

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO REVESTIMENTO DE CONVERSÃO À  
BASE DE ZIRCÔNIO E ZIRCÔNIO/TITÂNIO SOBRE AÇO CARBONO**

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO REVESTIMENTO DE CONVERSÃO À  
BASE DE ZIRCÔNIO E ZIRCÔNIO/TITÂNIO SOBRE AÇO CARBONO**

Juliana dos Anjos Moraes  
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2010

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Franco Dani Rico Amado (UESC - BA)

Dr<sup>a</sup>. Alessandra Fiorini Baldissera (LAPOL - UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira (PPGEM - UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

**AGRADECIMENTOS**

*A minha família, que é o meu  
incentivo, minha inspiração e  
meu porto seguro.*



## **Agradecimentos**

Ao professor Dr. Alvaro Meneguzzi pela orientação e idealização deste trabalho e à Professora Dr<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira pela sempre disponibilidade em ajudar.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Escola de Engenharia da UFRGS, especialmente aos preferidos da sala 105 pelo carinho e amizade que dedicaram nas longas horas de convívio, e aos colegas da sala 103, pelo companheirismo e amizade recebida.

Ao Guilherme Adams, que foi perspicaz e amigo durante a realização deste trabalho. Ao Gustavo Zaro que contribuiu na realização de ensaios e ao Tiago Menezes que ajudou, sem pestanejar, nas microscopias e nas dificuldades em laboratório.

Aos colegas das salas 101, 102, 107 e 109 do LACOR, especialmente à Ivone e à Regina pelo apoio técnico na realização deste trabalho.

Aos amigos da Klintex e da Amalcabúrio, pela confiança e apoio.

Ao Prof. Bergmann e a Prof. Vania Caldas que me acolheram.

À minha família, em especial meus pais, Graça dos Anjos e Dorival Moraes pela dedicação e carinho. E aos que me adotaram em sua família, Socorro e Paulo Silva, por todo incentivo e por estarem sempre ao meu lado. Ao Francis Cruz pelo amor que me tem dedicado e à Elizabeth Baroni pelo apoio e incentivo.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos amigos do peito que estiveram e estão comigo em todas as horas.

# Sumário

Sumário.....	vi
Trabalhos Publicados.....	ix
Índice de Figuras.....	x
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xvii
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>3</b>
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
<b>3.1 Pintura: por que preparar a superfície?.....</b>	<b>4</b>
3.1.1 Desengraxe.....	6
3.1.2. Decapagem.....	7
<b>3.2 Cromatização.....</b>	<b>8</b>
<b>3.3 Fosfatização.....</b>	<b>9</b>
3.3.1 Fosfato de zinco.....	10
3.3.2 Problemas ambientais.....	11
3.3.3 Formação de lama de fosfato.....	11
<b>3.4 Alternativas à fosfatização.....</b>	<b>13</b>
3.4.1 Molibdatos.....	14
3.4.2 Taninos.....	15
3.4.3 Boratos.....	16
3.4.4 Polímeros condutores.....	17
3.4.5 Silano.....	18
<b>3.5 Nanocerâmicos.....</b>	<b>19</b>
3.5.1 Aplicações.....	20
3.5.2 Vantagens.....	20
3.5.3 Mecanismo de formação do filme.....	21

3.5.4	Agitação e pH. ....	24
3.5.5	Eficiência do tratamento .....	25
<b>3.6</b>	<b>Ensaio</b> .....	<b>29</b>
3.6.1	Eletroquímicos .....	29
3.6.2	Ensaio de Aderência.....	30
3.6.3	Ensaio de Névoa Salina.....	31
3.6.4	Enferrujamento e Empolamento .....	31
3.6.5	Migração subcutânea .....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
<b>4.1</b>	<b>Corpos de Prova</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Soluções de conversão</b> .....	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Pré-tratamento aplicado às chapas de aço carbono.</b> .....	<b>34</b>
<b>4.4</b>	<b>Ensaio</b> .....	<b>35</b>
4.4.1	Potencial de Corrosão .....	35
4.4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	36
4.4.3	Polarização Potenciodinâmica.....	37
4.4.4	Ensaio de aderência .....	37
4.4.5	Ensaio de névoa salina.....	39
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) .....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	40
<b>5.1.</b>	<b>Desempenho do revestimento sem aplicação de top coat</b> .....	<b>40</b>
5.1.1.	Medida do Potencial em Circuito Aberto.....	40
5.1.1.1	OCP em solução salina .....	40
5.1.1.2	OCP em solução de conversão. ....	42
5.1.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	45
5.1.2.1	EIE em solução de conversão .....	45
5.1.3	Polarização Potenciodinâmica.....	47
5.1.4	EIE em solução salina .....	51
5.1.5	Névoa salina .....	55
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	60
<b>5.2</b>	<b>Desempenho do Revestimento com aplicação de top coat</b> .....	<b>73</b>

5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	73
5.2.2 Aderência .....	81
5.2.3 Névoa salina .....	86
5.2.3.1 Enferrujamento e Empolamento .....	86
5.2.3.2 Migração subcutânea .....	88
6 CONCLUSÕES .....	90
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	91
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92

## Trabalhos Publicados

### Congressos

- 1) Investigação do pré - revestimento de conversão à base de Zr-Ti na proteção contra corrosão de aço carbono, Juliana dos A. Moraes, Guilherme Adams, Álvaro Meneguzzi, Jane Z. Ferreira, 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010.
- 2) Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão, Juliana dos A. Moraes, Guilherme Adams, Álvaro Meneguzzi, Jane Z. Ferreira, INTERCORR 2010, Fortaleza/CE, maio de 2010.
- 3) Estudo do pré-tratamento de aço carbono com produto à base de óxido de zircônio, Juliana dos A. Moraes, Guilherme Adams, Álvaro Meneguzzi, Jane Z. Ferreira, Rodrigo Sanhotene Silva, VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 17 a 19-05-2010, Porto Alegre, Brasil.

### Eventos Regionais

- Guilherme Adams, Juliana dos Anjos Moraes, Álvaro Meneguzzi, Jane Zoppas Ferreira, Inês Grochau; ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DE NANOCÊRAMICO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM AÇO CARBONO. XXI Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, outubro 2009 (Resumo).

## Índice de Figuras

Figura 1: Depósito de óxidos (Zr, Ti) diretamente sobre a superfície através reações eletroquímicas.....	19
Figura 2 - Comparação do processo de revestimento nanoestruturado vs. revestimento de fosfato - adaptado de Fristad, 2006. ....	21
Figura 3 - MEV-EDS após 1 minuto de exposição em solução de conversão Alodine 2840 com pequeno aumento: (a) mostrando a microestrutura geral e na maior ampliação (b) e (c) mostrando maiores detalhes. A análise EDS dos três pontos marcados na (c) são mostrados em (d) – Fonte: Nordlien, 2002. ....	24
Figura 4 – Fluxograma do processo de desengraxe do aço. ....	33
Figura 5 – Fluxograma dos processos de conversão.....	35
Figura 6 - Esquema da célula eletrolítica utilizada nos experimentos eletroquímicos. ....	36
Figura 7 - Representação de placa de aço revestida e pintada com cortes para ensaio de aderência segundo a norma ASTM 3359. ....	38
Figura 8 - Representação de placa de aço revestida e pintada, com corte, para ensaio de migração de acordo com a norma NBR MB 787-74. ....	39
Figura 9- Variação de OCP em solução de NaCl 0,1M de placas de aço SAE 1006 com revestimento de conversão à base de Zr e de Zr/Ti, com concentrações de 5% e 9%, tratadas durante 60s e pintadas com tinta acrílica e placa de aço fosfatizado e sem pré-tratamento (branco) para comparação.....	41
Figura 10 - Variação do OCP do aço SAE 1006 durante o pré-tratamento em solução à base de hexafluorzircônio 9% e à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, durante 3600s. ....	43
Figura 11 – Diagrama de Nysquist do aço durante a formação da camada em solução à base de hexafluorzircônio 9%, em diferentes tempos de tratamento.	46
Figura 12 - Diagrama de Nysquist do aço durante a formação da camada em solução à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, em diferentes tempos de tratamento. ...	46
Figura 13 - Gráficos de polarização potenciodinâmica em amostras obtidas em solução de conversão à base de hexafluorzircônio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s e das amostras branco e fosfatizado. ....	48

Figura 14 - Gráficos de polarização potenciodinâmica em amostras convertidas em solução à base de Zr/Ti 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s e das amostras branco e fosfatizado.....	49
Figura 15 – Gráfico da densidade de corrente ( $I_{corr}$ ) versus tratamento em solução de conversão em ácido hexafluorzircônio 9% e ácido hexafluorzircônio/titânio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s e das amostras branco (B) e fosfatizado (F).....	51
Figura 16 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s e branco, sem <i>top coat</i> , em meio de NaCl 0,1M depois de 15 minutos em eletrólito.....	52
Figura 17 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s e branco, sem <i>top coat</i> , em meio de NaCl 0,1M depois de 2h em eletrólito. ....	53
Figura 18 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 120s (a) e 180s a 600s (b), e branco, sem <i>top coat</i> , em meio de NaCl 0,1M depois de 15 minutos em eletrólito.....	54
Figura 19 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s, e branco, sem <i>top coat</i> , em meio de NaCl 0,1M depois de 2h em eletrólito.....	55
Figura 20 - Imagem das amostras sem pintura e sem revestimento de conversão exposto em névoa salina durante o período de (a) 0 minutos, de (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos, (f) 90 minutos. ....	57
Figura 21: Imagem das amostras com revestimento de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, à concentração de 9% e tempo de imersão em solução de conversão de 60s, sem pintura posterior e exposto em névoa salina durante o período de (a) 0 minutos, de (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos, (f) 90 minutos.....	58
Figura 22: Imagem das amostras com revestimento de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio, à concentração de 9% e tempo de imersão em solução	

de conversão de 60s, sem pintura posterior e exposto em névoa salina durante o período de (a) 0 minutos, de (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos, (f) 90 minutos.....	59
Figura 23- MEV/EDS da amostra sem revestimento de conversão. ....	61
Figura 24 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 30s, seguido de EDS (b) e (c).....	62
Figura 25 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 60s e ampliada (b), seguido de EDS (c). ....	63
Figura 26 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 120s e ampliada (b), seguido de EDS (c). ....	64
Figura 27 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 180s, seguido de EDS (b). ....	65
Figura 28 Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 300s, seguido de EDS (b). ....	66
Figura 29 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 600s, seguido de EDS (b). ....	67
Figura 30 - Imagens e EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 1200s (a), 2100s (b), 2700s (c) e 3300s (d).....	68
Figura 31 - Imagens seguidas de EDS da amostra tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio durante 30s.....	69
Figura 32 - Imagem seguida de EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 60s.....	70
Figura 33 - Imagem seguida de EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 120s.....	70
Figura 34 - Imagens seguidas de EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 180s (a) e 300s (b). ....	71
Figura 35 - Imagens seguidas de EDS das amostras de aço tratadas com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 600s (a) e 1200s (b). ....	72
Figura 36 – Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 300s (a) e 600s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com <i>top coat</i> , em meio de NaCl 5% durante 5 minutos em eletrólito. ....	74



Figura 37 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 300s (a) e 600s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com <i>top coat</i> , em meio de NaCl 5% durante 96h em eletrólito.....	76
Figura 38 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 300s (a) e 600s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com <i>top coat</i> , em meio de NaCl 5% durante 196h em eletrólito.....	77
Figura 39 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s (a) e 1200s a 3300s (b), e amostras branco e fosfato, com <i>top coat</i> , em meio de NaCl 5% durante 5 minutos em eletrólito. ....	78
Figura 40 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s, e amostras branco e fosfato, com <i>top coat</i> , em meio de NaCl 5% durante 96h em eletrólito.....	79
Figura 41 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 180s (a) e 300s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com <i>top coat</i> , em meio de NaCl 5% durante 240h em eletrólito.....	80
Figura 42 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com <i>top coat</i> de espessura de 40 µm e pré-tratadas com: (a) revestimento de fosfato, (b) somente desengraxe. ....	82
Figura 43 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com <i>top coat</i> de espessura aprox. de 40 µm e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio durante: (a) 30s, (b) 60s, (c) 120s e (d) 180s.....	83
Figura 44 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com <i>top coat</i> de espessura aprox. de 40 µm e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio durante: (a) 300s, (b) 600s, (c) 1200s e (d) 2100s.....	84
Figura 45 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com <i>top coat</i> de espessura aprox. de 40 µm e pré-	

tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio durante: (a) 30s, (b) 60s, (c) 120s e (d) 180s.....85

Figura 46 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com *top coat* de espessura aprox. de 40 µm e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio durante: (a) 300s, (b) 600s, (c) 1200s e (d) 2100s.....85

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição de lama de banho de fosfato de zinco. Adaptado de PANOSSIAN, 2004. ....	12
Tabela 2: Misturas dos polímeros, ácido poliacrílico (PAA) e acrilamida (AM).....	27
Tabela 3: Distância entre os cortes, segundo a espessura do revestimento e substrato. ....	30
Tabela 4: Grau de enferrujamento e empolamento e suas respectivas Normas.....	32
Tabela 5 - Classificação de aderência segundo a ASTM 3359.....	38
Tabela 6 – Densidade de corrente e potenciais de corrosão para camadas de conversão em ácido hexafluorzircônio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s das amostras branco e fosfatizado. ....	47
Tabela 7: Densidade de corrente e potenciais de corrosão para camadas de conversão em ácido hexafluorzircônio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300 s e das amostras branco e fosfatizado. ....	50
Tabela 8: Resultado de Impedância real de 96 h do aço carbono com camada de conversão à base de ácido hexafluorzircônio com baixa duração de tratamento. ....	75
Tabela 9: Grau de aderência das amostras tratadas em banho de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, de acordo com a norma ASTM, comparado à fosfatização e amostra de aço somente desengraxada. ....	82
Tabela 10: Grau de aderência das amostras tratadas em banho de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio 9%, de acordo com a norma ASTM 3359, comparado à fosfatização e sem nenhum pré-tratamento. ....	84
Tabela 11: Resultados dos testes de empolamento e enferrujamento para amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio e pintadas com resina esmalte sintético.	86
Tabela 12: Resultados dos testes de empolamento e enferrujamento para amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio /titânio e pintadas com resina esmalte sintético. ....	87
Tabela 13 : Resultados do teste de migração com duração de 192h, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes tempos (ASTM D1654). ....	88

Tabela 14 - Resultados do teste de migração com duração de 192h, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio/ titânio em diferentes tempos (ASTM D1654). .....	89
---	----

## Lista de abreviaturas e símbolos

ATPM	ácido trimetileno fosfônico
AFM	microscopia de força atômica
E	potencial elétrico
E Ag/AgCl	eletrodo de prata/cloreto de prata
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
f	frequência
FRA	analisador de resposta de frequência
GPTMS	glicidoxipropiltrimetoxisilano
I	corrente elétrica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
OCP	potencial de circuito aberto
$R_e$	resistência do eletrólito
$R_c$	resistência da camada orgânica ou dos poros da camada
$R_p$	resistência de polarização
t	tempo
$Z'$	parte real da impedância
$Z''$	parte imaginária da impedância
$ Z $	módulo da impedância
SKPMF	<i>scanning Kelvin probe force microscope</i>

## Resumo

O trabalho teve como objetivo o estudo do desempenho contra a corrosão de revestimento formado por camadas de conversão obtidas através de ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/titânio em aço carbono SAE 1006. Foi investigado o comportamento eletroquímico por meio de análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica a fim de avaliar o comportamento do revestimento de conversão e microscopia eletrônica de varredura, para acompanhar a morfologia da camada conforme aumentava o tempo de tratamento. Ensaios de potencial de circuito aberto durante a formação da camada de conversão apontaram para a sua formação ao longo do tempo e a espectroscopia de impedância eletroquímica, também durante a formação da camada de conversão, demonstrou que quanto maior o tempo de tratamento, mais resistente é a camada formada. Também foram realizados ensaios de avaliação anticorrosiva com adição de *top coat* com resina esmalte sintético sobre a camada de conversão para avaliar o revestimento pintado quanto à resistência à corrosão. Os resultados demonstraram que a utilização do tratamento de conversão melhora a resistência à corrosão do aço carbono. Porém, só deve ser utilizado seguido de pintura, já que unicamente a camada de conversão não oferece proteção efetiva. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com *top coat* indicaram que o tratamento de conversão nanocerâmico pode apresentar desempenho semelhante à fosfatização e que o aumento do tempo de conversão não implica necessariamente aumento do desempenho anticorrosivo, como se esperava.

## **Abstract**

This study focus on the corrosion performance of the coating formed by the conversion layers obtained by hexafluozirconium and hexafluozirconium/titanium acid based solution on steel. The electrochemical behavior was investigated by analysis of electrochemical impedance spectroscopy, open circuit potential and potentiodynamic polarization to evaluate the behavior of the conversion coating and scanning electron microscopy, to monitor the layer morphology as the treatment time increased. Testing of the open circuit potential during the formation of conversion layer pointed to their training over time and electrochemical impedance spectroscopy also during the formation of conversion layer showed that the higher the treatment time, the more resistant layer is formed. Were also conducted tests to evaluate corrosion with the addition of top coat resin with synthetic enamel layer on the conversion to assess the painted finish for resistance to corrosion. The results show that using the conversion treatment improves the corrosion resistance of carbon steel. However, it should only be used followed by painting since only the conversion layer does not provide effective protection. Tests with electrochemical impedance spectroscopy indicated that the nanoceramic top coat treatment conversion may have similar performance to the phosphate, and increasing the conversion time does not necessarily increase the corrosion performance, as expected.

# 1 INTRODUÇÃO

Os metais recebem revestimento orgânico para melhorar a aparência e aumentarem a proteção contra a corrosão. O desempenho deste revestimento está normalmente associado à aplicação de um pré-tratamento que modifica a superfície do metal. O pré-tratamento resultante melhora a aderência da camada subsequente e reduz a tendência a ocorrer corrosão (Deck et al, 1998).

Os pré-tratamentos de conversão à base de cromato e fosfato têm sido utilizados ao longo dos anos em metais, como aço e alumínio, para melhorar as propriedades de resistência à corrosão e aderência dos revestimentos orgânicos e adesivos (Wang et al, 2008).

Contudo, preocupações ambientais e os riscos à saúde associados à manipulação de cromatos, em particular no estado de oxidação hexavalente, têm levado a esforços para desenvolver alternativas. Um grande avanço na redução da exposição do trabalhador e na descarga para o meio ambiente é obtido com a não lavagem das peças após tratamentos com cromatos. Teoricamente, todo o cromato é consumido na formação do revestimento, nenhum resíduo sairia da fábrica em fluxo de descarga. (Deck et al, 1998).

A necessidade de criação de processos chamados amigáveis que respeitem o meio ambiente iniciou o desenvolvimento, na indústria automotiva, por exemplo, de várias alternativas livres de cromo (cromo-free). A maioria são revestimentos de conversão química que incorporam ou não um agente para promover aderência, como por exemplo, o emprego de molibdatos, taninos e terras raras. Menezes, 2010 obteve bons resultados utilizando diferentes camadas de silanos, envolvendo o uso de Cério.

Neste trabalho, apresentamos o estudo do tratamento da superfície do aço carbono SAE 1006, utilizando solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio e uma solução composta à base de ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluortitânio, associado ou não à pintura, na proteção contra corrosão. Os



produtos de conversão obtidos são conhecidos comercialmente como “nanocerâmicos”. Foram realizados estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de aderência e ensaios de corrosão acelerada em névoa salina, avaliando migração subcutânea, empolamento e grau de enferrujamento.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar o desempenho contra corrosão de revestimento formado por camadas de conversão obtidas através de ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/titânio em aço carbono SAE 1006 como preparação para recebimento de revestimentos orgânicos e comparar estes aos métodos tradicionais de condicionamento de superfícies utilizados na indústria.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar os tempos necessários para a obtenção de uma camada de conversão efetiva.
- Investigar as diferenças entre a utilização de solução de conversão com ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/hexafluortitânio nas características da camada de conversão.
- Caracterizar morfológicamente as camadas de conversão obtidas.
- Analisar as propriedades anticorrosivas do pré-revestimento;
- Comparar os resultados obtidos com as camadas de conversão nanocerâmicas aos resultados de amostras de aço fosfatizadas.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Pintura: por que preparar a superfície?

A preparação da superfície é o requisito essencial para o sucesso do revestimento, isto é, a garantia da durabilidade do trabalho está na etapa inicial, antes de começar a pintura. A preparação da superfície consiste na limpeza e condicionamento do substrato a ser revestido. A superfície a ser tratada deve estar totalmente livre de contaminantes como: particulados, óleo, ferrugem, carepa de laminação, respingo de solda e sais de qualquer espécie para que não ocorram defeitos durante o processo de revestimento ou posteriormente, durante o uso do material (Hoch, 2007).

O insucesso da preparação da superfície poderá ocasionar a condição necessária e suficiente para que ocorra a corrosão. Os métodos práticos, adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos, segundo Gentil (2006), podem ser baseados nos métodos de:

- Modificação do processo – intervenção no projeto estrutural, condições de superfície e pela adição de proteção catódica;
- Modificação do meio corrosivo – intervenção na aeração da água em solução neutra, purificação ou diminuição da umidade do ar e adição de inibidores de corrosão.
- Modificação do metal – aumento da pureza, adição de elementos de liga e realização de tratamento térmico.
- Revestimentos protetores – revestimentos com produtos de reação (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica), revestimentos orgânicos (tintas, resinas ou polímeros, etc.), revestimentos inorgânicos (esmaltes e cimentos), revestimentos metálicos e protetores temporários.

No caso particular deste trabalho, o método adotado para diminuir a taxa de corrosão no material metálico é a utilização de camadas de conversão antes da aplicação de revestimentos protetores orgânicos, que tem como princípio básico o ataque eletroquímico, auxiliado de um revestimento orgânico posterior, com o uso de tinta, que o caracteriza como um pré-tratamento ao metal.

Segundo Callister (2006), este ataque eletroquímico, normalmente, tem seu início na superfície do material, provocando o ataque destrutivo e não intencional no metal. Gentil (2006) define o mecanismo eletroquímico como reações que envolvem transferência de cargas ou elétrons através de uma interface ou eletrólito, são os casos de corrosão observada em materiais metálicos, quando em presença de eletrólitos, podendo o eletrólito estar solubilizado em água ou fundido.

Este processo eletroquímico pode ser decomposto em três etapas principais:

- Processo anódico – passagem de íons para a solução;
- Deslocamento de elétrons e íons – observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;
- Processo catódico – recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons e moléculas existentes na solução.

No caso deste trabalho, em particular, a importância da atmosfera como meio corrosivo é grande, e pode ser confirmada pelo grande número de publicações científicas relacionadas com ensaios de corrosão utilizando diferentes materiais metálicos e prolongados períodos de exposição nos mais diferentes países (Barbosa, 2003). No amplo estudo levado a cabo por este autor, pode-se concluir que a corrosão atmosférica depende fundamentalmente dos seguintes fatores:

- Umidade relativa;

- Substâncias poluentes – partículas e gases;
- Temperatura;
- Tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica.

Para evitar este fenômeno, é necessário proteger o material. A maioria dos métodos de controle de corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Estas camadas são de formação natural ou artificial e em alguns casos, simultânea (Gentil, 2006). O sucesso do controle da corrosão e eficiência do revestimento depende então, do preparo da superfície receptora. Para este preparo eficiente necessita-se das seguintes operações:

### **3.1.1 Desengraxe**

Uma superfície limpa, livre de ferrugem, graxa, sujeira e umidade é tida como o melhor substrato para um bom recobrimento protetor. O desempenho do revestimento é função direta da limpeza e preparo da superfície.

Os meios de remoção de sujeira mais frequentemente utilizados são a detergência, a solubilização química e a ação mecânica. Os meios podem ser empregados isoladamente ou associados. Neste trabalho, em especial este tópico irá tratar somente da detergência, e no tópico posterior, da solubilização química, que estará associada ao processo.

O desengraxe é um processo cujo objetivo é remover os filmes e agregados de sujeira que se encontram aderidos na superfície metálica, mas que não tenham, em geral, reagido com as mesmas, no estrito sentido químico. Em geral, os banhos de desengraxe utilizam variáveis para compensar a ausência de agitação no banho e redução do tempo de tratamento, como o aumento da temperatura e o aumento da concentração dos banhos (Barbosa, 2003).

A detergência consegue emulsionar e, em alguns casos, promover a solubilização desta sujeira, mantendo-a sob a forma de suspensão, em pequenas

micelas, o que é possível graças à baixa tensão interfacial do banho, acrescido do fato de que na faixa alcalina de pH, as partículas em suspensão adquirem um elevado potencial elétrico, em relação à solução de limpeza. O mesmo acontece com a superfície metálica que passa a repelir as gotículas de sujeira, evitando a redeposição.

De acordo com o tipo de trabalho, a composição e a natureza dos compostos de limpeza alcalina, temos:

Alcalinos pesados – são utilizados para a limpeza do aço, quando a quantidade de sujeira é grande e de natureza severa. O pH das soluções variam de 12,4 a 13,8 e contém alta concentração de hidróxido de sódio, silicatos e tensoativos aniônicos.

Alcalinos médios – são utilizados em metais macios, como alumínio, latão e zinco, podendo ser tamponados ou inibidos. O pH do banho varia de 11,2 a 12,4.

Alcalinos leves – são utilizadas em metais e ligas mais facilmente atacáveis, são banhos totalmente isentos de alcalinidade produzida por hidróxido, mas sim por boratos, carbonatos e fosfatos. O pH das soluções se limitam em 10,5 a 11,2 (Gentil, 2006).

### **3.1.2. Decapagem**

É a ação química destrutiva de certas substâncias. Utilizada para otimizar o máximo possível o processo de limpeza, na remoção de carepas, óxidos, geralmente produtos de corrosão, com características de aderência e aspecto visual comprometido. Existem dois tipos de decapagem química: ácida e alcalina.

Decapagem ácida - São banhos ácidos, usado para dissolução das camadas de produtos de corrosão, permitindo a exposição do metal base nu para que se tenham condições de realizar os tratamentos posteriores. Utiliza-se de aditivos umectantes e inibidores para evitar o ataque forte ao metal base e a possibilidade de fragilização por hidrogênio.

Os principais ácidos utilizados são: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido fluorídrico. É necessário que após a decapagem seja feito um enxágue perfeito para a eliminação total do ácido.

Decapagem alcalina – sua utilização é maior em metais leves ou macios, procura-se usar produtos alcalinos aditivados de ácido cítrico, glucônico e EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), que conseguem solubilizar camadas de ferrugem da superfície de aço, pois formam sais complexos de ferro solúveis. Não há possibilidade de fragilização por hidrogênio, pois não há a formação do mesmo. Os processos são conhecidos como:

- Limpeza ultra-sônica – Combinação de ação mecânica promovida por cavitação com ação desengraxante de soluções de tensoativos;
- Decapagem eletrolítica – É a decapagem alcalina sendo associada ao uso de corrente elétrica.

Após esta sequência de procedimentos, o processo segue aplicando o pré-revestimento no substrato.

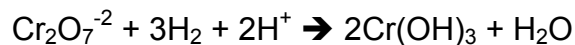
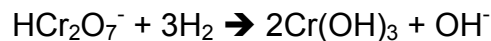
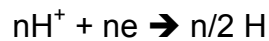
Os processos de tratamento de superfície mais utilizados em linhas em linhas brancas e automotivas até hoje com muita eficiência são a fosfatização e a cromatização. Porém, ambas causam preocupação e há intensa busca para sua substituição (Gentil, 2006).

### **3.2 Cromatização**

A camada de conversão de cromato é um tipo de revestimento muito eficiente para proteger a superfície do metal contra a corrosão. As camadas de conversão são formadas por processo químico em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromato ou ácido crômico. As propriedades de proteção à corrosão da camada deve-se a presença de Cr(VI) e Cr(III) no filme.

Este revestimento pode ser feito sobre o metal ou sobre camadas de óxidos e de fosfato. No segundo caso, é utilizado como vedante de poros, suplementando a proteção da camada de óxidos obtidos por anodização ou fosfatização (Eppensteiner, 1999). Deve-se ressaltar que o cromo hexavalente é consideravelmente mais tóxico que o cromo trivalente (EPA, 2006).

Algumas das prováveis reações no processo de cromatização:



### 3.3 Fosfatização

Segundo Panossian (2004), a fosfatização é um tratamento de conversão, onde um metal é convertido em um óxido, hidróxido ou sal do metal através de reações eletroquímicas que podem ocorrer tanto devido à imposição de corrente como devido ao ataque do metal por um oxidante presente na solução. Para a fosfatização, trata-se da conversão do metal em um fosfato insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais.

Os tipos de camadas fosfatizadas obtidas podem ser à base de fosfato de ferro, fosfato de zinco e fosfato de manganês. Apesar dos fosfatos de zinco apresentarem um custo mais elevado do que o fosfato de ferro, estes são os mais utilizados na prática, sendo o tipo exigido pela maioria das aplicações da indústria



automobilística (Scislowski in PANOSSIAN, 2004), pois atendem às especificações mais rigorosas como Itália (0,2 mg/IPb) e Nacionais (Federal: 0,5mg/IPb) (CPRH, 2001) deste setor.

