

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).

## **Influência da adição de corante nos revestimentos de conversão à base de zircônio em peças de aço zincado por eletrodeposição**

Josiane S. Costa<sup>a</sup>, Tamyres C. Rosa<sup>b</sup>, Jane Z. Ferreira<sup>c</sup>

### **Abstract**

Pre-treatment of metal surfaces is used to increase the performance against corrosion. Many pieces of various sizes are phosphatized and/or chromated, resulting in a large amount of wastewater and solid waste generated from the initial degreasing to the final washing. New sustainable processes have been studied to reduce environmental impacts. Therefore, this paper presents a comparative study of the coating "nano Zr" with the addition of an inert yellow dye, compared to chromate coatings (CrIII and CrVI) applied on galvanized steel by electrodeposition in alkaline zinc baths. The coating "nano Zr" is obtained through conversion based solution hexafluorozirconic acid, forming nanostructured layers of zirconium oxide on the zinc surface. The use of Zr-based coating improves the corrosion resistance of galvanized steel. The addition of an inert yellow dye allows the visualization of the "nano Zr" coating applied on galvanized parts, because its layer is originally transparent. The EIS and polarization tests demonstrated similar performance of the "Zr nano", "died nano Zr" and the CrIII coatings for zinc-plated parts. The results showed that the use of this type of coating is promising in the replacement of chromating process.

**Keywords:** hexafluorozirconic, electrodeposition of zinc, chromating process.

### **Resumo**

O pré-tratamento de superfícies metálicas é utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão. Muitas peças, de diversos tamanhos, são fosfatizadas e/ou cromatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. Novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais. Portanto, este trabalho apresenta um estudo comparativo do revestimento "nano Zr" com e sem adição de um corante amarelo inerte, em relação aos revestimentos de cromato (CrIII e CrVI) aplicados em aço zincado por eletrodeposição em banhos de zinco alcalino. O revestimento "nano Zr" é obtido através de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície. A utilização do revestimento à base de Zr melhora a resistência à corrosão do aço zincado. A adição de um corante inerte de coloração amarela possibilita a visualização do revestimento "nano Zr" sobre as peças zincadas, visto que sua camada é, originalmente, transparente. Os ensaios de EIE e polarização demonstraram um desempenho equivalente do

<sup>a</sup> Mestranda, Engenheira de Materiais – PPGE3M - UFRGS

<sup>b</sup> Aluna de Graduação, Engenheira de Materiais - UFRGS

<sup>c</sup> Professora Doutora, – PPGE3M - UFRGS

revestimento “nano Zr” e “nano Zr com adição de corante” ao revestimento de CrIII para as peças zincadas. Os resultados demonstraram que o uso deste tipo de revestimento é promissor na substituição do processo de cromatização.

**Palavras-chave:** hexafluorzircônio, eletrodeposição do zinco, cromatização.

## **Introdução**

---

O estudo na área de tratamentos de superfície tem sido cada vez maior, pois a exigência de tecnologias mais limpas e conseqüentemente uma menor quantidade de resíduos gerados, faz com que o uso do processo de cromatização seja colocado em risco. Isso porque no mercado atual, muitas peças dos mais diferentes tamanhos são cromatizadas a partir de banhos de cromo hexavalente (que é tóxico e cancerígeno, resultando em uma grande quantidade de efluentes gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final, indo contra a grande preocupação do mundo atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental. (1; 2; 3; 4)

Diversas tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição do processo de cromatização. Dentre esses novos processos, uma das tecnologias desenvolvidas é o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, processo apropriado para diversos metais, possível aplicação sem enxágue final gerando economia na utilização de água, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, excelente promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos, processos compatíveis com os equipamentos utilizados atualmente, e espessura de revestimento na ordem de nanômetros. (5; 6; 7; 8) Podemos citar revestimentos nanocerâmicos obtidos a partir de processos que utilizam uma composição à base de zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais pesados e componentes orgânicos. (9; 10) As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas. Sobre substratos zincados, a camada de conversão formada é incolor, sendo que a cromatização hexavalente tradicional fornece uma coloração amarelada ao zinco. Neste trabalho, é mostrado o desempenho dos diferentes tipos de revestimentos: cromatizado (CrIII e CrVI), “nanoZr” e “nano Zr com adição de corante” em chapas de aço zincado por eletrodeposição em banho de Zn alcalino. Para a análise dos resultados, foram feitos ensaios de impedância eletroquímica, câmara úmida, MEV e EDS.

