

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO ELETROZINCADO REVESTIDO COM CAMADA DE CONVERSÃO DE CÉRIO E 2-BUTINO-1,4-DIOL PROPOXILATO

K. Provazi*¹, C. R. Tomachuk², J. M. F. Junior¹, I. Costa¹

*Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, CEP: 05508-000

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN

² Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo

RESUMO

Neste trabalho, foram realizados tratamentos em soluções com cério e 2-Butino-1,4-diol propoxilato sobre aço eletrozincado com o objetivo de investigar a potencialidade destes tratamentos como alternativas às camadas de cromato obtidas por tratamentos à base de cromo hexavalente uma vez que estes geram resíduos carcinogênicos e tóxicos. A influência do tempo de tratamento realizado por imersão do aço eletrozincado em solução contendo nitrato de cério e 2-butino-1,4-diol propoxilato (1, 3, 5, 7 e 9 minutos) foi avaliada. As superfícies pós tratamento foram caracterizadas quanto à morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura. A resistência à corrosão das superfícies pós tratamentos foi avaliada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados foram comparados com os do mesmo aço eletrozincado com camada de conversão de cromato. Os resultados mostraram que o tempo de tratamento é um parâmetro fundamental para a proteção contra a corrosão do substrato e duração desta. Os tempos mais curtos de tratamento (1 e 3 minutos) mostraram-se ineficientes para a formação de camadas protetoras, enquanto que tempos mais longos (7 e 9 minutos) resultaram em camadas com maiores impedâncias iniciais, porém com maiores velocidades de degradação do que a obtida para tempo de tratamento de 5 minutos.

Palavras-chave: Aço eletrozincado, proteção à corrosão, tratamentos de superfície.

INTRODUÇÃO

O zinco é um metal bastante empregado como revestimento anticorrosivo, pois além de seu baixo custo, apresenta bom desempenho na proteção contra a corrosão de substratos de aço. A corrosão do zinco resulta na precipitação de hidróxidos e óxidos de zinco, os quais formam uma barreira protetora bastante efetiva em termos de resistência à corrosão. Os produtos de corrosão do zinco têm propriedades inibidoras de corrosão mas estes atuam por tempo relativamente curto.

A proteção catódica proporcionada pelo zinco, que atua como anodo de sacrifício no par galvânico com o aço, depende de sua presença na superfície e, este não deve ser corroído em velocidades muito altas de forma a propiciar proteção prolongada. Portanto, para proteção do substrato de aços, não é desejável que o zinco apresente taxas de corrosão muito elevadas e que resultem em seu rápido consumo. Neste sentido, tem se procurado desenvolver tratamentos que levem à formação de filmes capazes de tornar a superfície dos revestimentos de zinco menos reativa. Até recentemente, camadas de conversão de cromato vinham sendo muito utilizadas devido à alta efetividade destas na inibição da corrosão de zinco e suas ligas. Todavia, os efeitos tóxicos e carcinogênicos dos resíduos gerados nos tratamentos de conversão de camadas e os altos custos envolvidos no tratamento dos efluentes destes processos estão fazendo com que sejam proibidos e inviáveis. Vários estudos foram realizados com objetivo de encontrar alternativas aos tratamentos de conversão à base de cromo hexavalente [1-3].

Em vários dos tratamentos que vêm sendo considerados como alternativos, outros tipos de camadas de conversão são formadas. Entre os compostos oxidantes mais investigados para uso nos tratamentos de conversão são encontrados os do grupo dos metais oxianions análogos ao cromato (molibdatos, vanadatos, tungstatos e permanganatos) [1], silicatos [2], silanos e os metais terras raras [3].

Nos estudos realizados por Gabe, Bijimi, Wilcox, Korobov [4-6] o molibdato foi usado como camada de passivação, obtida por tratamento catódico em solução de molibdato de amônio. Lee *et al* [7] investigaram tratamentos com molibdatos sobre substrato de zinco na presença de alumínio [8].

Atualmente, a passivação de superfícies que utiliza metais de terras raras tem sido muito estudada. Tem sido observado que o filme apassivador produzido por tratamentos com terras raras é bem mais resistente que o obtido por tratamentos

com molibdato. Terras raras apresentam ainda a vantagem de serem atóxicas. Dentre os metais de terras raras bastante resistentes à corrosão estão o cério, o lantânio e o praseodímio. Dentre estes, o mais estudado para proteção à corrosão tem sido o cério [9-12].

