



Investigação do pré - revestimento de conversão à base de Zr-Ti na proteção contra corrosão de aço carbono.

Juliana dos Anjos Moraes¹, Guilherme Adams², Álvaro Meneguzzi³, Jane Zoppas⁴

¹UFRGS – juli_dosanjos@hotmail.com ²UFRGS – guibaadams@hotmail.com

³UFRGS- alvaro.meneguzzi@gmail.com ⁴UFRGS - jane.zoppas@ufrgs.br

Resumo

O pré-revestimento à base de Zr-Ti com propriedade protetora contra a corrosão, é um promissor substituinte ambientalmente amigável para os processos usuais de pré-tratamentos de aços, como a fosfatização/cromatização. Este trabalho teve como objetivo a investigação do desempenho do pré- revestimento de conversão à base de Zr-Ti na proteção contra corrosão em aço carbono SAE 1006, obtido através da conversão do ácido hexafluorzircônio/titânio na superfície metálica, formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio/titânio sobre o substrato de aço.

Foi investigado o comportamento de proteção à corrosão a partir de variação do tempo de imersão do substrato na solução de conversão. Por meios de ensaios de Névoa Salina, pode-se observar a influência positiva do aumento do tempo de imersão na solução de conversão e que a utilização do revestimento de conversão à base de Zr-Ti melhora a resistência à corrosão do aço carbono. Com análise de Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) foi possível avaliar a superfície da camada convertida, tanto a presença de óxido de zircônia/titânio formada, quanto à distribuição da fina camada dos óxidos na superfície. Os resultados demonstraram que a utilização deste tipo de revestimento é promissor na substituição do uso de fosfatizantes em algumas linhas de processo.

Palavras-chave: Revestimentos, Zircônio, Titânio, Corrosão, Nanocerâmicos.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

Abstract

The pre-coating based on Zr-Ti with protective properties against corrosion, is a promising substituent environmentally friendly processes pre-treatment of steels, such as phosphate / chromate. This study to investigate the performance of the pre-conversion coating based on Zr-Ti in corrosion protection of carbon steel SAE 1006, obtained by converting the hexafluorzircônio / titanium acid on the metal surface, forming layers of nanostructured oxide zirconium / titanium on the steel substrate.

We investigated the behavior of corrosion protection from the variation of immersion time in the substrate conversion solution. By means of salt spray testing, we can see the positive influence the increase of immersion time in the conversion solution and that the use of the conversion coating based on Ti-Zr improves the corrosion resistance of carbon steel. With analysis of Scanning Electron Microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM / EDS) was possible to evaluate the surface layer of the cast, so the presence of zirconium oxide / titanium formed on the distribution of thin oxides on the surface. The results showed that using this type of coating is promising to replace the use of phosphatization in some process lines.

Key words: Coatings, Zirconium, Corrosion, Nanoceramics.

Theme Area: Environmental Technologies



1 Introdução

O aço é o material metálico mais utilizado na construção de equipamentos, automóveis, estruturas e peças técnicas, devido às suas superiores propriedades mecânicas aliadas a custos baixos e abundância do seu minério na natureza. Porém, o aço possui a desvantagem de não apresentar estabilidade nas condições ambientais em que normalmente é utilizado, apresentando corrosão severa em relativo pouco tempo, com consequências graves, seja na perda de materiais e equipamentos, no risco de acidentes e na necessidade de mais recursos naturais para a reposição do aço corrosivo. Para amenizar estes problemas, na maioria das aplicações os objetos de aço são protegidos por revestimentos, inorgânicos, metálicos ou orgânicos, como a pintura. Porém, antes de receber estes revestimentos, o aço necessita passar por um processo de preparação da superfície.

Os pré-tratamentos para metais mais utilizados atualmente para posteriores pinturas possuem base fosfatos e cromo hexa e tri valentes, chamados de fosfatização e cromatização respectivamente. O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno e os íons fosfato geram lodo e podem ser responsáveis pela eutrofização das águas superficiais (Lunder *et al*, 2004).

Vários esforços têm sido realizados para reduzir ou abolir o cromo dos processos fabris. Porém a fosfatização ainda é muito presente como pré-revestimento em linhas brancas, como eletrodomésticos, em automóveis, mobília de escritório e construção de componentes elétricos (Zheludkevich *et al*, 2005).

