



## **ESTUDO E COMPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO À BASE DE Zr e Cr NO AÇO ZINCADO POR ELETRODEPOSIÇÃO**

**Josiane Soares Costa<sup>1</sup>, Tamyres C. Rosa<sup>2</sup>, Jane Zoppas Ferreira<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>UFRGS (Josiane.costa@ufrgs.br)

<sup>2</sup>UFRGS (173698@ufrgs.br)

<sup>3</sup>UFRGS (jane.zoppas@ufrgs.br)

### **Resumo**

O pré-tratamento de superfícies metálicas é utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão. Como a fosfatização convencional e a cromatização apresentam problemas ao meio ambiente, novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais. Este trabalho apresenta um estudo comparativo do revestimento “nano Zr” em relação aos revestimentos de cromato (CrIII e CrVI) aplicados em aço zincado por eletrodeposição. 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. Os ensaios de EIE e polarização, demonstraram um desempenho equivalente ao revestimento de CrIII. Os resultados demonstraram que o uso deste tipo de revestimento é promissor na substituição do processo de cromatização.

Palavras-chave: nano Zr; aço zincado; eletrodeposição; cromatização.

Área Temática: Tecnologia Limpa

## **STUDY AND COMPARISON OF CONVERSION COATINGS BASED ON Zr and Cr STEEL ZINC by electrodeposition**

### **Abstract**

*Pre-treatment of metal surfaces is used to increase performance against corrosion. Like conventional phosphating and chromate present problems to the environment, new sustainable processes have been studied to reduce environmental impacts. This paper presents a comparative study of the coating "Zr nano" in relation to chromate coatings (CrIII and CrVI) applied on galvanized steel by electroplating. The nano coating Zr solution is obtained by conversion to the acid base hexafluorzircônio forming nanostructured layers of zirconium oxide on the surface. The use of Zr-based coating improves the corrosion resistance of galvanized steel. EIA assays polarization and showed equivalent performance to CrIII coating. The results showed that the use of this type of coating is promising in the replacement of chromating process.*

*Key words: nano Zr; galvanized steel, electroplating, chromate*

*Theme Area: cleantech*



## 1 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 fosfatização e cromatização sejam colocados em risco. Isso porque no mercado atual, muitas peças e dos mais diferentes 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. O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno e os íons fosfato geram lodo e podem ser responsáveis pela eutrofização das águas superficiais. Tudo isso vai contra a grande preocupação do mundo atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental. (2; 3; 4)

Diversas tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição do processo de fosfatização, algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial. 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. Podemos citar revestimentos nanocerâmicos que utiliza uma composição à base de zircônio e/ou titânio 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. Neste trabalho é mostrado o desempenho dos diferentes tipos de revestimentos: cromatizado (CrIII e CrVI) e nanocerâmico em chapas de aço zincado por eletrodeposição, em banho de Zn alcalino. Para a análise dos resultados, foram feitos testes de impedância eletroquímica, câmara úmida, MEV e EDS.

## 2 Materiais e Métodos

Os ensaios foram realizados com chapas de Aço AISI 1010. Os corpos-de-prova foram lavados e imersos em uma solução desengraxante 2-4%(v/v) por 10 min a 80°C. As amostras foram eletrodepositadas em um banho de Zn alcalino. 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 µm. Após as amostras foram lavadas com água DI e secas com ar quente, e procedeu-se a aplicação de três tipos de revestimentos para comparação. Os revestimentos usados foram a cromatização trivalente (imersão na solução cromatizante por 60 seg a 60°C), a cromatização hexavalente (imersão na solução cromatizante por 40 seg a 25°C) e o revestimento nanocerâmico à base de Zr (imersão por 2 minutos na solução de hexafluorzircônio, diluída em água DI na concentração de 9 %, e pH 2,9).

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



### 3 Resultados e Discussões

Para o aço sem pré-tratamento (linha laranja), a resistência diminui gradativamente com o passar do tempo em meio corrosivo. (Figura 1) Com o passar do tempo em meio corrosivo, a resistência diminui gradativamente.

O aço zincado com cromatização hexavalente (linha vermelha) em contato com NaCl no tempo de 1hr apresenta uma resistência elevada. Para as demais medidas realizadas, houve um aumento significativo dessa resistência e a mesma foi aumentando com o tempo, condizendo com o caráter “auto-cicatrizante” do cromato.