A resistência à corrosão produzida pelos tratamentos com cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos. A produção destes óxidos e hidróxidos promove a redução da taxa das reações catódicas e aumenta a resistência à corrosão do material [9]. Na interface metal/solução ocorrem reações de redução do oxigênio e, conseqüentemente, aumento da alcalinidade do eletrólito nos sítios catódicos, causando a precipitação de um filme superficial de óxidos/hidróxidos de cério que resulta na polarização das reações catódicas e, conseqüentemente, reduz a taxa de corrosão [10-12].

No presente estudo, um novo tratamento que combina sal de cério (nitrato de cério) com um precursor polimérico, o 2-Butino-1,4-diol propoxilato, foi testado e a influência do tempo de tratamento por imersão na solução, na resistência à corrosão do aço eletrozincado pela camada superficial formada foi investigada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Eletrólise e tratamentos de passivação da superfície de aço eletrozincado

Amostras de aço baixa liga foram tratadas seguindo as etapas:

- (1) Decapagem em solução de HCl 50% v/v.
- (2) Imersão em solução desengraxante por 2 min.
- (3) Ativação em bifluoreto de amônia 5%.
- (4) Zincagem em banho de zinco alcalino isento de cianeto.
- (5) Ativação em HNO_3 1% v/v.
- (6) Tratamento por imersão em solução com 20 mM de NaNO_3 + 20 mM de Na_2SO_4 , 20 mM de 2 butino 1,4 diol propoxilato e 50 mM de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por tempos de 1, 3, 5, 7 e 9 minutos. O pH da solução de tratamento é de 3,5.

Caracterização da morfologia das superfícies pós tratamento e sem tratamento

A morfologia da superfície das amostras pré e pós tratamentos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)-Field Emission Gun (FEG) no Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM) de Campinas-SP.

A resistência à corrosão foi caracterizada e monitorada por ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) ao longo de 21 dias de imersão em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl. Os resultados das amostras tratadas foram comparados com os obtidos para o aço eletrozincado sem tratamento e com revestimento de conversão de cromato com cromo hexavalente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização morfológica das superfícies pré e pós tratamentos

Imagens por MEV da superfície pré e pós tratamentos testados neste estudo são mostradas na Fig. 1. É facilmente observado que o tempo de tratamento (imersão na solução proposta influencia a morfologia dos revestimentos superficiais formados. Conseqüentemente, é esperado que a resistência à corrosão das superfícies com os revestimentos obtidos pelos diversos tempos de tratamento testados seja dependente das características dos revestimentos formados. Uma vez que o pH do banho de conversão é de aproximadamente 3,5, e neste pH o zinco não é estável na forma metálica, ocorrendo a estabilidade de íons de zinco, e é esperado o ataque na superfície do zinco com formação de produtos de corrosão de zinco e precipitação de produtos insolúveis de cério. Estes se depositam na superfície do zinco formando um revestimento ou camada que é conhecida como camada ou revestimento de conversão.

Em trabalhos anteriores [13,14] foi indicado que o 2-Butino-1,4-diol propoxilato atua como precursor polimérico cuja função é a de encapsular cério e os produtos de corrosão de zinco na superfície do revestimento polimérico, contribuindo como uma barreira física que dificulta o contato entre solução e a superfície do metal e retém os produtos de corrosão que atuam como inibidores de corrosão.

A Figura 1 mostra que o revestimento superficial formado pelo tratamento com duração de 1 minuto (Fig. 1a) apresenta muitos defeitos, produtos precipitados brancos e indicação de riscos superficiais que foram também observados na superfície da amostra com zinco eletrodepositado e sem tratamento de passivação, o que mostra que o tempo de 1 minuto foi insuficiente para uma boa cobertura da superfície, além de causar o ataque corrosivo da superfície com aumento de irregularidades superficiais causadas pela agressividade da solução à superfície.

