

Investigação de tratamentos alternativos à cromatização aplicados sobre eletrogalvanizado

J.M. Ferreira-Jr¹, C.R. Tomachuk¹, M. de Oliveira¹, W.I.A. Santos¹, I. Costa¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares –IPEN/CCTM, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Butantã, CEP 05508-000, São Paulo, SP, icosta@ipen.br

Resumo: A cromatização com íons de cromo hexavalente tem sido utilizada como processo altamente efetivo de inibição da corrosão de revestimentos de zinco. Todavia, como apresenta efeitos tóxicos e carcinogênicos e envolva altos custos no tratamento de efluentes, muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de encontrar alternativas para este processo. Neste trabalho, foram investigados três tratamentos de conversão, sobre revestimento de zinco eletrodepositado que consistiram de: (a) passivação com íons de cromo trivalente e cobalto; (b) passivação com íons de cromo trivalente e zircônio e; (c) passivação com íons de cromo hexavalente, este último como referência. A resistência à corrosão das superfícies com os vários tratamentos foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaio de névoa salina segundo norma ASTM B117. Os resultados mostraram que a proteção contra a corrosão proporcionada pela camada de cromato trivalente e cobalto foi superior à das demais camadas, podendo substituir o tratamento de passivação à base de íons cromo hexavalente.

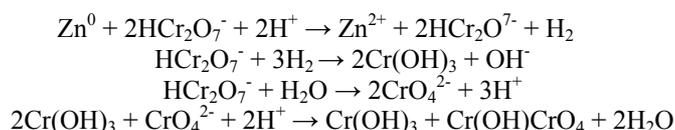
Palavras chaves: aço eletrogalvanizado, cromatização, corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos de zinco são muito utilizados como proteção galvânica de aços comuns. Entretanto, as altas taxas de corrosão deste revestimento exigem um tratamento de passivação para aumentar sua vida útil [1]. O tratamento de passivação é comumente feito por imersão em solução com íons oxidantes para formação de camada de conversão sobre o zinco. A camada de conversão consiste com boa resistência à corrosão, a qual também proporciona boa aderência à pintura. Quando o revestimento de zinco entra em contato com o banho de cromatização, ocorre a oxidação do metal e, ao mesmo tempo, a formação de filme gelatinoso, com a camada de conversão atingindo espessura limite [2].

A superfície metálica é convertida em cromato do metal, e, por esta razão, a camada é também chamada de camada de conversão [3]. A formação de cromato como revestimento envolve a oxidação do metal na solução de cromatização e a redução do cromo hexavalente ao estado trivalente. As reações catódicas causam aumento de pH local, até um valor que propicia a precipitação do cromo trivalente na forma de hidróxido de cromo, de aparência gelatinosa [4]. As reações para a formação de filmes a partir da solução de dicromato em meio ácido ilustram a formação do hidróxido de Cr(III) e o produto com Cr(VI) adsorvidos [5]. A adsorção é suficientemente intensa com o cromo hexavalente permanecendo na superfície mesmo após lavagem e secagem do produto.

As reações que resultam em formação do cromato são [5]:



Revestimentos com camada de conversão à base de cromato oferecem resistência à corrosão em vários ambientes. Quanto maior a espessura da camada e a quantidade de cromo hexavalente, maior a resistência

à corrosão. Todavia, os tratamentos que utilizam sais de Cr(VI), considerado substância cancerígena, têm sua utilização restrita pelas normas Européias [6]. Na tentativa de obter um tratamento alternativo para as camadas de conversão à base de sais de Cr(VI), vários tratamentos que apresentam comportamento anticorrosivo e uma baixa relação custo/benefício, principalmente de baixo impacto ambiental, estão sendo estudados [7-9].