O revestimento nanocerâmico (linha verde), em contato com NaCl no tempo de 1hr apresenta uma resistência elevada, igualmente ao aço zincado com cromatização trivalente (linha roxa). Podemos observar nos gráficos que a camada formada tem boa resistência, mantendo-a, mesmo após 2 horas em contato com o meio corrosivo. (Figura 2) O revestimento apresenta curvas achatadas, associado á uma elevada porosidade. Após 24 horas (Figura 3) de imersão pode-se observar que o revestimento nanocerâmico tem uma maior eficiência que o revestimento com cromatização trivalente.

Figura 1 – Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino branco, com CrVI, com CrIII e com revestimento nanocerâmico, para o tempo de 1 hora.

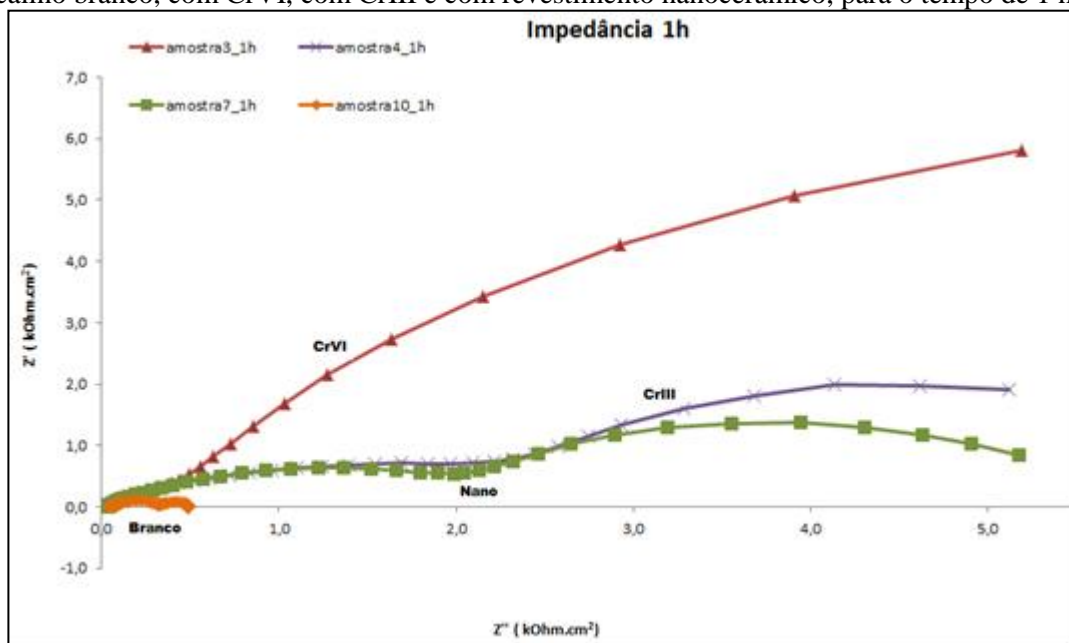




Figura 2 – Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino branco, com CrVI, com CrIII e com revestimento nanocerâmico, para o tempo de 2 horas.