## **Metodologia**

---

Os ensaios foram realizados em chapas de aço AISI 1010. Os corpos de prova foram lavados e imersos em uma solução desengraxante 2 % a 4 % (v/v) por 10 min a 80 °C. As amostras foram revestidas com zinco por eletrodeposição em um banho de Zn alcalino. O fluxograma do processo está mostrado na Figura 1.



Figura 1 - Fluxograma das etapas de obtenção do aço zincado por eletrodeposição.

O tempo de imersão no banho de Zn alcalino foi de 22 min com aplicação de corrente de 5 A para obter espessura de camada de Zn de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Após, as amostras foram lavadas com água deionizada (DI) e secas com ar quente. Em seguida, procedeu-se a aplicação de quatro tipos de revestimentos para comparação. Os revestimentos usados foram a cromatização trivalente (imersão na solução cromatizante por 60 s a 60 °C), a cromatização hexavalente (imersão na solução cromatizante por 40 s a 25 °C), o revestimento nanocerâmico à base de Zr (imersão por 2 min na solução de hexafluorzircônio, diluída em água DI na concentração de 9 %, e pH 2,9) e o revestimento nanocerâmico à base de Zr com adição de corante inerte amarelo (imersão por 2 min na solução de hexafluorzircônio e corante (3 g/L), diluída em água DI na concentração de 9 %, e pH 2,9). Estas condições de deposição do revestimento nanocerâmico foram obtidas a partir de trabalhos anteriores nesta área (11; 12; 13).

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos com solução de NaCl 0,1 mol/L, sendo 0,63  $\text{cm}^2$  a área exposta do eletrodo. As medidas foram realizadas nas peças zincadas (branco, cromatizada trivalente, cromatizada hexavalente, nanocerâmica e nanocerâmica com corante), após 2 h e 24 h de imersão, a fim de avaliar o desempenho dos filmes. Os ensaios de câmara úmida foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS, segundo NBR 8095:1983. A análise de MEV e EDS foi realizada no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS.

## Resultados e discussão

### Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 2 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras branco e para as revestidas com CrVI, CrIII, nanocerâmico e nanocor com tempo de imersão de 2 min, sobre o aço zincado. Pode-se verificar que o aspecto da curva obtida com a amostra nanocor é semelhante aos das amostras de nanocerâmico e CrIII, ou seja, as três amostras apresentaram dois arcos visíveis no diagrama de Nyquist.

A resistência total das amostras de CrIII e nano é cerca de duas vezes superior do que a da amostra nanocor e esta, por sua vez, é duas vezes superior do que a amostra branco. Podemos estimar uma resistência de aproximadamente 12  $\text{k}\Omega$  para a amostra de CrVI, uma resistência total de aproximadamente 4,5  $\text{k}\Omega$  para as amostras de CrIII e nano, e uma resistência total de aproximadamente 2  $\text{k}\Omega$  para a amostra de nanocor.

