



Isolda Costa

Tratamentos para proteção à corrosão de aços galvanizados

| Célia R. Tomachuk, Isolda Costa, Kellie Provazi de Souza |

INTRODUÇÃO

Tratamentos de conversão são assim chamados por promoverem a conversão da superfície de materiais metálicos para óxidos, fosfatos, vanadatos, molibdatos, cromatos, ceratos, entre outras, ou seja, para espécies mais estáveis resultando na estabilização da superfície anteriormente ativa do material. Tais tratamentos são utilizados para proteção de vários tipos de metais e ligas, entre as quais, os aços galvanizados. Estes tratamentos têm início com o ataque corrosivo da superfície metálica, o que leva à formação de íons metálicos que ao serem liberados para o meio reagem com ânions presentes no meio e formam os produtos de corrosão dos quais são constituídas as camadas de conversão. Estas camadas modificam várias propriedades da superfície, entre as quais, a resistência à corrosão, a aderência de revestimentos e a resistência ao atrito. As camadas de conversão podem ser produzidas por simples imersão do material metálico em soluções ácidas especificamente formuladas para uma dada aplicação, ou pelo uso de corrente catódica ao material que deverá ser recoberto [1].

Entre as camadas de conversão mais investigadas encontram-se os molibdatos [2,3], vanadatos, tungstatos [3,4], silicatos [5,6], fosfatos [7,8], ceratos [9-11] e cromatos [12-14].

O objetivo deste artigo é apresentar algumas pesquisas que vêm sendo realizadas mundialmente sobre o tema revestimentos de conversão para aços galvanizados e

que têm como fim comum a modificação no processo visando a eliminação de rejeitos tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente.

1. Fosfatos

Os primeiros registros de fosfatização datam de 1906 com uma patente depositada por Coslett [15]. Este processo teve grande importância durante a Segunda Guerra Mundial, perpetuando-se até os dias de hoje. É um dos tratamentos utilizados para aumentar a resistência à corrosão de revestimentos à base de zinco com o objetivo de substituir os tratamentos à base de cromo hexavalente, conhecidos por serem perigosos.

A fosfatização de aços galvanizados representa uma etapa essencial em muitos setores de tratamentos de superfície sendo empregada como um pré-tratamento para pintura, aumentando a proteção contra a corrosão do substrato, auxiliando na conformação a frio e melhorando as propriedades de atrito e deslizamento. Vários processos de fosfatização utilizam níquel como um dos componentes do banho, o que gera rejeitos tóxicos para o ambiente. Várias pesquisas têm sido realizadas no sentido de substituir ou eliminar o níquel destes processos substituindo o níquel por benzotriazol ou por oxalato de nióbio amoniacal com resultados promissores tendo sido obtidos [16-18].

Tsai e colaboradores [19] estudaram como a adição de íons Mg^{2+} em banhos de fosfatização afeta a microestrutura e a resistência à corrosão das camadas formadas sobre aço eletrozincado. Observações da morfologia da superfície revelaram que o aumento na concentração

de Mg^{2+} na solução resultava em refino dos grãos de fosfato. Além disso, o aumento na concentração de Mg^{2+} na solução reduzia a porosidade da camada de fosfato e, conseqüentemente, aumentava a proteção à corrosão promovida pelo revestimento.

Shibli e Chacko [20] investigaram a influência de nanopartículas de TiO_2 incorporadas em revestimentos de fosfato sobre aço eletrozincado quanto à facilidade de aplicação de pintura e a resistência à corrosão. Com base nos resultados obtidos, a quantidade de nanopartículas de TiO_2 foi otimizada. A incorporação de TiO_2 efetivamente reduziu a extensão da dissolução de zinco durante o processo de fosfatização, possibilitou o aumento da velocidade de formação do revestimento, a obtenção de cristais de fosfato de tamanhos grandes e maior cobertura da superfície. Os resultados eletroquímicos mostraram que revestimentos de fosfato com incorporação de TiO_2 apresentam resistência à corrosão superior às camadas de fosfato sem tais nanopartículas, o que foi atribuído ao maior efeito barreira das camadas com nanopartículas.