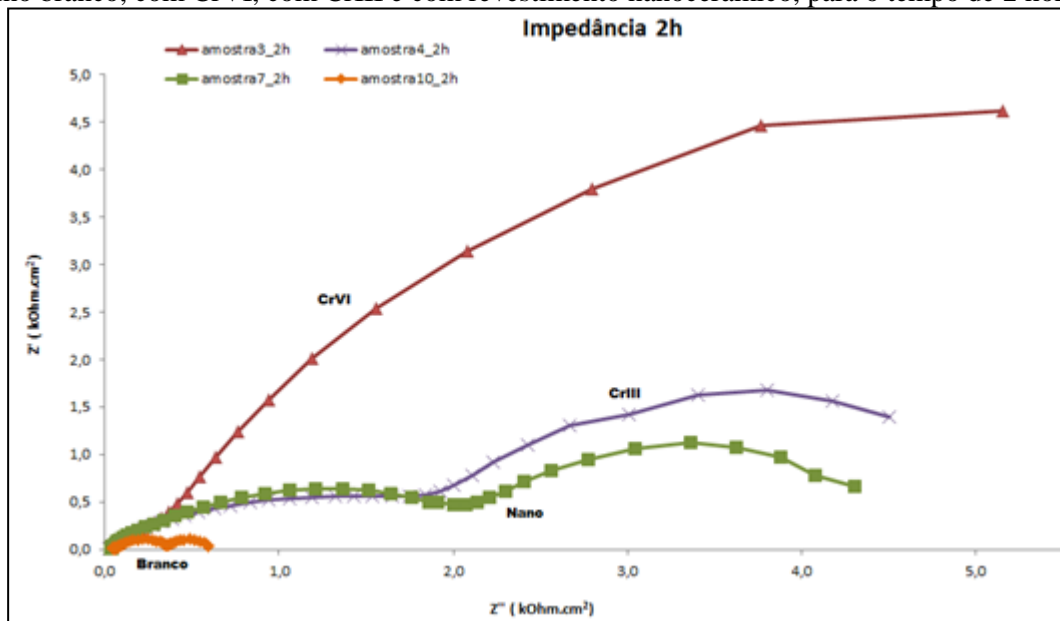
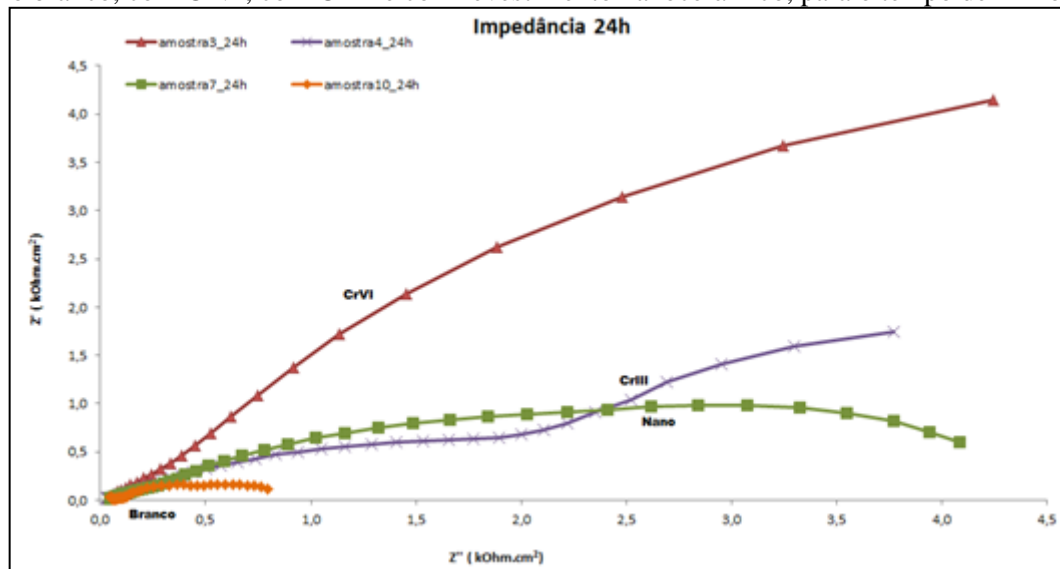


Figura 3 – Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino branco, com CrVI, com CrIII e com revestimento nanocerâmico, para o tempo de 24 horas.



- Ensaio de Câmara Úmida

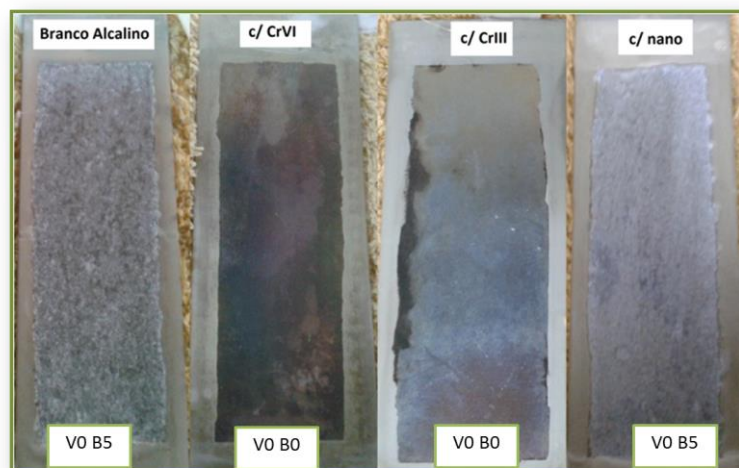
O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado por 216 horas (tabela 1), somente as peças revestidas com nanocerâmico apresentaram corrosão branca em áreas localizadas no revestimento. (Figura 4)



Tabela 1 – Amostras após 216 horas de exposição em câmara úmida.