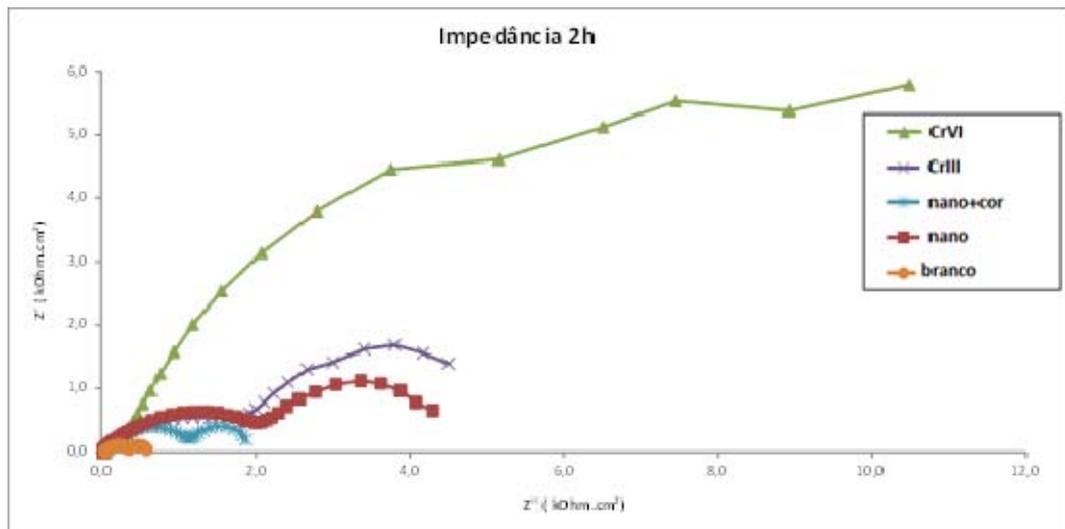


Figura 2 - Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco não revestida (branco) e revestidas com CrVI, CrIII, nano, nanocor e branco, após 2 h em imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L.

Nos diagramas de Bode da Figura 3 é confirmada a presença de duas constantes de tempo bem definidas para todas as amostras. Para as amostras só com nanocerâmico, uma terceira constante de tempo, a frequências intermediárias, pode ser observada. Em baixas frequências o fenômeno está associado à oxidação da superfície metálica e em altas frequências ao revestimento (14; 15; 16). O pico em médias frequências pode estar associado ao revestimento nanocerâmico.

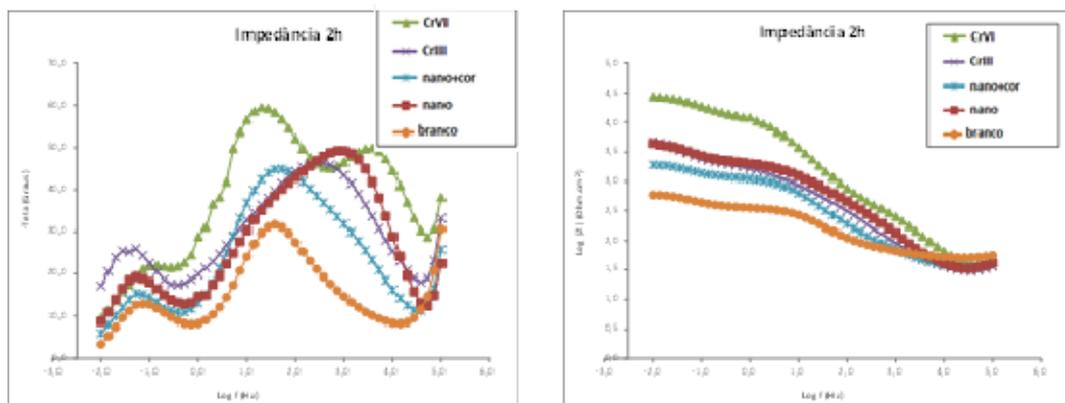


Figura 3 - Diagramas de Bode para as amostras de zinco revestidas com CrVI, CrIII, nano, nanocor e branco, após 2 h em imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L.

A Figura 4 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para estas mesmas amostras, mas após 24 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Pode-se afirmar que o comportamento da amostra com CrVI (cromatização hexavalente (linha verde)) em contato com NaCl no tempo de 24 h apresenta uma resistência elevada. Houve um aumento significativo dessa resistência e a mesma foi aumentando com o tempo, condizendo com o caráter “autocicatrizante” do cromato.

A amostra nanocor ainda apresenta resultado semelhante às amostras de CrIII e nano, e não diminuiu a sua resistência total.

Podemos observar nos gráficos que a camada formada tem boa resistência, mantendo-a, mesmo após 24 h em contato com o meio corrosivo. O revestimento apresenta curvas achatadas, associado a uma elevada porosidade.

