

AValiação de Camadas de Conversão de Cério como Alternativa para Substituição da Cromatização sobre Aço Eletro galvanizado

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

¹Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares –IPEN/CCTM, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP, icosta@ipen.br

RESUMO

A necessidade de substituição de tratamentos de passivação à base de sais de cromo hexavalente, os quais produzem rejeitos tóxicos, tem levado à procura de alternativas com desempenho equivalente e característica de tecnologia limpa. Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito do íon cério na resistência à corrosão de aço eletro galvanizado. A resistência à corrosão foi avaliada por métodos eletroquímicos (espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de potencial a circuito aberto) e ensaios de corrosão acelerada em câmara de névoa salina. A caracterização da superfície foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia de raios X. Os ensaios eletroquímicos e de exposição em câmara de névoa salina mostraram excelente resistência à corrosão associada às camadas de conversão de cério e desempenho superior ao tratamento com cromo hexavalente. A proteção à corrosão ocorre devido à precipitação de hidróxido de cério (III) nas regiões catódicas, com o aumento do pH durante o processo de corrosão causando a inibição desta.

1. INTRODUÇÃO

O zinco é amplamente usado como um revestimento de sacrifício que protege o aço carbono contra a corrosão. Todavia, o zinco corrói rapidamente, sendo necessária sua proteção para exposição a ambientes corrosivos. Esta proteção é geralmente feita por passivação com camadas de conversão. Os revestimentos de conversão consistem na conversão química da superfície metálica em uma camada oxidada, mais estável e firmemente ligada ao metal base, de baixa solubilidade em água, com propriedades de isolamento elétrico. São muitos os tipos de tratamentos de conversão de superfície, os quais podem ocorrer por imersão, pulverização e conversão anódica [1].

Entre as camadas de conversão mais eficientes estão as de cromo hexavalente, as quais promovem elevada resistência à corrosão, principalmente devido a seu mecanismo de autocura, bem como boa adesão às tintas. A aplicação destas camadas se intensificou durante os anos 40 como forma de proteção de metais a ambientes tropicais (alta umidade). Entretanto, recentemente, o uso destas camadas tem sido restringido devido a suas propriedades carcinogênicas e tóxicas, o que levou a crescentes restrições em seu uso, segundo diretivas européias, e ampla busca por alternativas inofensivas ao meio ambiente [2].

Vários são os tratamentos testados como possíveis substituintes para a passivação com cromo hexavalente. Estes tratamentos têm examinado a combinação de propriedades de alguns sais de fosfatos, molibdatos, tungstatos, vanadatos, permanganatos, niobatos, bem como sais de cobalto, zircônia, titânio e até revestimentos orgânicos [3-7]. Entre os trabalhos descritos na literatura encontram-se os que testaram os sais solúveis de terras raras, tais como cério, lantânio e ítrio, como inibidores eficazes de corrosão para ligas de alumínio [8-10].

Para aços galvanizados, as camadas de conversão obtidas de soluções com sais de cério têm apresentado proteção contra a corrosão similar às obtidas com os tratamentos convencionais com dicromatos [11,12]. O tratamento com sais cério resulta na formação de um óxido complexo de cério hidratado, com o cério em dois estados de oxidação, III e IV. A solubilidade dos hidróxidos de cério trivalente é cerca de 1000 vezes menor que a solubilidade dos hidróxidos de zinco o que leva à formação preferencial de $Ce(OH)_3$ e proteção por camada barreira [11,12]. O cromo trivalente apresenta toxicidade muito inferior ao cromo hexavalente, devendo fazer parte da dieta humana [13].

Na literatura [1], a resistência à corrosão de camadas de conversão a base de sais de Cr III e de Cr VI sobre zinco foi comparada em solução aquosa com 5% em massa de NaCl, naturalmente aerada. Foi observado que a resistência à corrosão da camada de passivação de Cr III com selante é comparável à dos revestimentos submetidos a tratamento de conversão com Cr VI, sem revestimento selante.