Uma nova geração de revestimentos para pré-tratamento foi recentemente lançada, devido à necessidade de processos amigáveis ambientalmente. Entre eles estão os silanos e os nanocerâmicos.

Ramos (2009) obteve duplas camadas e camada simples com os silanos AAPTMS (Aminoetilaminopropiltrimetoxissilano), PhTMS (Feniltrimetoxissilano), GPTMS (Glicidoxipropiltrimetoxissilano), TEOS (Tetraetoxissilano), VS (Viniltriethoxissilano) e VTMS (Viniltrimetoxissilano), com resultados promissores.

Bossardi (2007) fez um estudo comparativo do desempenho de silanos e nanocerâmicos sobre aço carbono e o mesmo metal fosfatizado. Os ensaios foram realizados sem pintura posterior ao pré-tratamento e em diferentes condições de imersão, umidade e pH. Os resultados referentes à resistência à corrosão tanto para o nanocerâmico como para o silano foram ligeiramente superiores quando comparados com o fosfato de zinco.

Estudos anteriores com nanocerâmicos foram realizados para ligas de alumínio, como forma de entender o mecanismo de formação do filme, cuja deposição é influenciada por partículas intermetálicas presentes sobre o substrato. O nanocerâmico possui conversão preferencial em áreas de intermetálicos (Nordlien *et al*, 2002). Também foi estudado o comportamento eletroquímico do nanocerâmico em ligas de alumínio, comparado ao revestimento de cromo VI. Apesar do nanocerâmico não ter se mostrado superior à cromatização, o desempenho de revestimento nanocerâmico pode ser melhorado pela adição de ácido amino trimetileno fosfônico, (Wang *et al*, 2002).

Neste trabalho, apresentamos o estudo preliminar de um pré - tratamento de superfície do aço carbono 1006 livre de cromo e íons fosfato, à base de ácido hexafluorozirconio e hexafluorzirconio/titânio, com posterior pintura, para proteção contra corrosão desta liga, visando avaliar a possibilidade desta tecnologia substituir o tratamento de fosfatização/cromatização que é atualmente utilizado nas indústrias para preparar a superfície do aço carbono para recebimento de pintura.



2 Materiais e Métodos

2.1. Projetos de experimentos

Foi realizada a investigação, variando somente o tempo de imersão do revestimento de conversão à base de ácido hexafluor-zircônio e também solução de conversão à base de ácido hexafluor-zircônio/titânio. Foram mantidos valores fixos de secagem de 110° C e concentração da solução de conversão. A Tabela 1 abaixo mostra a descrição dos fatores investigados.

Tabela 1: Descrição dos fatores investigados

Base da solução	Concentração da solução	Tempos de imersão (s)
Ácido Hexafluor-zircônio	9%	30, 60, 120
Ácido HexafluorZr/Ti	9%	30, 60, 120

2.2. Preparação da Amostra

Foram utilizadas placas de aço carbono SAE 1006 com dimensões de 1 x 50 x 100 mm que passaram pelas seguintes etapas de pré-preparo, na ordem.

- Lavagem com tensoativo comercial e esponja de poliuretano para retirada do excesso de óleo protetivo, partículas de aço e sujidade.
- Desengraxe em solução alcalina 4 % (Parco Cleaner B 651) à temperatura de 90 °C por 600 s.
- Lavagem com jatos de água deionizada.
- Decapagem em HCl 10 % por 60 s, à temperatura ambiente.
- Lavagem com jatos de água deionizada
- Secagem com jato de ar a aproximadamente 60 °C.

2.3. Preparação da Solução de Nanocerâmico.

A solução de tratamento, com base em ácido hexafluor-zircônio e ácido hexafluor-zircônio/titânio, já utilizada comercialmente, foi diluída em água deionizada na concentração de 9 %, conforme orientações do fabricante e tiveram o pH ajustado para 4,0 com solução alcalinizante comercial. A cada 5 placas tratadas foram produzidas 200 mL de solução. As soluções esgotadas são armazenadas para posterior tratamento que é objeto de estudo em um doutoramento que é realizado dentro do mesmo escopo que motiva este trabalho.