### **3.3.1 Fosfato de zinco**

Os revestimentos formados à base de fosfato de zinco são obtidos a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores e outros constituintes do banho eventualmente adicionados, por exemplo, para controlar o crescimento dos cristais, aumentar ou diminuir a espessura da camada. O processo de obtenção pode se dar por imersão ou por aspersão.

As camadas deste tipo, obtidas sobre substrato ferroso a partir da grande maioria dos banhos utilizados na prática, são cristalinas e de coloração acinzentada, formadas por fosfato tetra hidratado de zinco, a hopeíta ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ), e fosfato duplo de ferro e de zinco tetra hidratado, a fosfilita ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ). A composição do banho e as condições de operação determinam a quantidade relativa de um ou outro composto. A parte da camada mais próxima do substrato é rica em ferro e a mais externa é rica em zinco. A microestrutura da camada depende, além da composição do banho e das condições de operação, do tipo de desengraxante alcalino utilizado no pré-tratamento (Rodzewich, in PANOSSIAN, 2004).

As camadas à base de zinco constituem-se em excelente base para a pintura, sendo preferida aos fosfatos à base de ferro em ambientes mais agressivos. Constituem-se ainda em acabamento adequado para as operações de conformação e quando oleadas, protegem adequadamente o substrato de aço. Camadas à base de fosfato de zinco e cálcio, ou mesmo as próprias camadas de fosfato de zinco, podem ser utilizadas para resistência à abrasão em condições menos severas, em substituição às camadas de fosfato de manganês (Metals handbook, 1987; ISO 9717, 1990; BS 3189, 1991, in PANOSSIAN, 2004). A espessura desta camada pode variar de 1 g/m<sup>2</sup> a 43 g/m<sup>2</sup> (Rodzewich, 1974; Metals handbook, 1987). Camadas até 10 g/m<sup>2</sup> são geralmente obtidas com banhos acelerados com nitrito e aplicados por aspersão ou imersão, sendo utilizadas como base para pintura. As

camadas com 5 g/m<sup>2</sup> são, em geral, obtidas por imersão e são destinadas para conformação ou oleamento.

### **3.3.2 Problemas ambientais**

Os pré-tratamentos para metais mais utilizados atualmente possuem como 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).

### **3.3.3 Formação de lama de fosfato.**

A formação de lama nos processos de fosfatização faz parte do processo e não pode ser evitada. Segundo Panossian (2004), nos processos de fosfatização de metais ferrosos, esta lama é basicamente constituída de fosfato férrico. Quando se fosfatiza um aço, mesmo na ausência de íons de ferro, o banho vai enriquecendo com íons ferrosos que, pela ação do oxigênio dissolvido (no caso de banhos não-acelerados) ou pela ação dos oxidantes (no caso de banhos acelerados), passam a íons férricos e precipitam em forma de lama, ou seja, os íons ferrosos que não entram na reação da formação da fosfilita reagem com os oxidantes do meio passando a ferro (III). Este é responsável pela lama de compostos ferrosos que precipitam no tanque (Foldes, A in Arsand, 2001).

Além do fosfato férrico, a lama contém sempre uma quantidade de fosfatos de metais que fazem parte da formulação do banho, como fosfato de zinco, manganês ou cálcio. Estes últimos formam-se por desbalanceamento do banho. Em banhos com adição de fluoretos, outro componente da lama é o fluoroaluminato de sódio, composto altamente insolúvel.

Segundo Rausch (1990, p.278), a lama pode conter de 10% a 40% de sólidos em massa.

Segundo Panossian (2004), na composição dos lodos de fosfatos têm sido encontrados os seguintes compostos:

- fosfato básico de ferro (III) dodecaidratado (cacoxenita);
- fosfato de zinco tetraidratado (para-hopeita);
- fosfato básico de ferro (III) anidro (laubmanita);
- fosfato de ferro II anidro (wolfeita);
- fosfato básico de ferro (III) anidro;
- fosfato básico de ferro (II, III) diidratado (dufrenita);
- fosfato de zinco tetraidratado (hopeita);
- fosfato de zinco tetraidratado.

Uma composição típica de lama formada num banho à base de fosfato de zinco modificado com cálcio é mostrada na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1: Composição de lama de banho de fosfato de zinco. Adaptado de PANOSSIAN, 2004.

Componente	Porcentagem (em massa)
Fe	20%
Zn	8%
Ca	2%
Fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	45%
Água	Restante

As principais fontes de produção de efluentes em processos de pré-tratamento são as águas de lavagem das peças e as soluções com eficiência esgotada que são descartadas (desengraxantes, decapantes, ativadores, etc.), as

quais possuem altas concentrações de poluentes. Cada água de lavagem possui os íons correspondentes ao seu processo. Desta forma, em águas de lavagem de processos de fosfatização de zinco há, de forma generalizada, íons metálicos ferro, zinco e níquel e íons fosfatos, podendo ainda existir nitritos e nitratos derivados dos sais de níquel ou de aceleradores do processo (Foldes, A in Arsand, 2001).

Todos estes compostos produzidos de forma inerente nos processos de fosfatização acabam como efluentes e acarretam dificuldades ao sistema de tratamento.

### **3.4 Alternativas à fosfatização**

A fosfatização surgiu como uma maneira econômica e efetiva de proteção para muitos metais expostos a diversas condições de aplicação e meios. Até os dias de hoje, os fosfatos, juntamente com os cromatos, vêm se apresentando como os mais efetivos filmes inibidores para preparação à pintura de aços e aços galvanizados. Além da eficiência, outras razões justificam o uso deste tratamento: boa aderência às tintas, boa aparência, espessa camada e notável resistência à corrosão já comprovada durante muitos anos de aplicação. O principal e talvez único argumento apresentado para a substituição do fosfato/cromato é seu caráter poluente.

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

Foram então realizados estudos com uma nova geração de produtos para proteção de ligas, de caráter ambiental mais favorável, como são os casos dos molibdatos, taninos, boratos, polímeros condutores, silanos, terras raras e nanocerâmicos.

### 3.4.1 Molibdatos

Os primeiros estudos empregados a metais como alternativas aos fosfatos/cromatos foram os oxiânios, com estruturas eletrônicas similares ao cromato, como os molibdatos, permanganatos, vanadatos e tungstatos. O molibdato entre estes, foi o composto mais investigado devido à sua natureza não tóxica e habilidade em reduzir a formação de pites em aços inoxidáveis (Mansfeld, Wang, 1994).

Mansfeld (1994); Breslin (1994); Badawy (1996) e Al Kharafi (1998), estão entre os autores que estudaram a ação dos molibdatos como inibidor para alumínio e suas ligas, segundo Lump 2005.

Mansfeld (1994) estudou métodos de proteção contra a corrosão por pite em ligas de alumínio alto cobre, em imersão em solução fervente de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , polarização anódica em solução  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e imersão em solução fervente de  $\text{CeCl}_3$ . Para a liga 2024-T3 (Al-4,4Cu-0,6Mn-1,5Mg) foram observadas melhoras significativas na resistência à corrosão localizada. O molibdato e o cério parecem produzir um efeito sinérgico através de um mecanismo ainda não conhecido.

Breslin (1994) estudou o comportamento eletroquímico do alumínio em soluções de cloreto contendo ânions cromato e molibdato, objetivando um maior esclarecimento sobre o mecanismo de passivação exercido por estes ânions. Estes elementos, quando ligados ao alumínio ou presentes na forma de sais de cromato e sais de molibdato em soluções, melhoram a resistência à corrosão do alumínio e de muitas ligas de alumínio. Entretanto, o mecanismo pelo qual se dá a passivação ainda é pouco conhecido.

Badawy (1996) juntamente com AL-KHARAFI (1998) estudou o comportamento eletroquímico do Al, liga Al6061 e liga Al-Cu em soluções isentas de cloreto com diferentes valores de pH. Tanto o molibdato como o dicromato apresentaram ação inibidora contra a corrosão. A exposição de diferentes eletrodos em soluções a pH 2 contendo  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , à mesma concentração,

mostraram que o Cr e o Mo são incorporados na matriz do filme passivo do alumínio e suas ligas, enquanto o enxofre não é incorporado. O anion dicromato mostrou-se mais efetivo na inibição do processo corrosivo e de acordo com Badawy isso se deve ao seu menor tamanho comparativamente à espécie polimérica de molibdato ( $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ), o que permite uma melhor acomodação nas regiões falhas da camada passiva, além de ser um agente oxidante mais efetivo, levando à formação de uma camada passiva estável.

De acordo com LUMPP, (2005), o revestimento à base de molibdato pode ser produzido com diferentes cores. A coloração preta pode ser obtida a partir de banhos contendo molibdato de amônio ou de sódio, sais de íons oxalato ou ácido oxálico, sulfato de amônio e surfactantes. Estas camadas apresentam resistência à corrosão muito baixa e são utilizadas com tratamento complementar de óleos, ceras ou lacas. Encontram aplicação em coletores solares, porém com desempenho inferior ao cromo preto utilizado para o mesmo fim.

### **3.4.2 Taninos**

Os taninos são amplamente utilizados desde 1500 a.C. nas mais diversas aplicações. A sua aplicação mais antiga é no curtimento de pele de animais, que se deve à capacidade de complexar e polimerizar proteínas, proporcionando a obtenção do couro. Mesmo sendo muito antiga, a tecnologia do couro segue os mesmos princípios básicos até hoje. A causa principal do uso de taninos na indústria do couro é o fato destes se fixarem de forma muito efetiva na estrutura do colágeno, proporcionando dureza e tocabilidade no couro curtido. (Peres, 2010).

O tanino é utilizado por mais de 100 anos na formulação de água de alimentação de caldeiras de baixa pressão para prevenir a corrosão das partes internas e por mais de quarenta anos nos sistemas de resfriamento a água. Segundo Peres, ele é responsável por reduzir a concentração de oxigênio em meios aquosos aerados e produzir um filme protetor. Jaén et al (1999) atribuem este mecanismo de ação inibidora dos taninos à transformação de produtos de corrosão

de ferro como a lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) e a geotita ( $\alpha$ -FeOOH) em produtos inertes, estáveis e aderentes.

Como inibidor de corrosão, os taninos foram estudados em meio ácido, para aço carbono utilizado na indústria automotiva (Rahim 2007), ou testado em conjunção com ácido fosfórico para amostras de aço pré-oxidadas em meio de cloreto de sódio. (Rahim 2008). Na fosfatização, o tanino já é utilizado há muitos anos, tanto em formulações simples, com apenas ácido fosfórico, tanino hidrolisável, água e álcool (Shreir, 1958), como no desenvolvimento de fosfatização para aço previamente oxidado, com agentes surfactantes, a ser utilizado em superfícies onde não é possível fazer uso de jateamento abrasivo. (Emeric, 1992). Em *primers*, é amplamente utilizado por reagir com os formaldeídos da sua composição (Peres, 2010).

### **3.4.3 Boratos**

Muitos pesquisadores, ao investigarem o comportamento eletroquímico de metais ou ligas, principalmente ferro, aço, níquel e cobre, o faz em solução tampão Bórax – ácido bórico, sem, contudo questionarem o papel do íon borato em seus resultados. A solução, nestes casos, funciona ou como eletrólito suporte ou como teste em branco a outras soluções contendo íons cloreto ou sulfato. A opção por se trabalhar com essa solução se dá principalmente porque neste eletrólito, a redução catódica dos filmes de óxidos iniciais é fácil (Martini, 1996), a passivação anódica é altamente eficiente e não ocorre dissolução do ferro.

Muitos autores o consideram como inibidor do processo de corrosão, principalmente para o ferro fundido e aço, por ser constituinte da camada depositada, formada em altos potenciais anódicos. Seo e Sato em 1977 analisaram por espectroscopia eletrodos anodizados em solução de boro. Eles propõem a formação de um filme de duas camadas com diferentes mecanismos de formação; a camada externa seria formada por oxidação anódica dos íons ferrosos dissolvidos do Fe metálico durante o período inicial de passivação. (Bhardwaj 1991 e Martini 1996)

#### 3.4.4 Polímeros condutores

A Polianilina (PAni) é um polímero sintetizado via química ou eletroquímica a partir de seu monômero, a anilina. Nos últimos anos seu estudo vem se intensificando devido as variadas possibilidades de aplicações deste revestimento, também chamados de metais sintéticos, por que podem alcançar condutividade elétrica da ordem de grandeza próxima dos metais, como Cu, Al e Fe (Meneguzzi, 2000)

Segundo Travers (1990), trata-se de polimerização que pode ser conduzida em solução ácida, produzindo uma reação com alto rendimento e/ou um polímero com altos níveis de condutividade. Entre os polímeros condutores conhecidos, a PAni é um dos que apresenta maior potencial para aplicações tecnológicas devido ao seu baixo custo de polimerização, estabilidade térmica, simplicidade de síntese, condutividade e baixo custo do monômero.

Meneguzzi (2000) estudou a possibilidade de eletrossíntese destes polímeros intrinsecamente condutores sobre metais passiváveis em meio aquoso ácido pelos métodos potencioestático e potenciodinâmico sem dissolução dos eletrodos. O autor observou que os filmes de naftilaminas oferecem uma barreira parcial contra corrosão e quando polimerizado com anilina forma compósito Poli 1,5-diaminonaftaleno/Polianilina que passiva anodicamente o Fe em meio de sulfato pH 4.

Fornari Jr (2001) adicionou um plastificante (Dodecifenol–DDPh) à PAni previamente solubilizada em N–metilpirrolidinona (NMP) e avaliou o filme depositado sobre aço carbono. A PAni sintetizada foi utilizada nas condições dopada e dedopada com 5% de ácido-toluenosulfônico (TSA) e também em uma mistura de PAni com poli (ortometoxianilina) (POMA) em diversas proporções e igualmente, dopada e dedopada com 5% de TSA. O melhor resultado obtido foi com a adição de 5% de DDPh à PAni seguido de aquecimento sob vácuo a 200°C durante uma hora.



Lauxen (2010) conseguiu depositar eletroquimicamente um filme de poli 5 amino 1 naftol homogêneo e compacto sobre aço carbono através de voltametria cíclica e potencial constante em eletrólito  $\text{KNO}_3$  0,1M. Os filmes apresentaram espessura delgada e os que obtiveram maior resistência à corrosão foram os sintetizados em potencial constante por 20 minutos. Por esta estratégia pode-se eletrosintetizar filmes orgânicos diretamente sobre as superfícies metálicas a partir dos monômeros. Se forem utilizados monômeros funcionalizados, pode-se supor futuras reações entre as camadas obtidas e as tintas aplicadas sobre estas, melhorando a aderência.

### 3.4.5 Silano

Monômeros de compostos orgânicos de silício utilizados como primers em fibras de vidro ilustram bem as características destes materiais: o grupo metoxi reage com a água da superfície para formar grupos  $-\text{Si}-\text{OH}$  que reagem com os grupos  $\text{SiOH}$  do vidro para formar ligações do tipo  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , ligando o silano à superfície do vidro. Do outro lado, o grupo funcional reage com a molécula da resina e funciona como agente de acoplamento, colando um ao outro. (Smith, 1983).

Esse mecanismo foi estendido aos metais, pressupondo a existência do grupo hidroxila na superfície destes:  $\text{Me}-\text{OH}$ . (Ramos, 2009). Vários estudos sobre silanos foram realizados.

Walker (1980) utilizou o silano n-beta aminoetil aminopropiltrimetilmtoxilano (A1120) como promotor de aderência no pré-tratamento de superfície de aço carbono para pinturas com tintas de resinas epóxi poliuretanas e verificou um aumento significativo da força de adesão dos filmes desenvolvidos, com efeito muito mais significativo para tintas poliuretanas.

Ramos (2009) estudou a obtenção sobre o substrato de aço SAE 1010 de camadas duplas de diferentes monossilanos e suas combinações entre si e entre dois diferentes tipos de tinta. Os silanos utilizados foram APTS (Aminoetilaminopropiltrimetoxisilano), PhTMS (Feniltrimetoxisilano), GPTMS

(Glicidoxipropiltrimetoxisilano), TEOS (Tetraetoxisilano), VS (Viniltriétoxisilano) e VTMOs (Viniltrimetoxisilano) e tintas de resinas acrílicas e poliuretanas. O melhor desempenho silanos/tinta na proteção contra a corrosão do aço foi com a combinação VS + GPTMS pintadas com tinta PU. A combinação atribuiu característica de bom formador de rede (VS) unindo ao outro silano (GPTMS) com grupamento orgânico funcional compatível com a tinta PU.

### 3.5 Nanocerâmicos

Embora os revestimentos de conversão à base de fosfatos e cromatos sejam utilizados ao longo dos anos com eficiência, adicionando propriedades como, boa resistência à corrosão e boa aderência à tinta, surgiu a necessidade de novas tecnologias, com propriedades e eficiência semelhantes, mas com processos ecologicamente sustentáveis (Panossian, 2010).

A partir deste contexto, surgiram algumas linhas de revestimentos livres de cromo e de fosfatos, entre elas, os nanocerâmicos. O nanocerâmico é um produto desenvolvido a partir de compostos químicos à base de ácidos hexafluorzircônio e/ou hexafluortitânio para o pré-tratamento de superfícies de metais. A partir de uma reação de conversão supõe-se a obtenção de uma camada de óxidos na superfície do substrato metálico, como mostra Figura 1.

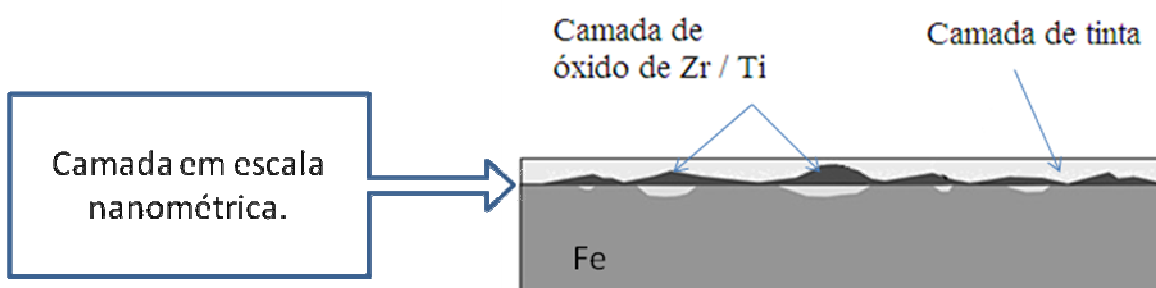


Figura 1: Depósito de óxidos (Zr, Ti) diretamente sobre a superfície através reações eletroquímicas.

O revestimento apresenta um grande potencial de substituição dos fosfatos que já são utilizados há mais de 150 anos em processos de pré-tratamento de metais.

### **3.5.1 Aplicações**

O foco dos investidores da área com o novo processo com nanocerâmicos são os setores de eletrodomésticos, principalmente linha branca, e móveis metálicos, afirma Muller (2005). O novo pré-tratamento já é aplicado a nível industrial e no Brasil algumas empresas já iniciaram seus processos com o revestimento de conversão à base de Zr.

As Indústrias Sasazaki, em julho de 2009, adequaram sua linha ao novo processo de pré-tratamento de superfície, aplicando-o em portas e janelas de aço, sendo que o teste inicial na linha de produção começou em 2008. Segundo a empresa, a camada de nanocerâmico propicia um revestimento uniforme ao perfil das esquadrias, aumenta a adesão da tinta de acabamento e protege a superfície metálica contra corrosão. A solução de conversão à base de fluorzircônio substituiu os tratamentos por fosfato de zinco, níquel e manganês (tricatiônica) (Sazazaki, 2009).

### **3.5.2 Vantagens**

A principal vantagem do revestimento nanocerâmico é a diminuição dos resíduos em tratamento de efluentes resultantes do processo, visto que o processo de fosfatização possui um efluente de difícil tratamento quando comparado com o processo de conversão à base de zircônio/titânio. Este último gera um efluente aquoso, com íons de Zr e Ti (Zaparolli, 2005).

Entre outras vantagens ofertadas por essa alternativa estão:

- A redução de uma etapa no processo, comparado à fosfatização, que pode ser observado comparativamente na Figura 2 abaixo.

- A diminuição dos gastos energéticos, já que a conversão do revestimento é realizada a temperatura ambiente, ao contrário do que ocorre com os tratamentos tradicionais de fosfatização, em que são realizados a temperaturas elevadas. Este fator possibilita a economia de energia durante o processo.



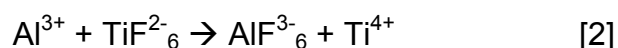
Figura 2 - Comparação do processo de revestimento nanoestruturado vs. revestimento de fosfato - adaptado de Fristad, 2006.

### 3.5.3 Mecanismo de formação do filme

O modo de obtenção das camadas de conversão consiste em converter a superfície metálica de um estado ativo para passivo, através do emprego de determinados íons. Os filmes formados podem ser constituídos de uma mistura de produtos de corrosão entre o metal do substrato e as espécies reduzidas de íons presentes em solução, formando uma camada denominada “camada de conversão”. Podem ser obtidos por meio de simples imersão em solução contendo íons de zircônio ou de aplicação de corrente catódica ao substrato que será recoberto por deposição eletroquímica (WILCOX, 1998).

Nordlien (2002) e Lunder (2004) mostraram em seu trabalho que as camadas de conversão formadas à base de Zr-Ti em substratos de alumínio AA6060 não possuem uniformidade e são fortemente afetadas pela presença de partículas catódicas de intermetálicos presentes na liga. Durante a formação do filme, a presença de íons livres de fluoreto dissolverá a camada de óxido natural da superfície, acompanhada de um deslocamento inicial do potencial de corrosão na direção negativa, ocasionando a dissolução do metal e a formação de complexos pelas seguintes reações:

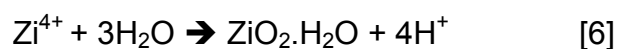
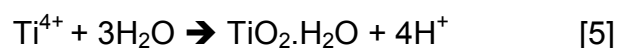




As reações catódicas ocorrem predominantemente em partículas de intermetálicos do alumínio, e são as reações de redução do oxigênio e evolução de hidrogênio:



Segundo os autores, as camadas de difusão alcalina formadas adjacentes às partículas de intermetálicos resultam nas reações [3] e [4], que favorecem a precipitação do filme convertido, contendo óxido de zircônio e titânio, de acordo com as reações:



Ambos,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , são estáveis na presença de água (Pourbaix, 1974). No entanto, a presença de um óxido hidratado, tal qual indicado nas equações acima, é mais provável e em bom acordo com a proporção de O/H determinada, segundo experimentos de Lunder (2004).

Durante as fases iniciais de imersão no banho de conversão, uma película do óxido natural do substrato é removida ou diminuída devido à presença de fluoretos no banho. Sucessivamente, a camada de conversão inicia sua deposição em regiões catódicas, de intermetálicos. O filme apresenta progressivamente um crescimento lateral, na região em torno dos intermetálicos, cobrindo toda a superfície (Andretta, 2007).

Nordlien, (2002), observou em seus estudos que em amostras tratadas durante 1 minuto de imersão em solução de conversão adicionada de um polímero (Alodine 2840), a superfície de alumínio, observado em MEV/EDS (Figura 3),

apresenta “ilhas” discretas de depósito, regiões em cinza escuro quando em baixa ampliação e quando em alta ampliação, mostra que a nucleação das “ilhas” inicia principalmente a partir de partículas intermetálicas da matriz da liga, que se acredita ser Al (Fe,Mn). A partir da análise EDS (Figura 3d), observa-se que a maior parte da superfície é alumínio nu (Figura 3c, ponto 1) enquanto que as camadas de óxido de Zr e Ti cresceram nas partículas intermetálicas.

Segundo o autor, o aumento do tempo de imersão em solução melhorou um pouco a cobertura da superfície, porém, o filme ainda era relativamente não uniforme. O autor pode constatar que a camada de conversão era à base de compostos de Zr e Ti e que a sua formação na superfície era muito heterogênea neste sistema. Além disso, a conversão do revestimento é caracterizada por uma estrutura composta de subcamada de um óxido formado nos intermetálicos e um filme de polímero em cima do óxido e que o polímero cobriu uma área de metal muito maior do que o óxido de base.

Andreatta, em estudo posterior, por meio de medidas de potencial Volta em SKPFM, mostrou que os intermetálicos tornam-se mais catódicos após preparação de superfície e que durante as fases iniciais de imersão no banho de conversão, o filme de óxido naturalmente formado é atacado devido à presença de fluoretos no banho. Sucessivamente, ocorre o início da deposição da camada de conversão sobre os intermetálicos, que são os locais onde ocorrem reações catódicas que favorecem a formação da camada.

O filme passa a crescer lateralmente ao intermetálico e abrange progressivamente toda a superfície. No entanto, o filme depositado é aparentemente mais espesso no intermetálico que na matriz. A formação da camada de conversão reduz progressivamente a diferença de potencial entre intermetálicos e matriz. Esta diferença de potencial é completamente eliminada por relativamente longos tempos de imersão. Além disso, a matriz se torna mais nobre, como resultado da deposição de uma camada contínua.

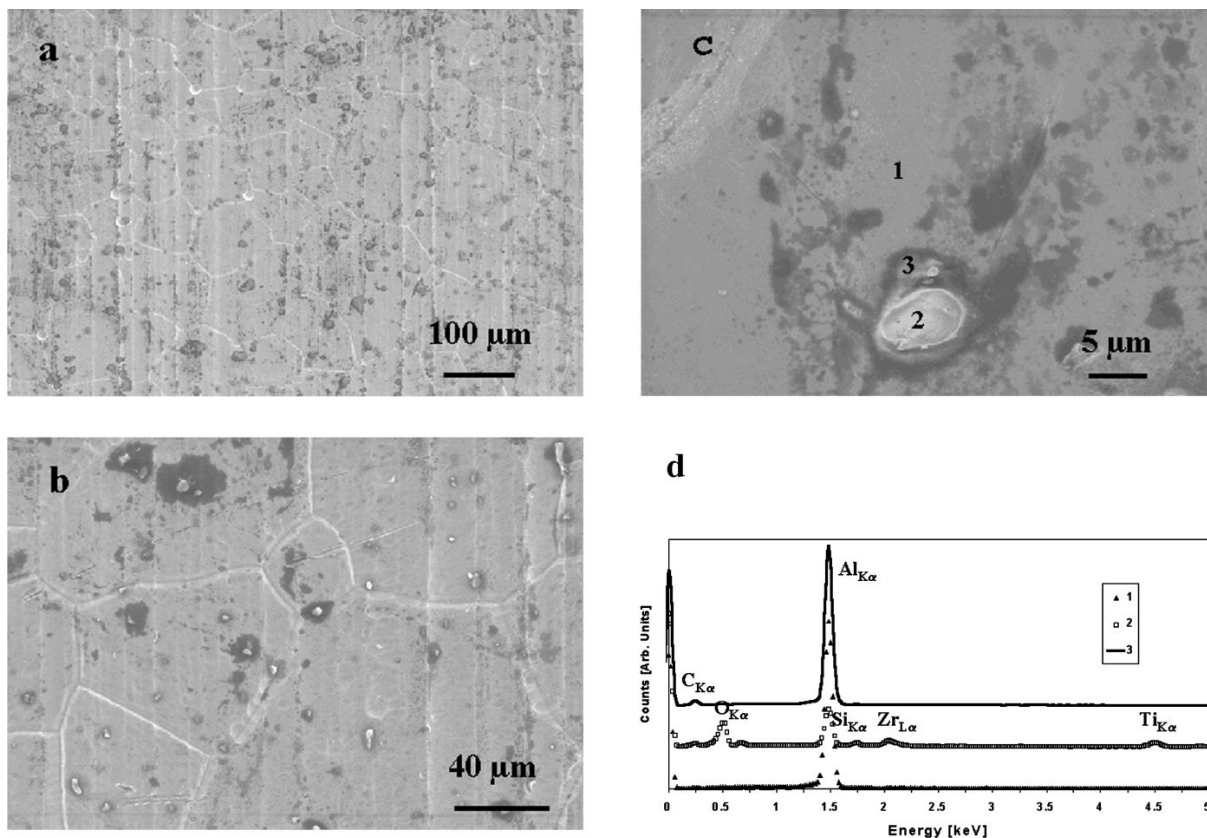


Figura 3 - MEV-EDS após 1 minuto de exposição em solução de conversão Alodine 2840 com pequeno aumento: (a) mostrando a microestrutura geral e na maior ampliação (b) e (c) mostrando maiores detalhes. A análise EDS dos três pontos marcados na (c) são mostrados em (d) – Fonte: Nordlien, 2002.

Lunder (2004) fez a mesma constatação quanto às zonas preferências de formação da camada de conversão e acrescentou que a redução do pH e o aumento da agitação durante a deposição inibem o crescimento da camada.

### 3.5.4 Agitação e pH.

Desde a formação da camada de conversão, o processo é controlado por variações locais de pH na superfície do substrato, a espessura e a distribuição do depósito deve ser afetada pela agitação do eletrólito.

Segundo Lunder (2004), o aumento da agitação reduz a camada de difusão alcalina em torno das partículas, restringindo assim a zona onde o pH é alto o suficiente para permitir a deposição de uma camada de conversão contínua. Com

o aumento do pH do banho de conversão o efeito é oposto, facilitando o acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas.