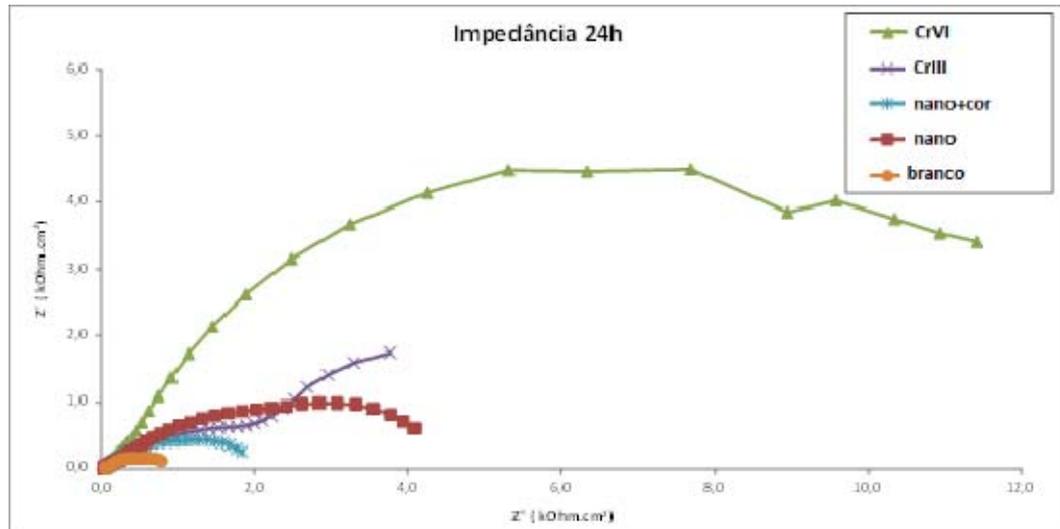


Figura 4 - Diagramas de Nyquist para as amostras de zinco a revestidas com CrVI, CrIII, nano, nanocor e branco, após 24 h em imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L.

Na Figura 5, os diagramas de Bode evidenciam a constante de tempo em frequências intermediárias.

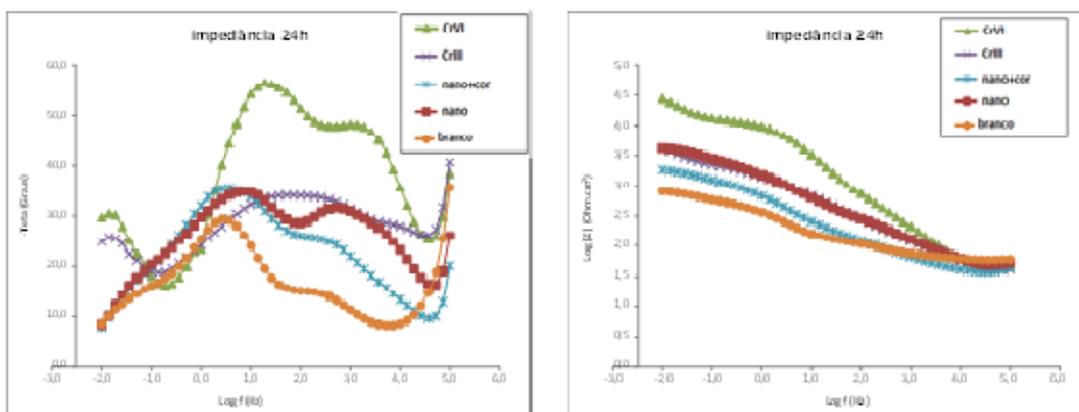


Figura 5 - Diagramas de Bode para as amostras de zinco revestidas com CrVI, CrIII, nano, nanocor e branco, após 24 h em imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L.

## Ensaio de Câmara Úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado por 216 h. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Amostras de zinco com diferentes revestimentos, expostas em câmara úmida, no tempo total de 216 h.**

Tempo	Amostras*				
	Branco	CrVI	CrIII	Nano	Nanocor
24 h	B5	B0	B0	B4	B3
48 h	B5	B0	B0	B5	B4
72 h	B5	B0	B0	B5	B4
96 h	B5	B0	B0	B5	B5
168 h	B5	B0	B0	B5	B5
192 h	B5	B0	B0	B5	B5
216 h	B5	B0	B0	B5	B5