Apesar do tratamento de passivação com cromo trivalente ser uma opção já disponível comercialmente e com bons resultados para substituição do cromo hexavalente, o mercado procura tratamentos alternativos isentos de íons cromo. Este trabalho tem como objetivo investigar a potencialidade de revestimento de conversão à base de cério para proteção contra a corrosão do aço eletrozincado com propriedades equivalentes às obtidas com as camadas de cromato amarelo (Cr VI).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, chapas de aço AISI 1010 nas dimensões de 70 mm x 40 mm x 0,1 mm foram utilizadas como substrato. O tratamento da superfície foi realizado a temperatura ambiente e consistiu nas seguintes etapas: desengraxante alcalino à base de silicato (2 A/dm^2 , 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 a base de KOH e isento de íons cianetos. Os parâmetros utilizados foram: 2 A/dm^2 , 45 minutos à temperatura ambiente.

Após a obtenção da camada de zinco, as amostras foram ativadas em solução de HNO_3 1% por 20 segundos e em seguida imersas em banhos de passivação, enxaguadas e seladas. A secagem e cura foram feitas em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min.

Neste trabalho foram investigados dois banhos de passivação: (i) à base de sais de cério, (ii) à base de sais de cromo hexavalente (considerado como referência). Com objetivo de obter uma melhor resistência a corrosão foi aplicado uma camada de selante orgânico à base de copolímero de etileno sob a camada de zinco e sob a camada de conversão à base de sais e cério.

Um banho de passivação à base de sais de cério foi preparado com nitrato de cério, à temperatura ambiente. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para cerca de 1,8 com solução de HNO_3 a 50% ou NaHCO_3 . O tempo de passivação foi de 1 minuto.

Passivação em banho à base de sais de cromo hexavalente foi também realizada para efeito de comparação com os outros tratamentos testados. Os parâmetros e materiais utilizados no preparo do banho à base de sais de cromo hexavalente estão indicados na Tabela 1. O preparo desta solução consiste em adicionar 20 mL/L de solução contendo sais de cromo hexavalente, diluir com água desmineralizada até o volume final de trabalho, sob agitação constante para homogeneização da solução, medindo o pH e, se necessário, ajustar para a faixa indicada, com adição de HNO_3 (50 % v/v) ou NaOH (25 % p/v). A concentração do selante utilizada para aplicação sob as camadas de zinco e de conversão à base de cério foi de 20% v/v, pH = 9.

Tabela 1: Materiais e parâmetros de preparação do banho de cromo hexavalente.

Condições Gerais	Valores Analíticos
Solução concentrada contendo sais de cromo VI	2 % v/v
pH	1,8
Temperatura	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
Tempo de imersão	25 s
Agitação	Mecânica da peça
Secagem e cura	Estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min.

As medidas de espessura das camadas obtidas foram realizadas através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X conforme norma ASTM B568-98(2009).

Amostras de aço eletrozincado, com e sem tratamentos de passivação, foram preparadas para ensaios de exposição em câmara de névoa salina segundo norma ASTM B117-11 (NaCl 5%, (35 ± 2) °C). Inicialmente, as amostras foram identificadas e tiveram suas bordas protegidas com resina acrílica. A posição das amostras na câmara de névoa salina obedeceu às seguintes condições: foram colocadas em suporte com ângulo de aproximadamente 45° em relação à vertical e, preferencialmente, paralelas à principal direção do fluxo de névoa salina através da câmara. Os corpos-de-prova não tiveram contato entre si e nem com partes metálicas da câmara. Após o ensaio de exposição 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 com jato de ar frio.

A caracterização eletroquímica das amostras de aço galvanizado passivado foi feita por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) durante seis dias, usando o frequencímetro Gamry EIS 300 acoplado ao potenciostato (Gamry modelo PCI/300) e controlado pelo *software* Echem Analyser 135. As medidas de EIE foram obtidas diariamente entre (1 e 6) dias de imersão em solução aquosa 0,1 mol/L de NaCl, na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de sinal de perturbação de 10 mV, e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. O arranjo experimental utilizado consistiu de uma célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl, e fio de platina com área aproximada de 3 cm² como contra eletrodo. A área de análise do eletrodo de trabalho foi de 1 cm².

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A camada de zinco obtida apresentou brilhante e a espessura da camada é de aproximadamente 10 µm. A Figura 1 mostra a variação do potencial a circuito aberto durante 300 segundos dos três tipos de superfície testados, após 1 dia de imersão em solução 0,1 mol/L de NaCl.