Pesquisas iniciadas no final década de 90 [10] mostraram que tratamentos com complexos de íons cobalto e de cromo trivalente eram eficientes para aumento da espessura da camada de passivação em substrato de aço com zinco eletrodepositado. Isto ocorre pois quando o íon cromo é colocado em presença de cobalto, ocorre uma mudança de coordenação do íon cobalto, ocasionando variação no estado de oxidação de Co^{2+} para Co^{3+} devido à pequena diferença entre os raios iônicos dos dois cátions. Como a diferença entre a estabilidade dos íons Co^{2+} e Co^{3+} é pequena, eles podem coexistir simultaneamente e promover a formação de dois óxidos/hidróxidos de diferente solubilidade e, portanto levar à proteção à corrosão por efeito barreira em diferentes tempos e com diferentes intensidades (sujeitas a solubilidades dos produtos de oxidação do cobalto) [10]. Este processo se tornou um tratamento básico para a maioria dos processos comerciais de passivação à base de cromo trivalente, principalmente pelo fato do cobalto apresentar boa estabilidade química e assim promover estabilidade a camada passivadora. Embora a resistência à corrosão possa ser significativamente melhorada com a adição de cobalto aos banhos com sais de cromo trivalente, há algumas desvantagens neste processo como as dificuldades em controlar o banho químico e a natureza tóxica dos compostos contendo sais de cobalto na produção de resíduos [11].

O objetivo do presente estudo é investigar tratamentos alternativos que não produzam danos ambientais e que possam substituir ao tratamento de conversão à base de sais de cromo hexavalente. Dessa forma, foram realizados tratamentos de conversão por imersão em soluções com sais de cromo trivalente e cobalto, e de cromo trivalente com zircônio. Para efeito de comparação, foi também realizado tratamento de conversão à base de sais de cromo hexavalente. A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaio de névoa salina segundo norma ASTM B117.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizadas chapas de aço AISI 1010 nas dimensões de 70 mm x 40 mm x 0,1 mm como substrato para eletrodeposição de zinco. O tratamento de preparação da superfície foi realizado à temperatura ambiente e consistiu nas seguintes etapas: desengraxante alcalino à base de silicato (2 A/dm², 5 minutos); decapagem em solução de HCl 1:1 com inibidor de ferro (1 minuto); neutralização em solução de bifluoreto de amônio a 5% (20 segundos). Após cada etapa as chapas foram enxaguadas em água destilada.

A camada de zinco foi obtida a partir de um banho alcalino industrial 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, aditivos, abrillantadores e condicionador. Os parâmetros utilizados foram 2 A/dm², 45 minutos à temperatura ambiente.

Após obtenção da camada de zinco, as amostras foram ativadas em solução de HNO₃ a 1% por 20 segundos e, em seguida, estas foram imersas nos banhos de passivação e enxaguadas. A secagem foi feita em estufa a 80 °C por 15 min.

Os seguintes tratamentos de passivação por camada de conversão foram investigados: (1) à base de sais de cromo trivalente e cobalto, (2) à base de sais de cromo trivalente e zircônio, (3) à base de sais de cromo hexavalente (como referência).

As medidas de espessura das camadas de zinco aplicadas sobre o aço foram realizadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, conforme norma ASTM B 568-98 (2009) [12]. O método de Espectrometria de Fluorescência de raios-X mede a massa de revestimento por unidade de área, que pode ser expressa em unidades de espessura linear proporcionando uma resposta quanto a densidade do revestimento.

A caracterização da resistência à corrosão das amostras passivadas foi realizada eletroquimicamente por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), usando o frequencímetro Gamry EIS 300 acoplado ao potenciostato (Gamry modelo PCI/300), controlado pelo *software* Echem Analyser 135. As medidas foram feitas diariamente desde 1 dia de imersão até 6 dias, em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz, com 10 mV de amplitude de sinal de perturbação, e

taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. Como arranjo experimental foi utilizado célula de três eletrodos sendo eletrodo de referência Ag/AgCl, contra-eletrodo filamento de platina com área aproximada de 3 cm² e área de análise com de 1 cm².

O ensaio de exposição em câmara de névoa salina foi realizado com amostras em triplicata de acordo com norma ASTM B-117-11 [13]. Inicialmente, as amostras foram identificadas e tiveram suas bordas protegidas com resina acrílica. Após o ensaio em câmara de névoa salina, as amostras foram retiradas e enxaguadas em água corrente para remoção dos depósitos de sal formados em sua superfície. Em seguida, foram imediatamente secas em ar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra as espessuras totais das camadas de zinco e de passivação medidas segundo a norma ASTM B 568-98(2009) (12).

Tabela 1. Espessura dos revestimentos investigados

Identificação	Espessura da camada total Zinco + Camada passiva (µm)
Amostra A (Cr III + Co)	9,56 ± 0,30
Amostra B (Cr III + Zr)	9,84 ± 0,03
Amostra C (Cr VI)	9,24 ± 0,01

A Figura 1 mostra os resultados de EIE para o aço eletrolgalvanizado com tratamento de conversão à base de sais de cromo trivalente e cobalto.