2. TITANATOS

Outro tipo de revestimento que vem sendo estudado para substituir os tratamentos à base de cromo hexavalente são os titanatos. Tsai e colaboradores [21] investigaram a influência do tempo de imersão em banho contendo tricloreto de titânio ($TiCl_3$) na morfologia da camada e na resistência à corrosão das camadas de conversão obtidas. Observaram que a camada de conversão de titânio obtida para tempo de imersão de 300 s apresenta estrutura uniforme, espessura de camada de 150 nm e excelente desempenho anticorrosivo. Análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostraram que o revestimento é constituído de Zn e de óxidos e/ou hidróxidos de Ti.

Szczygiel e colaboradores [22] avaliaram camadas de conversão contendo Ti e Si sobre aço galvanizado. A influência do tempo de deposição sobre a morfologia dos revestimentos, a composição química, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas foram estudadas. Observou-se que a composição química dos revestimentos depende significativamente do tempo de tratamento. À medida que o tempo aumenta de (5 a 300s), o teor de Ti diminui e o teor de silício aumenta. Para tempo de deposição de 5 s a razão atômica Si:Ti no revestimento de conversão foi de 0,32 e, para tempo de 300 s, esta razão aumentou para 9,1, o que foi acompanhado por redução da resistência à corrosão. Com o aumento no tempo de deposição, a microdureza do revestimento e



**Metal Coat
e Alufinish,
uma parceria
para criar
histórias
de sucesso.**



**Os melhores produtos
para tratamento em
pintura e anodização.**



Representante EXCLUSIVA da
ALUFINISH na América Latina.

 /metalcoatoficial

MATRIZ | SP
Av. Vitória R. Martini, 839
Dist. Ind. Vitória Martini - Indaiatuba/SP
PABX: 19 3936 8066

metalcoat.com.br

The MC de ser.

a sua resistência ao desgaste diminuíram. Os ensaios de corrosão mostraram que tais revestimentos protegem o revestimento de zinco contra a corrosão.

3. SILICATOS

Camadas de conversão à base de silicato também são alternativas ao uso de camadas de conversão com cromo hexavalente e estas foram estudadas por Jiang e colaboradores [6]. No trabalho destes pesquisadores, o efeito do tratamento de conversão com formação de silicato sobre aços eletro galvanizados e galvanizados por imersão a quente, na dissolução do zinco foi investigado. Os resultados indicaram que a formação de película de passivação sobre o zinco ocorreu sem impedimentos, e o filme de silicato efetivamente bloqueou a dissolução de zinco.

Em 2010, Yuan e colaboradores [9] estudaram o efeito da razão molar entre SiO_2 e Na_2O no silicato de sódio na resistência à corrosão dos revestimentos de silicato produzidos pelo processo sol-gel. Os pesquisadores prepararam soluções de silicato de sódio em diferentes concentrações, utilizando SiO_2 e NaOH e concluíram, dos resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização, que as razões SiO_2 : Na_2O para boa resistência à corrosão devem ser superiores a 3:50.

4. CROMATOS (CROMO TRIVALENTE)

Alguns pesquisadores estudaram tratamentos à base de cromo trivalente para substituição de tratamentos contendo cromo hexavalente, como pode ser evidenciado no trabalho de Tomachuk e colaboradores [13]. Estes avaliaram o comportamento frente à corrosão de revestimentos de zinco obtidos a partir de banho alcalino isento de cianetos e submetidos a tratamento de passivação em banhos contendo Cr^{3+} , com e sem tratamento de selagem. O trabalho experimental envolveu medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução 0,5 mol/L de NaCl , caracterização microestrutural e morfológica da superfície do substrato, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS, antes e após os tratamentos, e ensaio em câmara de névoa salina. A análise e interpretação dos resultados permitiu inferir que tanto o tratamento de conversão à base de Cr^{3+} sem selagem, quanto o mesmo tratamento com selagem, apresentaram boa resistência à corrosão podendo ser considerados como alternativas para as camadas de cromato tradicionais.