2.4. Pré-tratamento aplicado às placas de aço carbono.

Para a formação do revestimento nanocerâmico, as placas de aço SAE 1006 foram imersas na solução de conversão num tempo, numa temperatura e numa concentração pré-estabelecidas (Tabela1).

Entre cada operação as placas foram cuidadosamente lavadas com jatos de água deionizada.

Para comparação, foram preparadas placas sem revestimento nanoestruturado, denominadas de branco, utilizando o mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente, seguido de pintura.

As camadas de revestimento nanocerâmico foram obtidas através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi, como mostra a Figura 1, com velocidade de imersão de 7 mm.s⁻¹. Após imersão as placas permanecem paradas por um determinado tempo pré-estabelecido (Tabela1) e são retiradas na mesma velocidade. Após a retirada, as placas são lavadas com água deionizada e secas conforme condições pré-estabelecidas (Tabela1).



As placas de aço carbono pré-tratadas como acima descrito foram pintadas com tinta comercial Esmalte Sintético Standard Branco por *dip coating* nas mesmas condições que para o nanocerâmico e deixadas ao ar para secagem por 30 h.

2.5. Determinação do grau de adesão

O grau de adesão da camada de tinta sobre o substrato revestido com camada de conversão Zr/Ti foi medido conforme a norma ASTM D 3359. Uma grade contendo 25 quadrados de 1x1 mm foi cortada na camada de tinta com auxílio de um buril. Uma fita adesiva apropriada (fita filamentosa 880 3M Scotch) foi aderida à região com a grade e então descolada. O grau de adesão da tinta foi atribuído em função da área de descolamento de tinta. Com o uso desta norma o grau de adesão varia de 0 a 5.

2.6. Ensaio de Névoa Salina

Realizado em câmara marca BASS para avaliar a proteção oferecida ao aço revestido pelas camadas de conversão de nanocerâmicos e posterior pintura com tinta esmalte. Os ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ASTM B 117.

2.6.1. Ensaio de migração subcutânea

O ensaio de migração subcutânea indica o destacamento de revestimento a partir de um corte feito no painel após a exposição dos corpos de prova à névoa salina, resultante da penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/substrato. O ensaio é feito de acordo com a norma NBR MB 787-74.

2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de se poder observar a morfologia dos revestimentos nanocerâmicos foram obtidas imagens no equipamento de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM 5800, com uma tensão de 20 KV.

3. Resultados e discussão

3.1. Ensaio de aderência

Os resultados do ensaio de aderência para as placas tratadas com revestimento de conversão à base de Zr - Ti foram de grau zero de destacamento para todos os painéis avaliados. Nas placas brancas, sem pré-revestimento nanocerâmico, se obteve grau 2, ou seja, grau 2 de destacamento, o que é pior que o obtido nas placas com o pré-tratamento.

Dos resultados se verifica que a presença da camada de conversão de nanocerâmico aumenta a aderência da tinta à placa, provavelmente devido a um aumento da rugosidade da superfície. como se poderá observar nas imagens obtidas por MEV da superfície do aço tratada com o revestimento de conversão, indicando a presença de pontos mais claros na superfície do aço, o que deve favorecer a aderência da tinta ao substrato.

3.2. Ensaio de Névoa Salina

3.2.1 Ensaio de migração

Da análise dos resultados para a migração subcutânea, observa-se que para chapas pré-tratadas com revestimento de conversão à base de Zr-Ti houve uma diminuição significativa de migração com o aumento do tempo de imersão em solução de conversão, ou seja, houve um aumento da proteção do substrato contra a migração do eletrólito para o substrato de aço, com o aumento do tempo de imersão, para 144h em névoa salina, como pode ser observado na Figura 1.



Figura 1: Ensaio de migração em Névoa Salina em chapas contendo revestimento de conversão à base de Zr/Ti, nos tempos de imersão de 30, 60 e 120 s respectivamente.

Para os resultados de migração subcutânea em aço pré- tratado com revestimento de conversão à base de Zr, observa-se que as chapas revestidas tiveram uma diminuição significativa de migração com o aumento do tempo de imersão em solução de conversão, no caso, 60 s, conforme se pode verificar na Figura 2. Ou seja, ambos os revestimentos de conversão promovem a proteção à corrosão do substrato de aço.