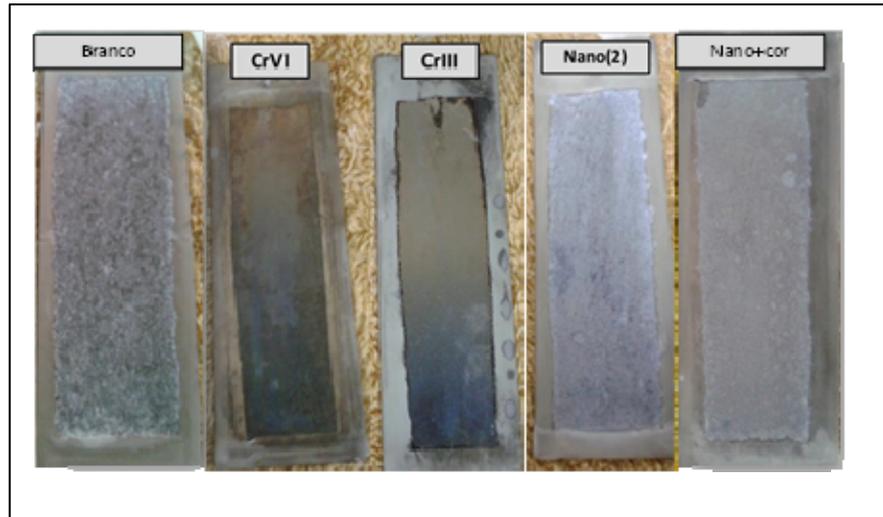
\*Aspecto ou acabamento: V-vermelho, B-branco

Graus de corrosão: 0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total

Nenhuma amostra apresentou corrosão do metal base, ou seja, do ferro. Os valores B0, B1, B2, B3, B4 e B5 são referentes à corrosão branca do zinco. Quanto maior o número maior a intensidade da corrosão. As amostras com CrVI e com CrIII apresentaram um excelente resultado, não tendo apresentado corrosão branca durante as 216 h de ensaio. A amostra nano apresentou corrosão branca (B4) desde as primeiras 24 h de ensaio, e ao final do ensaio corrosão total.

Para a amostra de nanocor, foram observadas áreas localizadas com corrosão branca já nas primeiras 24 h de ensaio, com 216 h de ensaio já havia corrosão branca cobrindo toda a peça. Mas ainda sendo o de pior desempenho. O resultado do ensaio de câmara úmida corrobora com os resultados obtidos anteriormente.

Na Figura 6, estão as fotos das amostras após as 216 h de câmara úmida. Pode-se ver que as amostras cromatizadas não apresentam corrosão, e as amostras de nano e nanocor apresentam corrosão total.



**Figura 6 - Amostras de Zn alcalino com diferentes revestimentos, após 216 h de exposição em câmara úmida.**

### **Análise de MEV/EDS**

A seguir, serão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de EDS para as regiões delimitadas na micrografia. Além das imagens obtidas por microscopia ótica.

Através da análise por MEV, é possível verificar se realmente há a deposição de revestimento na superfície do aço zincado. Com o auxílio do EDS verifica-se qualitativamente que elementos estão depositados em determinado ponto ou área de interesse. Na Figura 7 é mostrado o aspecto superficial do aço zincado. A análise por EDS, realizado em dois pontos, detectou a presença de zinco como esperado. Foram feitas, análises nas peças branco, nanocerâmico e nanocor. Pode-se observar a presença de Zr (observando que há incorporação de Zr nas amostras com o tempo de imersão de 2 min, concentração de 9 % e pH 2,9), e que o revestimento parece uniforme. (Figura 7, 8 e 9)