Em outro trabalho do mesmo grupo foi estudado o comportamento frente à corrosão de revestimentos de zinco submetidos a um tratamento à base de Cr^{3+} , com

e sem selagem [14]. Os resultados foram avaliados por EIS em solução 0,5 mol/L de Na_2SO_4 . As análises dos dados experimentais permitiram inferir que o tratamento de conversão à base de Cr^{3+} com selagem adequada proporciona boa resistência à corrosão. Este apresenta ainda melhores resultados quando combinado com um sistema de pintura adequado, devido ao aumento na quantidade de produtos de corrosão branca que cobre os microdefeitos superficiais. Este recobrimento funciona como uma barreira para a difusão do oxigênio e das espécies iônicas por meio da camada de conversão. Além disso, a camada de Cr^{3+} também diminuiu a taxa da reação de redução de oxigênio durante a oxidação do substrato de zinco.

Queiroz et al [23] realizaram pesquisas para avaliação da proteção contra a corrosão de aço eletro galvanizado, passivado em solução contendo sais de Cr^{3+} e posteriormente pintadas com três revestimentos orgânicos diferentes. O estudo foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de 0,05 mol/L de NaCl e em solução 0,1 mol/L Na_2SO_4 . Os resultados foram comparados com os obtidos para substrato com camada de cromato obtida em banho contendo íons de Cr^{6+} . Os ensaios foram realizados até 4 dias de imersão.

5. CERATOS

Os tratamentos em soluções contendo metais terras-raras são processos que vêm sendo muito estudados recentemente. Dentre eles pode-se citar o cério, o neodímio e o praseodímio; porém, o metal de terra-rara mais estudado até então tem sido o cério. Tem sido observado que os revestimentos obtidos nestas soluções são bem mais resistentes que os de molibdato, além de apresentarem natureza atóxica. Consequentemente, tais processos de produção são ecologicamente corretos e as camadas podem ser depositadas em todo tipo de superfície [24,25].

A resistência à corrosão produzida pelos revestimentos obtidos em soluções contendo íons de cério é atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos do substrato metálico. A produção destes óxidos e/ou hidróxidos, de forma alternada, promove redução na taxa das reações catódicas, aumentando a resistência à corrosão do material [26].

Os filmes de cério podem ser gerados por processo de implantação iônica, por imersão do substrato em soluções contendo sais de cério [26], por incorporação de sais de cério no banho de zinco [27,28], por eletrodeposição em soluções de seus íons [29-31], e também, pelo processo sol-gel [32,33].

O processo sol-gel consiste em promover reações simultâneas de hidrólise e condensação por meio de precursores alcoóxidos, os quais geram redes de polímeros vítreos que exibem a característica de micro/nanoporosidade. Vários óxidos podem ser depositados pelo processo sol-gel, como SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 . Este processo oferece inúmeras vantagens, entre elas, o filme formado pode ser nanoparticulado e proporcionar alta resistência à corrosão, possuir compatibilidade com os recobrimentos orgânicos e não apresentar toxicidade, ou seja, de acordo com os princípios da química verde, pois não causam impacto ambiental negativo. Além disso, o custo é relativamente baixo e o procedimento de aplicação relativamente simples e adaptável à indústria [33].

Aramaki [34] propôs modificações em filmes de Ce_2O_3 pela oxidação deste por H_2O_2 . O tratamento foi realizado por imersão utilizando-se uma solução 10^{-3} mol/L de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a 30°C durante 30 min e, em seguida, foi utilizada uma solução 10^{-2} mol/L de H_2O_2 para oxidação do filme formado. O que se obteve foi a formação de uma camada extremamente resistente à corrosão em solução 0,5 mol/L de NaCl. Análise de XPS desta camada revelou

a formação de um filme bem fino (espessura inferior a 50 nm) com pequena quantidade de Ce^{4+} é derivado da oxidação do Ce^{3+} por H_2O_2 [35].