O óxido resultante da deposição sobre as partículas de intermetálicos, em alumínio, parece ter apenas um efeito limitado sobre a atividade catódica das partículas. Segundo Lunder (2004), a atividade catódica persistente em partículas provoca um aumento significativo no pH e o filme de óxido se deposita em condições de estagnação.

### **3.5.5 Eficiência do tratamento**

A literatura é muito escassa em trabalhos realizados na presença dos ácidos hexafluor-zircônio e hexafluor-titânio como formadores de camada de proteção contra a corrosão. Alguns autores avaliaram o desempenho do pré-revestimento obtido e estão relacionados a seguir.

Em 1997, Fedrizzi avaliou um revestimento 'livre de cromo', à base de fluortitanato, com o objetivo de melhorar o pré-revestimento em ligas de alumínio, a fim de utilizá-lo em substituição à cromatização. Segundo ele, o processo de tratamento depende da formulação dos banhos e isto pode afetar o crescimento da camada de conversão química.

Neste estudo, Fedrizzi avaliou o desempenho da camada convertida a partir de fluortitanato e da adição de sais de titânio com duas formas de desengraxe: alcalino e ácido, e duas formas de pintura após pré-tratamento: com uma tinta vinílica e com uma tinta epóxi. Também variou os tempos de imersão de 60s a 120s, caracterizando o revestimento com ensaios de EIE, em 0,1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com e sem pintura posterior, tudo isso comparando ao tratamento tradicional à base de cromato.

O autor concluiu que o aumento da concentração de sais de titânio favorece a formação de uma camada mais espessa e mais contínua e os ensaios eletroquímicos mostraram que a adição dos sais promove maior proteção à



corrosão. Também conclui que a proteção contra a corrosão do novo revestimento ainda é menos eficiente que os banhos tradicionais de cromatos.

Em 2002, Fedrizzi e Andreatta fez um estudo comparativo do efeito da limpeza do substrato de alumínio na conversão química dos revestimentos. Três tipos de preparação da superfície foram realizados nas amostras: decapagem, desengraxe e decapagem + desengraxe e três tipos de conversão química foram realizados: à base de cromato, fluortitanato e flurziconato.

Para as superfícies tratadas com cromato, independentes do tratamento, todas obtiveram bom desempenho. Um mau comportamento foi observado em amostras limpas em banho alcalino e tratadas com solução de conversão, o que pode estar relacionado com a modificação da superfície de alumínio pelo ataque químico. Porém, para o fluortitanato, o banho decapante + desengraxante alcalino foi o mais eficiente.

Goemine, em 1995, lembrou que polímeros orgânicos sintéticos são muitas vezes usados em conjunto com zircônio e compostos de titânio para aumentar a adesão da pintura. Em vista disto, vários autores (Deck, 1998, Mirabedini 2005 e Wang, 2009) usaram da mesma idéia para melhorar o desempenho do revestimento de conversão à base de Zr e de Ti.

Segundo Deck (1998), a escolha do polímero é fundamental para garantir o bom desempenho do revestimento. Este fez um estudo combinado com soluções de 60% de ácido hexafluorzircônio e 40% de ácido hexafluortitânio com pH ajustado a 4,0 e misturadas a ácido poliacrílico (PAA) e acrilamida (AM), conforme mostra a Tabela 2. Ele também comparou o revestimento obtido com o desempenho do revestimento de cromato.

O melhor desempenho obtido foi com a combinação de ácido fluorzircônio e o polímero 07:03 PAA/AM. Ensaio de EIE demonstraram que a adição de polímero reforçou a estabilidade e resistência à corrosão fornecida pelo tratamento com os fluorácidos. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura

demonstraram que a morfologia do revestimento é melhorada com adição do polímero, que uniformiza a camada do revestimento, especialmente com o enriquecimento de titânio, pois especialmente camadas obtidas com zircônio tiveram uma superfície não uniforme.

Tabela 2: Misturas dos polímeros, ácido poliacrílico (PAA) e acrilamida (AM).

Marca	Tipo de polímero	Concentração (g/L)
Acumer 1510	Poli (ácido acrílico)	0.25
DCA-155	7:3 AA/AM copolímero	0.30
Experimental	9:1 AA/AM copolímero	0.30
Polymer 1142	Poliacrilamida	0.25

Mirabedini (2005) também fez um estudo em que utilizava solução de conversão com base em:

- Ácido poliacrílico (PAA) combinado com ácido hexafluorzircônio (PAA + ZR), em concentração de 1g PAA/L e 1g  $H_2ZrF_6/L$ . A solução de conversão de ácido hexafluorzircônio teve sua concentração em 1g  $H_2ZrF_6/L$  (Zr);
- Cromatização;
- Ácido Poliacrílico (PAA) como pré-tratamento.

Utilizando substrato de alumínio e tinta epóxi/poliéster, os resultados mostraram que, em ensaio de câmara úmida por 1000 h, depois de o substrato ser cromatizado, não foi observada nenhuma modificação. A amostra de PAA + Zr obteve o melhor desempenho e apenas 5% da área da amostra desenvolveu manchas escuras. Em ensaio de névoa salina durante 1000 h, o melhor desempenho, depois do pré-revestimento com cromato, continuou sendo o revestimento de PAA + Zr, porém inferior que o desempenho em câmara úmida.

Em ensaio de aderência, o desempenho do pré-revestimento PAA + Zr é comparável com o desempenho do cromato, com elevada força de adesão, comparativamente mais elevada que as demais, apresentando baixa área de destacamento da pintura, indicando que a adição de polímero melhora o desempenho do pré-revestimento.

Em 2008, Wang publica sua tentativa de melhorar o revestimento de conversão com base em hexafluorzircônio e hexafluortitânio com a adição de ácido amino trimetileno fosfônico (ATMP) em solução, à temperatura ambiente, variando o tempo de imersão de 30s a 180s. Os resultados eletroquímicos mostram uma grande semelhança no comportamento de resistência entre os diferentes tempos de imersão e resistência à corrosão comparável ao revestimento de cromato. Os ensaios de névoa salina mostraram que o ATMP melhorou consideravelmente o desempenho do pré-revestimento, porém, não foi tão bom quanto o cromato.

Em 2009, Wang retomou o estudo, a fim de caracterizar morfologicamente a formação do pré-revestimento. Utilizando a concentração da solução em 40% de ácido hexafluortitânio, 45% de hexafluorzircônio e 50% de ATMP aquoso (a solução de conversão continha 0.065% Ti, 0.024% Zr, 0.186% F e 0.08% ATMP), mostrou através de análise topográfica por AFM que sobre a superfície do substrato havia nanopartículas de zircônio. Também constatou que a camada híbrida formada por Zr/Ti/ATMP é muito mais densa e do que a camada composta somente por Zr/Ti, o que favoreceu uma melhor resistência oferecida pela camada híbrida nos ensaios eletroquímicos.

A maioria dos autores fez uso de substrato de alumínio e nenhuma referencia encontrada fez uso do pré-revestimento sobre aço carbono.

## 3.6 Ensaio

### 3.6.1 Eletroquímicos

O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) é o potencial medido quando um determinado metal está imerso em um meio eletrolítico. O valor do  $E_{\text{corr}}$  irá depender da natureza dos processos catódicos e anódicos envolvidos e das atividades das espécies envolvidas. Assim, o valor do  $E_{\text{corr}}$  é dependente das reações que ocorrem na interface da superfície do metal. Essas condições são modificadas ao decorrer do tempo e em função da formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, da modificação morfológica destas camadas, do preenchimento dos poros, da composição da solução entre outros. (Wolyneć, 2003).

O  $E_{\text{corr}}$  é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e o monitoramento da variação do potencial com o tempo é recomendado nos estágios iniciais dos ensaios eletroquímicos, pois as condições do metal modificam-se ao longo do tempo de imersão em solução eletrolítica. Logo, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é necessário realizar a medida direta deste potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também conhecida como medida de potencial em circuito aberto (OCP).

Assim, o monitoramento da medida deste potencial após a imersão do metal em solução eletrolítica pode fornecer informações importantes para a investigação, tanto no emprego do método de proteção (revestimentos, inibidores, proteção catódica e outros) como também do seu desempenho na resistência à corrosão.

As medidas de OCP em função do tempo são fundamentais quando se deseja estudar um comportamento do metal através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, pois a perturbação aplicada ao eletrodo ocorre em torno do  $E_{\text{corr}}$ . Assim, é necessário que o potencial esteja estável ( $E_{\text{corr}}$  constante), ou seja, o sistema deve atingir o estado estacionário, o que irá evitar problemas nos resultados de baixa frequência (Guedes, 2004).

Da mesma forma que na EIE, as curvas de polarização também devem ser realizadas após as medidas do OCP em função do tempo. Então, estes ensaios eletroquímicos geralmente são realizados após a medida do  $E_{corr}$  em função do tempo e o tempo de estabilização do potencial depende do metal, meio e condições de trabalho.

Andreatta et al (2007) utilizaram-se da medida de OCP em solução de conversão durante o pré-tratamento, para observar o comportamento do potencial durante a formação da camada.

### 3.6.2 Ensaios de Aderência

O ensaio de aderência é utilizado para avaliar a aderência de tintas sobre o substrato, assim como as camadas entre si.

No método mais empregado (ASTM 3359) a superfície pintada é submetida a um sistema de cortes retangulares entrecruzados em uma distância determinada e que penetram até à base e uma fita específica é colada sobre a área cortada e arrancada.

Examinam-se visualmente as bordas dos cortes soltos ou descolados, avaliando-se em comparação com a tabela de classificação dos resultados oferecida pela norma. A distância entre os cortes a ser utilizada deve obedecer ao seguinte critério (Tabela 3):

Tabela 3: Distância entre os cortes, segundo a espessura do revestimento e substrato.

Distância entre cortes	Espessura da camada ( $\mu\text{m}$ )	Substrato
1mm	0 a 60	Duro
2mm	0 a 60	Mole
2mm	61 a 120	Duro e Mole
3mm	121 a 250	Duro e Mole

Fonte: ASTM 3359

### **3.6.3 Ensaio de Névoa Salina**

O ensaio de névoa salina é realizado para obter informação de resistência à corrosão para amostras de metais e de metais revestidos, expostos em uma câmara de testes. Esta prática proporciona um ambiente corrosivo controlado e é normatizada de acordo com a Norma ASTM B 117. Os corpos de prova são submetidos à corrosão acelerada em uma câmara fechada onde é pulverizada uma névoa de solução salina de NaCl 5% ,com temperatura controlada de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e pH permanecendo aproximado a 7. As amostras devem ser suportadas ou suspensas entre  $15$  e  $30^{\circ}$  em relação à vertical e de preferência paralelas à direção principal do fluxo de névoa da câmara.

O desempenho dos revestimentos em ambientes naturais não deve ser relacionado com os dados dos resultados em névoa salina, segundo a mesma norma.

Alguns resultados obtidos por Wang, Liu e Chan (2008) em névoa salina para o revestimento de Zr/Ti e ATMP sobre liga de Alumínio AA6061. Segundo o autor, o teste mostrou que melhorou significativamente a resistência à corrosão do AA6061, mas não se mostrou tão eficiente quanto à preparação com cromato (Cromo VI).

### **3.6.4 Enferrujamento e Empolamento**

A medida do grau de enferrujamento é uma prática para a avaliação do grau de ferrugem em superfícies de aço pintado. São baseadas em exemplos visuais e estão especificadas na norma NBR 5770/84. É importante lembrar que a escala de ferrugem estabelecida serve apenas para ferrugem evidenciada na superfície visível, lembrando que alguns acabamentos são marcados pela ferrugem e esta coloração não deve ser confundida com a verdadeira causa da oxidação (ASTM D 610 – 08).

O grau de empolamento é um método que utiliza padrões de referência fotográfica para avaliar o grau de formação de bolhas que podem se desenvolver

quando os sistemas de pintura são submetidos a condições que podem causar bolhas.

Quando os padrões de referência são usados como uma especificação de desempenho, o grau permitido de bolhas na pintura deve ser acordado entre o comprador e o vendedor (ASTM D 714 – 02).

Os padrões de referência são fotográficos, com intenção de ilustrar duas características de bolhas: tamanho e densidade. A classificação se dá pela norma NBR 5841/74.

O grau de enferrujamento e empolamento está descrita na Tabela 4 abaixo, segundo as normas NBR 5770/84 e NBR 5841/74:

Tabela 4: Grau de enferrujamento e empolamento e suas respectivas Normas.

<b>Enferrujamento</b>	NBR 5770/84	Grau de Enferrujamento	F0 → F5
<b>Empolamento</b>	NBR 5841/74	Tamanho de bolha	T0 → T5
		Densidade de bolha	D0 → D5

### 3.6.5 Migração subcutânea

O grau de migração subcutânea indica o destacamento de revestimento a partir de um corte feito no painel antes da 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 787-76 e seu grau é medido em mm.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão citados os materiais utilizados, os métodos de obtenção do revestimento, as técnicas utilizadas na caracterização do revestimento obtido, bem como as técnicas utilizadas para avaliar o desempenho contra corrosão.

### 4.1 Corpos de Prova

Os corpos de prova utilizados foram chapas de aço-carbono do tipo SAE 1006 cedidas pela Amalcabúrio S.A. As chapas de aço carbono SAE 1006 com dimensões de 1x50x100mm passaram pelas seguintes etapas de preparo: lavagem com detergente comercial e esponja de poliuretano para retirada do excesso de óleo protetivo, partículas de aço e sujeidade, seguida de desengraxe em desengraxante alcalino 4% (Parco Cleaner B 651) à temperatura de 85°C por 300s, seguido de lavagem com jatos de água deionizada e secagem com jato de ar a aproximadamente 60 °C.

O Processo de desengraxe pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 4:

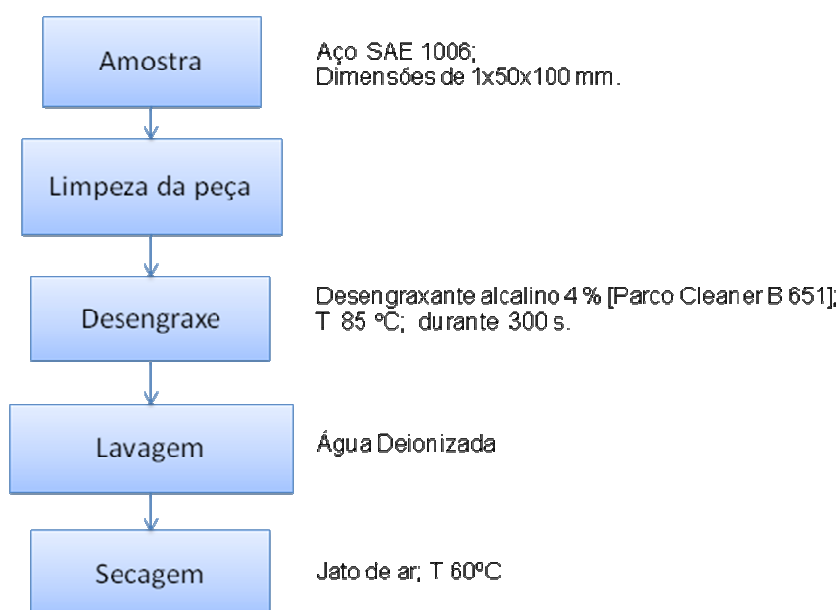


Figura 4 – Fluxograma do processo de desengraxe do aço.



## 4.2 Soluções de conversão

A solução de tratamento, com base em ácido hexafluorzircônio/titânio e hexafluorzircônio foi diluída com água deionizada a teve o pH ajustado para 4,0 com solução alcalinizante.

## 4.3 Pré-tratamento aplicado às chapas de aço carbono.

Para a formação do revestimento de conversão, as chapas de aço SAE 1006 foram imersas em solução de conversão através do método de *dip coat*, utilizando o equipamento Deep Coating Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de  $7\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Após imersão, as chapas permaneceram paradas em solução de acordo com o tempo estabelecido, à temperatura ambiente e foram retiradas na mesma velocidade. Após a retirada, as chapas foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos.

Para comparação, foram preparadas chapas sem revestimento de conversão, unicamente desengraxadas, denominadas de branco, e chapas tratadas com fosfato de zinco, cuja composição e preparação estão descritas a seguir, utilizando o mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente.

O fosfatizante usado contém ácido fosfórico, ácido nítrico, óxido de zinco e sulfato de níquel, diluído em solução de água deionizada. O tempo de imersão na solução foi de 5 minutos à temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$ . Após estes procedimentos as amostras foram secas com ar quente.

As chapas de aço carbono pré-tratadas foram pintadas com tinta comercial Esmalte Sintético Standard Branco por *dip coat* na velocidade de imersão e de retirada de  $7\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , deixadas ao ar para secagem por 48h e utilizadas após duas semanas, para garantir a completa cura da tinta. Esta operação proporciona camadas de pintura de aproximadamente  $40\mu\text{m}$ . O Fluxograma da Figura 5 mostra as etapas de tratamento em solução de conversão.

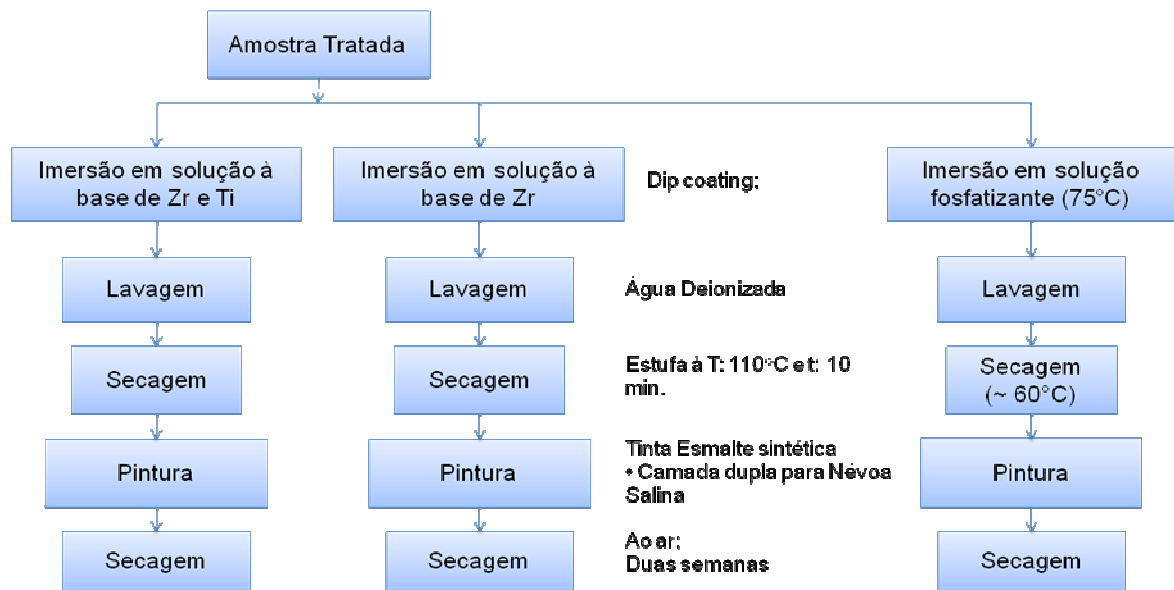


Figura 5 – Fluxograma dos processos de conversão.

## 4.4 Ensaios

### 4.4.1 Potencial de Corrosão

As medições foram realizadas utilizando potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo um eletrodo de prata/cloreto de prata como referência (Ag/AgCl), um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho. O contato da amostra com o eletrólito possui área circular de 1cm de diâmetro, segundo o esquema da Figura 6 abaixo:

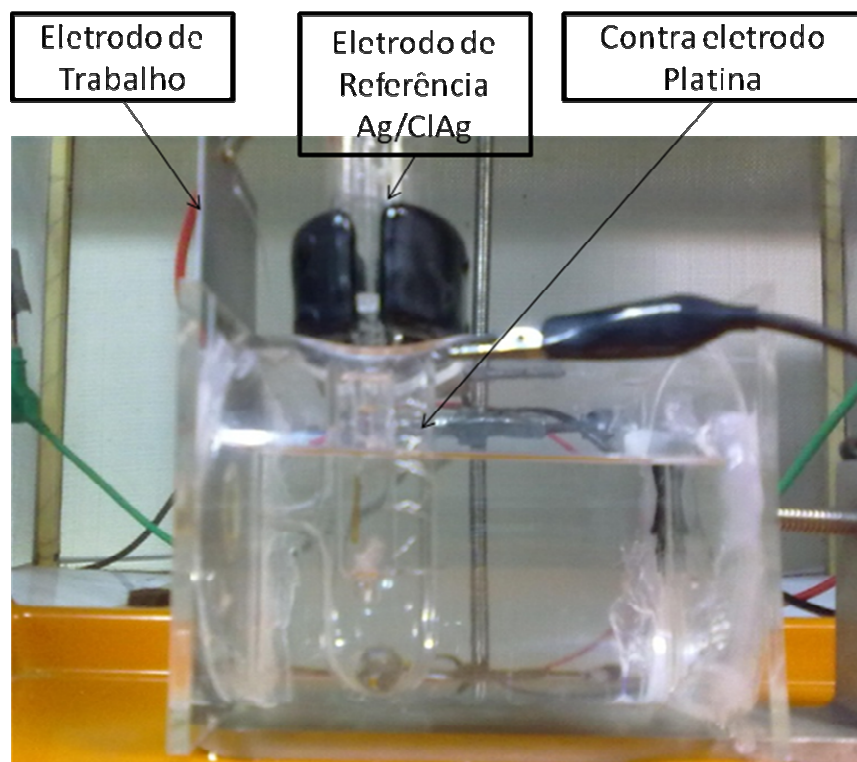


Figura 6 - Esquema da célula eletrolítica utilizada nos experimentos eletroquímicos.

A medida de OCP foi registrada como uma função de tempo durante:

- a imersão da amostra em solução de conversão;
- a imersão da amostra em solução NaCl 0,1M, por 5 minutos antes das medições para estabilização do sistema.

#### 4.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A medida de EIE foi obtida em célula eletroquímica (Figura 6) nas seguintes condições:

- A resistência real da camada durante sua formação, de forma instantânea. As medições foram realizadas com substrato nu e chapas mergulhadas em intervalos de tempos de 30s, 60s, 120s, 180s, 300s, 600s 1200s,

2100s, 2700s e 3300s em solução de conversão, com uma frequência de intervalo de 10000Hz a 1Hz e perturbação de 10mV.

- A resistência da camada resultante da conversão ao longo do tempo, sem pintura posterior. As medições foram realizadas com amostras de camadas revestidas nos tempos de imersão de 30s, 60s, 120s, 180s, 300s, 600s em solução de NaCl 0,1M, com uma frequência de intervalo de 10000Hz a 0,01Hz e perturbação de 10mV.
- A resistência da camada resultante da conversão ao longo do tempo, com pintura posterior (*top coat*). As medições foram realizadas com amostra de camada revestida em curtos tempos de tratamento (de 30s, 60s, 120s, 180s) e tempos mais longos de tratamento (300s, 600s, 1200s, 2100s), com *top coat*, em solução de NaCl 5%, com uma frequência de intervalo de 10000Hz a 0,01Hz e perturbação de 10mV.

#### **4.4.3 Polarização Potenciodinâmica**

A medida de polarização potenciodinâmica foi obtida em célula eletroquímica (Figura 6) na seguinte forma:

O revestimento de conversão ensaiado sem *top coat*

- Em solução de NaCl 0,1M, com taxa de escaneamento de 2mV/s. As amostras permaneceram 5 minutos imersas em solução salina antes do ensaio.

#### **4.4.4 Ensaio de aderência**

O grau de adesão da camada de tinta sobre o substrato revestido com camada de conversão foi medido conforme a norma ASTM D 3359. Uma grade contendo 25 quadrados de 1x1mm foi cortada na camada de tinta com auxílio de um buril (Figura 7). Uma fita adesiva apropriada (fita filamentosa 880 3M Scotch) foi aderida à região com a grade e então descolada.

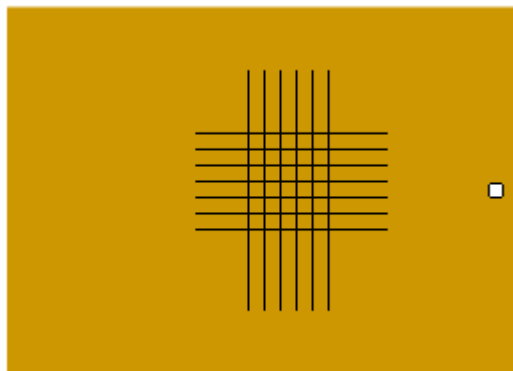


Figura 7 - Representação de placa de aço revestida e pintada com cortes para ensaio de aderência segundo a norma ASTM 3359.

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 5B (nenhuma área descolada) a 0B (área descolada maior que 65 %), conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação de aderência segundo a ASTM 3359.

Classificação	Porcentagem de Área Removida	Área da Superfície Cortada na qual houve Desplacamento
5B	0 %	
4B	< 5 %	
3B	5 - 15 %	
2B	15 - 35 %	
1B	35 - 65 %	
0B	> 65%	

#### 4.4.5 Ensaio de névoa salina

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

##### - Migração subcutânea

Para a medida do grau de migração subcutânea foi feito um corte na peça pintada, de acordo com a norma NBR MB 787-74 e a amostra foi introduzida em câmara de névoa salina. Para este ensaio, a representação da amostra com corte é visualizada na Figura 8, abaixo:



Figura 8 - Representação de placa de aço revestida e pintada, com corte, para ensaio de migração de acordo com a norma NBR MB 787-74.

Ao final do ensaio foi avaliado o grau de migração subcutânea.

#### 4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Com o objetivo de 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.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos e realizadas as discussões segundo a forma de preparação do revestimento de conversão para chapas sem top coat e com top coat.

### 5.1. Desempenho do revestimento sem aplicação de *top coat*

#### 5.1.1. Medida do Potencial em Circuito Aberto

As amostras analisadas possuem camadas de conversão obtidas a partir da imersão de placas de aço SAE 1006 em soluções de conversão com duas diferentes concentrações, 5% e 9%, de solução à base de ácido hexafluorzircônio e solução à base de ácido hexafluorzircônio/titânio durante 60s, mesmo tempo utilizado normalmente na indústria, e comparadas com um substrato nu, denominado de branco, do mesmo aço apenas desengraxado e de uma amostra fosfatizada.

As medições de OCP foram realizadas utilizando célula eletroquímica de três eletrodos, sendo um eletrodo de Ag/AgCl como referência.

##### 5.1.1.1 OCP em solução salina

A medida de OCP foi registrada como uma função de tempo em solução de NaCl 0,1M a fim de avaliar, primeiramente, as propriedades de barreira das camadas de conversão no aço. O OCP foi registrado para um tempo de imersão de 3600s.

Conforme pode ser visto na Figura 9, a curva para o branco apresenta uma forte diminuição do OCP, após cerca de 600s de imersão. Em seguida, o OCP atinge um valor de platô em  $-0,68 V_{Ag/AgCl}$ , após 2500s de imersão. O OCP para a amostra fosfatizada mantém desde o início do ensaio um valor de OCP de  $-0,52 V_{Ag/AgCl}$ . O revestimento de conversão à base de zircônio em concentração de 5% mostra um OCP iniciando no potencial de  $-0,53 V_{Ag/AgCl}$  e declinando até cerca de  $-0,64 V_{Ag/AgCl}$ , após 3600s. Comportamento semelhante se observa para a amostra

com revestimento de conversão à base de zircônio e titânio, em concentração de 5%.

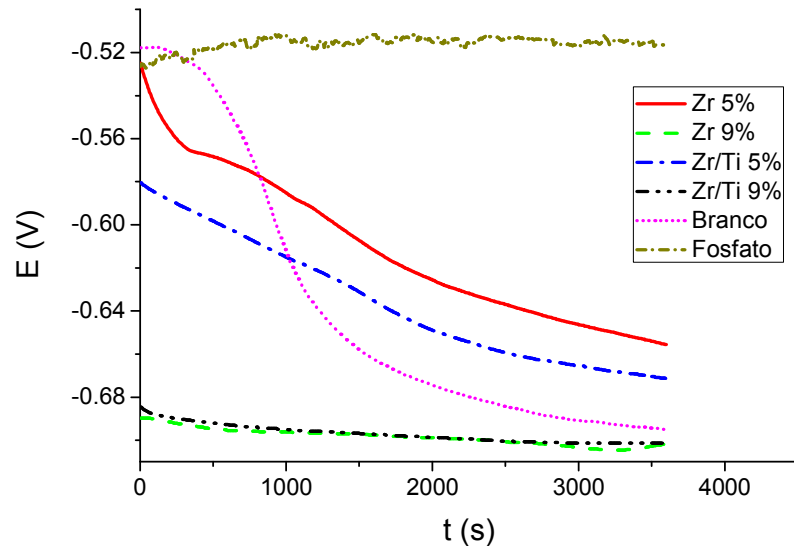


Figura 9- Variação de OCP em solução de NaCl 0,1M de placas de aço SAE 1006 com revestimento de conversão à base de Zr e de Zr/Ti, com concentrações de 5% e 9%, tratadas durante 60s e pintadas com tinta acrílica e placa de aço fosfatizado e sem pré-tratamento (branco) para comparação.