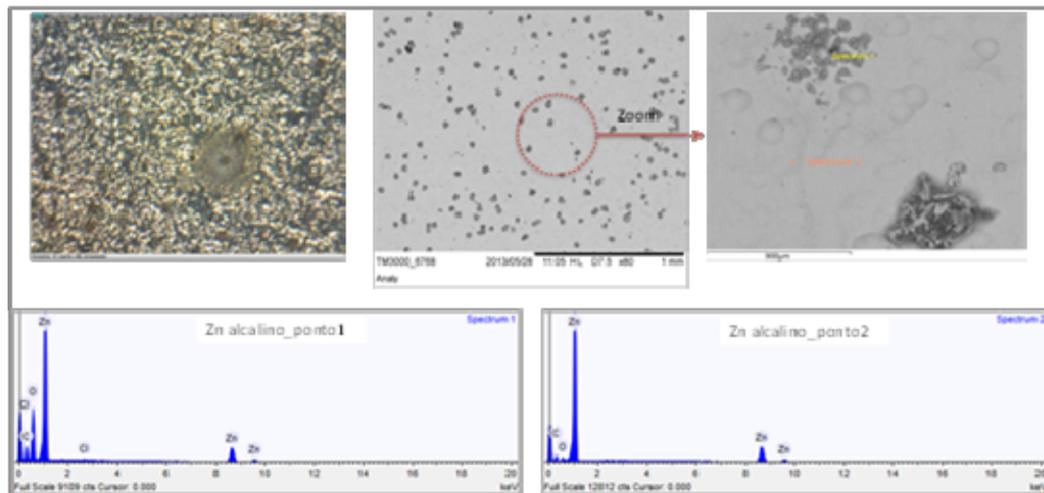


Figura 7 - Micrografia obtida por microscópio óptico, MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia da amostra do aço zincado.

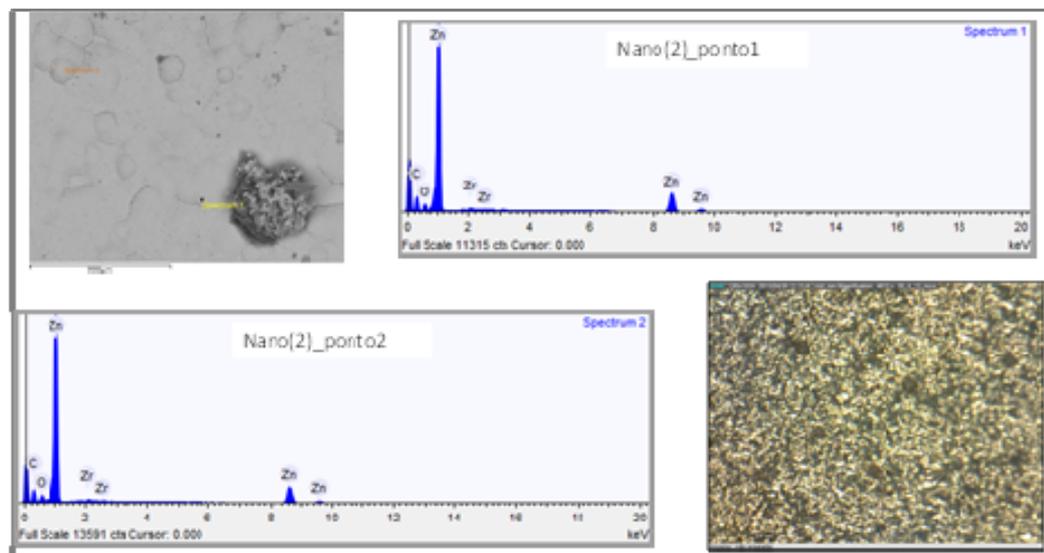
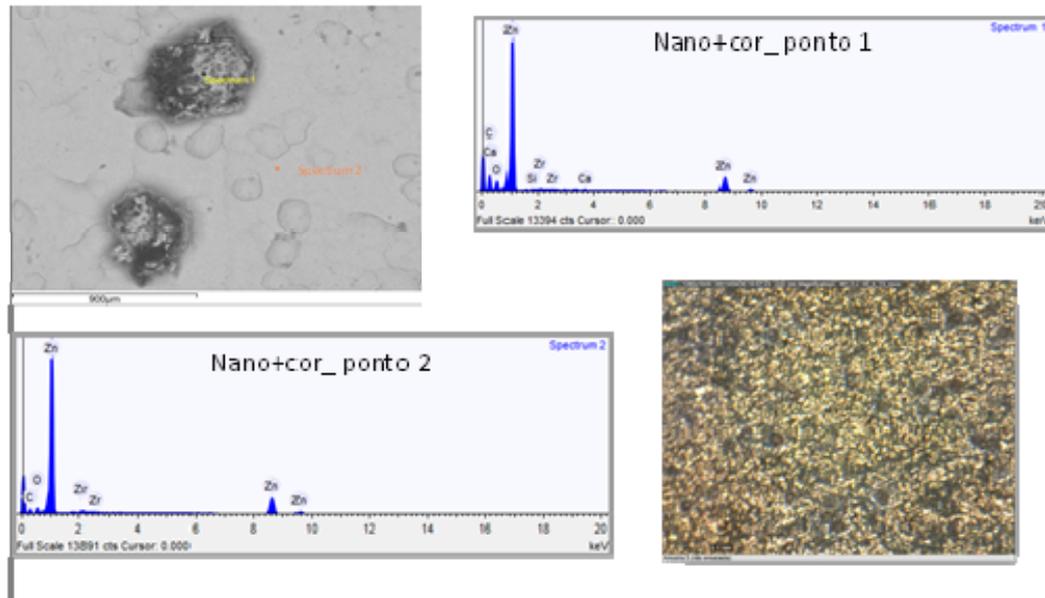


