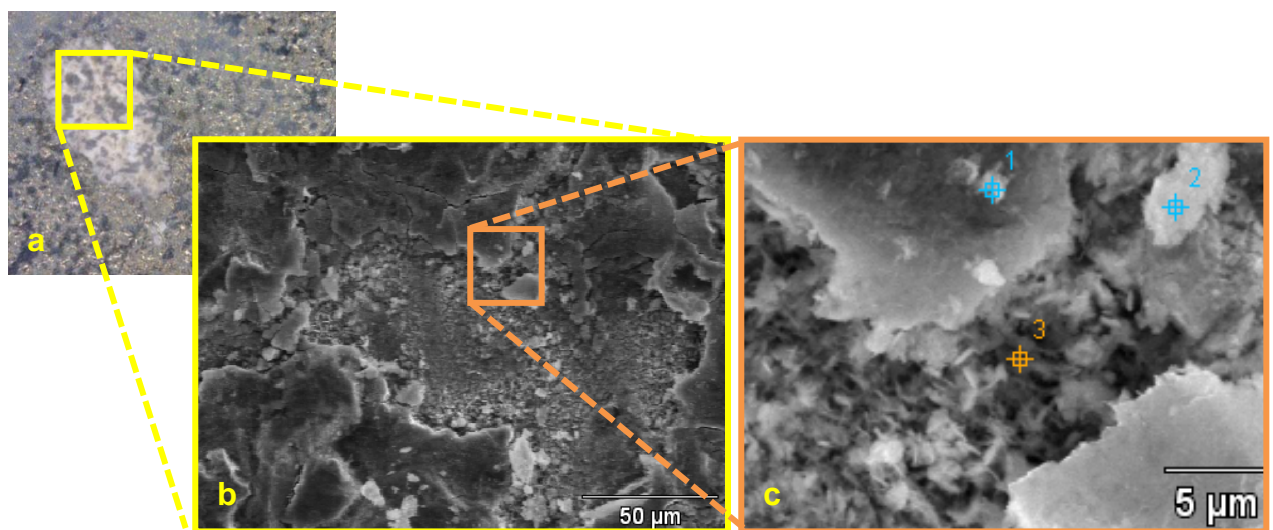


Figura 4 - Gráficos de polarização potenciodinâmica (a) e OCP (b) das amostras avaliadas. Potenciais medidos em relação a Ag/AgCl



**Figura 5 – Imagens de microscopia ótica das amostras expostas por 24 h ao meio corrosivo em 50X e 200X de ampliação respectivamente: Branco (a) e (b); CrVI (c) e (d); CrIII (e) e (f); Nano (g) (h).**

Combinando os resultados das análises eletroquímicas com a caracterização por microscopia ótica, MEV e EDS da amostra Nano, leva-se a crer que o aumento da resistência apresentado nas primeiras horas de imersão no meio corrosivo se deve ao preenchimento das fissuras existentes por um produto de corrosão que combina tanto os elementos Zn como Ti e Zr (5), o que ocorre de maneira semelhante na cromatização trivalente (11). A Figura 6 mostra o detalhe de uma região bastante degradada da amostra Nano após 24 h de imersão na solução salina fotografada em microscopia ótica (a) que foi caracterizada por MEV (b) e EDS (c). A análise química obtida revela a existência de partículas formadas majoritariamente por Zn, mas que contém Ti e Zr em sua composição - pontos 1 e 2 marcados na Figura 6 (c), reforçando a hipótese de que o produto de corrosão que preenche as fissuras nas primeiras horas de exposição e garante uma maior resistência à corrosão em relação à amostra sem revestimento (Branco) é composto pelos três elementos (5). Também foi verificada a presença de Cl e Fe no produto de corrosão.



**Figura 6 – Caracterização da amostra Nano por microscopia ótica (a) e por MEV (b, c). Os pontos 1, 2 e 3 marcados em (c) indicam as regiões de análise de EDS.**

## Conclusões

O revestimento nanocerâmico possui resultado muito inferior ao obtido com a cromatização hexavalente para proteção contra corrosão. No entanto, ele apresenta bons resultados se comparado à superfície sem nenhum revestimento e seu desempenho é comparável à cromatização trivalente, ainda que sua resistência se degrade mais rapidamente que este último. Esse aumento na resistência à corrosão em relação à amostra sem tratamento mesmo após 24 h de imersão na solução salina se deve à formação de um produto de corrosão com composição química distinta, que inclui os elementos formadores do revestimento de conversão inicial.



---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) ANDREATTA, F.; TURCO, A.; GRAEVE, I.; TERRYN, H.; WIT, J.H.W; 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.
- (2) FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; BONORA, P. L. E PASINI, E. EIS study of environmentally friendly coil coating performances. **Progress in Organic Coatings**. v. 29, p. 89-96, 1996.
- (3) FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F. E BONORA, P. L. Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. **Electrochimica Acta**. Great Britain, v. 42, n. 6, p. 969-978, 1997.
- (4) GIMÉNEZ-ROMERO, D.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. EQCM and EIS studies of  $Zn_{aq}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$  electrochemical reaction in moderated acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 558, p. 25-33, 2003.
- (5) HAMDY, A. S. E FARAHAT, M. Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. **Surface & Coatings Technology**. v. 204, p. 2834-2840, 2010.
- (6) NORDLIEN, J.H.; WALMSLEYA, J.C.; ØSTERBERGB, H.; NISANCIOGLUB, K.; Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. **Surface and Coatings Technology**. v. 153, p.72-78, 2002.
- (7) STROMBERG, C.; THISSEN, P.; KLUEPPEL, I.; FINK, N.; GRUNDEMEIER, G.; Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. **Electrochimica Acta** . v. 52, p.804 – 815, 2006.
- (8) VERDIER, S.; LAAKB, N.; DALARDA, F.; METSONC, J.; DELALANDE, S.; 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. 2006.
- (9) WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- (10) PAREJA, R. R.; IBÁÑEZ, R. L.; MARTÍN, F.; RAMOS-BARRADO, J.R.; LEINEN, D. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p. 6606- 6610, 2006.
- (11) WENA, N. T.; LINB, C. S.; BAI, C. Y.; GER; M. D. Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels. **Surface and Coatings Technology**. v. 203, p. 317-323, 2008.
- (12) DECK, P. D.; MOON, M.; SUJDAK, R. J. Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. **Progress in Organic Coatings**. v. 34, p. 39-48, 1998.

- (13) TSAI, Y. T.; HOU, K. H.; BAI, C. Y.; LEE, J. L.; GER, M. D. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. **Thin Solid Films**. v. 518, p. 7541-7544, 2010.
- (14) EPELBOIN, I.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 2, p. 71-79, 1972.
- (15) MOHAMMADLOO, H. E.; SARABI, A. A.; ALVANI, A. A. S.; SAMEIE, H.; SALIMI, R. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface and Coatings Technology**. v. 206, p. 4132-4139, 2012.
- (16) LUNDER, O.; SIMENSEN, C.; YU, Y.; NISANCIOGLU, K. Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. **Surface and Coatings Technology**. v. 184, p. 278-290, 2004.