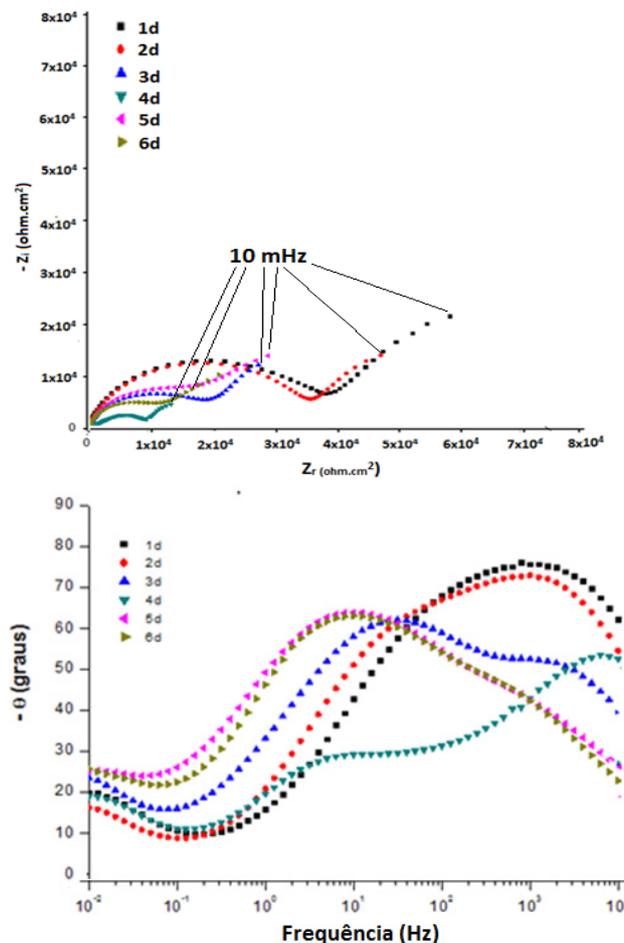


Figura 1. Diagramas de Nyquist e ângulo de fase de Bode para aço eletrolgalvanizado passivado em solução com sais de cromo trivalente e cobalto. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L.

Os diagramas de Nyquist mostram diminuição da impedância entre 1 e 4 dias de imersão, e aumento desta para períodos maiores. Indicação de processos difusionais é também mostrada nestes diagramas para todo o período de imersão. O aumento de impedância entre 1 e 4 dias deve ter sido causado pela precipitação dos produtos de corrosão nos poros da camada de conversão, causando fechamento de poros e inibição do processo corrosivo. Duas constantes de tempo são indicadas pelos diagramas de ângulo de fase de Bode para os dois primeiros dias. De fato, nas altas frequências, os resultados para os dois primeiros dias sugerem a interação de constantes de tempo. Para períodos de imersão maiores que dois dias, todavia, duas constantes de tempo bem separadas são facilmente identificadas para as altas e médias frequências. A separação das constantes de tempo deve-se provavelmente à crescente quantidade de produtos de corrosão do substrato precipitados. A constante de tempo a baixas frequências é associada a processos de transferência de carga e carregamento da dupla camada elétrica na interface metal-eletrólito exposta na base dos poros da camada de revestimento e da camada de produtos de corrosão.

Os resultados de EIE para aço eletrolgalvanizado passivado com sais de cromo trivalente e zircônio (amostra B) em solução de NaCl 0,1 mol/L são mostrados na Figura 2.