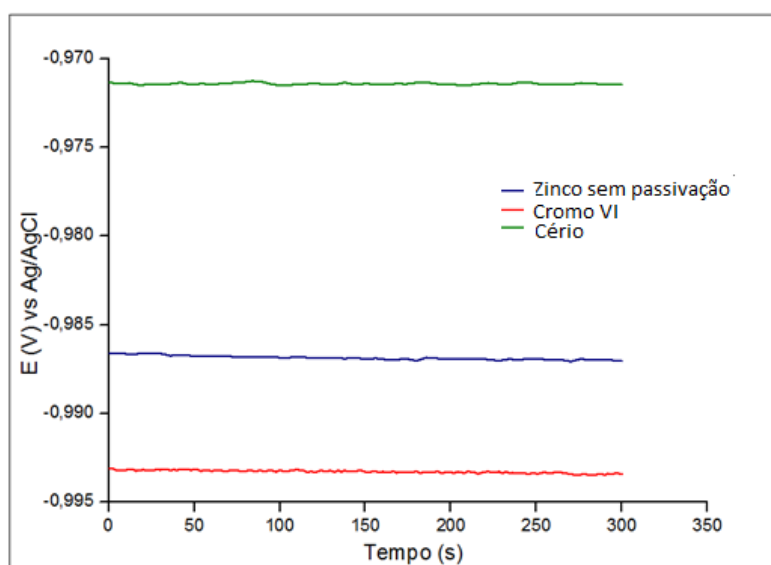


Figura 1. Potencial de corrosão medido durante 300 segundos para os três tipos de superfície testadas, após 1 dia de imersão em 0,1 mol/L de NaCl. Branco corresponde a aço eletrozincado com selante.

Observa-se nesta figura que após um dia de imersão os potenciais relativos aos vários tratamentos encontravam-se bem estáveis e com diferenças da ordem de 10 mV entre eles. Os potenciais mais nobres foram associados à passivação com camada de conversão com cério sobre o eletrozincado, enquanto os valores mais baixos foram obtidos para a passivação com cromo VI. Os baixos potenciais associados a esta última superfície, devem-se possivelmente à polarização catódica causada pela precipitação de cromatos insolúveis nas áreas catódicas em consequência da atividade eletroquímica deste revestimento.

Os resultados de espectroscopia de EIE estão representados nas Figuras 2 e 3, como diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, para 1 dia de imersão. A ampliação da região de altas frequências (Figura 2 b) mostra um semicírculo achatado para o aço eletrozincado sem passivação, associado ao filme selante. Duas constantes de tempo, além da indicada na Figura 2b, são claramente identificadas associadas com esta superfície.

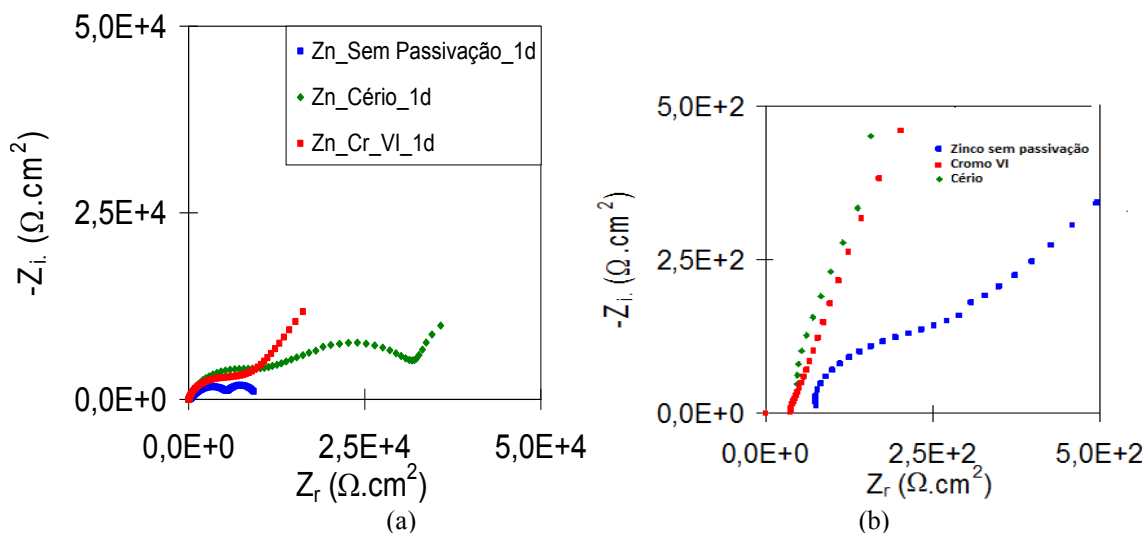


Figura 2. (a) Diagramas de Nyquist para aço eletrozincado sem passivação mas com selante; camada de conversão à base de cromo hexavalente (Cr VI); e camada de conversão à base de sais de cério+selante, para um dia de imersão em solução 0,1 mol/L de NaCl. (b) Ampliação da região de altas frequências.