O OCP para a amostra com revestimento de conversão à base de zircônio em concentração de 9% inicia a cerca de  $-0,68 V_{Ag/AgCl}$ , tem um leve declínio e permanece a aproximadamente  $-0,70 V_{Ag/AgCl}$  até o fim do ensaio. O mesmo acontece com o revestimento de conversão à base de zircônio e titânio em concentração de 9%.

A rápida diminuição do OCP observada na amostra branco indica uma ativação da superfície que possuía inicialmente camada de óxidos protetores naturais.

As duas curvas de potenciais para os revestimentos de conversão obtidos com concentração de 5% (Zr e Zr/Ti), exibem uma transição entre o primeiro e o segundo platô de potenciais em um tempo de ensaio maior (aproximadamente 2000s) do que a amostra branco. Isto está provavelmente relacionado com a deposição do filme nanocerâmico de óxido, que retarda a ativação da superfície e



torna a camada de conversão da superfície menos vulnerável à ação da solução salina.

Andreatta (2007) observa este aspecto em substrato de alumínio. Segundo ele, o OCP permanece relativamente baixo após queda, devido ao início de corrosão, o que sugere que a camada de conversão à base de Zr e Ti não passiva o aço, já que teríamos que esperar uma mudança do OCP para potenciais mais positivos no caso de passivação da superfície do aço.

As duas curvas de potenciais para os revestimentos de conversão obtidos com concentração de 9% (Zr e Zr/Ti), não exibem curva de transição, assim com a curva de potencial do revestimento de fosfato, isto pode estar associado à completa ou maior cobertura do revestimento, por esta razão, o trabalho seguiu utilizando somente concentração a 9%.

#### **5.1.1.2 OCP em solução de conversão.**

Para poder verificar a influência da concentração de solução de conversão e do tempo de conversão nas propriedades de barreira do nanocerâmico formado, tomou-se a medida do OCP usando como eletrólito a própria solução de conversão.

A medida de OCP foi registrada como uma função de tempo durante o tratamento de imersão em solução à base de ácido hexafluorzircônio e solução à base de ácido hexafluorzircônio/titânio, a fim de acompanhar a deposição da camada de conversão. O OCP foi registrado para um tempo de imersão de 2100s. As condições do banho foram as mesmas utilizadas para a aplicação do revestimento de conversão (temperatura ambiente, pH 4,0).

A Figura 10 mostra a evolução do OCP do aço carbono imergido em solução à base de ácido hexafluorzircônio 9% durante a formação da camada de conversão na superfície do substrato.

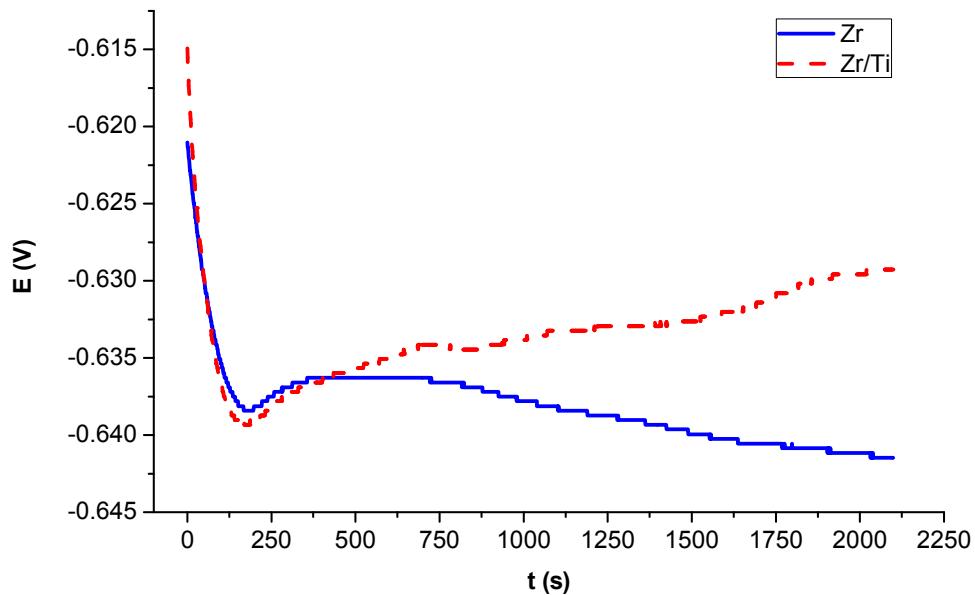


Figura 10 - Variação do OCP do aço SAE 1006 durante o pré-tratamento em solução à base de hexafluorzircônio 9% e à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, durante 3600s.

Durante os primeiros 180s de imersão, houve diminuição do potencial, de -0,621  $V_{Ag/AgCl}$  para -0,638  $V_{Ag/AgCl}$ . Após 300s de imersão o potencial aumenta para cerca de -0,636  $V_{Ag/AgCl}$  e permanece constante até 700s, voltando a diminuir a partir deste tempo e finalmente atinge -0,640  $V_{Ag/AgCl}$  após 2100s.

A Figura 10 mostra a variação do OCP do aço carbono imersa em solução à base de ácido hexafluorzircônio/hexafluortitânio 9% durante a formação da camada de conversão na sua superfície.

Como pode ser observado na Figura 10, durante os primeiros 180s de imersão houve diminuição do potencial, de -0,615  $V_{Ag/AgCl}$  para -0,64  $V_{Ag/AgCl}$ . Depois de 300s de imersão, o potencial aumenta para cerca de -0,637  $V_{Ag/AgCl}$  e vai a -0,635  $V_{Ag/AgCl}$  ao atingir tempo de imersão de 500s, permanecendo relativamente constante até o período de 1200s de imersão, com potencial de -0,633  $V_{Ag/AgCl}$ , crescendo, então para -0,629  $V_{Ag/AgCl}$ .

É muito importante considerar que esse intervalo de ensaio é significativamente mais alto do que é usualmente empregado industrialmente para tratamentos com ácido hexafluorzircônio/titânio, que fica entre 20s e 120s. No entanto, a formação das camadas de conversão de zircônio e de titânio como revestimento é dependente de vários parâmetros, além do tempo de imersão, como composição do banho, temperatura, pH e taxa de agitação (LUNDER, 2004).

A diminuição inicial do OCP pode ser atribuída à forte remoção da camada de óxido natural na superfície da liga, devido à ação do flúor presente no banho (NORDLIEN, 2002). Este é um passo necessário para a ativação da superfície antes da deposição da camada de conversão.

O aumento de potencial observado a partir de 180s de imersão está provavelmente relacionado com a deposição da camada de conversão de zircônio e de titânio sobre a superfície do aço. Além disso, deve-se esperar que após a deposição sobre toda a superfície do aço ocorra um aumento da espessura da camada convertida, sem afetar o OCP (LUNDER, 2004).

Com este ensaio foi possível analisar o comportamento do potencial durante a deposição do revestimento. Aparentemente nos primeiros 100-150s ocorra preferencialmente um ataque à superfície do aço e só após este tempo se tem preferencialmente a deposição de uma camada de conversão, que vai se espessando com o passar do tempo de imersão.

Assim, foram arbitrados alguns tempos para deposição da camada de conversão, 30s, 60s, 120s e 180s, que se enquadram nos tempos iniciais de conversão, onde ocorre o ataque da superfície do substrato e também são os períodos recomendados industrialmente, e também tempos maiores de 300s 600s 1200s e 2100s, onde se acredita tenhamos maiores camadas de conversão sobre a superfície do aço.

Ao longo do tempo de imersão, o substrato de aço tende a mudar a coloração, de um tom dourado até um tom azul intenso para períodos maiores. O

que não se observa em outros substratos, como alumínio e aço galvanizado, por exemplo.

### **5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Os ensaios de EIE em substratos sem *top coat* foram realizados em dois diferentes eletrólitos: em solução de conversão e em solução de NaCl.

#### **5.1.2.1 EIE em solução de conversão**

O ensaio de EIE em solução de conversão (*in situ*) foi realizado para observar se a camada de conversão oferece um efeito barreira com o aumento do tempo de tratamento. A medida de EIE foi realizada em célula eletroquímica, com uma frequência de intervalo curto de 10 KHz a 1 Hz, para uma medida quase instantânea, por este motivo não foi possível fechar o arco, e nos intervalos de tempos de tratamento de 30s, 60s, 120s, 180s, 300s, 600s, 1200s, 2100s, 2700s e 3300s.

Os resultados de EIE para as amostras em solução à base de hexafluorzircônio 9% estão apresentados na Figura 11.

Na Figura 11 é possível observar o aumento da resistência do filme com o aumento do tempo de conversão, o que indica o possível aumento da espessura da camada convertida. Após 3300s em solução de conversão, o arco formado é maior em relação aos tempos inferiores. O tamanho do arco a partir de sua projeção indica o quão resistivo é o sistema, de acordo com o Diagrama de Nysquist.

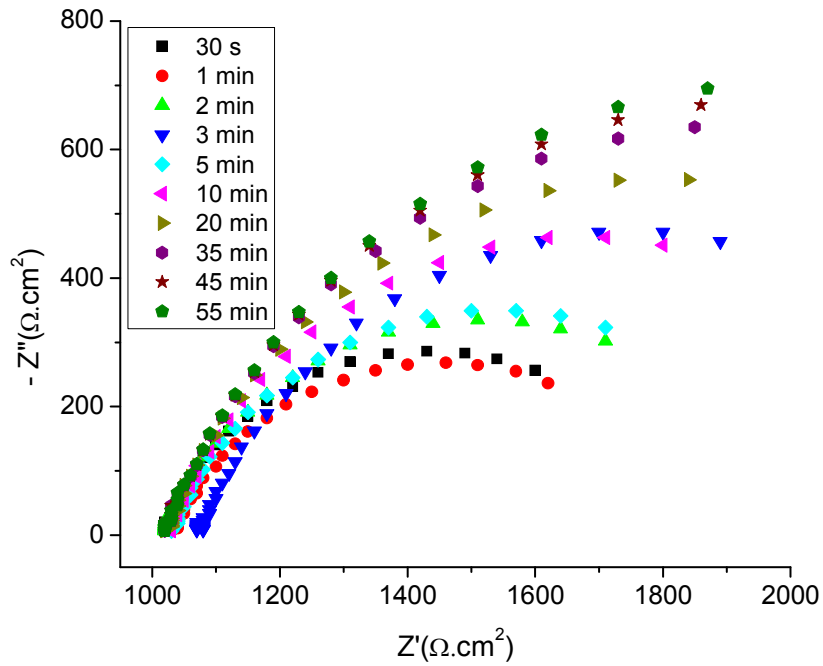


Figura 11 – Diagrama de Nysquist do aço durante a formação da camada em solução à base de hexafluorzircônio 9%, em diferentes tempos de tratamento.

Resultados semelhantes foram observados para o revestimento obtido à base de ácido hexafluorzircônio/titânio 9% com o aumento do tempo de tratamento em solução de conversão (Figura 12).

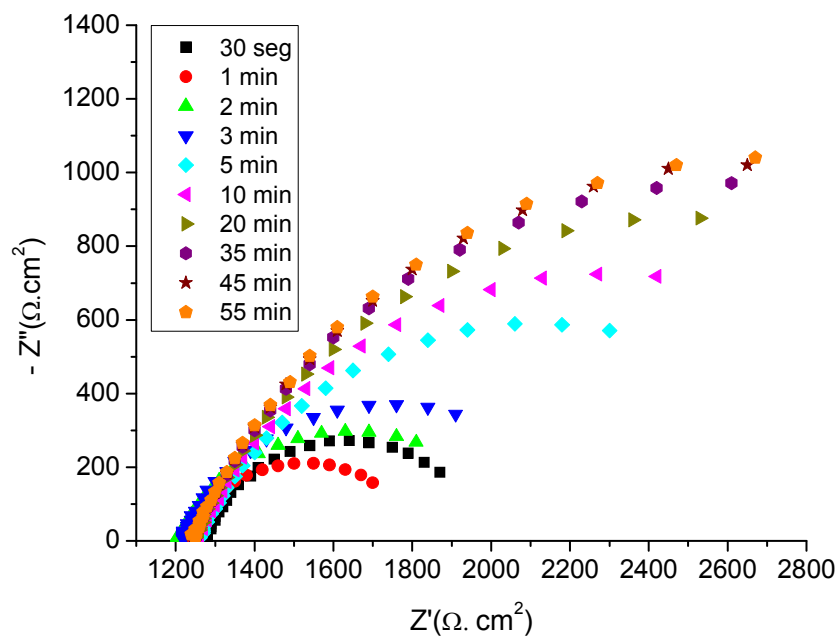


Figura 12 - Diagrama de Nysquist do aço durante a formação da camada em solução à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, em diferentes tempos de tratamento.

Da observação, constata-se que o revestimento à base de hexafluorzircônio/titânio 9% apresentam maior resistência do que os revestimentos à base de hexafluorzircônio 9%. Apesar de ser difícil de determinar a espessura do filme formado com os recursos a disposição e esta espessura não ser visível a olho nu, os resultados de EIE indica o crescimento da camada revestida com o tempo de imersão em solução de conversão.

### 5.1.3 Polarização Potenciodinâmica

A fim de avaliar o  $E_{corr}$  e a  $I_{corr}$  das amostras com camadas de conversão em diferentes tempos de conversão e sem *top coat*, foram tomadas as respectivas curvas de polarização. As medições foram realizadas em solução de NaCl 0,1M em célula eletroquímica de três eletrodos, a taxa de varredura foi de 2 mV/s. As amostras foram condicionadas no eletrólito por 5 minutos antes da polarização. As curvas de polarização para amostras convertidas em tempos crescentes de tratamento à base de hexafluorzircônio 9% podem ser observadas abaixo na Tabela 6 e na Figura 13.

Tabela 6 – Densidade de corrente e potenciais de corrosão para camadas de conversão em ácido hexafluorzircônio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s das amostras branco e fosfatizado.

Tratamento Zr (s)	$E_{corr}$ (V <sub>Ag/AgCl</sub> )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
30	- 0.776	3.111E-6
60	- 0.479	5.85E-7
120	- 0.736	1.49E-7
180	- 0.526	8.502E-7
300	- 0.5	5.255E-6
600	- 0.446	1.003E-6
1200	- 0.398	1.133E-6
2100	- 0.601	8.117E-6
2700	- 0.626	6.725E-7
3300	- 0.694	6.413E-7
Fosfato	-0.381	5.607E-7
Branco	- 0.464	5.607E-6

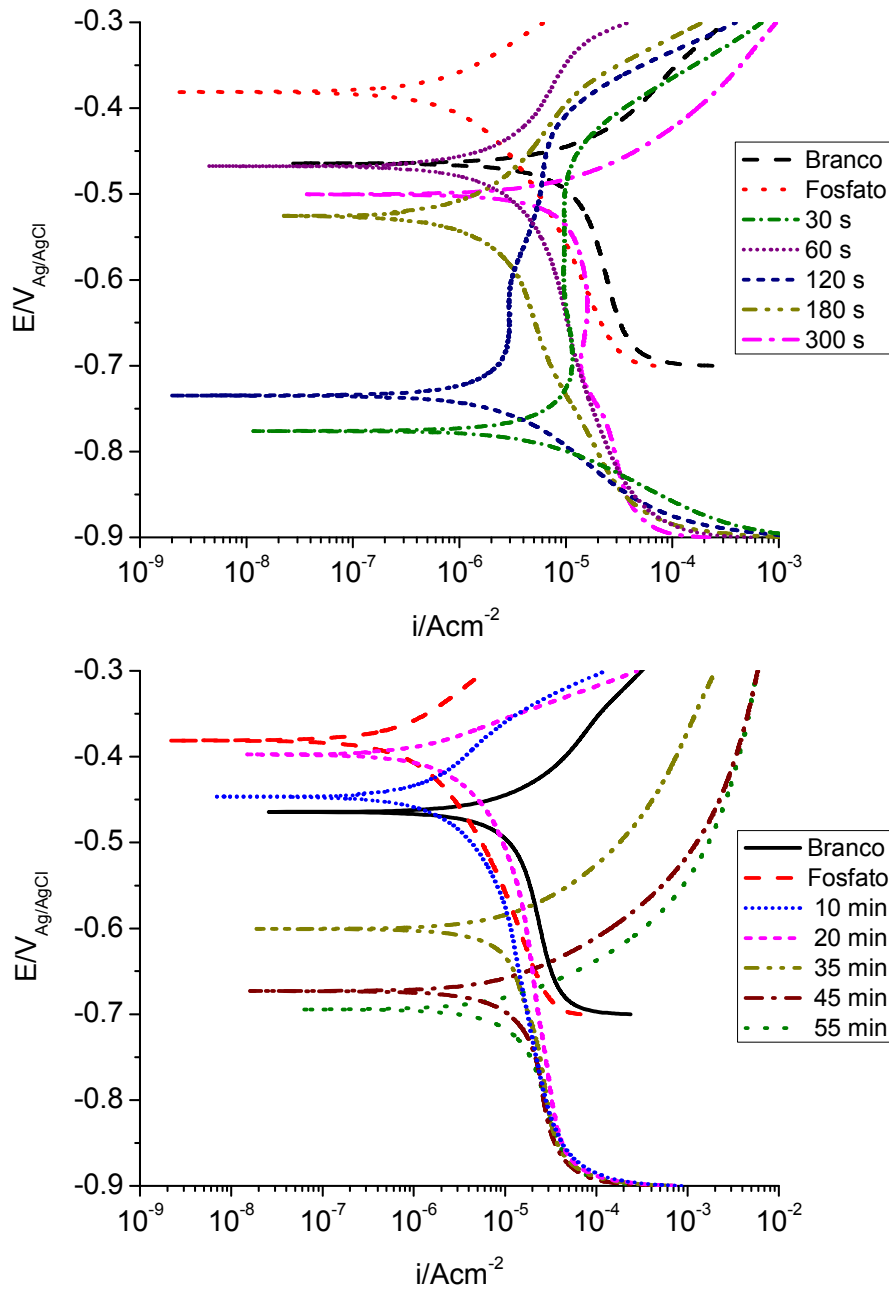


Figura 13 - Gráficos de polarização potenciodinâmica em amostras obtidas em solução de conversão à base de hexafluorzircônio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s e das amostras branco e fosfatizado.

A  $i_{corr}$  das amostras, em geral, ficou entre  $1.003E-6$   $A/cm^2$  e  $8.502E-7$   $A/cm^2$ , sendo destas, a mais alta para 600s e a mais baixa para 180s de tratamento. Os valores do  $E_{corr}$  variaram de  $-0.39$   $V_{Ag/AgCl}$  (1200s) a  $-0.77$   $V_{Ag/AgCl}$  (30s).

A Figura 14 mostra as curvas de polarização para amostras revestidas em solução à base de hexafluorzircônio/titânio 9% em diferentes tempos de tratamento.

É possível observar a diferença entre os potenciais de corrosão para cada amostra. Estes valores, mais a densidade de corrente estão especificados na Tabela 7, abaixo:

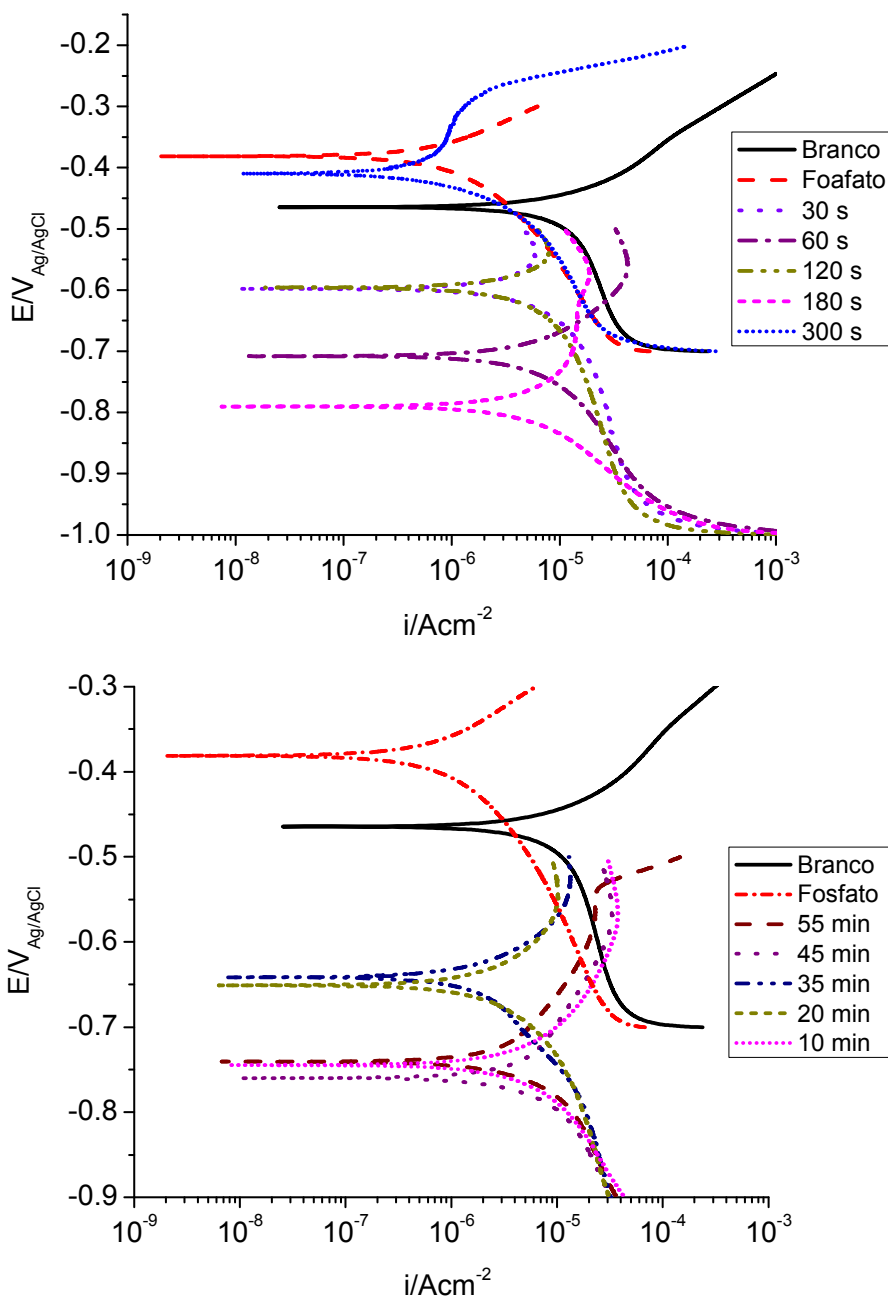


Figura 14 - Gráficos de polarização potenciodinâmica em amostras convertidas em solução à base de Zr/Ti 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s e das amostras branco e fosfatizado.

A densidade de corrente das amostras ficou entre  $1.179E-6 A/cm^2$  e  $2.862E-7 A/cm^2$ , sendo destas as mais altas para 1200s e 2100s de tratamento e a



mais baixa para 30s de tratamento. Os valores do  $E_{corr}$  variaram de  $-0.409 V_{Ag/AgCl}$  (30s.) a  $-0.79 V_{Ag/AgCl}$  (60s).

Tabela 7: Densidade de corrente e potenciais de corrosão para camadas de conversão em ácido hexafluorzircônio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300 s e das amostras branco e fosfatizado.

Tratamento Zr/Ti (s)	$E_{corr}$ ( $V_{Ag/AgCl}$ )	$I_{corr}$ ( $A/cm^2$ )
30	- 0.41	2.862E-7
60	- 0.79	2.476E-6
120	- 0.596	2.729E-6
180	- 0.707	3.176E-6
300	- 0.598	2.359E-6
600	- 0.745	2.798E-6
1200	- 0.651	1.359E-6
2100	- 0.64	1.179E-6
2700	- 0.76	4.738E-6
3300	- 0.741	6.413E-6
Fosfato	-0.381	5.607E-7
Aço	- 0.464	5.607E-6

Todas as amostras com nanocerâmicos obtiveram  $I_{corr}$  maiores ou da ordem de grandeza do substrato branco e menores ou semelhantes que o substrato fosfatizado, indicando a presença de uma camada de proteção melhor que o aço nu desengraxado e piores ou iguais que a oferecida pela camada de fosfatos.

A Figura 15 mostra o gráfico da densidade de corrente ( $I_{corr}$ ) pela duração do pré-tratamento de conversão. O Gráfico da Figura 15 mostra que o tratamento à base de ácido hexafluorzircônio com duração de 30s obteve uma baixa passagem de corrente durante o ensaio de polarização, com valor de corrente de corrosão de  $3.111E^{-6} A/cm^2$ , o mesmo comportamento foi observado para o tratamento à base de ácido hexafluorzircônio/titânio com duração de 120s, com valor de corrente de corrosão de  $2.729E^{-6} A/cm^2$ .

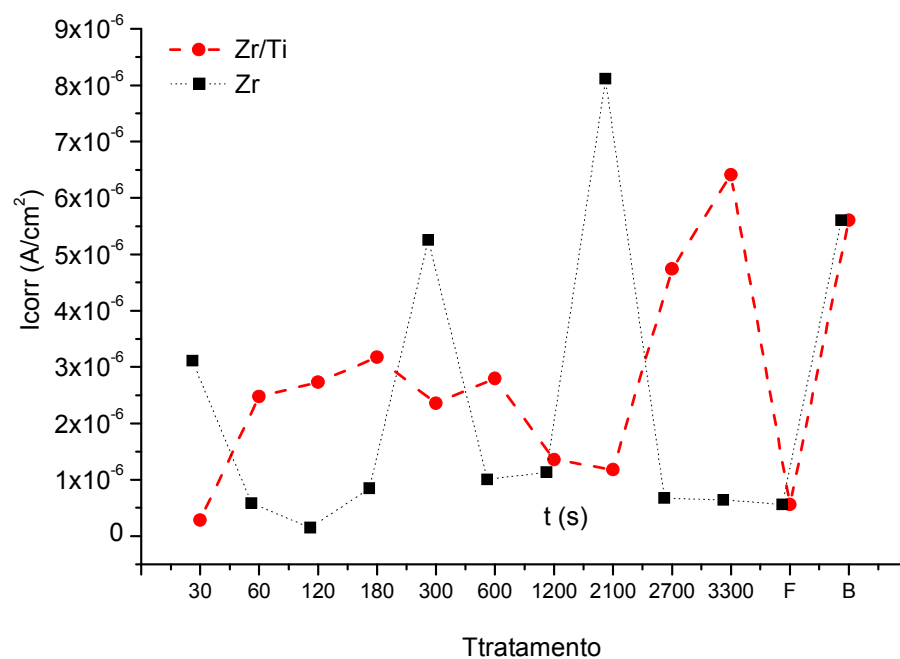


Figura 15 – Gráfico da densidade de corrente ( $I_{corr}$ ) versus tratamento em solução de conversão em ácido hexafluorzircônio 9% e ácido hexafluorzircônio/titânio 9% em diferentes tempos de tratamento, de 30s até 3300s e das amostras branco (B) e fosfatizado (F).

Ambos os tratamentos não possuem uma linearidade no comportamento resistivo, porém, isto pode ser influenciado pela concentração da solução.

#### 5.1.4 EIE em solução salina

O ensaio de EIE em solução de NaCl 0,1M, foi realizado para observar as propriedades de proteção da camada de conversão resultante do tratamento sem *top coat*. Amostras com duração de tratamento semelhante às utilizadas industrialmente (30s, 60s, 120s e 180s) e amostras com tempo maior de tratamento (300s e 600s) foram estudadas para verificar se possuem maiores ou menores propriedades de proteção e comparadas com um substrato branco. A medida de EIE foi realizada em célula eletroquímica, com intervalo de frequência de 10KHz a 0,01Hz, após 15 minutos de condicionamento das amostras na solução de ensaio.

O resultado do diagrama de Nyquist para as amostras de aço tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9% e sem *top coat* está apresentado na Figura 16. A impedância eletroquímica realizada após 15 minutos

em eletrólito mostrou que o revestimento à base de Zr 9% oferece maior resistência do que o aço nu (branco), com exceção de 180s e 300s de tratamento.

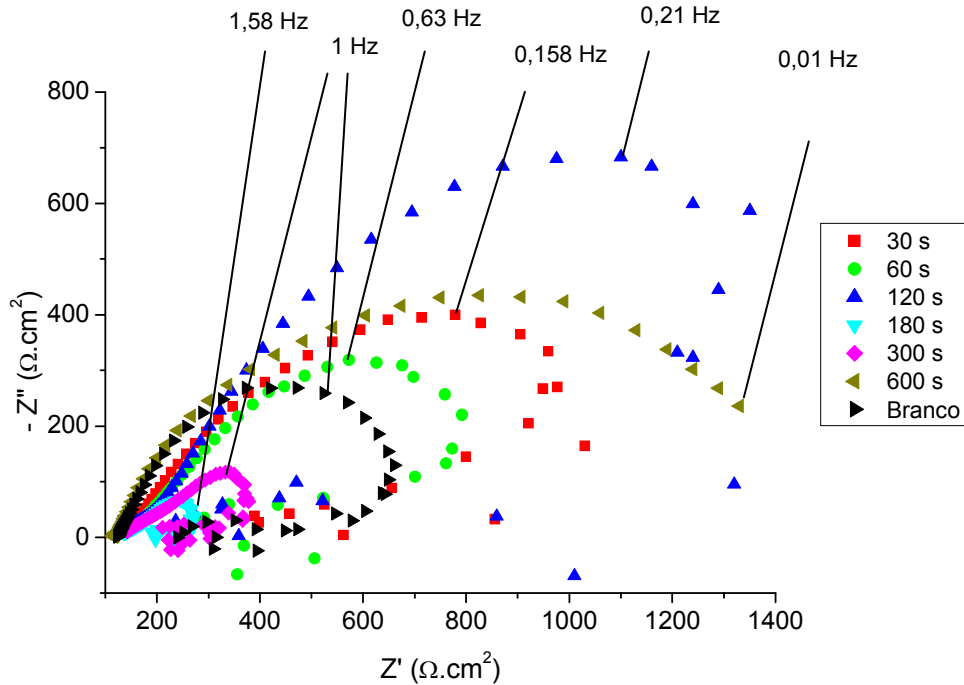


Figura 16 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s e branco, sem *top coat*, em meio de NaCl 0,1M depois de 15 minutos em eletrólito.