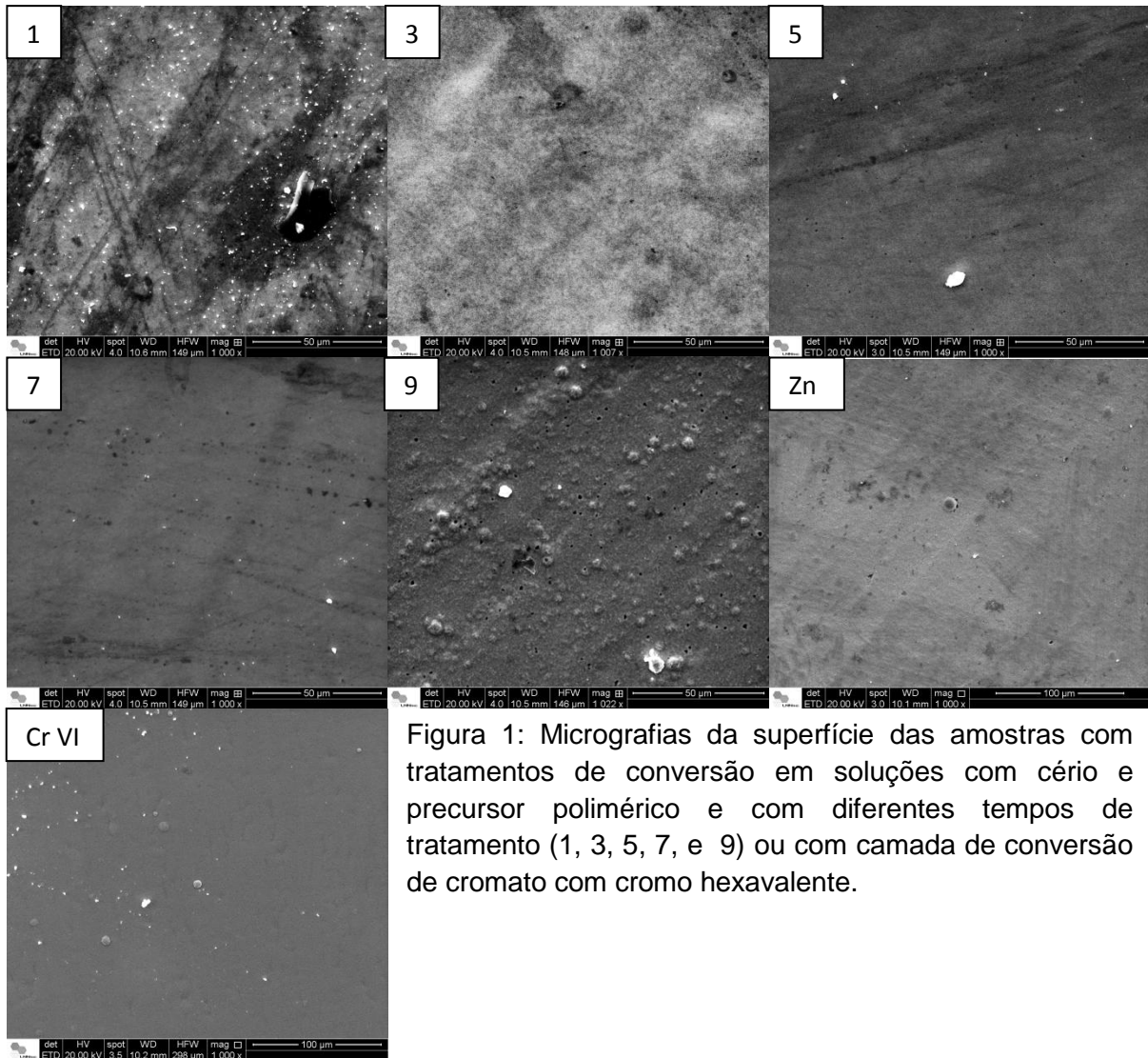


Figura 1: Micrografias da superfície das amostras com tratamentos de conversão em soluções com cério e precursor polimérico e com diferentes tempos de tratamento (1, 3, 5, 7, e 9) ou com camada de conversão de cromato com cromo hexavalente.