Shibli [27] desenvolveu um filme nanoparticulado de CeO_2 , em que $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi incorporado ao banho de zinco. O processo de produção utilizado na preparação de suas amostras foi o de imersão a quente. Dentre as concentrações estudadas para a adição de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ao banho de zinco, a de 0,1 % foi a que resultou em melhores propriedades de aderência, dureza, porosidade e resistência à corrosão. O revestimento produzido apresentou espessura de 50 μm , porém a espessura do filme de CeO_2 foi da ordem de 20 nm a 40 nm.

Hamlaoui [30] pesquisou a eletrodeposição de camadas contendo cério sobre aço zincado de eletrólito a partir de sais de cério. Em seu trabalho, as chapas de aço foram revestidas por zinco e em seguida tratadas por eletrodeposição utilizando-se $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ em diferentes concentrações, como: 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e 0,25 mol/L. Quanto mais concentrada a solução, menor o pH e, maior a formação de bolhas confirmando-se a presença de grande quantidade de $\text{H}_2(\text{g})$ formado durante o tra-



A **FALCARE** é uma empresa nacional especializada no fornecimento de instalações completas para sistemas de tratamentos de superfície e pinturas (Pré-tratamentos, Pintura E-Coat, Cabinas de Pintura, Estufas de Cura & Secagem), Controle Ambiental e Transportadores Industriais, em parceria tecnológica com as empresas internacionais Geico s.p.a. e Daifuku Webb.

Todos os Equipamentos da **FALCARE** podem ser financiados pelo **BNDES**



FALCARE Equipamentos Industriais Ltda.

Telefone: 11 4222 2660
Rua Arlindo Marchetti, 215

Fax: 11 4222 2666
09560-410 - Bairro Santa Maria - São Caetano do Sul - SP

falcare@falcare.com.br

tamento. Com o objetivo de reduzir a concentração de trincas na camada formada, esta foi tratada em solução com PEG (polietileno glicol) logo após o tratamento. O uso de PEG resultou na redução no número de trincas na camada. Ensaios de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) indicaram que quantidades razoáveis de PEG ficaram retidas na rede cristalina do filme, o que diminuiu a dissolução do substrato.

Em 2009, Kong et al [5] pesquisaram o efeito de tratamentos em soluções contendo íons de cério seguido por tratamento com silano, como alternativa à cromatização para aço galvanizado. Uma parte das chapas de aço zincadas foi primeiramente tratada em solução contendo 20 g/L de $Ce_3(NO_3)_3$ por um período de 30 min. Outra parte foi tratada em solução de viniltrimetoxisilano diluído em água destilada e etanol. A razão silano/etanol/água destilada foi de 5/5/90 (em volume). Esta solução foi agitada durante 1 h a 2 h para assegurar hidrólise do silano. O pH da solução foi ajustado para 4 com adição de ácido acético. Em seguida, as chapas de aço já tratadas em cério foram expostas ao silano durante 2 min. Kong et al concluíram que o tratamento combinado de cério seguido por uso de silano proporcionou resistência à corrosão comparável à de camadas de cromato. As velocidades das reações, catódica e anódica, foram reduzidas em todas as amostras tratadas. As densidades de corrente catódica diminuíram em uma ordem de magnitude em relação à do aço galvanizado não tratado, enquanto que para as amostras submetidas ao tratamento combinado, a densidade de corrente catódica foi reduzida em cerca de duas ordens de magnitude.