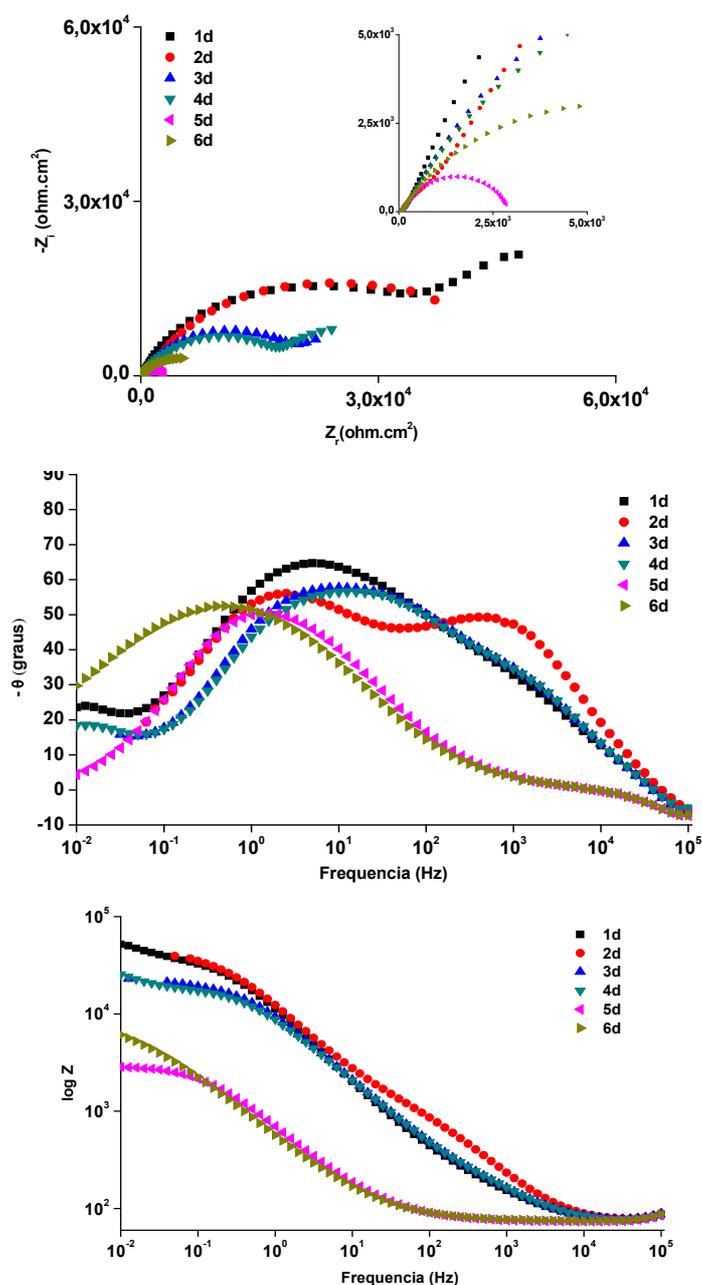


Figura 2. Diagramas de Nyquist, ângulo de fase Bode e módulo de Z vs frequência aço eletrolgalvanizado e passivado com sais de cromo trivalente e zircônio. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L.

Os diagramas de Nyquist para 1, 3 e 4 dias mostram um arco achatado, seguido por uma reta indicativa de processos difusivos. Todavia, para 2, 5 e 6 dias, apenas um arco achatado é identificado. Estes resultados sugerem que a superfície é muito alterada durante o período de ensaio, provavelmente pela precipitação e dissolução dinâmica de produtos de corrosão do substrato. Isto ocorre possivelmente devido à presença de uma camada de passivação fina e defeituosa que expõe o substrato metálico ao meio desde o início do ensaio. Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram o aumento do ângulo de fase a altas frequências, entre 1 e 2 dias, e sua diminuição, para períodos maiores, apoiando a hipótese de fechamento e abertura dos defeitos/porosidades na camada de passivação. Para períodos diferentes de 2 dias de imersão, de fato, a constante de tempo em altas frequências é apenas indicada por um “ombro” em frequências próximas a 1 kHz. Este ombro, praticamente desaparece para períodos maiores que 4 dias de ensaio. O deslocamento do pico de ângulo de fases a médias frequências para menores frequências, observado para imersão por tempos maiores que 4 dias, também apoia a degradação crescente da superfície. Esta é particularmente evidente entre 4 e 5 dias de ensaio, notando-se que para 5 dias, apenas um arco achatado é visto no diagrama de Nyquist. Este último resultado deve ser consequência da dissolução de produtos precipitados expondo maior área de substrato metálico. O aumento de impedância entre 5 e 6 dias, apoia esta hipótese, uma vez que a exposição do zinco metálico resulta na formação de óxidos-hidróxidos de zinco, os quais, apesar de serem porosos, atuam como barreira parcial entre o substrato metálico e o meio. Os diagramas de módulo de Z vs logaritmo da frequência, permitem visualizar melhor este efeito observado entre 5 e 6 dias.