A superfície da amostra com 3 minutos de tratamento apresentou maior uniformidade, todavia, esta apresentou-se coberta com grande quantidade de produtos brancos de aspecto poroso. Este resultado indica que o tempo de 3 minutos também não foi suficiente para a formação de um revestimento protetor na superfície, havendo predominado o ataque do zinco pela solução de tratamento. A superfície do aço eletrolgalvanizado e com tratamento de 5 minutos de duração mostrou maior uniformidade, um filme mais liso e com poucos e pequenos defeitos aparentes. Já as superfícies com tratamentos de duração de 7 e 9 minutos, mostraram maior quantidade de defeitos, particularmente para o tratamento realizado por 9 minutos. Nas amostras com este tempo de tratamento, pequenos orifícios (pites) estão associados a produtos de corrosão, o que sugere que tempos de 7 ou 9 minutos foram excessivos para a formação de camadas protetoras. Para

estes tempos, ocorreu o ataque localizado do substrato de zinco nas regiões de defeitos da camada formada. O aspecto nodular observado na superfície da amostra com 9 minutos de tratamento apoia a hipótese de ataque do substrato de zinco, uma vez que o óxido de zinco é conhecido pelo seu aspecto nodular.

A superfície do aço eletrozincado e com revestimento de conversão de cromato (Cr VI) também mostrou-se comparativamente homogênea, com produtos brancos e de aspecto nodular depositados na superfície.

Os resultados de caracterização morfológica das superfícies pós-tratamentos indicaram que existe um tempo ideal de tratamento que deve estar situado entre o tempo para formação (polimerização e/ou deposição) do filme polimérico e o ataque da superfície pela solução ácida de tratamento.

Caracterização da resistência à corrosão das superfícies pré e pós tratamentos

Espectros de impedância eletroquímica foram obtidos até 21 dias de imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Para 1 dia de imersão, as maiores impedâncias foram associadas com as superfícies com tratamentos com duração de 7 ou 9 minutos. Para este tempo de ensaio, estas foram maiores que as da superfície com o tratamento de conversão de cromato com CrVI, (Figura 2). Acredita-se que este resultado é devido a um compromisso entre o revestimento formado e a intensa formação de produtos de corrosão do zinco retidos na superfície. A maior impedância neste tempo para a superfície com 7 minutos de tratamento indicaria que o filme formado tem uma contribuição importante frente à quantidade de produtos de corrosão precipitados, os quais ocorreram em maior quantidade na amostra com 9 minutos de tratamento. Os resultados obtidos em 7 dias de imersão, Figura 2, mostram que enquanto a impedância da superfície com revestimento de conversão de cromato aumentou entre 1 e 7 dias, as impedâncias das amostras com 7 e 9 minutos de tratamento mantiveram-se no mesmo patamar, sendo comparáveis às da superfície com camada de conversão de cromato (Cr VI). Além disso, as impedâncias das superfícies com tratamentos de duração de 1 e 3 minutos foram os relacionados com as menores impedâncias, resultados estes que apoiam a hipótese de tempos insuficientes para formação de uma camada protetora, conforme indicado pela caracterização da morfologia da superfície.

Porém, a partir daí a impedância dessas amostras diminuem e a impedância da amostra com 5 minutos de tratamento aumentou. Para longos tempos de imersão (até 21 dias) a amostra com 5 minutos apresentou maiores impedâncias (Fig. 4). A maior quantidade de defeitos explica este comportamento. Fica evidente também nos resultados de impedância eletroquímica que os tempos de tratamento de 1 e 3 minutos não foram suficientes para a formação de um filme protetor sobre o aço eletrozincado. Os resultados também mostram que entre 1 e 7 dias de imersão, a impedância da superfície com tratamento de 5 minutos de duração aumentou, se aproximando da impedância das superfícies com 7 e 9 minutos, ou com revestimento de conversão de cromato.