CONCLUSÕES

Tratamentos de conversão para proteção à corrosão de aços galvanizados com tecnologia verde têm sido pesquisados com o objetivo de encontrar alternativas para substituição do uso do cromo hexavalente em aços com revestimentos à base de zinco, para aumento na resistência à corrosão destes revestimentos. A combinação de tratamentos em mais de uma etapa tem mostrado que estes podem ser praticamente tão eficientes quanto os tratamentos de conversão que resultam em camadas de cromato com cromo hexavalente. É de grande interesse da indústria que as pesquisas em desenvolvimento resultem em alternativas ambientalmente amigáveis a processos que estão sendo crescentemente banidos de uso, apesar de suas altas eficiência na proteção à corrosão, por serem prejudiciais ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- BERTORELLE, E.; Trattato di Galvanotecnica, Milano, Ulrico Hoepli Edit., 2 (1977) 441-470.
- KONG, G., LU, J., ZHANG, S., CHE, C., WU, H., Surface Coatings Technology, 205 (2010) 545-550.
- DA SILVA, C.G., CORREIA, A.N., LIMA-NETO, P., MARGARIT, I.C.P., MATTOS, O.C., Corrosion Science, 47 (2005) 709.
- TSAI, C-Y., LIU, J-S., CHEN, P-L., LIN, C-S., Surface & Coatings Technology, 205 (2011) 5124-5129.
- KONG, G.; LU, J.; WU, H., Journal of Rare Earths, 27 (2009) 164-168.
- JIANG, L., WOLPERS, M., VOLOVITCH, P., OGLE, K., Surface & Coatings Technology, 206 (2012) 3151-3157.
- JIANG, L., WOLPERS, M., VOLOVITCH, P., OGLE, K., Corrosion Science, 55 (2012) 76-89.
- SOBRINHO, A.C.O. Fosfatização e noções de pintura. In: Associação Brasileira de Tratamento de Superfície. Curso de Tratamento de Superfície. São Paulo. 2006.
- YUAN, M., LU, J., KONG, G., Surface & Coatings Technology, 204 (2010) 1229-1235.
- XINGWEN, Y.; CHUNAN, C.; ZHIMING, Y.; DERUI, Z.; ZHONGDA, Y., Corrosion Science, 43 (2001) 1283-1294.
- DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I., Applied Surface Science, 172 (2001) 312-322.
- TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI, A.R., FERRAZ, O.B., JCT Research, 7(4)(2009) 493-502.
- TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., SARLI, A.R.D., FERRAZ, O.B., Materials Chemistry and Physics, 119 (2010) 19-29.
- TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., SARLI, A., Portugaliae Electrochimica Acta, 30 (3) (2012) 145-162.
- LORIN, G. Phosphating of Metals. Great-Britain : Finishing Publications. 1974. 222p.
- BANCZEK, E.P., TERADA, M., RODRIGUES P.R.P., COSTA, I., Surface Coatings Technology, 205 (2010) 2503-2510.
- BANCZEK, E. P. , BANCZEK, E. P., TERADA, M., RODRIGUES, P. R. P., COSTA, I., Journal of Materials Engineering and Performance (Print), 1(2013) 14-21.
- RODRIGUES, P.R.P., TERADA, M., JUNIOR, O.R.A., LOPES, A.C., COSTA, I., BANCZEK, E.P., Matéria (UFRJ), 19(2) (2014).
- TSAI, C-Y., LIU, J-S., CHEN, P-L., LIN, C-S., Corrosion Science, 52 (2010) 3907-3916.
- SHIBLI, S.M.A., CHACKO, F., Applied Surface Science, 257 (2011) 3111-3117.
- TSAI, Y-T., HOU, K-H., BAI, C-Y., LEE, J-L, GER, M-D., Thin Solid Films, 518 (2010) 7541-7544.
- SZCZYGIEL, B., WINIARSKI, J., TYLUS, W., Materials Chemistry and Physics, 129 (2011) 1126-1131.
- QUEIROZ, F.M., ELSNER, C.I., DI SARLI, A.R., TOMACHUK, C.R., COSTA, I., Tecnologia em Metalurgia, Materials e Mineração, 10 (1) (2013) 8-15.