Figura 8 - Micrografia obtida por microscópio óptico, MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia da amostra de aço zincado com revestimento nano.



**Figura 9 - Micrografia obtida por microscópio óptico, MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nanocor.**

Em todos os casos, podemos observar a presença do pico de zircônio. Embora o revestimento nanocerâmico não seja completamente homogêneo em toda a superfície, os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme de nanocerâmico, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE.

Com os resultados obtidos das análises de EDS não é possível uma comparação qualitativa da microestrutura dos revestimentos obtidos, devido à baixa intensidade de Zr detectada em todas as amostras, e também a baixa espessura do revestimento nanocerâmico (que é da ordem de nanômetros) (5).

## Conclusões

O revestimento nanocor apresentou resultados interessantes podendo substituir a cromatização trivalente com eficiência e de modo ambientalmente correto, em peças zincadas em banhos alcalinos. Estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para determinar exatamente a melhor condição deste revestimento, além de determinar qual o melhor corante e o melhor tempo de imersão nesta solução.

Os ensaios de EIE mostraram que, em relação à cromatização trivalente, o revestimento nanocerâmico e o revestimento nanocor tiveram um desempenho similar.

Em câmara úmida, os piores resultados foram para as amostras com revestimento nanocerâmico, mas o revestimento nanocor obteve um melhor comportamento comparado só com o revestimento nanocerâmico, e os dois revestimentos inibiram a corrosão vermelha, pois houve uma precipitação de Zr na superfície, selando a mesma.

Nas análises de MEV/EDS, podemos observar que há incorporação de Zr nas amostras com o tempo de imersão de 2 min, concentração de 9 % e pH 2,9.

### Referências bibliográficas

---

- (1) RODRIGUES, M. A. Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados nas ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru : s.n., 2007.
- (2) RUIZ DUARTE, RONALDO E JUNIOR, DURVAL R. DE P. Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: **estudo de caso**. São Paulo, 2001.
- (3) WENG, DUAN, WANG, RIZHONG E ZHANG, GUOQING. Environmental Impact of Zinc Phosphating in surface treatment of metals. **Metal Finishing**. 1998.
- (4) BEZERRA, M. B. P. Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamentos de superfícies metálicas para indústria da linha branca. XXVII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2007.
- (5) BOSSARDI, K. **Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - DEMAT, UFRGS. Porto Alegre : s.n., 2007.
- (6) RAKIEWICZ, E. Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide. 2008.
- (7) [Online] [Citado em: 01 de Janeiro de 2014.] <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd473/superficie/superficie02.html>.
- (8) DRONIOU, PATRICK ET AL. Nanoceramic-based Conversion Coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Organic Finishing**. 2005.
- (9) PAREJA, R. R. ET AL. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. **Surface & Coatings Technology**. 2006.
- (10) IBANEZ, R. L. ET AL. Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. **Surface & Coatings Technology**. 2008.
- (11) MORAES, J. DOS A., ET AL. Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão. **INTERCORR**. Porto Alegre : s.n., 2010.
- (12) ZARO, G., ET AL. **Revestimento Nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado**. Tese de conclusão de curso. Porto Alegre : s.n., 2010.
- (13) COSTA, J. S. **Estudo do revestimento de conversão à base de Zr no aço zincado por eletrodeposição**. Tese de conclusão de curso. Porto Alegre: s.n., 2011
- (14) WOLYNEC, STEPHAN. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2003.
- (15) M.F. MONTEMOR, W. TRABELSI, M. ZHELUDEVICH, M.G.S FERREIRA. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, 2006.

- (16) P.H SUEGAMA, H.G DE MELO, A.V. BENEDETTI, I.V. AOKIA. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilanes polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, 2009.