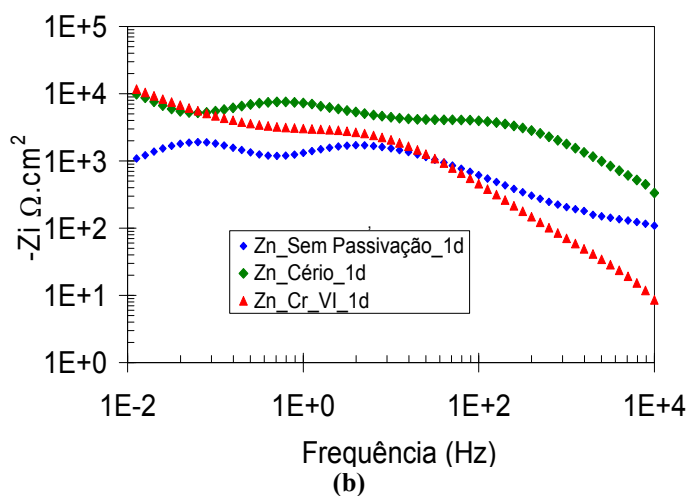
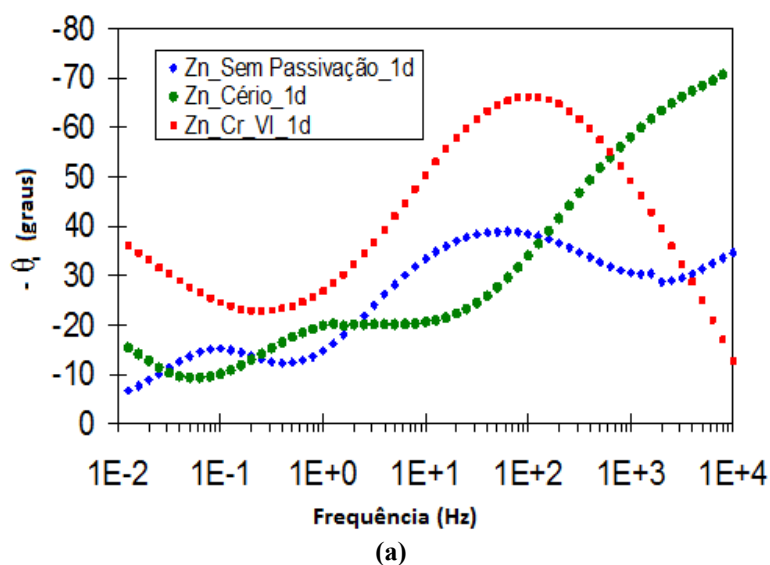


Figura 3. Diagramas de (a) ângulo de fase de Bode para aço eletrozincado sem passivação e com selante; camada de conversão à base de sais de cromo hexavalente (Cr VI); camada de conversão à base de sais de cério + selante, após 1 dia em solução 0,1 mol/L de NaCl (b) logaritmo da parte imaginária da impedância vs. logaritmo da frequência

Os diagramas da figura 3 indicam três constantes de tempo para as superfícies com camadas de conversão à base de sais de cério + selante e para o aço eletrozincado + selante, enquanto que para a passivação com cromo hexavalente (Cr VI) sugere a presença de duas constantes de tempo. É proposto que para o aço eletro galvanizado e para a passivação com Cério, ambos com selante, as constantes de tempo estejam associadas da seguinte forma: a primeira, a mais altas frequências, com a resistência dos poros do filme selante e a capacitância deste filme. Vale ressaltar que os altos valores de ângulo de fase nas altas frequências, indicam que o selante é poroso. A segunda constante de tempo, a médias frequências, estaria associada, no caso da passivação com cério, com a resistência e capacitância desta camada de conversão, enquanto que no caso da amostras sem passivação, com os produtos de corrosão do substrato (zinco). A terceira constante de tempo, a mais baixas frequências, para a passivação com o Cério, a processos difusionais através dos defeitos da camada de cério; enquanto que para as amostras sem passivação, a processos de transferência de carga e carregamento da dupla camada, na interface substrato metálico-eletrólito, na base dos poros do selante e/ou produtos de corrosão de zinco.