Amostra Tempo	Branco	c/ CrVI	c/ CrIII	c/ nano
24h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B4
48h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B5
72h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B5
96h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B5
168h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B5
192h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B5
216h	V0 B5	V0 B0	V0 B0	V0 B5

Figura 4 – Amostras após 216 horas de exposição em câmara úmida.



- Análise de MEV/EDS

Foram feitas análises nas peças com CrIII, branco e nanocerâmico. Pode-se observar a presença de Zr (observando que há incorporação de Zr nas amostras com o tempo de imersão de 2 minutos, concentração de 9% e pH 2,9), e que o revestimento parece uniforme. (Figura 5, 6 e 7)



Figura 5 – Análise de MEV/EDS para a amostra com revestimento de CrIII, presença uniforme de Zn e Cr na superfície.

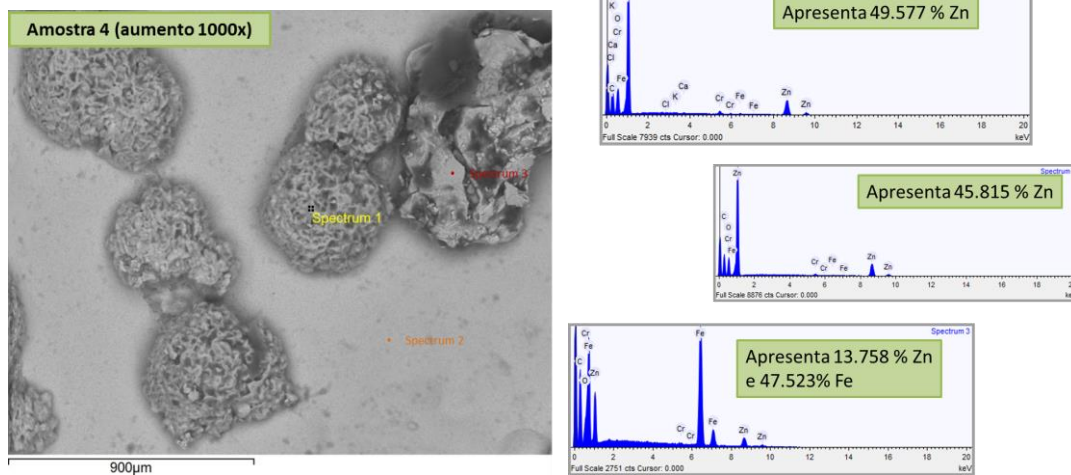


Figura 6 – Análise de MEV/EDS para a amostra com revestimento de nanocerâmico, presença uniforme de Zr na superfície.