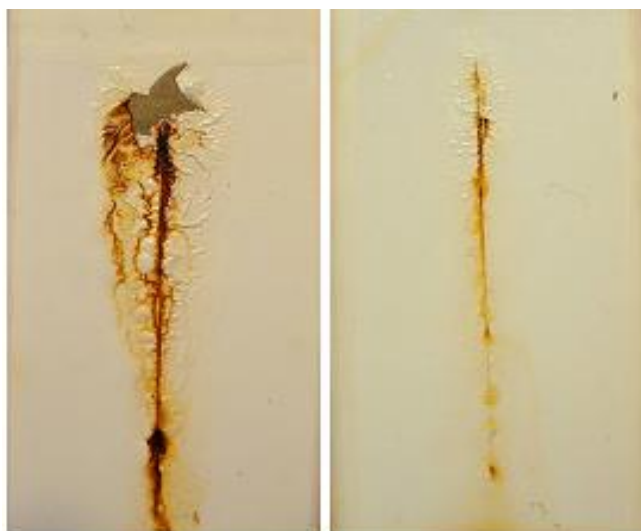


Figura 2: Ensaio de migração em Névoa Salina em chapas contendo revestimento de conversão à base de Zr, nos tempos de imersão de 30, 60 s respectivamente.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Como se pode observar na Figura 3 e 4 abaixo, as imagens de MEV da superfície do aço tratada com revestimento de conversão nanocerâmico, indica presença de pontos mais claros na superfície do substrato, ou seja, a formação de óxido de zircônia da superfície do aço, que deve favorecer a aderência da tinta ao substrato. Porém, trata-se de um revestimento muito fino e não uniforme o que condiz a condição de pré-revestimento, ou seja, a necessidade de posterior pintura.

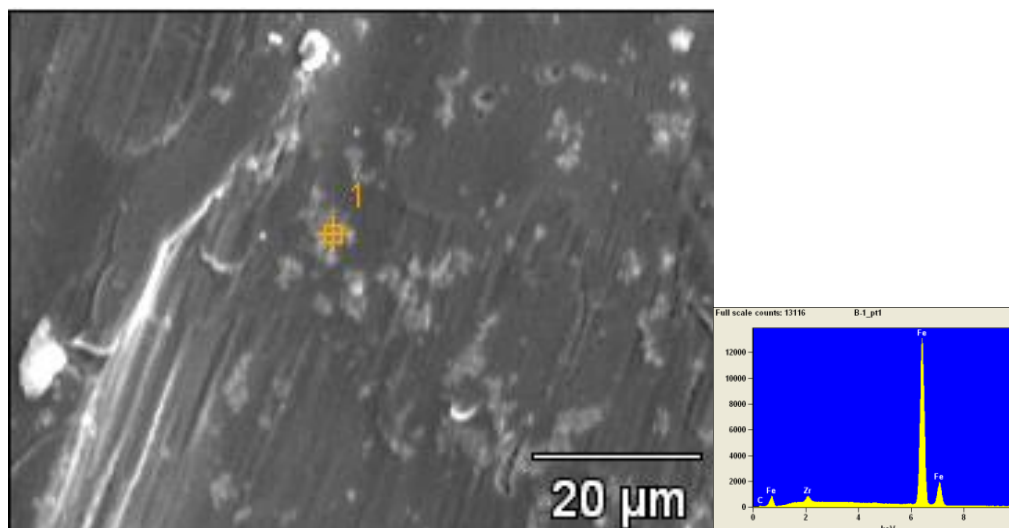


Figura 3: Imagem de MEV da superfície de aço carbono SAE 1006 que sofreu tratamento com nanocerâmico com concentração de 9% de solução à base de ácido hexafluorzirconio.

O aumento do tempo de imersão na solução de conversão, aumentou a uniformidade ou o espalhamento do óxido de zircônio sobre a superfície do substrato, conforme Figura 4. Quanto maior o tempo de imersão no substrato, maior a uniformidade da película formada.