Wang et al, 2008, observaram um comportamento muito semelhante em amostras de alumínio AA6061, com diferentes tempos de tratamento.

As amostras de 30s, 120s e 600s apresentaram o maior arco capacitivo nos 15 minutos iniciais em eletrólito. Porém, após 2h de ensaio, 120s e 30s de tratamento mostraram maior valor de resistência (Figura 17).

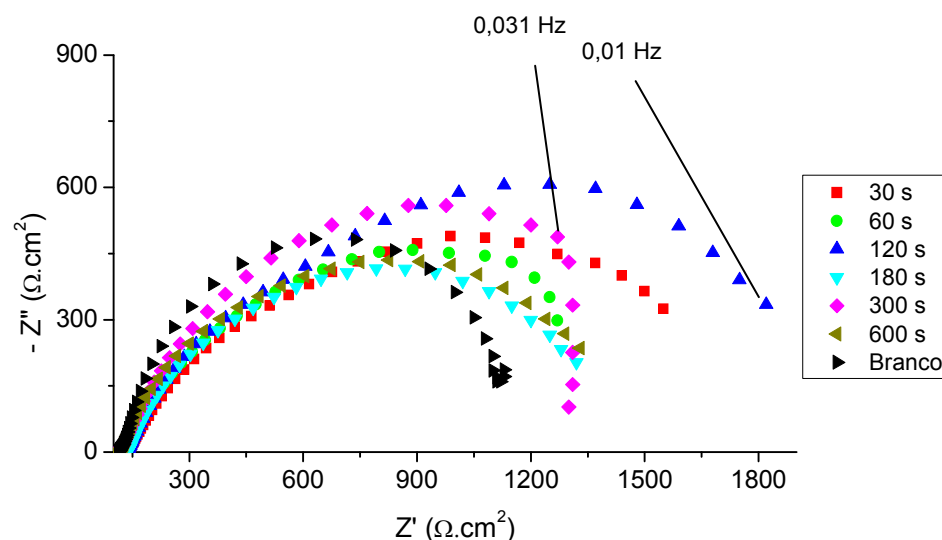


Figura 17 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s e branco, sem *top coat*, em meio de NaCl 0,1M depois de 2h em eletrólito.

Os diagramas de Nyquist para as amostras de aço tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9% e sem *top coat* estão apresentados na Figura 18.

A impedância eletroquímica realizada após 15 minutos de imersão em eletrólito também mostrou que para os diversos tempos de tratamento de conversão o tamanho do arco não é grande e que o revestimento à base de Zr 9% resulta em maior valor de resistência do que para o aço nu, sendo que os arcos são semelhantes para 120s (Figura 18, a) e para 180s, 600s e 300s (Figura 18, b), respectivamente.

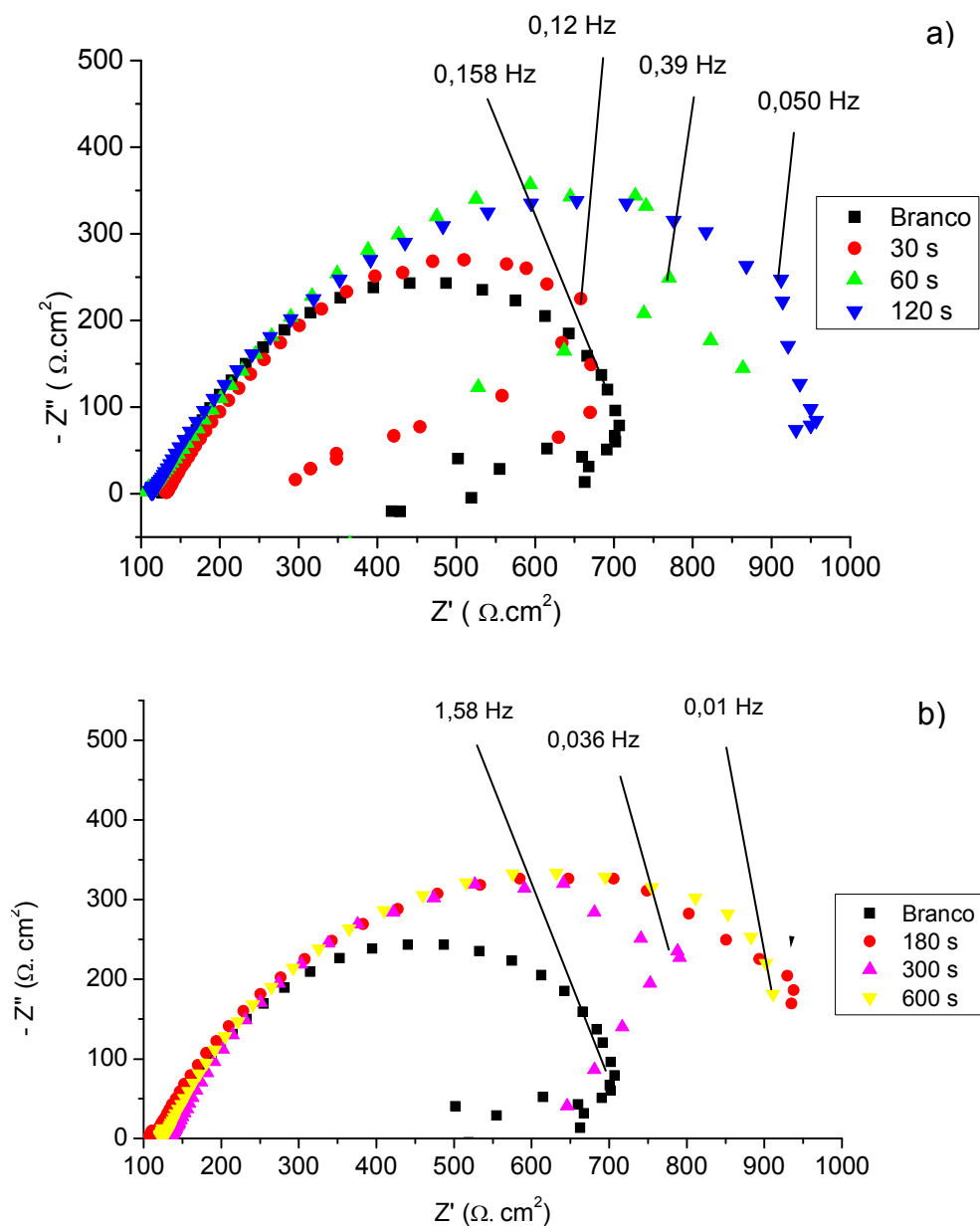


Figura 18 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 120s (a) e 180s a 600s (b), e branco, sem *top coat*, em meio de NaCl 0,1M depois de 15 minutos em eletrólito.

Após 2h de contato das amostras com o eletrólito (Figura 19), observa-se que a amostra de 120s de tratamento mantém boa resistência e permanece estável e a amostra de 30s de tratamento possui o segundo maior arco capacitivo. Houve, contudo uma queda do valor de impedância para a amostra de 180s, que neste momento se assemelha ao substrato nu.

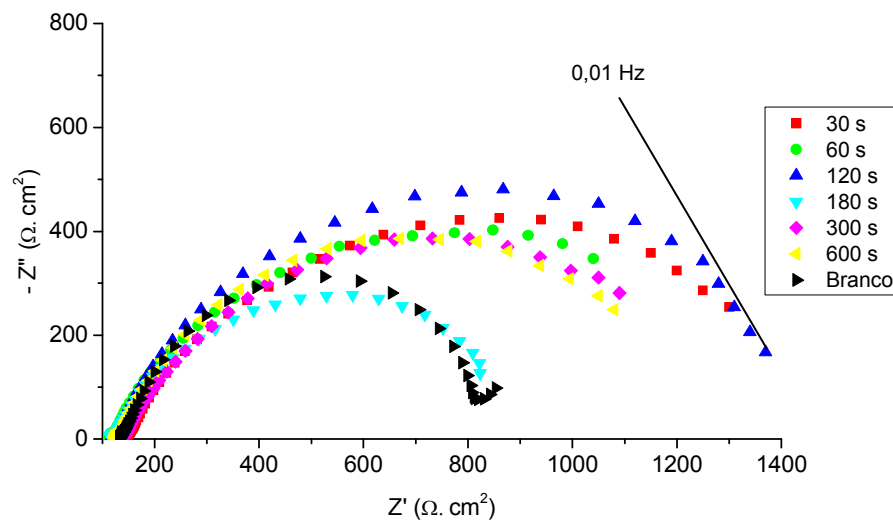


Figura 19 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s, e branco, sem *top coat*, em meio de NaCl 0,1M depois de 2h em eletrólito.

Observa-se que os tratamentos com tempos utilizados na indústria, como 120s para hexafluorzircônio 9% e 30s e 120s e para hexafluorzircônio/titânio 9%, após 2h em solução salina, assumem o maior valor de resistência.

Com o aumento do tempo de contato das amostras com o eletrólito, ocorreu o aumento da resistência da camada, o que já era esperado, conforme já observado por Fedrizzi, 1997, que hipotetiza que este fenômeno ocorre devido à formação de produtos de corrosão, ou seja, a formação de óxido/hidróxido nos poros ou defeitos da camada, criando resistência à passagem de corrente.

### 5.1.5 Névoa salina

Para avaliação da resistência à corrosão oferecida pelas camadas de conversão desprovidas de camadas de pintura, realizou-se o ensaio de névoa salina e avaliada o enferrujamento da superfície de acordo com a norma ASTM D 610-08.

As amostras foram preparadas em solução à base de ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/titânio no tempo de imersão em solução

de conversão de 60s e concentração da solução em 9%, para reprodução das condições normalmente utilizadas em aplicações industriais.

Amostras sem pré-tratamento foram preparadas para efeito comparativo. As imagens das placas após exposição à névoa salina por diferentes tempos podem ser vistas nas fotografias abaixo. Na Figura 20 são visualizadas as amostras sem pré-tratamento para efeito comparativo, as imagens das amostras preparadas em solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio após exposição a diferentes tempos de ensaio são visualizadas na Figura 21 e as amostras preparadas em solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio também para diferentes tempos de exposição à névoa salina são visualizadas na Figura 22.

Após a exposição por 15 minutos das amostras branco (Figura 20, b), são observados na sua superfície pontos vermelhos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície (general rusting), Após 30 minutos de exposição, observa-se pouco ataque corrosivo nas superfícies revestidas (Figura 20,c).

Após 45 minutos de exposição à névoa salina, as amostras sem revestimento (Figura 20, d) apresentam oxidação em pequenos pontos, distribuídos de forma aleatória. Após 60 minutos de exposição à névoa, a amostra sem revestimento apresentou crescimento significativo da área com corrosão aparente (Figura 20, e), como aglomerados de manchas e pontos dispersos na superfície, ocupando aproximadamente 30% da área do corpo de prova.

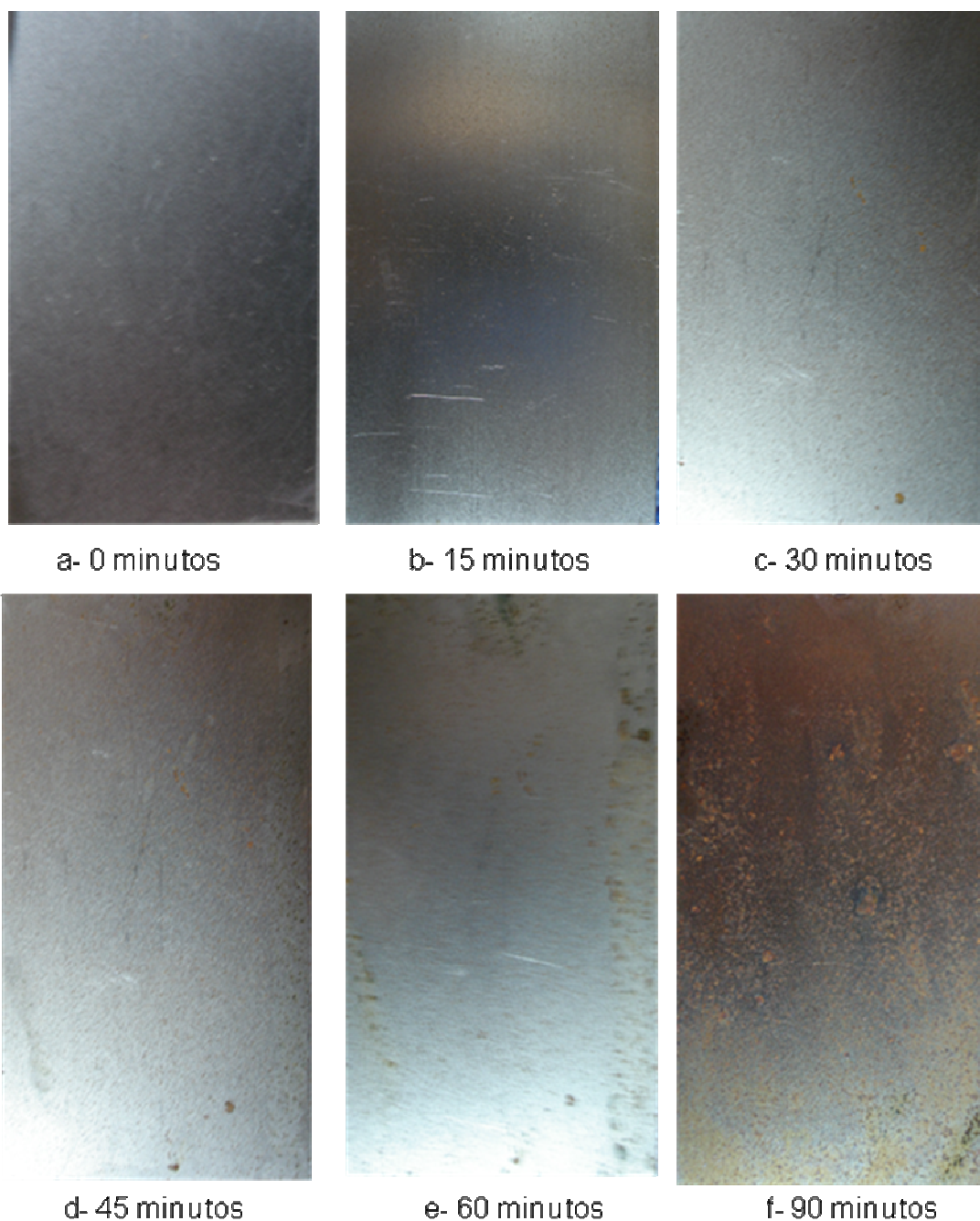


Figura 20 - Imagem das amostras sem pintura e sem revestimento de conversão exposto em névoa salina durante o período de (a) 0 minutos, de (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos, (f) 90 minutos.

Após a exposição por 15 minutos, a amostra de Zr (Figura 21, b) apresentou ferrugem concentrada em algumas áreas da superfície, como manchas (Spot rusting) na extensão da chapa. Após 30 minutos de exposição, observou-se um maior ataque corrosivo na superfície revestida (Figura 21, c) do que na chapa



sem revestimento. (Figura 20, c). Após 45 minutos de exposição à névoa salina, a amostra (Figura 21, d) aumentou levemente a área com corrosão.

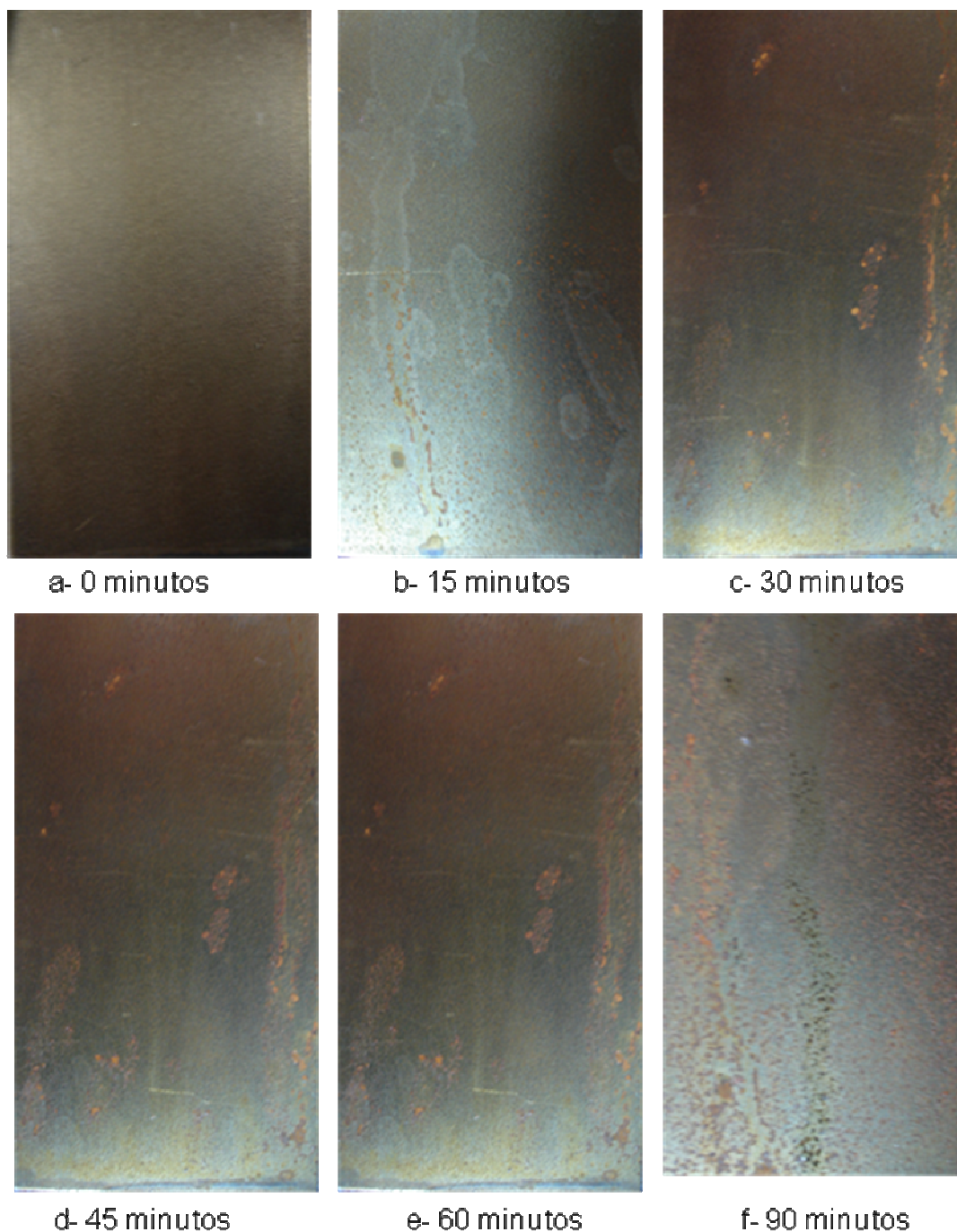


Figura 21: Imagem das amostras com revestimento de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, à concentração de 9% e tempo de imersão em solução de conversão de 60s, sem pintura posterior e exposto em névoa salina durante o período de (a) 0 minutos, de (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos, (f) 90 minutos.

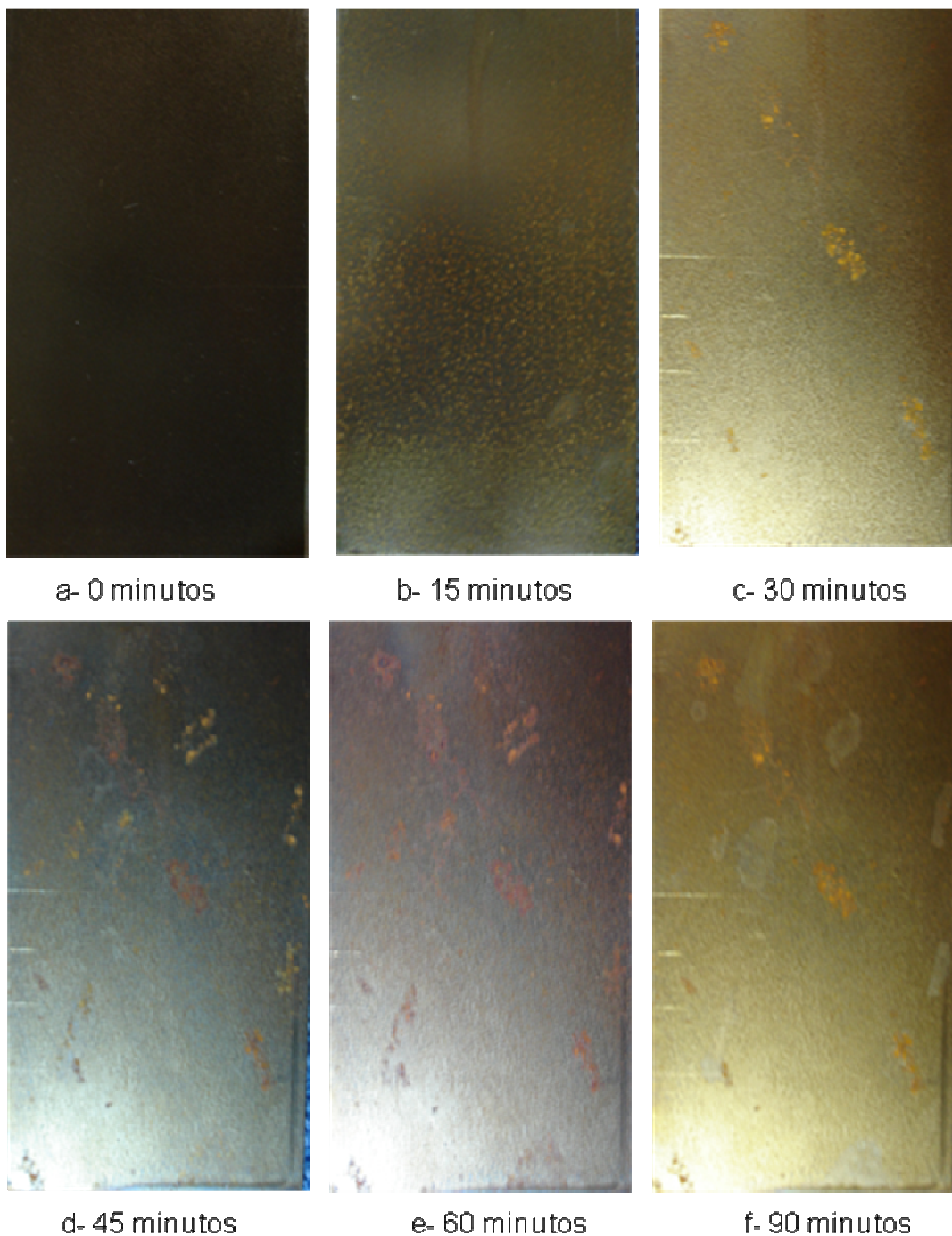


Figura 22: Imagem das amostras com revestimento de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio, à concentração de 9% e tempo de imersão em solução de conversão de 60s, sem pintura posterior e exposto em névoa salina durante o período de (a) 0 minutos, de (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos, (f) 90 minutos.

Após 60 minutos de exposição à névoa, praticamente não houve evolução da corrosão nas amostras revestidas (Figura 21, e), possuindo uma área híbrida com manchas e pontos que ultrapassam 50% da área do corpo de prova.

Após a exposição por 15 minutos a amostra (Figura 22, b) apresentou alguns pontos avermelhados muito pequenos, uniformemente distribuídos na chapa (pinpoint rusting). Após 30 minutos de exposição, observou-se um maior ataque corrosivo na superfície revestida (Figura 22, c) semelhante amostra de revestimento à base de Zr (Figura 21, c). Após 45 minutos de exposição à névoa salina, a amostra (Figura 22, d) aumentou levemente a área com corrosão. Após 60 minutos de exposição à névoa, o comportamento foi muito semelhante à amostra de Zr, praticamente não havendo evolução da corrosão na amostra revestida (Figura 22, e) possuindo uma área híbrida com manchas e pontos que ultrapassam 60% da área do corpo de prova.

Após 90 minutos de ensaio, todas as amostras (Figura 20, f), (Figura 21, f) e (Figura 22, f), apresentaram aumento da área com corrosão, sendo que a corrosão na amostra de ZrTi evoluiu mais.

Desta forma é possível observar que não há proteção anti-corrosão oferecida pelo revestimento de conversão sem a pintura, o que o caracteriza como um pré-revestimento. Pelo contrário, a utilização do revestimento de conversão acelera o processo de oxidação das peças, visto que, durante o processo de conversão, ocorre a deposição de flúor livre na superfície do substrato (Lunder et al, 2004) que acelera o processo corrosivo na ausência de *top coat*.

#### **5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura**

As amostras foram preparadas em diferentes tempos de imersão nos banhos de conversão à base de ácido hexafluorzircônio e à base de ácido hexafluorzircônio/titânio. Micrografias de MEV e EDS foram feitas com energia do feixe de elétrons de 20 keV.

Deve-se levar em conta que os espectros de EDS podem fornecer muito pouca informação quantitativa, pois os espectros são sempre afetados pelo sinal de fundo da matriz. Por isso, composições derivadas de espectros EDS devem ser consideradas como semi-quantitativas.

As imagens obtidas por MEV mostram que as amostras do aço SAE 1006 sem revestimento e as amostras revestidas unicamente com nanocerâmicos possuem diferenças e se modificam ainda mais com a imersão por tempos prolongados. Manchas escuras aparecem no primeiro minuto de imersão em solução de conversão, indicando a formação preferencial de depósitos de conversão em zonas. Com o aumento do tempo de imersão, foi observado o desaparecimento das manchas escuras, e surgiram áreas mais claras, que se expandiam ao longo do tempo, até apresentarem uniformidade sobre a superfície, indicando uma deposição da camada de maneira mais contínua ao longo do tempo.

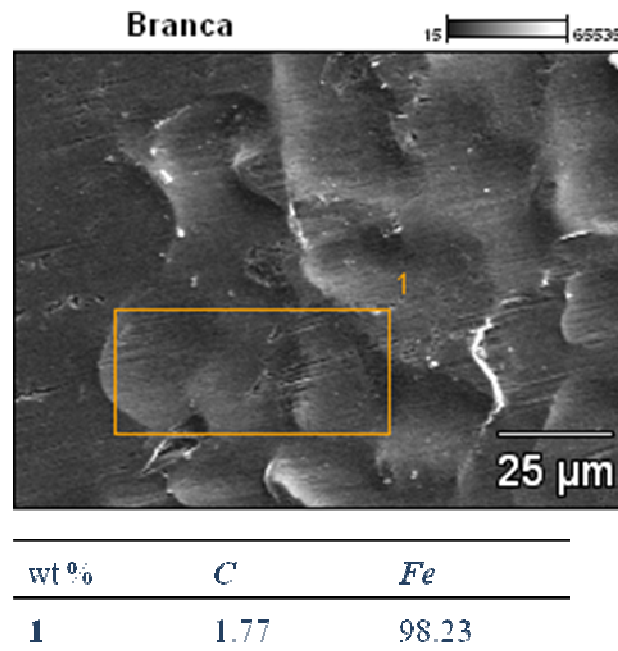


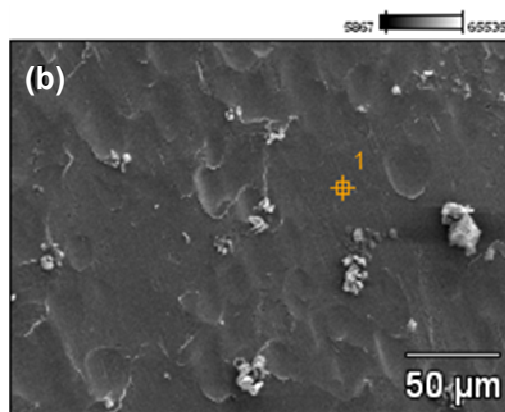
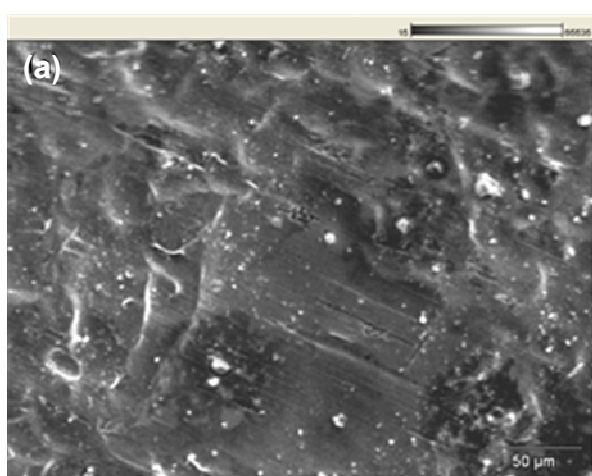
Figura 23- MEV/EDS da amostra sem revestimento de conversão.