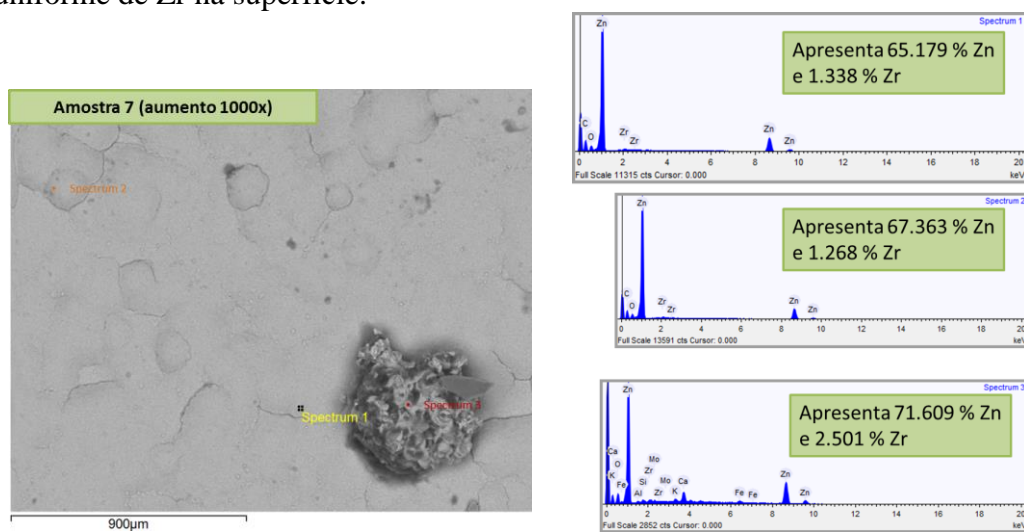
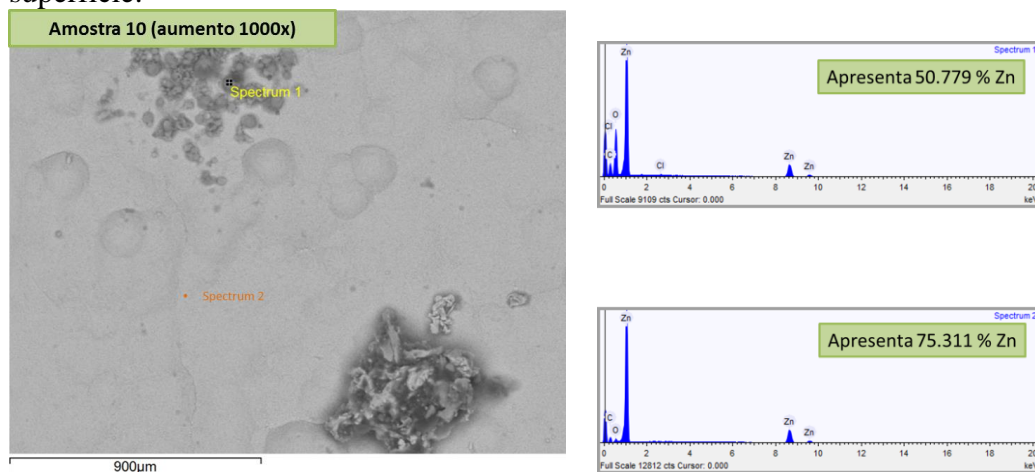






Figura 7 – Análise de MEV/EDS para a amostra branca, presença uniforme de Zn na superfície.



## 4 Conclusões

O revestimento nanocerâmico apresentou resultados interessantes podendo substituir a cromatização trivalente com eficiência e de modo ambientalmente correto, em peças zincadas alcalinas.

Os ensaios de EIE mostraram que, em relação a cromatização trivalente, o revestimento nanocerâmico teve um desempenho similar.

Em câmara úmida, o pior resultado foi para as amostras com revestimento nanocerâmico, mas o revestimento nanocerâmico inibiu a corrosão vermelha, pois houve uma precipitação de Zn 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 minutos, concentração de 9% e pH 2,9.

## Referências

1. RODRIGUES, MARCELO A. Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados as ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru : s.n., 2007.
2. RUIZ DUARTE, RONALDO E JUNIOR, DURVAL RODRIGUES DE PAULA. 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. SAJI, S.V. E THOMAS, JOICE. Nanomaterials for corrosion control. Current Science. 2007, Vol. 92.
5. BEZERRA, MARCELO 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.
6. BOSSARDI, KELLY. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. Dissertação de Mestrado realizada no Departamento de Materiais, UFRGS. Porto Alegre : s.n., 2007.



7. PAREJA, R. R. ET AL. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology* 200. 2006.
8. IBÁÑEZ, R. L. ET AL. Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology* 202. 2008.
9. MORAES, JULIANA DOS A., ET AL. Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão. INTERCORR. Porto Alegre : s.n., 2010.
10. ZARO, GUSTAVO, 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.
11. COSTA, JOSIANE S., ET AL. ESTUDO DO REVESTIMENTO DE CONVERSÃO À BASE DE Zr NO AÇO ZINCADO POR ELETRODEPOSIÇÃO. Tese de conclusão de curso. Porto Alegre: s.n., 2011