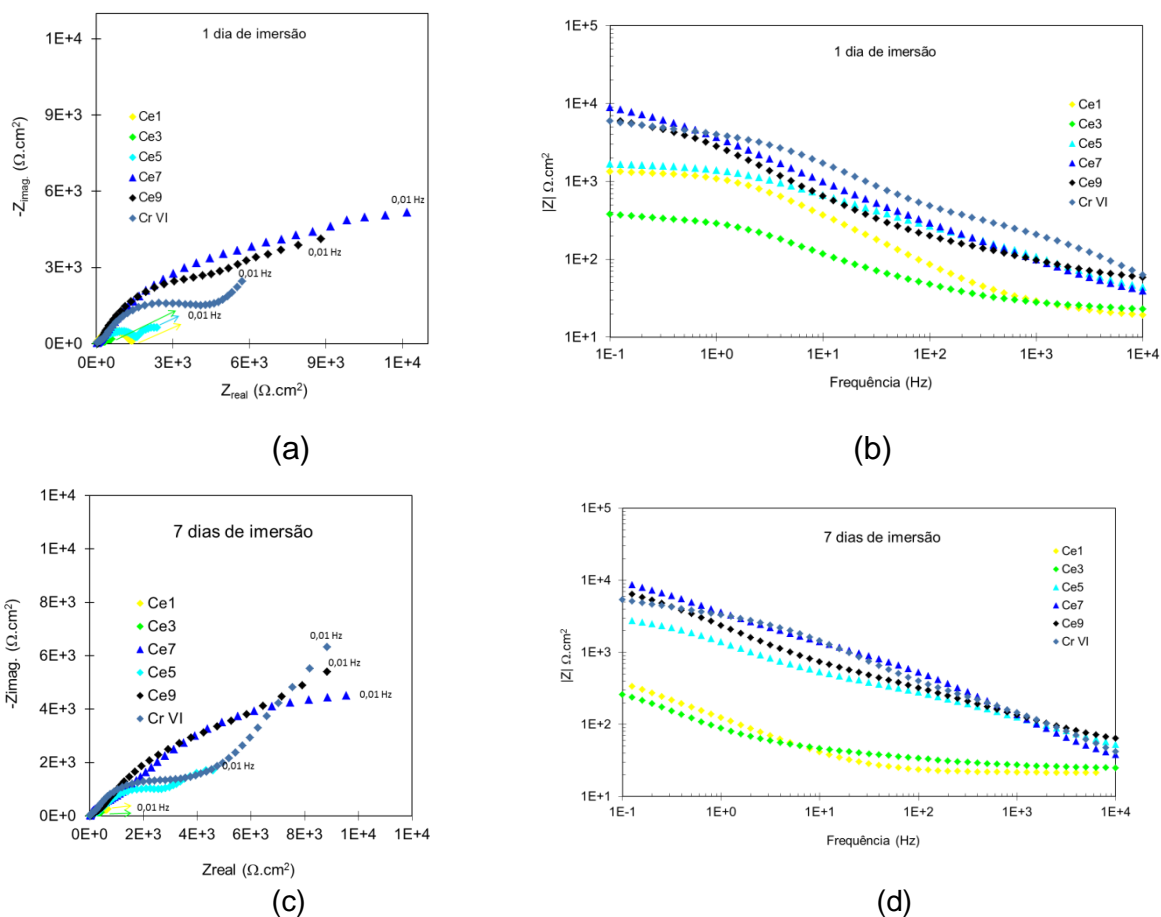


Figura 2: Resultados de EIS das superfícies de aço eletrogalvanizado sem e com tratamentos por 1, 3, 5, 7 e 9 minutos em solução com cério e precursor polimérico. Resultados obtidos após 1 dia de imersão (a) e (b) ou 7 dias de imersão (c) e (d) em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl. Diagramas de Nyquist (a) e (c) e de Bode (módulo de Z), (b) e (d).

Os diagramas de Nyquist indicam comportamento típico de processos difusivos nas baixas frequências para a superfície com camada de conversão de cromato, o que deve ocorrer através dos defeitos típicos desta camada. Indicação de processos difusivos em baixas frequências também foi observada para as superfícies com os tratamentos realizados na solução de tratamento proposta neste estudo por tempos de 7 e 9 minutos. Deve-se observar que estas camadas foram associadas com a presença de defeitos, os quais apresentaram-se em maior quantidade na amostra com 9 minutos de tratamento.

Entre 7 e 21 dias de ensaio, a impedância de todas as superfícies testadas diminuiu, porém esta diminuição, que é causada pela degradação do revestimento, foi maior para os tratamentos com duração de 7 e 9 minutos, e neste tempo de ensaio (21 dias) as maiores impedâncias foram obtidas para a amostra com tempo de 5 minutos de tratamento. Estes resultados mostram que o revestimento obtido para este tempo de tratamento apresentou maior resistência à degradação e, portanto, maior capacidade de proteção prolongada da superfície.