A Figura 23 mostra os resultados obtidos por MEV/EDS para o aço SAE 1006 sem revestimento. A área destacada representa o local da amostra em que a análise EDS foi realizada.

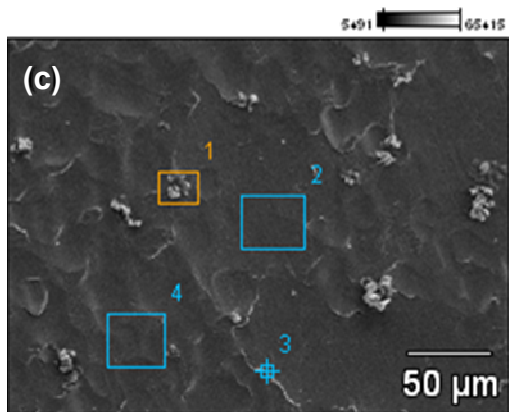
Por se tratar de uma liga de baixo teor de carbono, somente picos referentes ao ferro destacaram-se. O Carbono detectado é oriundo do processo de recobrimento da peça para melhor desempenho da análise.

A Figura 24 mostra os resultados de MEV para as amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio durante 30s e o respectivo valores de EDS.

Percebe-se que há nas imagens desta amostra (Figura 24, a) uma distribuição não uniforme da deposição da camada de conversão visível nas imagens MEV. A análise de EDS detectou Zr sobre o topo de partículas e áreas analisadas (Figura 24, b).



wt %	Fe	Zr
1	99.05	0.95



wt %	C	Fe	Zr
1	5.99	93.56	0.46
2	5.06	94.35	0.59
3		99.59	0.41
4		99.73	0.27

Figura 24 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 30s, seguido de EDS (b) e (c).

Para amostra tratada com ácido hexafluorzircônio durante 60s, a camada convertida apresenta o mesmo contraste de áreas escuras e claras. Na (Figura 25,



a), micrografia de MEV é possível observar isto e a ampliação da imagem (Figura 25, b) também mostra a evidência. O resultado de EDS para a amostra apresentada na (Figura 25, c), confirma a presença de Zr na camada convertida, com áreas de maior concentração.

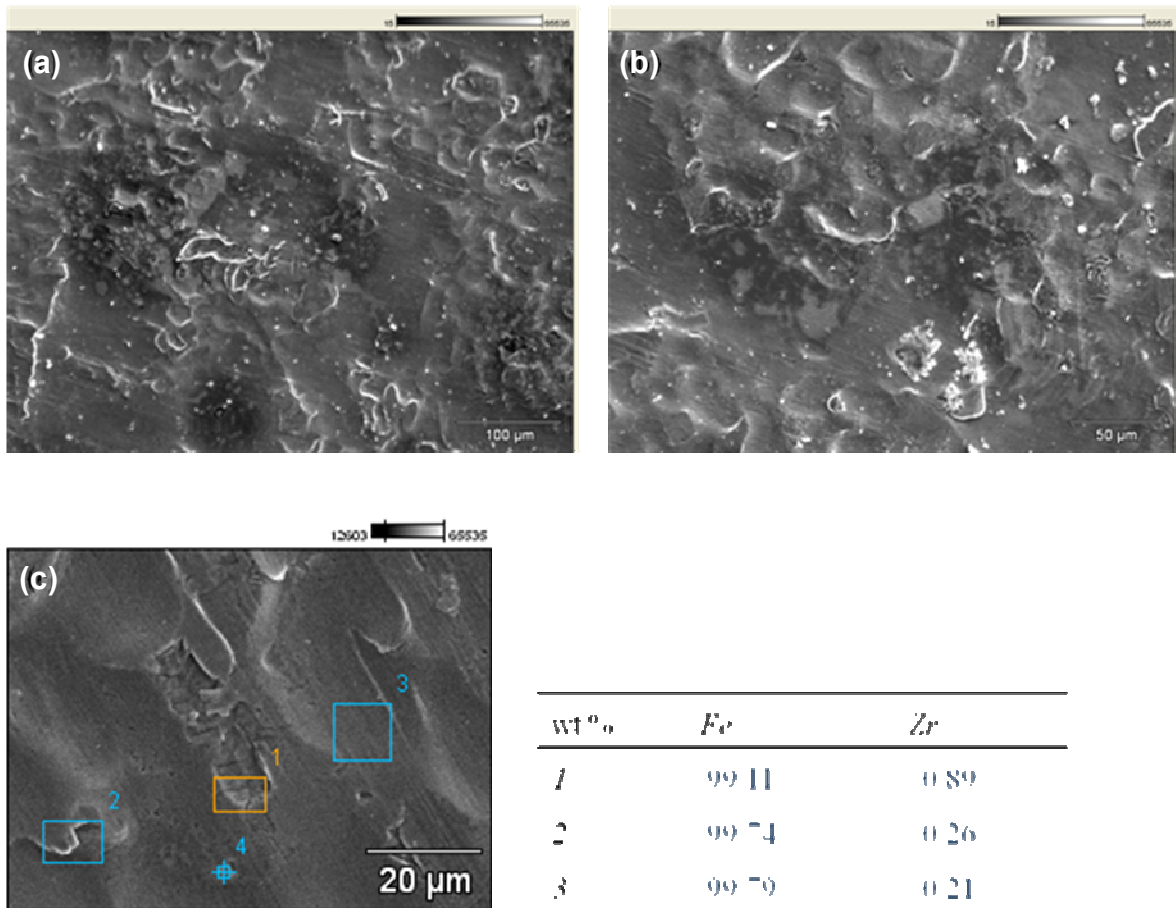


Figura 25 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 60s e ampliada (b), seguido de EDS (c).

Na imagem de MEV da amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio durante 120s (Figura 26), a distinção de zonas escuras já não é mais observada, ainda que a imagem esteja ampliada (Figura 26, a e b). Contudo, o ponto 1 possui maior concentração de Zr que o ponto 2 (Figura 26, c).

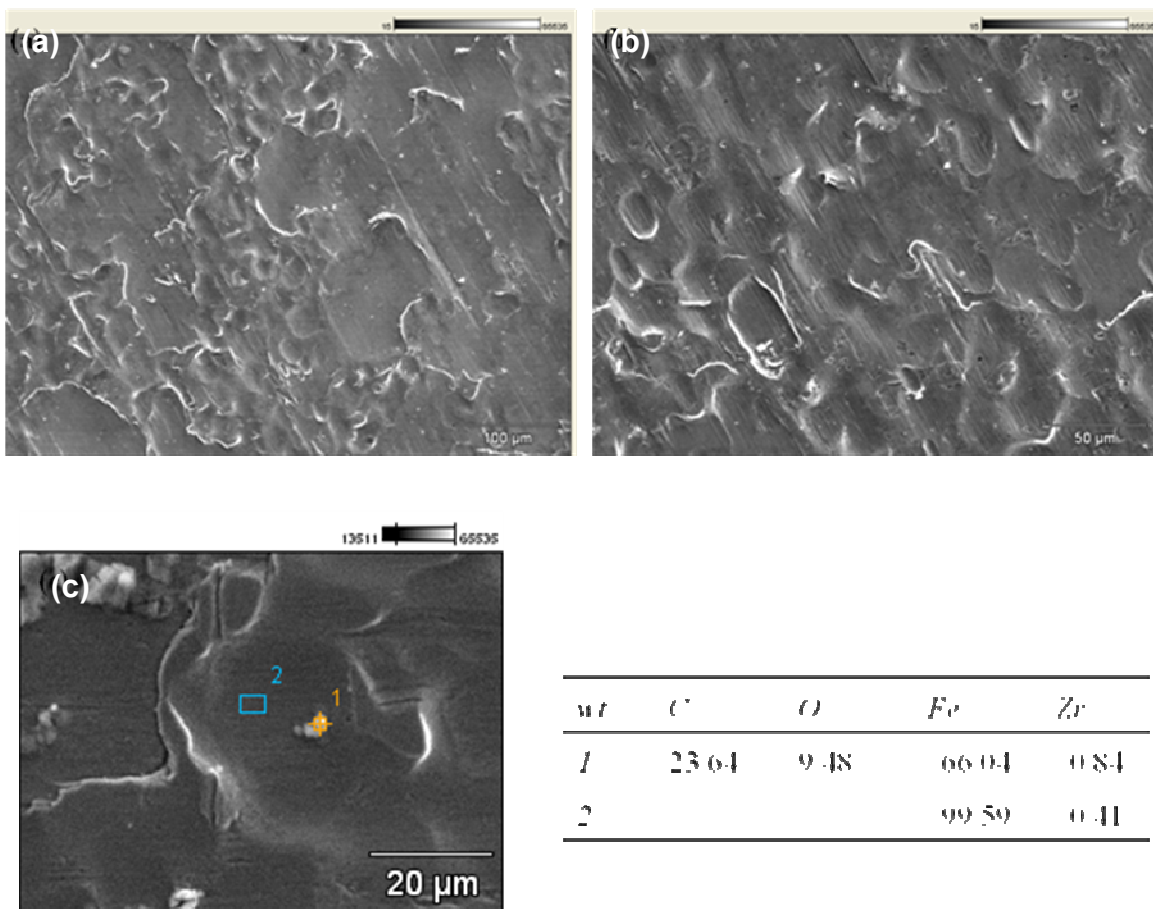
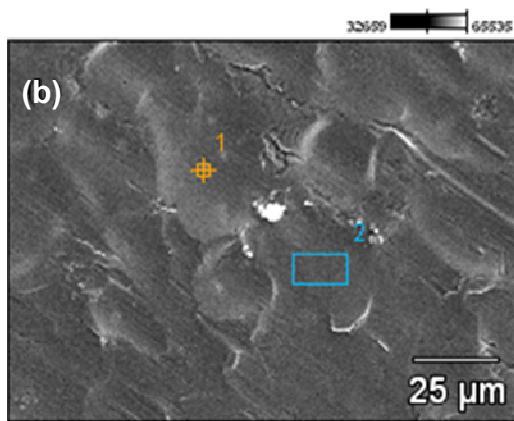
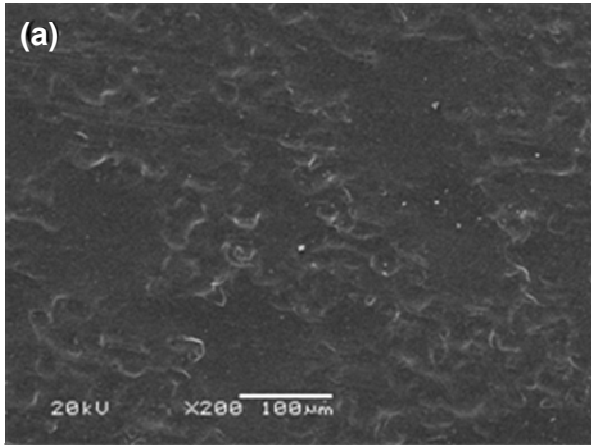


Figura 26 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 120s e ampliada (b), seguido de EDS (c).

Na Figura 27 é possível observar a imagem de MEV e o EDS das amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio durante 180s, onde também já não são observadas as zonas escuras antes observadas para o primeiro minuto de imersão. Os níveis de detecção de Zr na camada são semelhantes ao anterior.

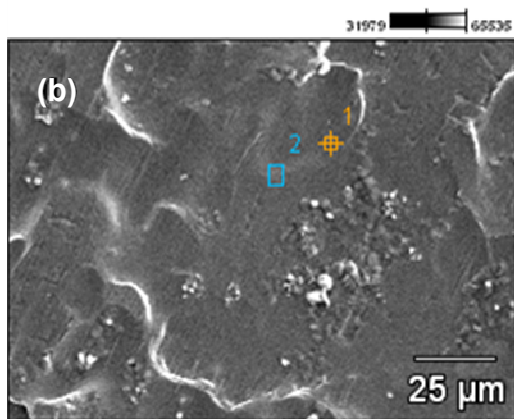
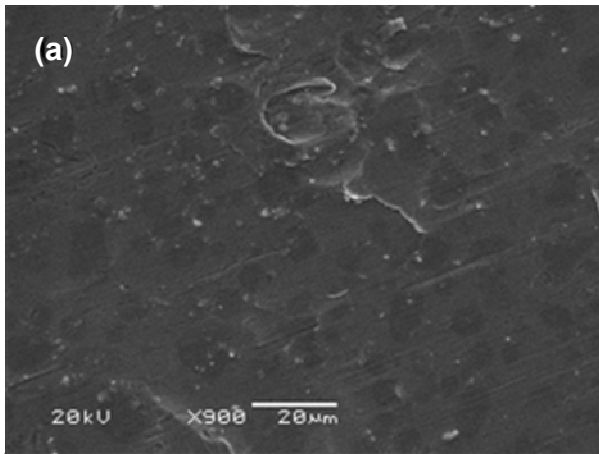


<i>wf</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>
<i>1</i>	0.28	98.92	0.80

Figura 27 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 180s, seguido de EDS (b).

Na Figura 28 observa-se a imagem de MEV e o EDS das amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio durante 300s. Os níveis de detecção de Zr na camada de conversão é mais elevado, podendo se observar o valor de 1.06 % e 1.17 %, tanto para o ponto quanto para a área, respectivamente (Figura 28, a e b).

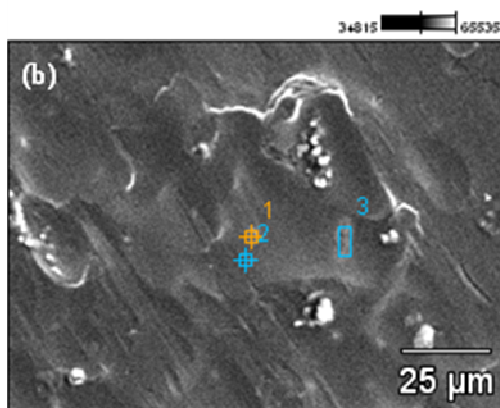
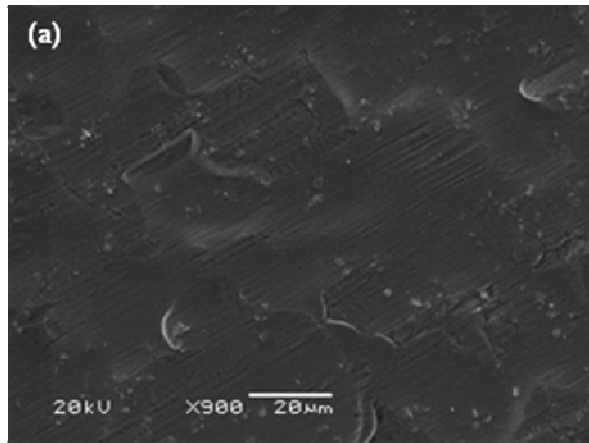




<i>wt</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>
<i>1</i>	<i>98.94</i>	<i>1.06</i>
<i>2</i>	<i>98.83</i>	<i>1.17</i>

Figura 28 Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 300s, seguido de EDS (b).

Na Figura 29 é possível observar a imagem de MEV e o EDS das amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio durante 600s. O nível de detecção de Zr é estável.



wt%	Fe	Zr
1	98.87	1.13
2	98.91	1.09
3	99.05	0.95

Figura 29 - Imagem (a) da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio 9% durante 600s, seguido de EDS (b).

Na Figura 30 é possível observar a imagem de MEV e o EDS das amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio durante 1200s, 2100s, 2700s e 3300s. Os níveis de detecção de Zr na camada aumentam, a partir de 2100 [Figura 26 (b)], chegando quase a duplicar.

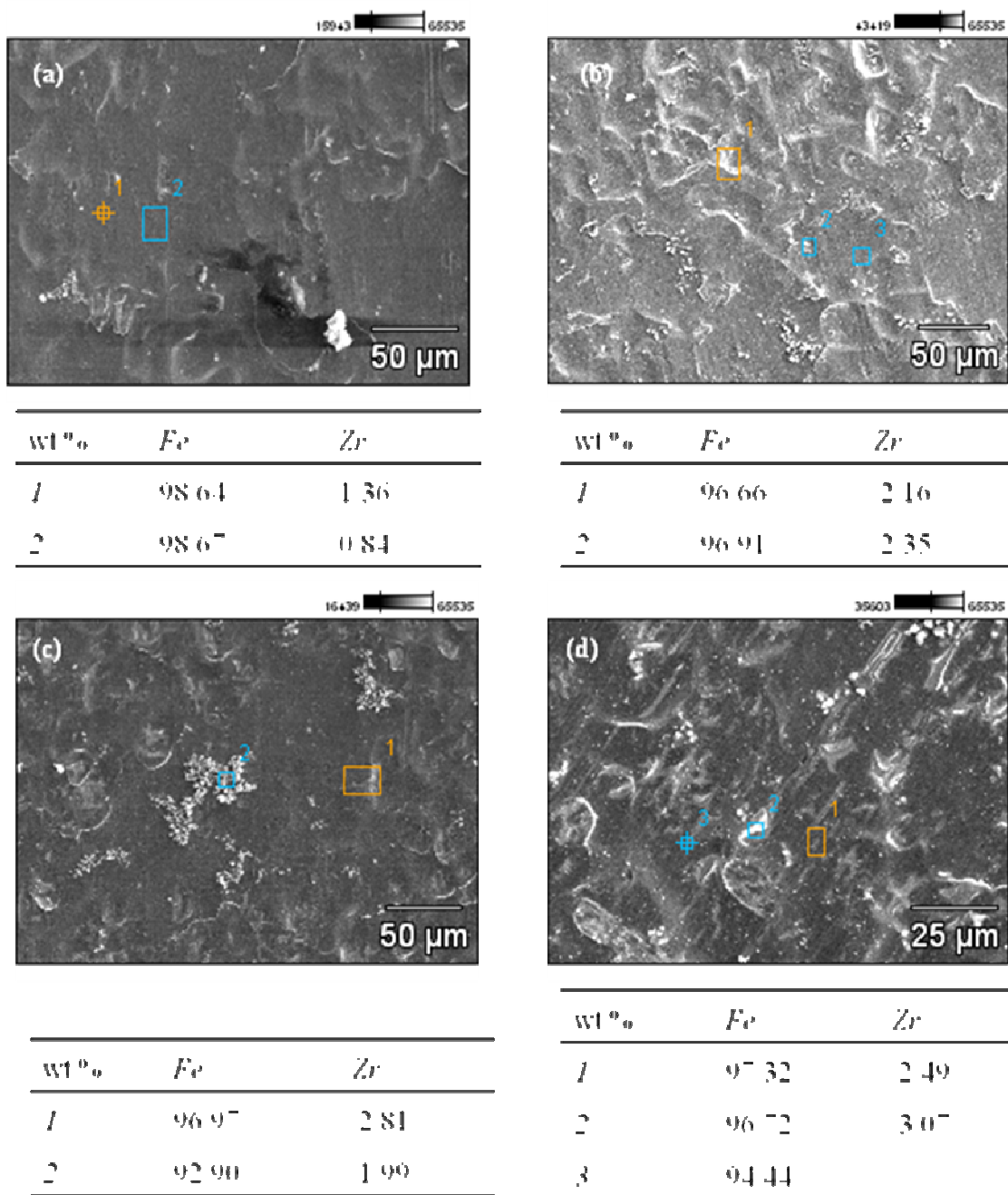
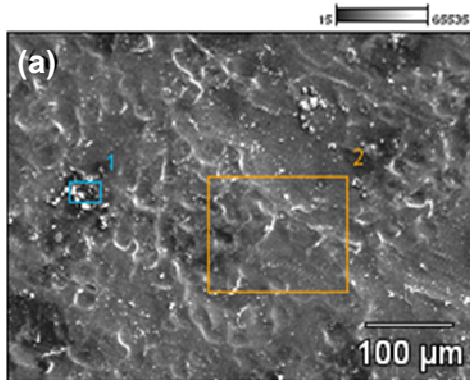


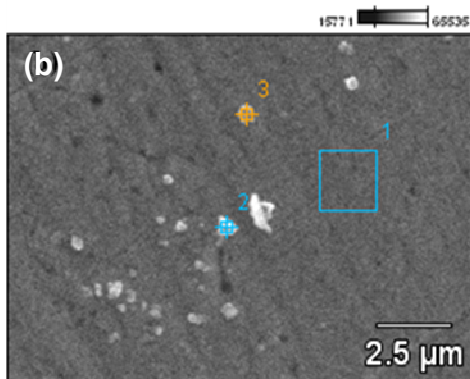
Figura 30 - Imagens e EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorozircônio 9% durante 1200s (a), 2100s (b), 2700s (c) e 3300s (d).

Percebe-se que há nas imagens MEV da amostra tratada com ácido hexafluorozircônio/titânio (Figura 31) uma distribuição não uniforme da camada convertida, muito semelhante ao que ocorre nas amostras tratadas com ácido hexafluorozircônio durante o mesmo tempo de imersão. As análises de EDS detectaram Zr sobre o topo de partículas (Figura 31, b) e zonas escuras com maior

presença de Zr Nas amostras com tempo de tratamento de conversão de 30s, com análise EDS não foi detectada a presença de Ti na superfície.



wt %	Fe	Zr
1	99.13	0.48
2	99.73	



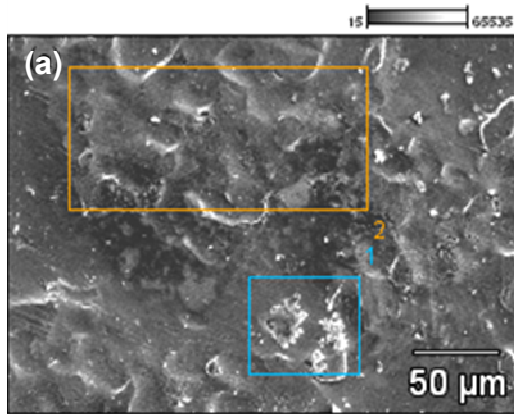
wt %	C	Fe	Ti	Zr
1		100		
2	13.09	84.94		1.98
3		99.24		0.76

Figura 31 - Imagens seguidas de EDS da amostra tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio durante 30s.

Como a análise EDS atinge uma determinada profundidade da superfície da amostra (alguns  $\mu\text{m}$ ), esta ausência pode ser explicada pela inexistência de camada de conversão ou pelo fato desta camada ser extremamente delgada, da ordem de alguns nanômetros, o que não pode ser detectado por EDS.

Para amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio/titânio durante 60s, a camada convertida apresenta o mesmo contraste de áreas escuras e claras. Na (Figura 32, a) de MEV é possível observar esta evidência. O resultado de EDS para a amostra convertida apresenta na área 1 a presença de Ti na camada, principalmente em área de maior concentração de particulado (pontos brancos) e

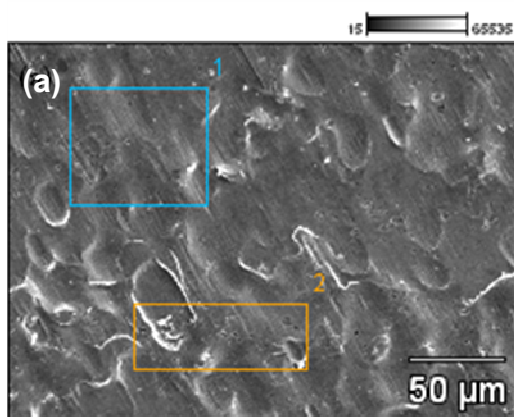
fora desta área não foi possível detectar Ti, mas é possível observar que a concentração de Zr na camada diminui na área 2.



wt %	Fe	Ti	Zr
1	99.09	0.17	0.34
2	99.29		0.29

Figura 32 - Imagem seguida de EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 60s.

Na imagem de MEV (Figura 33) da amostra tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio durante 120s, também muito semelhante ao que ocorre com as amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio pelo mesmo período, a distinção de zonas escuras já não é mais observada. Contudo, não foi possível observar por detecção de EDS, nem Zr e nem Ti na amostra.



wt %	C	Zr	Ti	Fe
1	0.46			99.09
2	0.47			99.29

Figura 33 - Imagem seguida de EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 120s.

Na Figura 34 é possível observar a imagem de MEV e o EDS das amostras de aço SAE 1006 tratadas com ácido hexafluorzircônio/titânio durante 180s e 300s, onde também já não são observadas as zonas escuras que aparecem nas amostras com 1 minuto de tratamento de conversão. Nesta amostra os níveis de detecção de Zr na camada é mais elevado, chegando-se ao valor de 1.71 % wt para tempos de imersão de 180s (Figura 34, a), valor que poucas vezes foi atingido anteriormente.

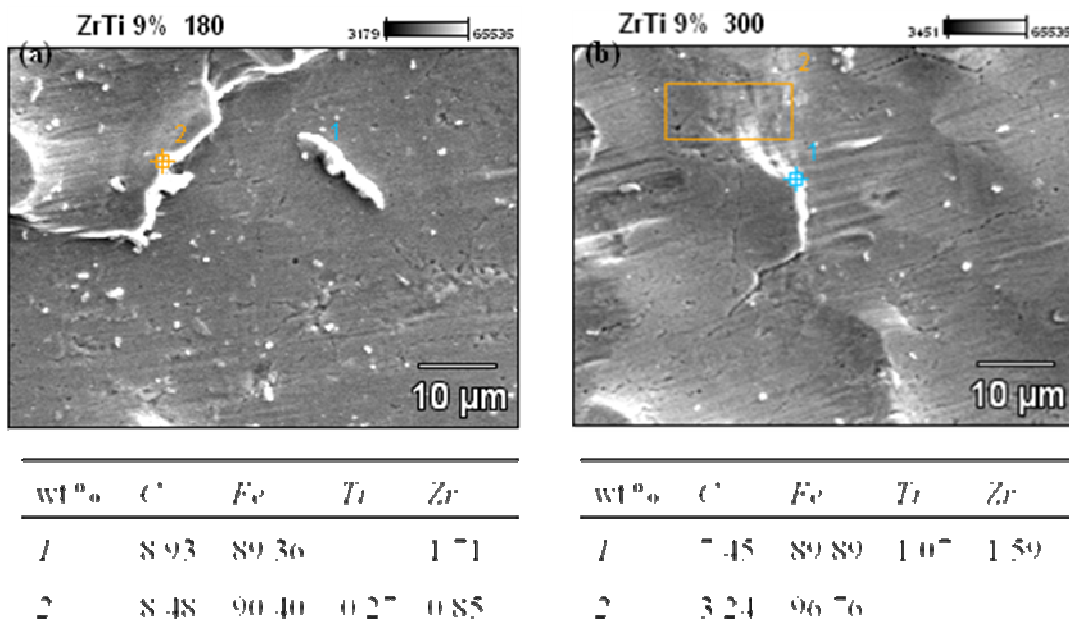


Figura 34 - Imagens seguidas de EDS da amostra de aço tratada com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 180s (a) e 300s (b).

Na Figura 35 é possível observar a imagem de MEV e o EDS das amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio/titânio durante 600s e 1200s. A quantidade de Zr na camada é mais elevada (Figura 35, a e b), porém a amostra convertida pelo período de 1200s (Figura 35, b) possui valores significativos para todas as áreas da superfície onde se realizou a análise de EDS, mostrando uma camada de revestimento mais uniforme em relação às anteriores.

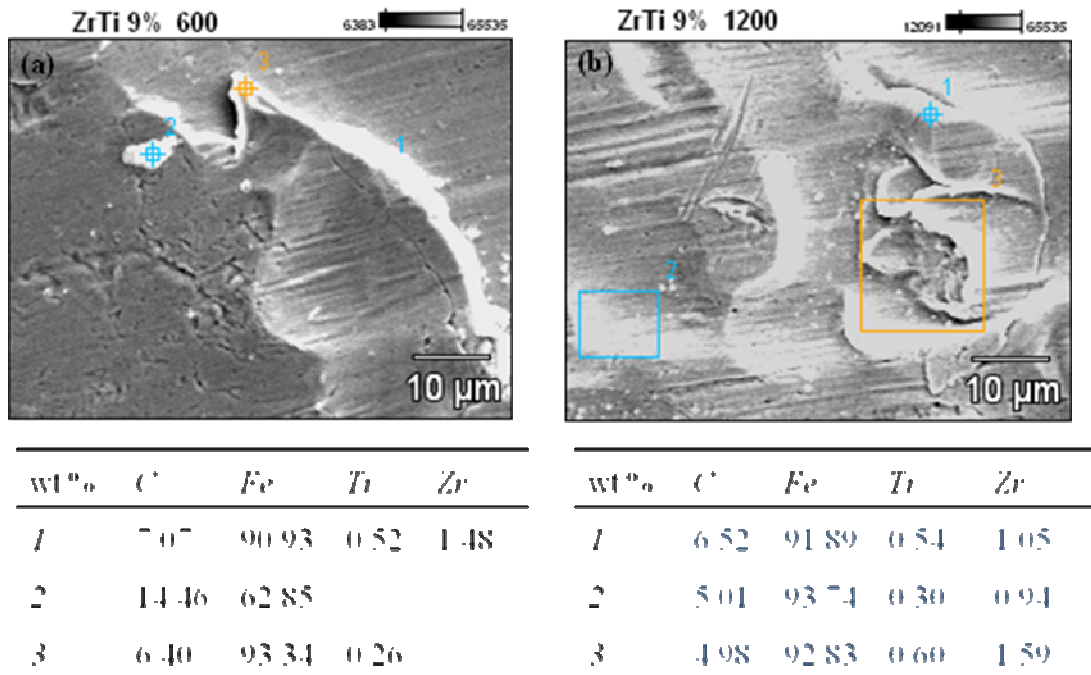


Figura 35 - Imagens seguidas de EDS das amostras de aço tratadas com ácido hexafluorzircônio/titânio 9% durante 600s (a) e 1200s (b).