No caso da passivação com camada de cromato (CrVI), para a qual são identificadas duas constantes de tempo, sugere-se que a primeira esteja relacionada à camada de conversão de cromato e, a segunda, a processos difusionais, através dos poros desta camada. A precipitação de produtos de corrosão do zinco, nas porosidades/trincas da camada de cromato, dificulta o acesso das espécies reagentes ao substrato metálico, aumentando a influência dos processos controlados por difusão.

A evolução do comportamento eletroquímico da superfície associada com as maiores impedâncias foi acompanhada por medidas de EIE em função do tempo e os resultados são mostrados na Figura 4. Estes mostram a diminuição da contribuição dos processos difusionais entre 1 e 3 dias de imersão, e o aumento da impedância entre 1 e 5 dias de ensaio, resultados estes explicados pela precipitação de hidróxido de cério, como produtos da corrosão, que atuam polarizando a reação catódica e, conseqüentemente, o processo de corrosão. Tais resultados sugerem propriedades de autocura para a camada de conversão de Cério. Entre 5 e 6 dias ocorreu diminuição da impedância, possivelmente pela degradação do filme selante com exposição crescente do substrato metálico (zinco), e, conseqüentemente, aumento da proporção de áreas anódicas em relação às catódicas, o que resulta em diminuição da impedância.

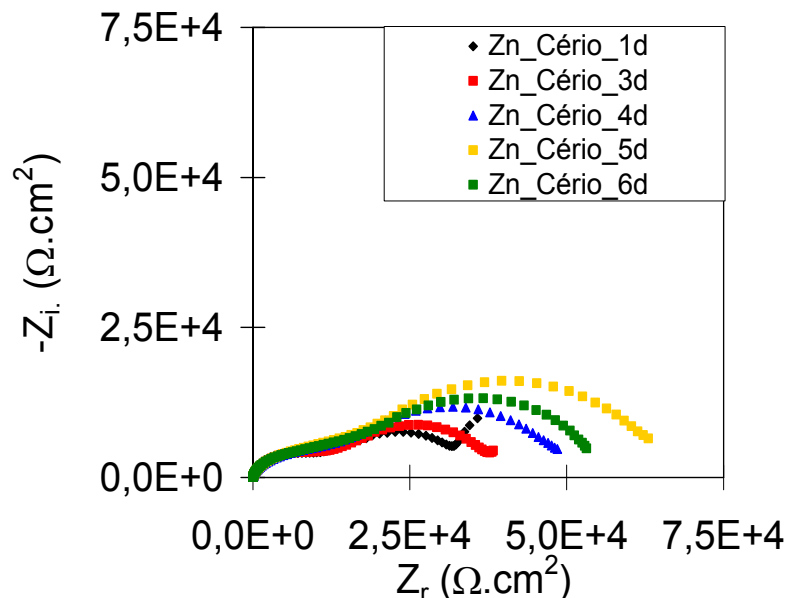


Figura 4. Evolução dos diagramas de Nyquist para o aço eletrozincado com tratamento de Cério entre um e seis dias de imersão em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

A Figura 5 mostra os vários tipos de superfície de aço eletro galvanizado investigados, antes (a, b e c) e após 168 h de exposição em câmara de névoa salina (d, e, f). As superfícies passivadas com camada de conversão à base de sais de cromo hexavalente CrVI (e) ou Cério (f) apresentaram grande aumento na resistência à corrosão em relação à superfície de eletro galvanizado apenas com selante.