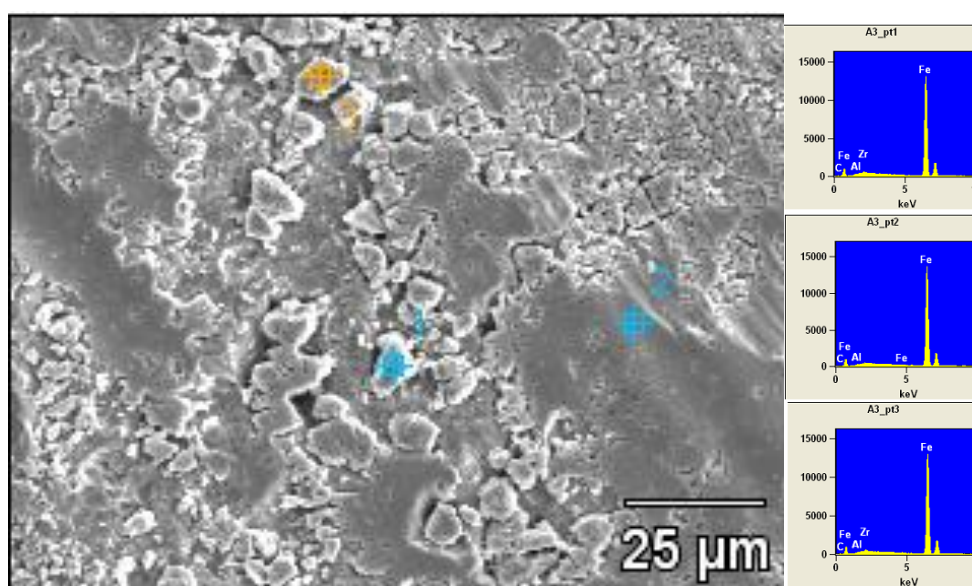


Figura 4: Imagem MEV da superfície de aço carbono SAE 1006 que sofreu tratamento com nanocerâmicos com concentração de 9% de solução à base de ácido hexafluorzirconio, tempo de imersão 120 s.

4. Conclusão.

As análises da variação de tempo de imersão de solução de conversão permitiram estudo da influência deste parâmetro do processo para a obtenção do revestimento nanoestruturado na proteção contra a corrosão. Ficou claro o efeito desta condição contribuiu para a proteção contra corrosão dos substratos de aço carbono.

Os ensaios de aderência demonstram que a aplicação do revestimento de conversão



Zr-Ti melhora a adesão substrato x tinta.

As imagens obtidas por MEV mostram que esta camada de revestimento é obtida e que não possui uma uniformidade da superfície do aço, o que exige a posterior pintura do substrato convertido.

O pré-revestimento nanoestruturado pode ser uma alternativa ao tratamento de fosfatização, o que diminui os impactos para o meio ambiente em função da diminuição dos gastos energéticos com o aquecimento do banho, além da geração de efluentes mais facilmente tratáveis em comparação ao processo de fosfatização.

Dentro da lógica da Produção mais Limpa (P+L), o foco das mudanças na busca de ganhos ambientais deve se dirigir para a não geração do efluente ou sua minimização e este trabalho mostra que é possível, utilizando uma nova tecnologia industrial de preparação de superfícies, melhorar a qualidade dos efluentes enviados para tratamento sem aumentar custos e diminuindo o uso de energia, tanto no processo industrial como provavelmente no tratamento dos efluentes.

5. Referências

ASTM B 117 - 09 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

ASTM D 610 - 08 Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.]

ASTM D 714 - 02 Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.

ASTM D3359 - 09 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

BOSSARDI, K. **Nanotecnologia Aplicada a Tratamentos Superficiais Para Aço Carbono 1020 Associado ao Fosfato de Zinco**. Dissertação de Mestrado em Eng. Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007, 140 p.

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, 2004, p. 278–29.

NORDLIEN, J.H.; WALMSLEY, J.C.; ØSTERBERG, H.; NISANCIOGLU, K. “*Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 Aluminium*”. **Surface and Coatings Technology**. v.153, 2002, p.72–78.

RAMOS, J. T. **Obtenção e Caracterização de Revestimentos Protetores a Base de Silanos e sua Ação Combinada com Tintas na Proteção ao Aço-Carbono**. Dissertação de Mestrado em Eng. Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009, 162 p.

WANG, S.H.; LIU, C.S.; SHAN, F.J. “*Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 Aluminium alloy*”. **Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)**, v.21 n.4, Aug. 2008, p. 269-274.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; M. MONTEMOR, F.; FERREIRA, M. G.S. “*Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors*” **Electrochemistry Communications** v.7, 2005, p. 836–840.