Observa-se a partir da análise das micrografias obtidas por MEV e da análise EDS pontual e por área, que há na superfície das amostras tratadas pontos com altas concentrações relativas de compostos de Zr e Ti e que estas quantidades aumentam com o aumento do tempo de tratamento.

Para a maior parte da superfície das amostras, a partir da interpretação das análises EDS, parece haver um filme de espessura irregular, podendo estar ausente em grande parte da superfície. Este fato está de acordo com o observado por Nordlien (2002) e Lunder (2004) quando do tratamento de alumínio, em que foi observado um depósito preferencial nas regiões adjacentes às regiões ricas em intermetálicos, que apresentam caráter anódico em relação à superfície e portanto, oxidados preferencialmente pela solução de conversão.

Deve-se tomar em conta que a análise EDS possui uma penetração da ordem do micrômetro e que a camada de conversão pode ser da ordem de alguns nanômetros, o que justificaria a existência de grandes áreas da superfície tratada onde não se detecta Zr ou Ti para pequenos tempos de tratamento, apesar de que,



visualmente, observa-se uma intensa mudança de cor da peça, do dourado claro ao azul intenso.

Observou-se que quanto maior o tempo de imersão em solução, maior a quantidade de zircônio e titânio na superfície do substrato, sendo que a concentração de zircônio detectado é sempre mais elevada que a de titânio.

## **5.2 Desempenho do Revestimento com aplicação de *top coat***

### **5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

O ensaio de EIE em solução de NaCl 5%, foi realizado para observar o comportamento das amostras tratadas com diferentes tempos de imersão e concentrações das soluções de conversão frente à uma solução corrosiva, após aplicação de camada de resina acrílica sobre a amostra tratada.

A medida de EIE foi realizada com uma frequência de intervalo de 10 KHz a 1 Hz e sobre amostras tratadas, após 5 minutos de imersão na solução de NaCl.

#### **Hexafluorzircônio**

Os resultados dos diagramas de Nyquist para amostras de aço tratadas em solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio e pintadas, após condicionamento por 5 minutos, estão apresentados nas Figura 36 a e b.

Os resultados mostram que o valor da impedância real ( $Z'$ ) aumenta com o aumento do tempo de tratamento em solução de conversão. O aço sem tratamento apresenta uma resistência de  $1,09 \times 10^8 \text{ Ohm.cm}^2$ . O aumento progressivo se deve provavelmente a melhoria das propriedades de barreira do filme ao aumentar o tempo de tratamento em solução de conversão.

Pode-se observar na Figura 36 (a e b) que o diâmetro do arco capacitivo aumenta com o aumento do tempo de tratamento, provavelmente porque se aumentando a duração do tratamento de conversão, aumenta-se a camada de



conversão e sua homogeneidade, permitindo a existência de uma melhor barreira e de uma melhor ancoragem da resina na superfície.

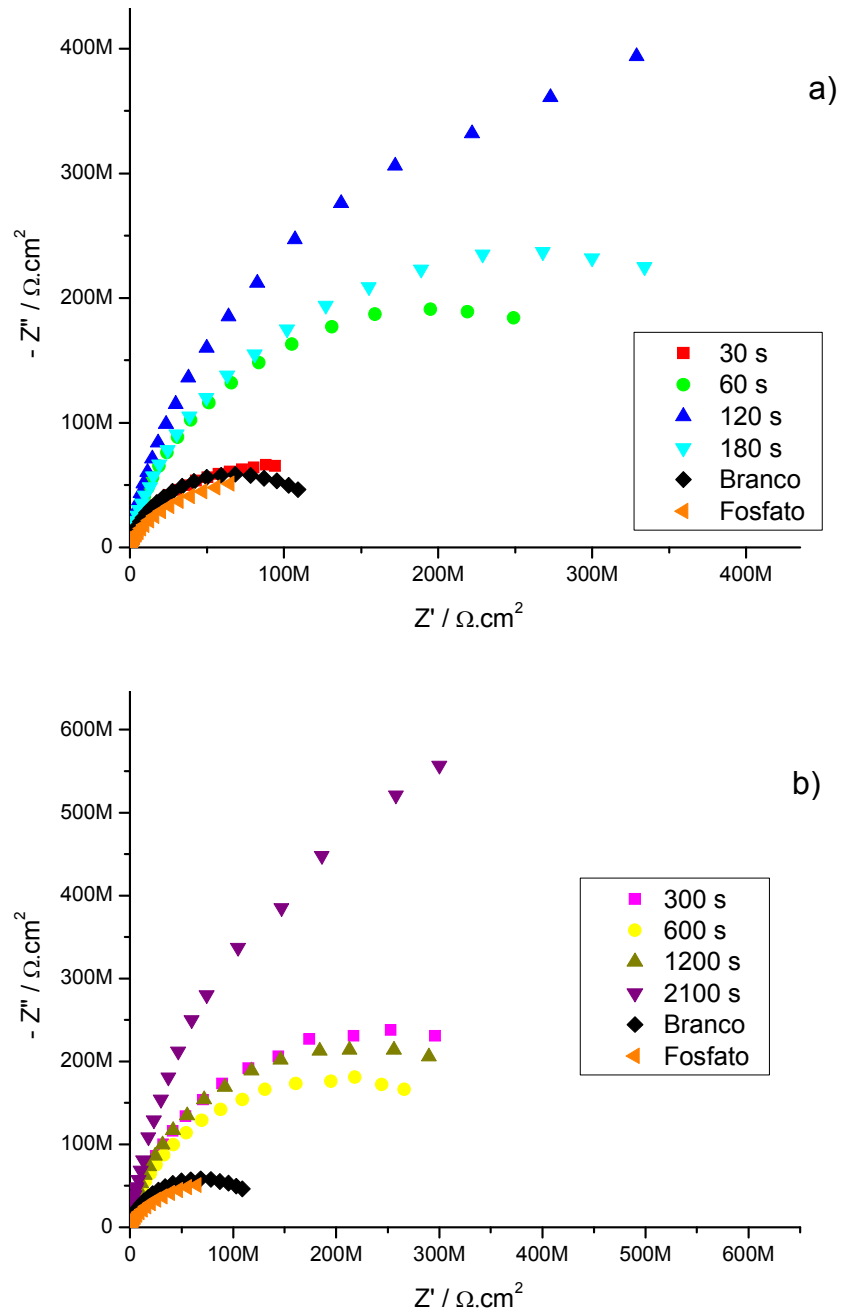


Figura 36 – Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorozircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 300s (a) e 600s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com *top coat*, em meio de NaCl 5% durante 5 minutos em eletrólito.

Após 96 h em contato com solução salina, os resultados apresentados demonstram que a resistência das amostras tratadas em tempos curtos (30s, 60s,

120s e 180s) com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, conforme (Figura 37, a), se modificam. O revestimento obtido a 180s possui maior resistência e o de 30s possui menor resistência. O mesmo acontece para valores com maior tempo de tratamento (Figura 37, b). A maior resistência observada foi com a amostra tratada por 600s e a menor com a amostra com 1200s de tratamento.

Os valores absolutos de impedância podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultado de Impedância real de 96 h do aço carbono com camada de conversão à base de ácido hexafluorzircônio com baixa duração de tratamento.

Tratamento / Tempo (s)	Z' (Ohm.cm <sup>2</sup> ) a 0,01 Hz
30	1,75 10 <sup>8</sup>
60	2,17 10 <sup>8</sup>
120	1,87 10 <sup>8</sup>
180	2,27 10 <sup>8</sup>
300	1,6 10 <sup>8</sup>
600	1,8 10 <sup>8</sup>
1200	1,27 10 <sup>8</sup>
2100	1,67 10 <sup>8</sup>
Fosfato	1.66 10 <sup>8</sup>
Aço	8,9 10 <sup>7</sup>

Após 196h de ensaio em solução salina, observa-se que a amostra com 60s de tratamento é a que se mantém mais estável (Figura 38, a), o valor de resistência permanece aproximadamente constante, 2,17x10<sup>8</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>. O tratamento com 180s é o que apresenta maior queda de resistência, de 2,27x10<sup>8</sup> Ohm.cm<sup>2</sup> para 1,75x10<sup>8</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>.

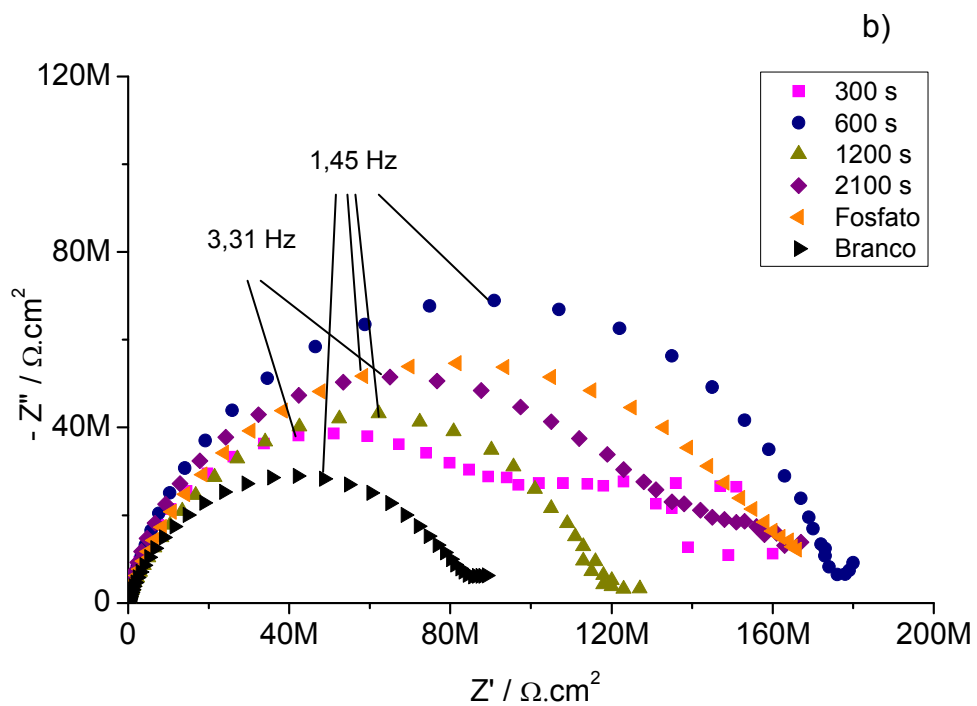
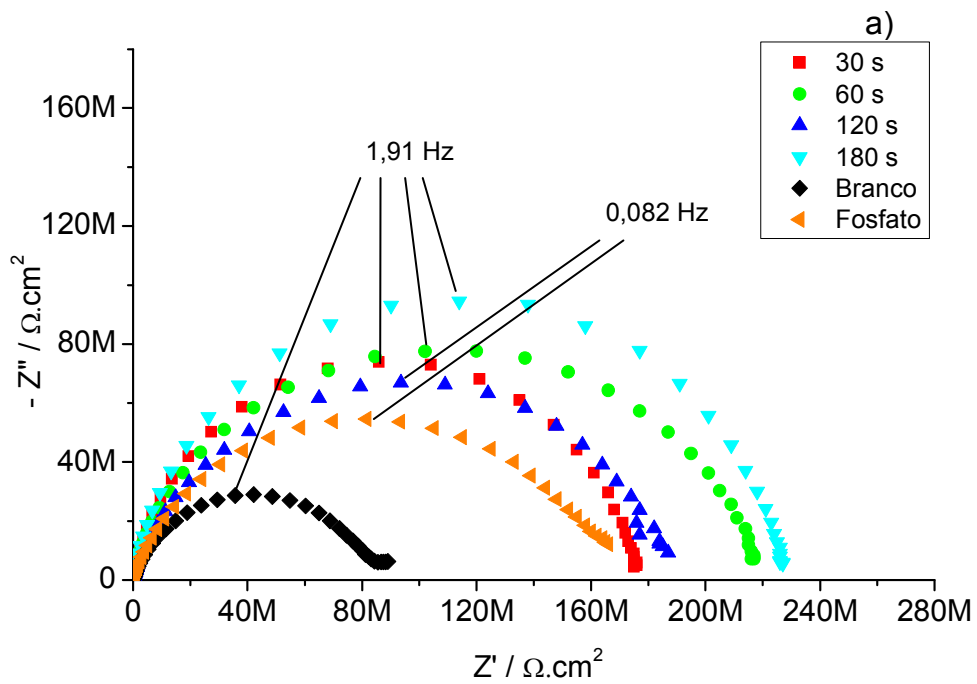


Figura 37 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorozircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 300s (a) e 600s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com *top coat*, em meio de NaCl 5% durante 96h em eletrólito.

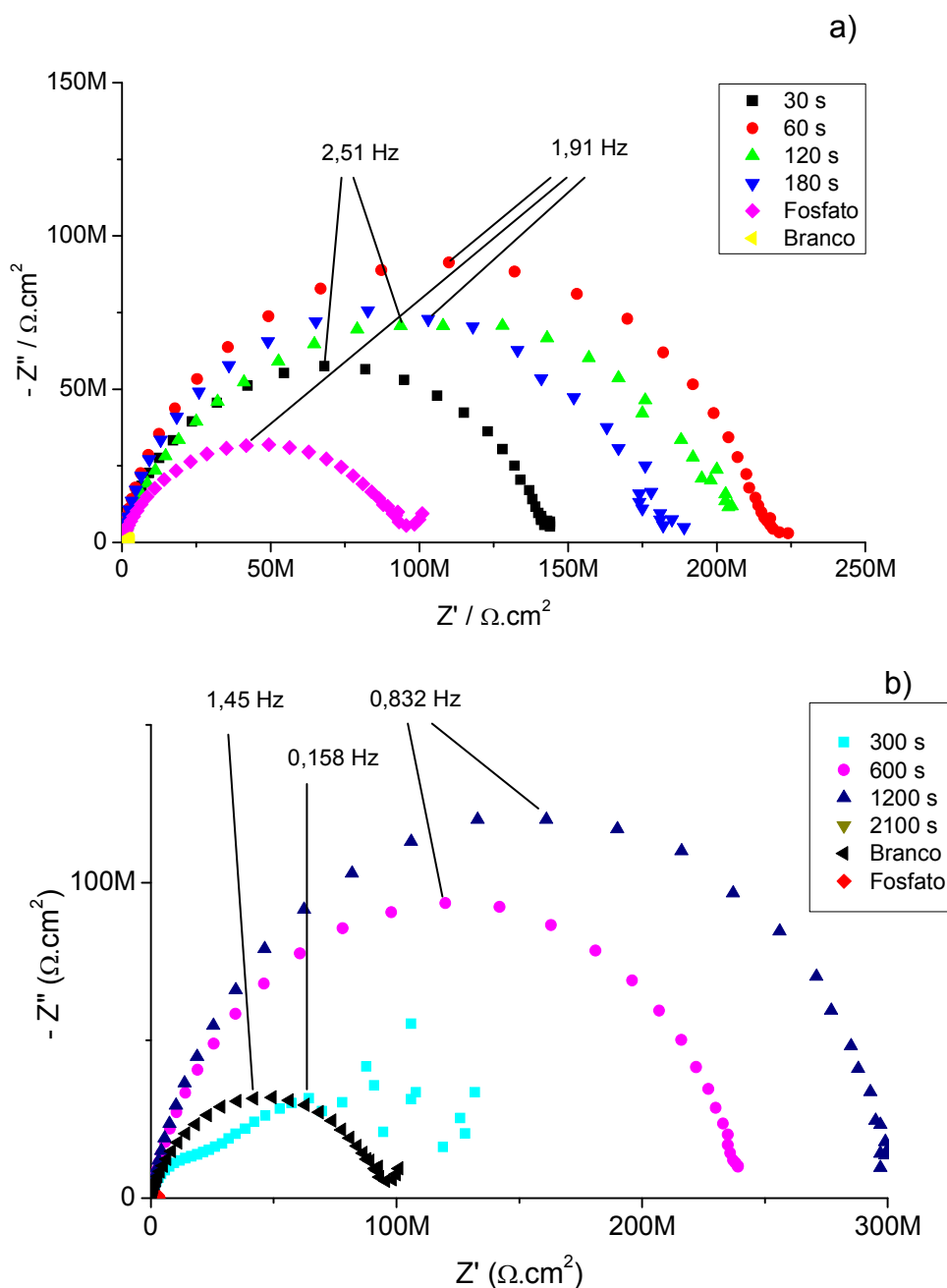


Figura 38 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorozircônio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 300s (a) e 600s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com *top coat*, em meio de NaCl 5% durante 196h em eletrólito.

### Hexafluorozircônio/titânio

Os resultados de impedância para amostras de aço tratadas em solução de conversão à base de ácido hexafluorozircônio/titânio e pintadas, após condicionamento por 5 minutos, estão apresentados na Figura 39 a e b.

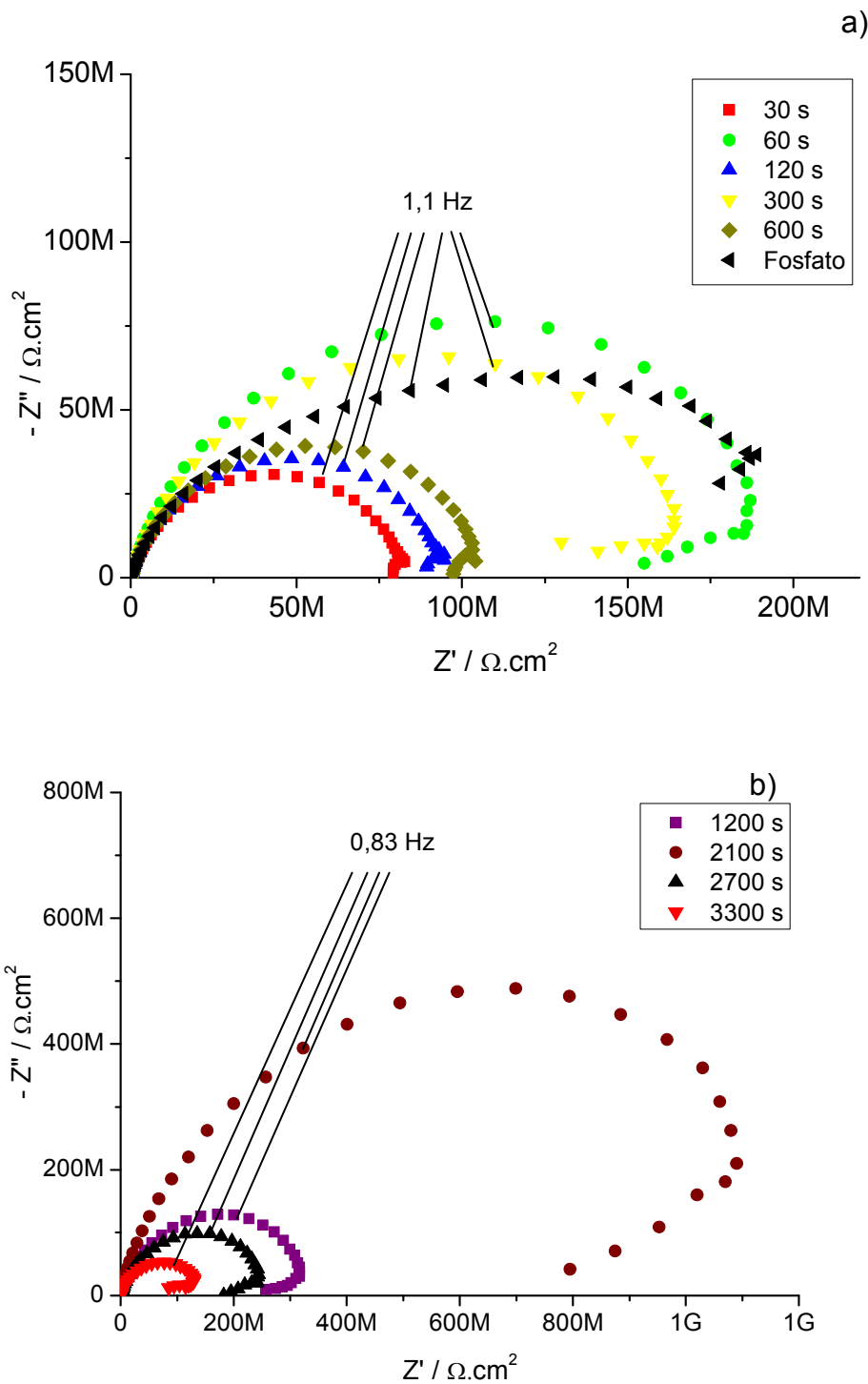


Figura 39 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s (a) e 1200s a 3300s (b), e amostras branco e fosfato, com *top coat*, em meio de NaCl 5% durante 5 minutos em eletrólito.

Os resultados mostram que após 5 minutos em contato com solução salina, as amostras não possuem mais a característica inicial observada sem top coat, de que o valor da impedância real ( $Z'$ ) aumenta com o aumento do tempo de tratamento em solução de conversão. Pelo contrário, a maior resistência foi observada para o tratamento de 60s (Figura 39, a). O aço fosfatizado apresentam um valor de impedância real de  $1,85 \times 10^8 \text{ Ohm.cm}^2$ , valor aproximado ao tratamento de 60s, e menor do que os tempos de tratamento de 1200s, 2100s e 2700s (Figura 39, b).

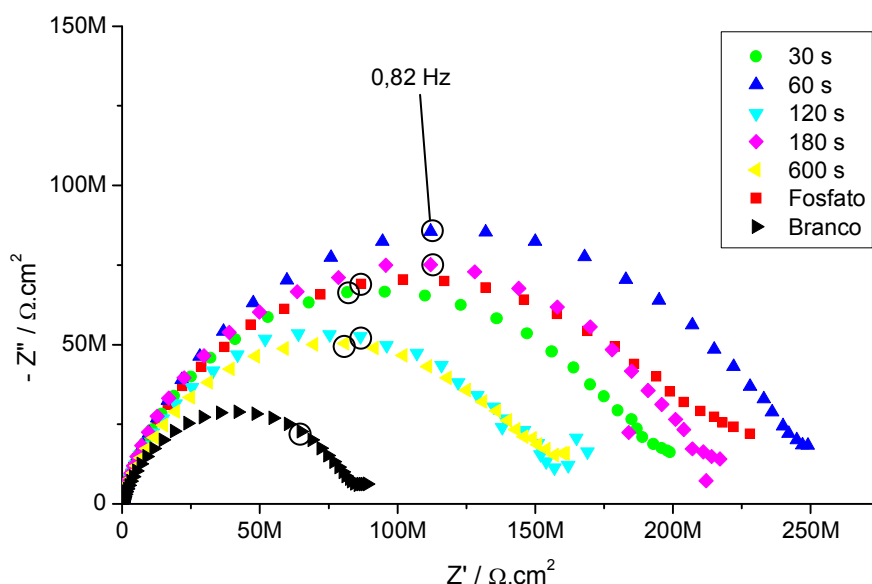


Figura 40 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 600s, e amostras branco e fosfato, com *top coat*, em meio de NaCl 5% durante 96h em eletrólito.

Após 96h em contato com a solução salina, observa-se que a resistência para as amostras tratadas em tempos curtos (30s, 60s, 120s e 180s) com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio (Figura 40) se modifica. O revestimento obtido por 60s possui maior resistência.

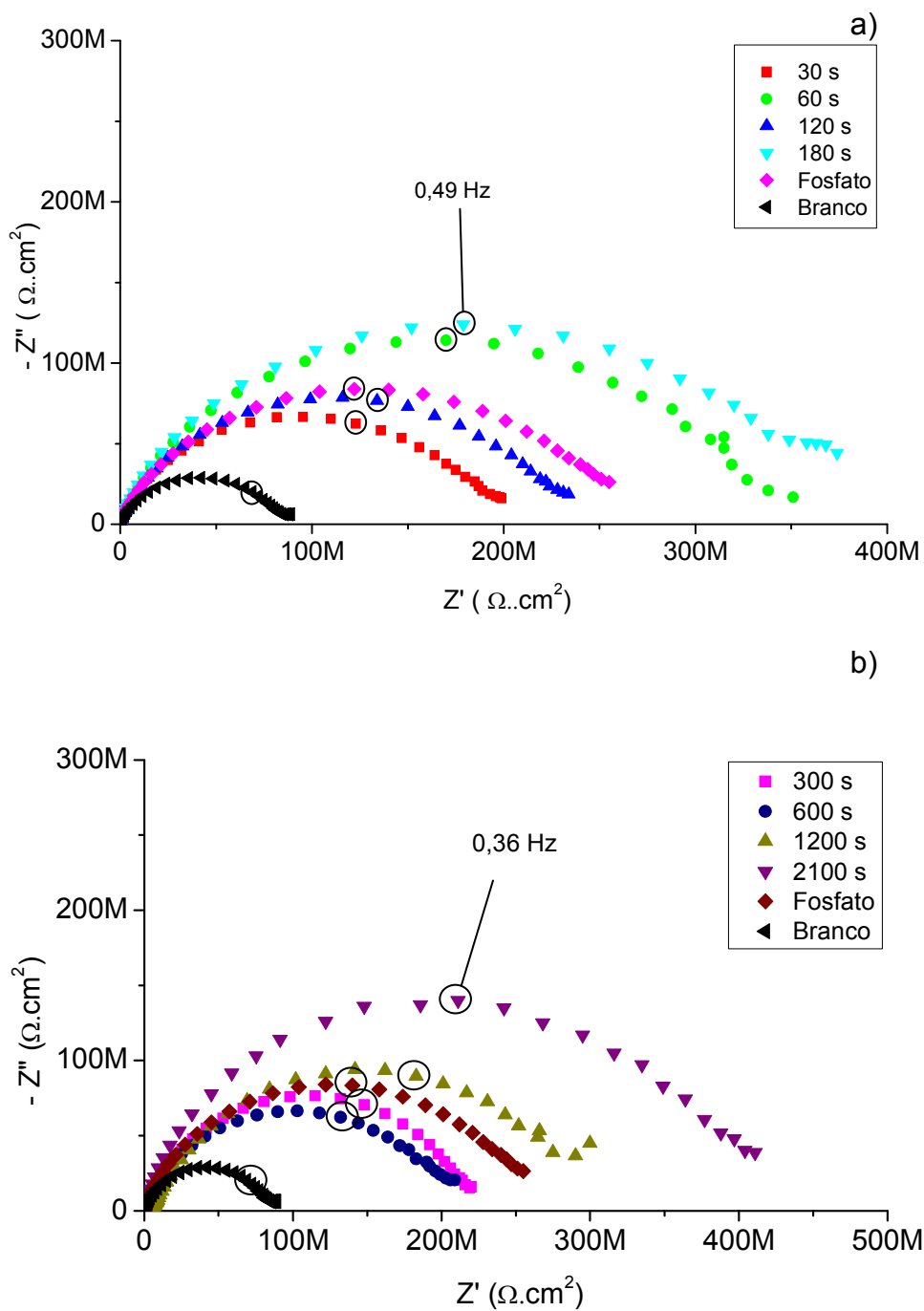


Figura 41 - Diagrama de Nyquist para aço carbono com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9%, com diferentes tempos de tratamento, de 30s a 180s (a) e 300s a 2100s (b), e amostras branco e fosfato, com *top coat*, em meio de NaCl 5% durante 240h em eletrólito.

Porém, após 240h de ensaio (Figura 41), os tratamentos com duração de 60s, 180s e 2100s permanecem com um arco maior.

Os resultados para as camadas de hexafluorzircônio e hexafluorzircônio/titânio, não apresentam uma linearidade em relação ao aumento do tempo de tratamento no aço carbono. Isto pode ser devido a alguns fatores como falha no revestimento depositado e porosidades. O aumento do tempo de tratamento, apesar de aparentemente produzir uma camada mais espessa e homogênea de nanocerâmico, não oferece melhor barreira.

Segundo Deck, 1998, esse fenômeno pode ocorrer devido a porosidade do revestimento convertido, que ao longo do contato com solução salina ocasiona produtos de corrosão que primeiramente ocupam os poros dificultando a passagem de corrente. O autor observou que com a adição de polianilina+hexafluorzircônio/titânio o fenômeno não ocorre.

### **5.2.2 Aderência**

Com a finalidade de poder se avaliar a propriedade do tratamento de conversão melhorar a aderência de uma resina ao substrato, amostras de aço SAE 1006 com diferentes tempos de tratamento (de 30s a 2100s) e em diferentes composições da solução de conversão foram revestidas por dip coat com uma resina esmalte sintético comercial marca Suvinil com uma camada de aproximadamente 40 µm. A escolha da resina esmalte sintético foi baseada no critério de um produto que possuísse baixa/média aderência e que formasse filme sem reações com o substrato, para que não tivéssemos influência das possíveis interações entre a tinta e a superfície do metal.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de aderência para as amostras tratadas à base de ácido hexafluorzircônio 9%. Na mesma tabela, são apresentados os resultados dos testes de aderência para amostras fosfatizadas que foram pintadas com a mesma resina e também de amostras de aço que receberam diretamente a película de resina esmalte sintético sobre a superfície unicamente desengraxada, para que os pré-tratamentos de conversão e fosfatização possam ser comparados.