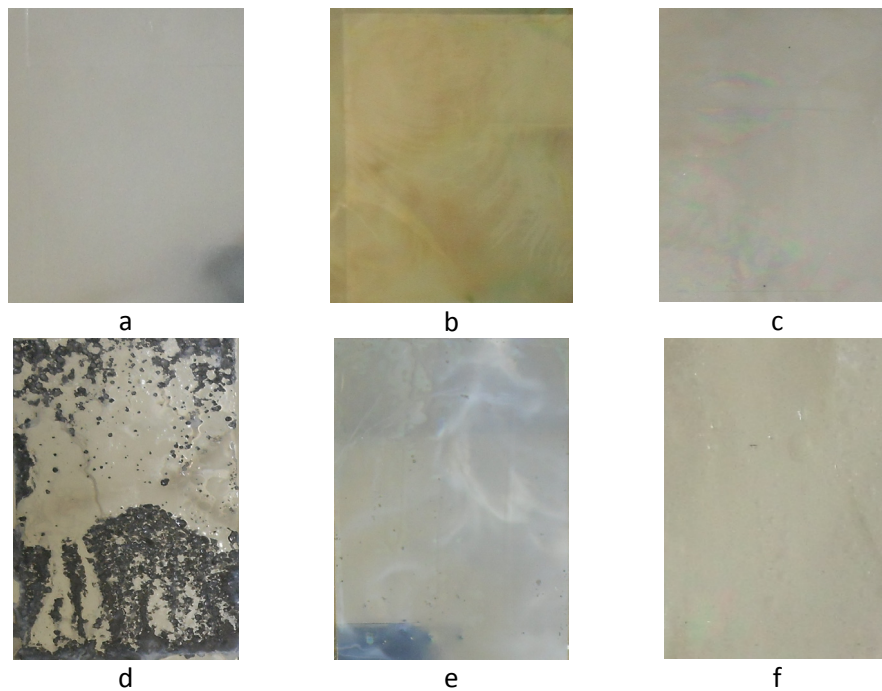


Figura 4 – Macrografias do aço eletrolgalvanizado antes do ensaio de exposição em câmara de névoa salina (a) sem passivação, (b) passivação com Cr VI; (c) passivação com Cério. Amostras após 168 h de ensaio em câmara de névoa salina segundo ASTM B117-11, (d) sem passivação, (e) passivação com Cr VI, e (f) passivação com Cério.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem concluir que a camada de conversão à base de sais de cério aplicada sob eletrozincados produz superfície com resistência à corrosão equivalente à produzida por passivação à base de sais de cromo hexavalente e apresenta efeito de autocura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – ZANG, X.G., Corrosion and electrochemistry of zinc, New York 1996, p. 11-20.
- 2 - TWITE, R. L., BIERWAGEN G. P., Progress in Organic Coatings, 33 (1998) 91.
- 3 - KARGOL, J. A., JORDAN, D. L., Corrosion, 38 (1982) 201.
- 4 – MANSFELD, F., Thin solid films ,70 (1998) 17.
- 5- SONG, Y.K., MANSFELD, F., Corrosion. Science 48 (2006) 154.
- 6 –WHARTON, J. A. ,WILCOX, G. D., BALDWIN R., Trans IMF, 77 (1999) 152.
- 7- CHEN, C., MANSFELD, F., Corrosion Science, (1997) 39 (6) 107.
- 8 – YU, X.W., CAO, C.N. Acta metallurgica sínica (English Letters) 13 (2000) No. 5 1034.

- 9 – PALOMINO, L.E.M., SUEGAMA, P.H, AOKI, I.V, MONTEMOR, M.F, DE MELO, H.G, Corrosion Science, 51 (2009) 1238.
- 10 –PALOMINO, L.E.M., SUEGAMA, P.H., AOKI, I.V., PASZTI, Z., DE MELO, H.G. Electrochimica Acta, 52, (2007) 7496.
- 11 – ARAMAKI K. Proceedings of the 47th Japan Conference on Materials and Environments, Japan Society of Corrosion Engineering, Tokyo, 207, (2000).
- 12- KENDIG, M., ADDISON, R., JEANJAQUET, S., Electrochem. Solid-State Letters, 3 (2000) 266.
- 13- BALK , E.M., TATSIONI, A., LICHTENSTEIN, A.H., LAU, J., PITTAS, A.G., Diabetes Care, 30 N°. 8 (2007) 2154.

7. DETALHES DOS AUTORES

	<p>Marcelo Oliveira é graduado em Química. Possui larga experiência em análises instrumentais, tais como Inductively Coupled Plasma, Absorção atômica, LECO, análise gravimétrica e FT-IR.</p>
	<p>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.</p>
	<p>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.</p>
	<p>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: tratamentos de superfície, revestimentos e eletroquímica</p>



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.