Os resultados de EIE para amostras com tratamento de passivação com íons de cromo hexavalente são mostrados na Figura 3.

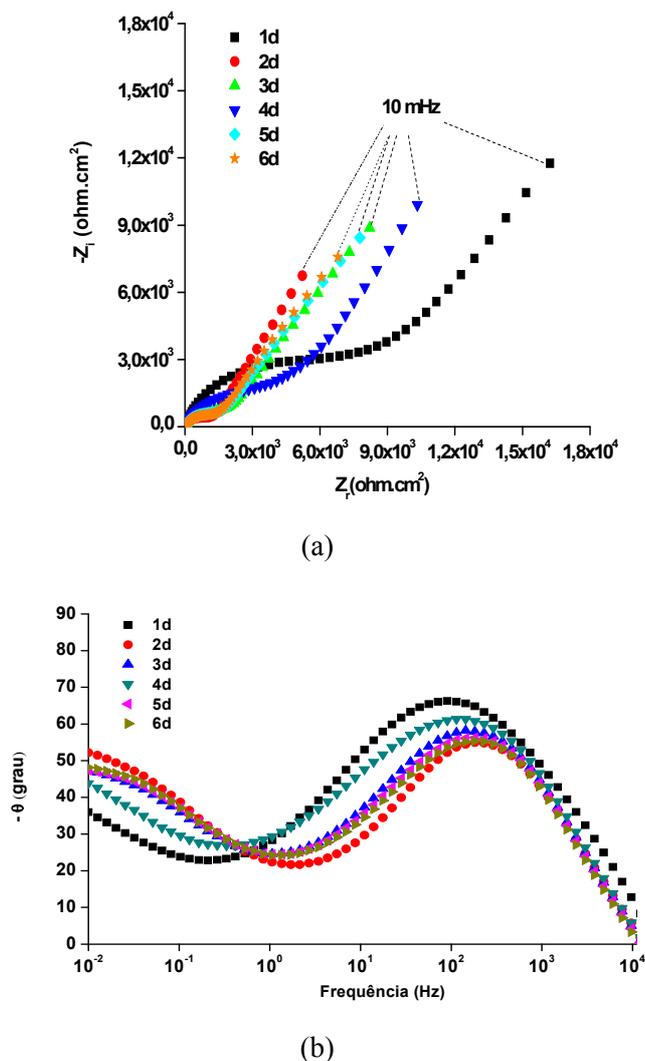


Figura 3. Diagramas de Nyquist e ângulo de fase Bode para aço eletrozincado e passivado em solução com sais de cromo hexavalente. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L.

Os resultados de EIE associados à passivação com íons de cromo hexavalente, mostram um arco achatado seguido por uma reta indicativa de processos controlados por difusão, para todos os períodos de imersão. A impedância associada com o processo a altas frequências diminui significativamente entre 1 e 2 dias e, após este período notam-se oscilações entre aumento e diminuição desta. Este comportamento é apoiado pelo deslocamento do pico de ângulo de fases a altas frequências, que varia, entre deslocamento para mais baixas ou mais altas frequências, durante o transcorrer do ensaio. A indicação de prevalência de processos difusionais em baixas frequências observada para todo o período de ensaio deve-se provavelmente à propriedade desta camada de passivação, que atua pelo mecanismo de autocura, que ocorre quando há oxidação do substrato metálico, bem como, possivelmente, a presença de maior quantidade de defeitos nesta camada, fazendo com que a precipitação de produtos de corrosão do substrato não seja suficiente para vedar os poros nesta camada. Além disso, os produtos gelatinosos formados nestes casos, não causariam o efeito de fechamento de defeitos.

A comparação dos diâmetros dos arcos achatados, observados nos diagramas de Nyquist a altas frequências, para os três tipos de tratamentos de passivação observados, indica que a passivação à base de cromo trivalente e cobalto resulta em maior resistência à corrosão em comparação às demais camadas. É importante ressaltar que neste caso está se comparando o efeito de proteção por barreira e não está se levando em consideração o efeito de autocura associada com a passivação com íons de cromo hexavalente. Quando esta é considerada, evidentemente a passivação com este último tipo de tratamento é mais eficiente. Com relação à passivação com íons de cromo trivalente e zircônio, esta indicou grande deterioração da camada entre 1 e 6 dias de ensaio, sendo significativamente inferior a proteção por efeito barreira desta camada em comparação à obtida em solução contendo cobalto.