Tabela 9: Grau de aderência das amostras tratadas em banho de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio, de acordo com a norma ASTM, comparado à fosfatização e amostra de aço somente desengraxada.

Amostra	Grau de aderência <sup>1</sup>
HexafluorZr – 30s	2B
HexafluorZr – 60s	4B
HexafluorZr – 120s	4B
HexafluorZr – 180s	3B
HexafluorZr – 300s	3B
HexafluorZr – 600s	4B
HexafluorZr – 1200s	4B
HexafluorZr – 2100s	3B
Aço fosfatizado	4B
Aço desengraxado	1B

Como pode ser observado na Tabela 9, todas as placas de aço que receberam algum tipo de pré-tratamento de conversão antes da pintura, seja ele nanocerâmico ou fosfatização, apresentaram grau de aderência maior do que o do aço somente desengraxado. As camadas de conversão tratada com solução à base de ácido hexafluorzircônio durante 60s, 120s, 600s e 1200s promoveram grau de aderência tão bom quanto o tratamento de fosfatização.

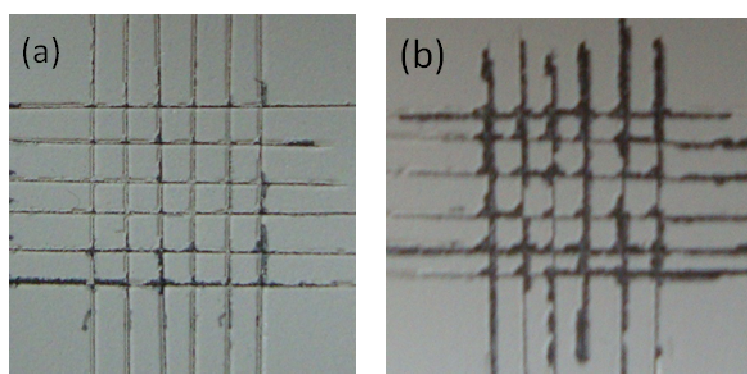


Figura 42 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com *top coat* de espessura de 40 µm e pré-tratadas com: (a) revestimento de fosfato, (b) somente desengraxe.

<sup>1</sup> 5B – Grau máximo de aderência

Os testes em amostras revestidas com a resina esmalte sintético sem camada de conversão (Figura 42-b) apresentam descolamento do revestimento sobre cerca de 65% da área de teste. As amostras revestidas com a resina esmalte sintético com camada de fosfatização (Figura 42 - a) apresentam pouco destacamento do revestimento, menor que 5% da área de teste. Esta é uma indicação de uma boa aderência do revestimento ao substrato proporcionada pela fosfatização.

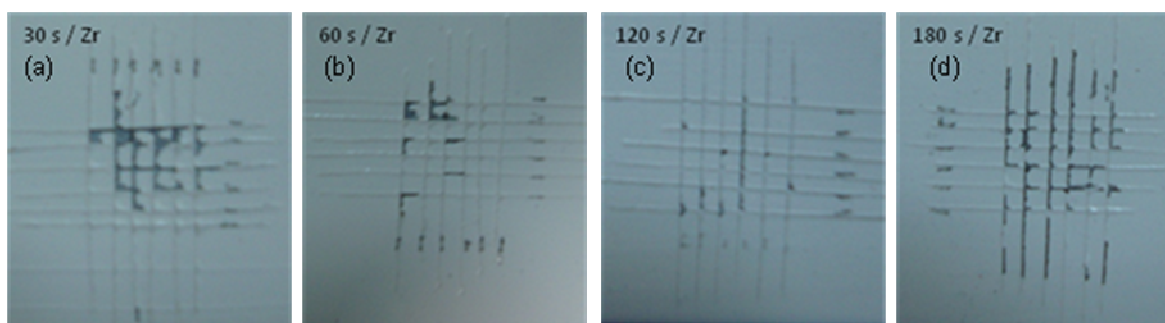


Figura 43 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com *top coat* de espessura aprox. de 40  $\mu\text{m}$  e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio durante: (a) 30s, (b) 60s, (c) 120s e (d) 180s.

Amostras revestidas com tratamento de conversão à base de hexafluorzircônio durante 30s (Figura 43-a) evidenciam um descolamento de cerca de 25% da área de ensaio. Para amostras de revestimento de conversão obtidas durante 60s e 120s de tratamento (Figura 43 b e c) observa-se que as camadas de conversão depositadas sobre a superfície da liga melhoram a aderência. A região descolada corresponde a menos que 5% da área de ensaio. A área descolada da superfície das amostras de revestimento de conversão obtidas durante 180s de tratamento (Figura 43- d), 300s e 2100s (Figura 44 a e d) corresponde a menos de 15% da área de ensaio.

A quantidade de resina descolada da superfície das amostras de revestimento de conversão obtidas por tratamento com 600s e 1200s (Figura 44, b e d) indicam uma melhor aderência. A região descolada corresponde a cerca de 5% da área de ensaio.

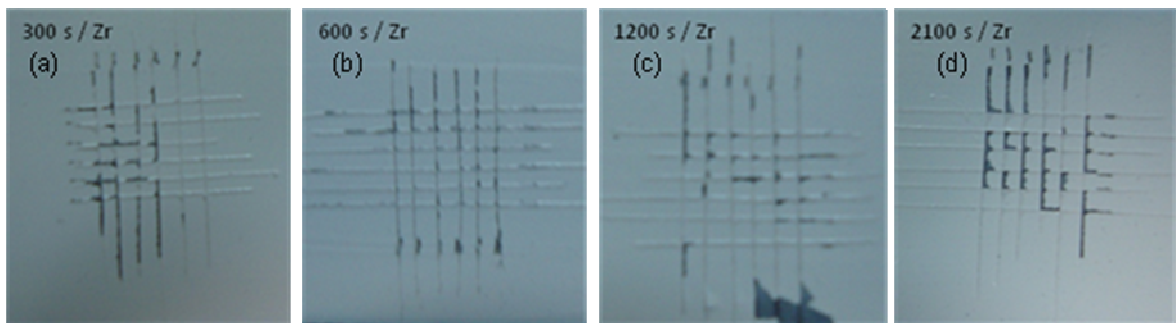


Figura 44 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com *top coat* de espessura aprox. de 40  $\mu\text{m}$  e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio durante: (a) 300s, (b) 600s, (c) 1200s e (d) 2100s.

Os resultados dos testes de aderência das amostras pintadas após serem tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio 9% são apresentados na Tabela 10. Nessa tabela, novamente são apresentados a título de comparação os resultados dos testes de aderência para amostras fosfatizadas e também de amostras de aço que receberam diretamente a película de tinta após simples desengraxe.

Tabela 10: Grau de aderência das amostras tratadas em banho de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio 9%, de acordo com a norma ASTM 3359, comparado à fosfatização e sem nenhum pré-tratamento.

Amostra	Grau de aderência <sup>2</sup>
HexafluorZr/Ti – 30s	3B
HexafluorZr/Ti – 60s	3B
HexafluorZr/Ti – 120s	3B
HexafluorZr/Ti – 180s	3B
HexafluorZr/Ti – 300s	3B
HexafluorZr/Ti – 600s	4B
HexafluorZr/Ti – 1200s	3B
HexafluorZr/Ti – 2100s	4B
Aço fosfatizado	4B
Aço desengraxado	1B

<sup>2</sup> 5B – Grau máximo de aderência

Novamente, as amostras que receberam algum tipo de pré-tratamento apresentaram melhor aderência que a amostra não tratada. As camadas de conversão tratada com solução à base de ácido hexafluorzircônio/titânio durante 600s e 2100s se mostraram tão resistente quanto a tratada com fosfato, e as que foram tratadas durante 30s 60s 120s 180s 300s e 1200s mostraram um desempenho melhor que o branco (Figura 45 e Figura 46).

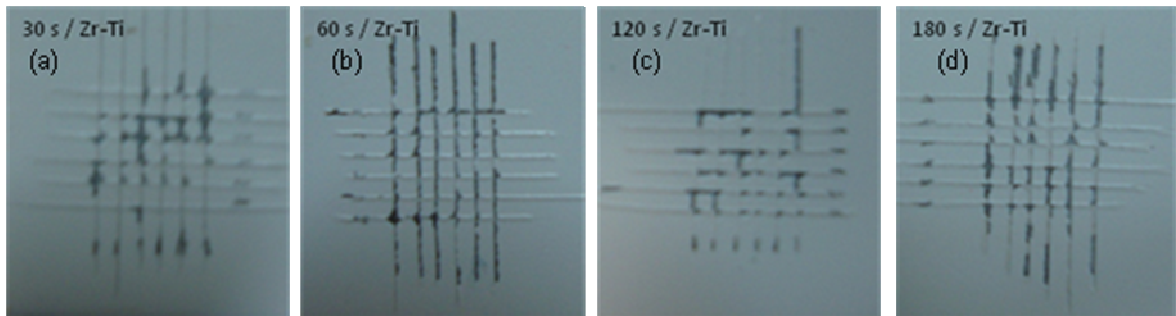


Figura 45 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com *top coat* de espessura aprox. de 40  $\mu\text{m}$  e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio durante: (a) 30s, (b) 60s, (c) 120s e (d) 180s.

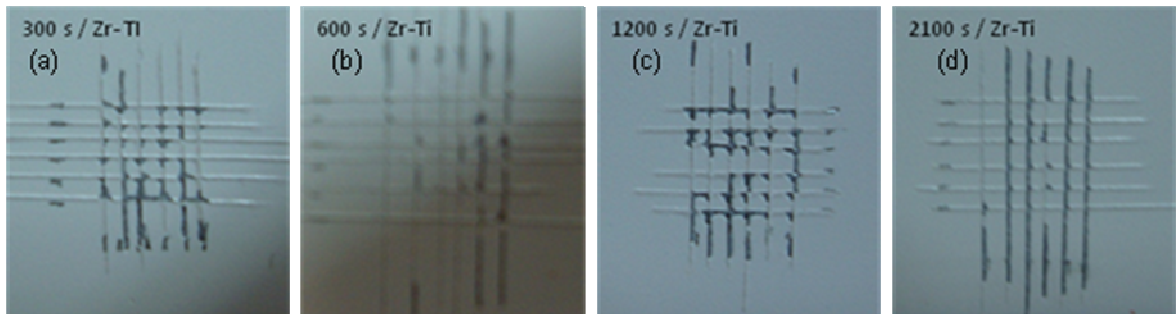


Figura 46 - Imagens das áreas após teste de aderência de acordo com a norma ASTM 3359 em amostras com *top coat* de espessura aprox. de 40  $\mu\text{m}$  e pré-tratadas com solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio/titânio durante: (a) 300s, (b) 600s, (c) 1200s e (d) 2100s.

Todas as amostras que receberam tratamento de conversão, independente do tempo de imersão e da composição da solução apresentaram resultados melhores de aderência, alguns comparados com o revestimento de fosfato. Há uma tendência de a aderência ser melhorada com o aumento do tempo de tratamento de conversão.

## 5.2.3 Névoa salina

### 5.2.3.1 Enferrujamento e Empolamento

Os resultados do grau de enferrujamento e empolamento após ensaio de névoa salina para amostras de aço SAE 1006 que receberam camadas de conversão preparadas em diferentes tempos de imersão, amostras fosfatizadas e amostras somente desengraxadas, todas com posterior aplicação de *top coat* de aproximadamente 40 µm de resina esmalte sintético estão apresentados a seguir.

#### Hexafluorzircônio

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, para o tratamento com ácido hexafluorzircônio 9%, as amostras com melhor desempenho foram as submetidas a 60s de tratamento, pois não apresentaram enferrujamento ou empolamento ao longo de 1488h em névoa salina, seguida das amostras com conversão por 30s, que apresentaram grau mínimo de enferrujamento e empolamento (F1, D1) no período de 1488h. Os piores resultados foram para amostras tratadas durante de 600s e 1200s.

Tabela 11: Resultados dos testes de empolamento e enferrujamento para amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio e pintadas com resina esmalte sintético.

Grau de Enferrujamento e Grau de Empolamento									
Amostras		96h		456h		552h		1488h	
Zr	30	F0 <sup>3</sup>	T0 <sup>4</sup>	F0	T0	F0	T0	F0	T1
			D0 <sup>5</sup>		D0		D0		D1
Zr	60	F0	T0	F0	T0	F0	T0	F0	T0
			D0		D0		D0		D0
Zr	120	F0	T0	F0	T0	F0	T1		
			D0		D0		D1		
Zr	180	F0	T0	F0	T0	F0	T1		
			D0		D0		D1		
Zr	300	F0	T0	F0	T2				

<sup>3</sup> F0 - Grau mínimo de enferrujamento / F10 – Grau máximo de enferrujamento.

<sup>4</sup> T0 - Grau mínimo de empolamento/ T10 – Grau máximo de empolamento.

<sup>5</sup> D0 - Grau mínimo de densidade de bolhas/ D10 – Grau máximo de densidade de bolhas

			D0		D2				
Zr	600	F0	T2	F0	T2				
			D2		D2				
Zr	1200	F0	T2	F0	T2				
			D2		D2				
Zr	2100	F0	T0	F0	T0	F1	T1		
			D0		D0		D1		
	Fosfato	F0	T0	F0	T0	F0	T0	F0	T0
			D0		D0		D0		D0
	Branco	F1	T3						
			D3						

### Hexafluorzircônio/titânio

Como pode ser observado na Tabela 12, para o tratamento com ácido hexafluorzircônio/titânio 9%, as amostras com melhor desempenho foram as submetidas a 30s 300s e 2100s de tratamento, pois não apresentaram enferrujamento ou empolamento ao longo das 1032h de duração do ensaio. Os piores resultados foram amostras tratadas durante 600s e 1200s.

Constata-se que apesar de a espessura e homogeneidade das camadas de conversão ser maiores e melhores para maiores tempos de tratamento de conversão, isso não leva a melhores propriedades anticorrosivas para o aço carbono.

Tabela 12: Resultados dos testes de empolamento e enferrujamento para amostras tratadas com ácido hexafluorzircônio /titânio e pintadas com resina esmalte sintético.

Grau de Enferrujamento e Grau de Empolamento									
Amostras		96h		600h		624h		1032h	
Zr/Ti	30	F0	T0	F0	T0	F0	T0	F0	T0
			D0		D0		D0		D0
Zr/Ti	60	F0	T0	F1	T0	F1	T2	F1	T2
			D0		D0		D2		D2
Zr/Ti	120	F0	T0	F1	T0	F1	T0	F1	T0
			D0		D0		D0		D0
Zr/Ti	180	F0	T0	F1	T0	F1	T0	F1	T0
			D0		D0		D0		D0
Zr/Ti	300	F0	T0	F0	T0	F0	T0	F0	T0
			D0		D0		D0		D0
Zr/Ti	600	F0	T0	F1	T2	F1	T2	F1	T2
			D0		D2		D2		D2
Zr/Ti	1200	F0	T3	F0	T3	F0	T3	F0	T3
			D2		D2		D2		D2
Zr/Ti	2100	F0	T0	F0	T0	F0	T0	F0	T0
			D0		D0		D0		D0

	Fosfato	F0	T0 D0	F0	T0 D0	F0	T0 D0	F0	T0 D0
	Branco	F1	T3 D3						

### 5.2.3.2 Migração subcutânea

O ensaio de migração subcutânea indicou o grau de migração da corrosão sob a camada de *top coat* nos corpos de prova submetidos à névoa salina, com espessura de filme acrílico de 40 -50  $\mu\text{m}$ . Os resultados estão apresentados abaixo.

#### Hexafluorzircônio

A avaliação do ensaio de migração subcutânea em amostras tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio está apresentado na Tabela 13. Os valores indicam o destacamento (em mm) do revestimento a partir do corte previamente feito no painel, após a exposição dos corpos de prova à névoa salina.

Tabela 13 : Resultados do teste de migração com duração de 192h, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes tempos (ASTM D1654).

Base da solução	Tempo de tratamento (s)	Migração (mm)
Ácido HexafluorZr	30	9.36
Ácido HexafluorZr	60	13.03
Ácido HexafluorZr	120	11.46
Ácido HexafluorZr	180	12.3
Ácido HexafluorZr	300	10.53
Ácido HexafluorZr	600	11.46
Ácido HexafluorZr	1200	14.73
Ácido HexafluorZr	2100	12.96
Branco		18,05
Fosfato		1.02

O menor valor de destacamento obtido para as amostras com nanocerâmico foi de 9,36mm para o tratamento com duração de 30s, o que indica uma menor penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/substrato. Já o maior valor obtido foi o de 14,73mm para o tratamento com duração de 1200s, onde houve maior penetração de solução salina na interface

revestimento/substrato da amostra. Os valores de medida não são significativamente melhores que o branco e/ou significativamente inferiores que para a amostra fosfatizada.

### Hexafluorzircônio/titânio

A avaliação do ensaio de migração subcutânea em amostras tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio/titânio está apresentada na Tabela 14. Os valores indicam o destacamento (em mm) do revestimento a partir do corte feito no painel, após a exposição dos corpos de prova à névoa salina.

Tabela 14 - Resultados do teste de migração com duração de 192h, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio/ titânio em diferentes tempos (ASTM D1654).

Base da solução	Tempo de imersão (s)	Migração (mm)
Ácido HexafluorZr/Ti	30	14,4
Ácido HexafluorZr/Ti	60	15,4
Ácido HexafluorZr/Ti	120	13,15
Ácido HexafluorZr/Ti	180	6,65
Ácido HexafluorZr/Ti	300	12,1
Ácido HexafluorZr/Ti	600	6
Ácido HexafluorZr/Ti	1200	4,3
Ácido HexafluorZr/Ti	2100	11,4
Branco		17,8
Fosfato		0.09

Os menores valores de destacamento obtidos foram de 4,3mm, de 6mm e de 6,65mm, para os tratamentos com duração de 1200s, 600s e de 180s, respectivamente. Já o maior valor obtido foi de 15,4mm para o tratamento com duração de 60s, onde houve maior penetração de solução salina na interface revestimento/substrato da amostra.

Aqui também se observa uma pobre resistência à migração subcutânea oferecida pelos revestimentos nanocerâmicos em relação ao branco e ao fosfato.



## 6 CONCLUSÕES

As camadas de conversão (ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/titânio) como pré-tratamento são eficientes contra a corrosão, pois promovem a formação de um revestimento protetor. Camadas efetivamente protetivas foram obtidas em curto período de tempo (tempo utilizado industrialmente) e também em tempos mais prolongados de tratamento em solução de conversão. Os resultados apresentados entre os revestimentos à base de ácido hexafluorzircônio ou ácido hexafluorzircônio/titânio não exibem diferenças significativas.

Os resultados de EIE em solução de conversão mostram que a camada convertida aumenta de espessura ao longo do tratamento e as imagens e EDS obtidas por MEV confirmam que o aumento do tempo de tratamento eleva a espessura do revestimento e melhora a uniformidade da camada convertida. Essa característica de deposição, porém, não apresenta relação direta com os resultados de proteção contra a corrosão.

Análises de EIE em NaCl das amostras de aço previamente revestidas com nanocerâmicos mostraram que o aumento no tempo de tratamento não está diretamente relacionado à proteção da camada, as curvas de polarização confirmam os resultados obtidos por EIE, mostrando que a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) não diminui com o aumento do tempo de tratamento em solução de conversão.

Tempos de tratamento obtidos como ótimos para o revestimento de conversão, como 60s para o revestimento à base de Zr e 300s para o revestimento à base de Zr/Ti são obtidos tanto em polarização potenciodinâmica, como em ensaios de névoa salina (enferrujamento e empolamento).

O ensaio de aderência mostrou que a adesão melhora com a aplicação do revestimento, e a análise de migração aponta que só há melhora significativa da resistência à migração para tratamentos com duração de 30s (à base de Zr) e de 1200s 600s e 180s à base de Zr/Ti, em relação ao substrato fosfatizado.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios com intervalos de tempo menores que 600s, partindo dos resultados deste trabalho de que tempos maiores não influem como o esperado na melhoria da camada convertida.
- Utilizar outros tipos de *top coating*, como à base de nitrocelulose, base poliéster e base d'água. Para observar a aderência em diferentes revestimentos, fazendo uso do ensaio de *pull of tester*, que fornece um parâmetro mais meticoloso de medida de aderência.
- Realizar os experimentos a partir de soluções concentradas de ácido hexafluorzircônio e ácido hexafluorzircônio/titânio, a fim de investigar as propriedades dos revestimentos quanto ao aumento de concentração nos reagentes na solução.
- Promover aditivos que colaborem para o aumento da eficiência do pré-revestimento de conversão, como compostos poliméricos e terras raras.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-KHARAFI, F.M, BADAWY, W.A, Inhibition of corrosion of Al6061, aluminum, and an aluminum-copper alloy in chloride-free aqueous media: Part2 –Behavior in basic solutions. Corrosion Science, v. 54, n. 5, p. 377-385, 1998.

ANDREATTA F., TURCO A., GRAEVE I., TERRY H., FEDRIZZI L. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. Surface & Coatings Technology v: 201, p. 7668–7685. 2007.

ARSAND, D., Recuperação de águas de lavagem do processo de fosfatização por eletrodiálise. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação em Minas, Metalurgia e de Materiais (UFRGS). 2001.

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

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

ASTM D1654 - 08 Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.

BADAWY, W.A, AL-KHARAFI, F.M., Corrosion Science, v. 39, n. 4, p. 681-700, 1996.

BADAWY, W.A, AL-KHARAFI, F.M., The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: I. passivation in acid solutions. Corrosion Science, v. 39, n. 4, p. 681-700, 1997.

BARBOSA, F. F. Aspectos eletroquímicos de sistemas de pintura formuladas à base de “ferrugens protetoras” – Dissertação de mestrado, COPPE, UFRJ, 2003.

BHARDWAJ, R. C., GONZALEZ-MARTINI, A. In situ scanning tunneling microscopy studies on passivation on polycrystalline iron in borate buffer. J Electrochem Soc. Pennington v 138 n. 7 p. 1901-1908. 1991.

BRESLIN, C.B., TREACY, G., CARROLL, W.M., Studies on the passivation of aluminium in chromate and nolybdate solutions. *Corrosion Science*, v. 36, n. 7, p. 1143-1154, 1994.

BOSSARDI, K., Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para aço carbono 1020 associado ao fosfato de zinco. Porto Alegre, 2007, Dissertação (Mestrado em Eng. Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p. 140, 2007.

CALLISTER, W. D. JR. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais. Segunda edição. 2006.

CAPITTO, N. Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço-carbono. São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

CPRH - Companhia Pernambucana do Meio Ambiente Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização Tipologia Galvanoplastia, Copyright © by CPRH-GTZ, 1° Edição, Recife, 2001.

DECK, P., MOON, M., SUJDAK, R. Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. *Progress in Organic Coatings*. v. 34, 39–48, 1998.

EMERIC, D.D., MILLER, C.E., WESTICH, B., *U.S. Patent* 5011551, 1991.

EPA – Environmental Protection Agency. Toxicological review of hexavalent chromium, 1998. Disponível em <http://www.epa.gov>. Acessado em 02 de agosto de 2010.

EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate conversion coating. *Metal Finishing*, v. 97 p 494 506, 1999.

FEDRIZZI, L., DEFLORIAN F., BONORA. L., Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. *Electrochimica Acta*, v. 42, No. 6, pp. 969-978, 1997.

FORNARI Jr, Adição de plastificante à polianilina sintetizada quimicamente e avaliação dos filmes plastificados como proteção contra a corrosão do aço SAE 1010. (Teses de doutorado em Ciências dos Materiais), Porto Alegre. UFRGS. 2001.

FRISTAD, W., An Environmentally Friendly Non-Phosphate Conversion Coating, Henkel Corporation, US PITTURE E VERNICI - EUROPEAN COATINGS 2006.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

GOEMINNE, G., TERRYN , H., VEREECKEN, J., Characterisation of Conversion Layers on Aluminium by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, Vol. 40. No. 4, pp. 479-486. 1995.

Guedes, I. C. Aplicação industrial dos inibidores de corrosão. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. / Disciplina PQI 5836.

Hoch, R., Manual de Pintura Industrial - e elementos de pintura imobiliária profissional – no livro. Editora Relâmpago, 1ª Edição, Porto Alegre, 2007.

JAÉN, J. A., ARAÚZ, E. Y., IGLESIAS, J., DELGADO, Y., *Hiperfine Interact.* 2003, 148, 1999.

LAUXEN F.; SILVA R. S.; MENEZES T. L.; FERREIRA J. Z.; MENEGUZZI A. Eletrossíntese de *Primer* Polimérico Sobre Aço Carbono, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.

LUMPP S. N., Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas. Campinas. (Tese de doutorado) Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, 2005.

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, p. 278–29, 2004.

MANSFELD, F., WANG, Y., *British Corrosion Journal*, v. 29, n.3, p. 194-200, 1994.

MARTINI E. Estudo do crescimento de filme sobre o ferro em solução de borato de sódio. Tese doutorado engenharia, PPGEM. Porto Alegre, 1996.

MENEGUZZI, A., Eletrossíntese de filmes de polímeros a partir de Naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra corrosão. Dissertação de mestrado em Engenharia, PPGEM – UFRGS, Porto Alegre, 2000.

MENEZES, T. L., Desenvolvimento e caracterização de revestimentos híbridos nano estruturados para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos. INTERCORR 2010, Fortaleza/CE maio de 2010.

MIRABEDINI, S.M. SCANTLEBURY, J.D. THOMPSON, G.E., MORADIAN, S., Adhesive strength of powder coated aluminium substrates. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. v. 25, p. 484–494, 2005.

MULLER, *Química e Derivados* Edição nº 439 de Julho, 2005.

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, p.72–78.2002.

PANOSSIAN, Z., Curso de fosfatização de Metais Ferrosos. ABM. São Paulo, 2004.

PANOSSIAN, Z., in ZAPAROLLI D., Químicas e derivados on-line, abril de 2010, editor QD LTDA, edição 439, tratamento de superfície: [http://www.quimica.com.br/revista/qd439/tratamento\\_de\\_superficie1.html](http://www.quimica.com.br/revista/qd439/tratamento_de_superficie1.html)

PERES, S. P., Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. Porto Alegre. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais (UFRGS), 2010.

POURBAIX. M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, CEBELCOR, Brussels, 1974.

RAHIM, A. A.; ROCCA, E.; STEINMETZ, J.; KASSIM, M.J.; ADNAN, R.; IBRAHIM, M.S; *Corros. Sci.* v. 49, p. 402, 2007.

RAHIM, A. A.; ROCCA, E.; STEINMETZ, J.; KASSIM, M.J.; *Corros. Sci.* v. 50, p. 1546, 2008.

RAMOS, J. T., Obtenção e caracterização de revestimentos protetores à base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço carbono. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RAUSCH, W., The Phosphating of Metals Finishing Publications Ltd. (UK), pp. 406, 1990.

SANTOS. B. dos A. S.; Caracterização Química e Tecnológica dos Taninos da Casca das Leguminosas Florestais *Mora paraensis Ducke e Stryphnodendron guianense (Aubl.)*. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais e Ambientais (UFAM), 2008.

SASAZAKI Indústria e Comércio Ltda. fonte: assessoria de imprensa ([www.sasazaki.com.br](http://www.sasazaki.com.br)) acessado em 19 de Outubro de 2009.

SHREIR, L.L.; *U.S Patent* 2854368, **1958**.

SEO M; SATO M, LUMSDEN J B; STAEHLE R W. Auger analysis of the anodic oxide film on iron in neutral solution. *Corrosion sci. Oxford*, v 17, p 205-217, 1977.

SMITH, A L *Analiys of Silicone*. New York: Robert E. Krieger, 1986, p.407, 1983.

Toxicological Profile for Chromium, 88/10, Agency for Toxic Substance and Disease Registry, U.S. Public Health Service, Atlanta - GA, set - 2008.

TRAVERS J P, GENOUD. F. MENARDO C, N.. Polyaniline: A material still under discussion. *Synthetc Metals*, 35, 159, 1990.

WALKER, P., Organo silanes as adhesion promoters for organic coatings. *Journal of coatings technology. Philadelphia*. v. 52, n. 670, P. 49-61, Nov., 1980.

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, p. 269-274, 2008.

WANG S.H., LIU C.S. SHAN F.J., Structural investigation of the zirconium-titanium based amino trimethylene phosphonate hybrid coating on aluminum alloy. *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)* v. 22 n.3 p. 161-166, 2009.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 1998.

ZAPAROLLI D., *Químicas e derivados on-line*, editor QD LTDA, edição 439, tratamento de superfície: [http://www.quimica.com.br/revista/qd439/tratamento\\_de\\_superficie1.html](http://www.quimica.com.br/revista/qd439/tratamento_de_superficie1.html) - *Química e Derivados* Edição nº 439 de Julho 2005.



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, p. 836–840, 2005.

WILCOX, G. D., GABE, D. R., WARWICK, M. E., Chemical molybdate conversion treatments for zinc. *Metal Finishing*, v. 86, n. 9, p. 71 – 71, 1998.