- 24 PHANI, A.R., GAMMEL, F.J., HACK, T., HAEFKE, H., Materials and Corrosion, 56 (2)(2005) 77-82.
- 25 PALOMINO, L.E.M., AOKI, I. V., DE MELO, H.G., Electrochemical Acta, 51 (2006) 5943-5953.
- 26 MOTTE, C., MAURY, N., OLIVIER, M.G., PETITJEAN, J.P., WILLEM, J.F., Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 2366-2375.
- 27 SHIBLI, S.M.A., CHACKO, F., Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 4971-4975.
- 28 ARENAS, M.A., DAMBORENEA, J.J., Surface and Coatings Technology, 187 (2004) 320-325.
- 29 CREUS, J., BREZAULT, F., REBERE, C., GADOULEAU, M., Surface & Coatings Technology, 200 (2006) 4636-4645.
- 30 HAMLAOUI, Y., REMAZEILLES, C., BORDES, M., TIFOUTI, L., PEDRAZA, F., Corrosion Science, 52 (2010) 1020-1025.
- 31 HUANG, X., LI, N., WANG, H.H., DUN, H., SUN, S., ZHENG, J., Thin Solid Films, 516 (2008) 1037-1043.
- 32 CASTRO, Y., FERRARI, B., MORENO, R., DURÁN, A., Surface & Coatings Technology 182, (2004) 199-203.
- 33 SALAZAR-BANDA, G.R., MORAES, S.R., MOTHEO, A.J., MACHADO, S.A.S., Journal Sol-Gel Science Technology, 52 (2009) 415-423.
- 34 ARAMAKI, K., Corrosion Science, 48 (2006) 766-782.
- 35 ARAMAKI, K., Corrosion Science, 49 (2007) 1963-1980. ■

Célia R. Tomachuk

Doutora na área de Materiais e processos de fabricação pela UNICAMP com pós doutorado realizado na UNICAMP, Università degli Studi di Napoli, "Federico II", e no IPEN. Professor Doutor no Departamento de Ciências Básicas e Ambientais da Escola de Engenharia de Lorena da USP, Lorena, SP.
celiatomachuk@usp.br

Isolda Costa

Doutora na área de Materiais e Processos de Fabricação pela Unicamp, com pós-doutorado realizado na Unicamp, Università degli Studi di Napoli, "Federico II", e no IPEN. Professora Doutora no Departamento de Ciências Básicas e Ambientais da Escola de Engenharia de Lorena da USP, Lorena, SP.
icosta@ipen.br

Kellie P. Souza

Mestre em Eletroquímica pelo IQ/USP e doutora na área de materiais, em Tratamento de Superfície pelo IPEN/CNEN-SP. Pós-doutorado em Engenharia de Materiais pela Escola Politécnica da USP. Bolsista de Fixação de Recursos Humanos CNPq desenvolvendo projeto de pesquisa em corrosão no IPEN/CNEN-SP.

kprovazi@gmail.com

SUA MELHOR DECISÃO EM ANODOS DE COBRE

ELETROLÍTICO / FOSFOROSO
SEM OCLUSÃO DE OXIGÊNIO
ALTA CONDUTIVIDADE
EXTRUSÃO CONTÍNUA
PUREZA 99,99%



Produção própria
Custo competitivo
Medidas sob encomenda
Estoque regulador

TRA
THO
METAL QUÍMICA

ISO 9001:2008



(11) 2500-3190

www.tratho.com.br



ACESSÓRIOS E PEÇAS DE REPOSIÇÃO EUROGALVANO
EXCELÊNCIA E CONFIABILIDADE



EUROGALVANO
DO BRASIL LTDA
| Peças Genuínas |

++ 55 51 3396 6262
AV. CARLOS S. FILHO, Nº 6945
INDUSTRIAL NORTE - CAMPO BOM - RS
eurogalvano@eurogalvano.com.br
WWW.EUROGALVANO.COM.BR