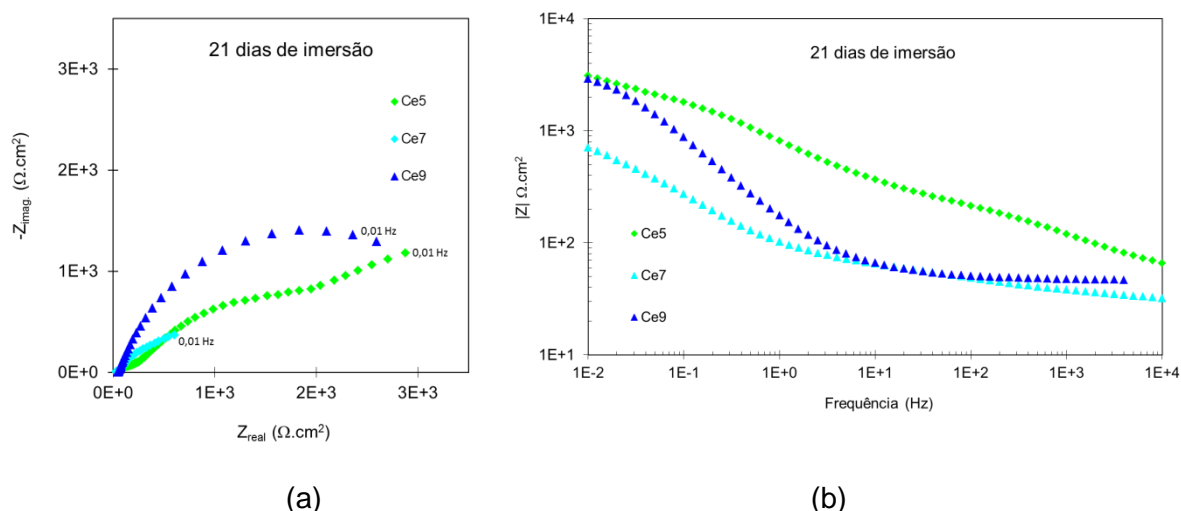


Figura 3: Resultados de EIS das superfícies de aço eletro galvanizado sem e com tratamentos por 5, 7 e 9 minutos em solução com cério e precursor polimérico. Resultados obtidos para 21 dias de imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode (módulo de Z).

Vale notar que para a amostra com 9 minutos de tratamento, o comportamento típico de processos difusionais desaparece entre 7 e 21 dias, provavelmente devido ao fechamento dos poros do revestimento com produtos de corrosão, sendo esta localizada nos defeitos do revestimento.

CONCLUSÕES

O tratamento proposto neste estudo mostrou ser efetivo na proteção contra a corrosão de aço eletrozincado e o tempo de tratamento teve grande influência na propriedade de proteção à corrosão bem como na duração desta. Tempos curtos de tratamento (1 e 3 minutos) não produziram revestimentos protetores, bem como tempos mais longos (7 e 9 minutos) causaram intenso ataque da superfície e formação de defeitos na camada formada. Estes defeitos causaram a degradação do revestimento para tempos prolongados do ensaio. O tempo de tratamento que resultou em revestimento com capacidade de proteção mais duradoura correspondeu a 5 minutos de tratamento. A morfologia da camada obtida para este tempo foi a mais uniforme entre os tratamentos testados. A impedância da superfície com este tratamento foi comparável à da superfície com revestimento de conversão de cromato.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM) de Campinas – SP pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV FEG-Quanta) e ao CNPq pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] MOTTE, C.; MAURY, N.; OLIVIER, M.G.; PETITJEAN, J.P.; WILLEM, J.F. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. ***Surface Coatings Technology***, v. 200, n. 7, p. 2366-2375, 2005.
- [2] KONG, G.; LU J.; WU, H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. ***Journal of Rare Earths***, v. 27, n. 1, p. 164-168, 2009.
- [3] YUAN, M.; LU, J.; KONG, G. on the microstructural properties of high velocity suspension flame sprayed (HVSFS) Al₂O₃ coatings. ***Surface Coatings Technology***, v. 204, n. 8, p. 1229-1235, 2010.
- [4] BIJIMI, D.; GABE, D.R. Passivation Studies using Group VIA Anions. I. Anodic treatment of tin. ***British Corrosion Journal***, v. 18, n. 2, p. 88-92, 1983.