Os resultados do ensaio de névoa salina, segundo a norma ASTM B 117-11 (8), após 500 h de exposição são mostrados na Tabela 2. Observa-se que o tratamento de conversão contendo íons de cromo trivalente com cobalto foi comprovadamente associado com a superfície com maior resistência à corrosão, o que confirma os resultados de EIE. O aparecimento de corrosão branca neste tipo de superfície ocorreu para os maiores tempos de ensaio (376 h), enquanto a passivação com sais de cromo trivalente e zircônio resultou em superfícies com as menores resistências entre as ensaiadas.

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 (CrIII + Co)	240	376
Amostra B (CrIII + Zr)	72	144
Amostra C (CrVI)	216	304

4. CONCLUSÕES

O tratamento de conversão à base de íons de cromo trivalente com cobalto, usado para passivação do revestimento de zinco eletrodespositado, resultou em maior resistência à corrosão entre os tratamentos de passivação testados, enquanto a passivação com cromo trivalente e zircônio foi associada com menor eficiência de proteção entre as camadas testadas.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

- [1] X.G. Zhang. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Plenum Press, 1996.
- [2] X. Zhang. *Cr(VI) and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc*. Dissertação, 2005.
- [3] T. Biestek, J. Weber. *Electrolytic and chemical conversion coatings: a concise survey of their production, properties and testing*. Redhill: Portcullis Press Ltd, 1976.

- [4] L. Xia, R. L. McCreery. Chemistry of a chromate conversion coating on aluminium alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy. *Journal Electrochemical. Society*. **145** (1998) 3083-3089.
- [5] XHOFFER, C., DILLEN, H., DE COOMAN, B.C., HUBIN, A. Quantitative phase analysis of galvanized coatings by coulometric stripping. *Journal Applied Electrochemistry*, **29** (1999) 209-219.
- [6] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles, Official Journal of the European Communities L269 (21.10.2000).
- [7] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle, H. Perrot. Investigation of zinc chromate - Part II. Electrochemical impedance techniques. *Electrochimica Acta*, **48** (11) (2003) 1483-1490.
- [8] 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*, **119** (2009) 19-29.
- [9] 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*, **7** (2010) 493-502.
- [10] M. Bethercourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corrosion Science*. **40** (11) (1998) 1803 – 1819.
- [11] P. Ducheyne, and K. E. Healy, The effect of plasma-sprayed calcium phosphate ceramic coatings on the metal ion release from porous titanium and cobalt-chromium alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, **22** (1988) 1137-1163.
- [12] ASTM B 568-98 (2009), Standard test method for measurement of coating thickness by X-Ray spectrometry. 2009, 8p.
- [13] ASTM B 117-11, Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. 2011, 10p.
- [14] MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 187-201.

7. DETALHES DOS AUTORES



José Mário Ferreira Jr é bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Mestre em Tecnologia Nuclear com ênfase em Materiais pela Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Atualmente é aluno de doutorado do IPEN na área de corrosão e proteção de aços galvanizados.



Célia R. Tomachuk é doutora na área de materiais e produção pela Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP tendo realizado doutorado duplo na Università degli Studi di Ancona, Ancona, Itália e com pós-doutorados realizados na UNICAMP/FEM/DEMa e na Università degli Studi di Napoli "Federico II", Napoli, Itália e atualmente no IPEN/CCTM. Tem experiência na área de engenharia de materiais, com ênfase em corrosão, atuando principalmente nos seguintes temas: tratamento de superfície, revestimentos e eletroquímica



Marcelo Oliveira é graduado em Química . Possui larga experiência em análises instrumentais como: Inductively Coupled Plasma, Absorção atômica, LECO, análise gravimétrica e FT-IR.



Wagner Izaltino é pesquisador na área de corrosão, com ênfase em corrosão e proteção de alumínio e suas ligas. É mestre em Tecnologia Nuclear com ênfase em Materiais pela Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN.



Isolda Costa é pesquisadora na área de Corrosão e Proteção de Metais. Atua no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares onde lidera grupo de pesquisadores do Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais. Suas principais áreas de atuação são corrosão e proteção de Alumínio e suas ligas, corrosão de biomateriais, desenvolvimento de tratamentos de superfície e tratamentos de proteção para aços carbono e galvanizados com tecnologia limpa.