- [5] WILCOX, G.D.; GABE, D.R. Passivation studies using group VIA anions: Part 5: Cathodic treatment of zinc. ***British Corrosion Journal***, v. 22, n. 4, p. 254-258, 1987.
- [6] KOROBOV, V.I.; LOSHKAREV, Y.M.; KOZHURA, O.V. Cathodic Treatment of Galvanic Zinc Coatings in Solutions of Molybdates. ***Russian Journal of Electrochemistry***, v. 34, n. 11, p. 1154-1157, 1998.
- [7] LEE, D.J.; KANG, T.; SOON H.J.; KIM, H.J. Structural and electrochemical properties of Al-added molybdate conversion coatings on zinc. ***Materials Transactions***, v. 43, n. 1, p. 49-54, 2002.
- [8] SILVA, S.N.; FREIRE, C.M.A; BALLESTER, M. Hexavalent chromium-free passive layers for electroplated zinc alloys. In: INTERNATIONAL CORROSION COUNCIL, Granada, Espanha, 2002. ***Anais 15º. International Corrosion Council***. International Corrosion Congress, 2002, p. 1-8.
- [9] BRESLIN, C.B.; GEARY, M. Influence of rare-earth metal passivation treatments on the dissolution of tin-zinc coatings. ***Corrosion Science***, v. 54, n. 12, p. 964 – 971, 1998.
- [10] MANSFELD, F.; WANG, Y. Corrosion protection of high copper aluminium alloys by surface modification. ***British Corrosion Journal***, v. 29, n. 3, p. 194-200, 1994.
- [11] ALDYKEWCZ, A.J.; DAVENPORT, A.J.; ISAACS, H.S. The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. ***Journal of Electrochemical Society***, v. 142, n. 10, p. 3342-3350, 1995.
- [12] ARNOTT, D.R.; HINTON, B.R.W.; RYAN, N.E. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution. ***Corrosion Science***, v. 45, p. 12-18, 1989.
- [13] FERREIRA JR, J.M.; ROSSI, J.L.; BAKER.; HINDER, S. Deposition and Characterization of a New Mixed Organic/Inorganic Cerium Containing Coating for the Corrosion Protection of Eletrogalvanized Steel. ***International Journal of Electrochemical Science (Online)***, v. 09, p. 09, 2014.
- [14] FERREIRA JR, J.M. ***Modificação da superfície de aço eletrozincado para proteção contra a corrosão por revestimentos isentos de cromo, 2014, 154 p.*** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

CORROSION RESISTANCE EVALUATION OF ELECTROGALVANIZED STEEL WITH CONVERSION COATING FORMED IN SOLUTION WITH CERIUM AND 2-BUTINO-1,4-DIOL PROPOXYLATE

ABSTRACT

In this study, surface treatments were performed on electrogalvanized steel in solutions with cerium and 2-butyne-1,4-diol propoxylate to investigate the potential of these treatments as an alternative to chromate layers obtained by treatments based on hexavalent chromium since these generate carcinogenic and toxic waste. The influence of time of treatment (1, 3, 5, 7 and 9 minutes) carried out by immersing the electrogalvanized steel in solution containing cerium nitrate and 2-butyne-1,4-diol propoxylate was evaluated. The morphology of the surfaces after treatment was characterized by Scanning Electron Microscopy. The corrosion resistance of the surfaces after treatments was assessed by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The results were compared with the same electrogalvanized steel with chromate conversion coating. It was showed that treatment time is a fundamental parameter for the protection against corrosion of zinc substrate and duration of this protection. Shorter treatment times (1 and 3 minutes) have proved ineffective for the formation of protective layers, while longer times (7 and 9 minutes) resulted in layers with higher initial impedances but also with higher degradation rates than the surface with treatment time of 5 minutes.

Key-words: Electrogalvanized steel, corrosion protection, surface treatments.