

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
PPGEM

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DO ÁCIDO
HEXAFLUORZIRCÔNIO SOBRE AÇO GALVANIZADO**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2013

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
PPGEM

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DO ÁCIDO
HEXAFLUORZIRCÔNIO SOBRE AÇO GALVANIZADO

Gustavo Zaro

Engenheiro de Materiais

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 - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2013

"Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta."

Chico Xavier

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

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira (PPGEM - UFRGS)

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja – Instituto de Química – UFRGS

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller – PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Agradecimentos

À Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira, minha orientadora neste trabalho, pela confiança, apoio e tempo dedicado.

Aos colegas do LACOR pela ajuda com os materiais e equipamentos, principalmente ao Professor Doutor Álvaro, ao futuro Doutor Tiago, à Mestre Juliana, à técnica Regina e a futura Mestre Aline.

Também aos meus colegas de iniciação científica Tiago e Casiano que sempre estiveram ao meu lado na realização dos ensaios e pesquisas.

Aos meus pais, Elio e Marinez, e ao meu irmão Eduardo, pelo carinho e apoio incondicional recebido, e também por me incentivarem sempre a realizar o meu melhor. Agradeço a eles por tudo isso.

À minha namorada Maiara, pela companhia, incentivo e apoio nos momentos que precisei.

Aos meus colegas de curso e de moradia, pelas conversas, pelos momentos de alegria e estudos compartilhados.

À UFRGS por proporcionar um curso de extrema qualidade e pela oportunidade de poder cursá-lo.

À Klintex e CSN pelos materiais fornecidos para a realização do trabalho.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO	1
2) OBJETIVOS.....	3
3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Corrosão	4
3.1.1 Proteção por barreira.....	5
3.1.2 Proteção catódica	6
3.1.3 Proteção anódica	7
3.2 Aço galvanizado	8
3.3 Fosfatização	10
3.3.1 Mecanismo de formação.....	11
3.3.2 Soluções de fosfatização	13
3.3.3 Etapas do processo	15
3.3.4 Formação e remoção de lama	16
3.3.5 Impactos ambientais da fosfatização	17
3.4 Cromatização	19
3.4.1 Problemas ambientais da cromatização	22
3.5 Nanotecnologia	22
3.5.1 Revestimentos nanocerâmicos.....	24
3.5.1.1 Métodos de obtenção do revestimento	25
3.5.1.2 Etapas do processo	32
3.5.1.3 Mecanismos de formação.....	33
3.5.1.4 Influência do tempo de imersão	35
3.5.1.5 Efeito da agitação	42
3.5.1.6 Efeito do pH	43

3.5.1.7 Efeito da concentração	44
3.5.2 Revestimento de cério	46
3.5.3 Silanos	48
4) MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 Corpo de prova.....	52
4.2 Tratamento de superfície	53
4.2.1 Revestimento à base de H_2ZrF_6 (nanocerâmico).....	53
4.2.2 Revestimento com fosfato de zinco	55
4.2.3. Revestimento com cromo hexavalente	56
4.2.4. Revestimento com cromo trivalente.....	57
4.3 Revestimento orgânico.....	57
4.4 Ensaio de resistência à corrosão.....	58
4.4.1 Potencial de circuito aberto.....	58
4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	58
4.4.3 Polarização potenciodinâmica	60
4.4.4 Ensaio de névoa salina.....	61
4.4.5 Aderência.....	62
4.6 Microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS)	64
5) RESULTADOS	65
5.1) Influência do pH	66
5.1.1) Potencial de circuito aberto	66
5.1.2) Espectroscopia de impedância eletroquímica	68
5.1.3) Polarização Potenciodinâmica.....	73
5.1.4) Névoa salina.....	76
5.1.5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	79
5.2) Influência do tempo de imersão	88
5.2.1) Potencial de circuito aberto	88

5.2.2) Espectroscopia de impedância eletroquímica	89
5.2.3) Polarização Potenciodinâmica.....	97
5.2.4) Névoa salina.....	99
5.2.5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	102
5.3) Influência da concentração	109
5.3.1) Potencial de circuito aberto	110
5.3.2) Espectroscopia de impedância eletroquímica	110
5.3.3) Polarização Potenciodinâmica.....	117
5.3.4) Névoa salina.....	120
5.3.5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	122
5.4) Comparação do revestimento à base de zircônio com cromatizante trivalente, cromatizante hexavalente e fosfatizado	128
5.4.1) Potencial de circuito aberto	129
5.4.2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	130
5.4.3) Polarização potenciodinâmica	137
5.4.4) Névoa salina.....	140
5.4.5) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	143
6) CONCLUSÕES.....	150
7) REFERÊNCIAS	152

TRABALHOS PUBLICADOS

Congressos

Influência da concentração de ácido hexafluorzircônio na solução para formação do revestimento de conversão em aço galvanizado. Gustavo Zaro; Tiago Moreira de Abreu; Jane Zoppas Ferreira - CBECIMAT 2012, Joinville – SC, novembro 2012

Estudo do revestimento de conversão à base de zircônio como revestimento de conversão em aço galvanizado. Gustavo Zaro; Jane Zoppas Ferreira – EBRATS 2012, São Paulo – SP, abril de 2012.

Uso de revestimento de conversão à base de zircônio em substituição ambientalmente correta aos processos de cromatização e fosfatização. . Gustavo Zaro; Tiago Moreira de Abreu; Jane Zoppas Ferreira. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, FIEMA, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012.

Estudo da associação do revestimento de conversão à base de óxido de zircônio com silano sobre aço carbono. Diocleciano Junqueira, Gustavo Zaro, Juliana dos Anjos, Tiago L. Menezes, Jane Z. Ferreira, INTERCORR 2012, Salvador- BA, maio de 2012.

Influência do pH da solução à base de ácido hexafluorzircônio na formação do revestimento de conversão em aço galvanizado. Gustavo Zaro, Tiago M. de Abreu, Jane Z. Ferreira, INTERCORR 2012, Salvador- BA, maio de 2012.

Revestimento de conversão à base de zircônio como pré-tratamento em aço galvanizado. Gustavo Zaro; Jane Zoppas Ferreira. XVIII SIBEE 2011, Bento Gonçalves – RS, agosto de 2011.

Caracterização eletroquímica do revestimento de conversão nanocerâmico. Juliana dos Anjos, Gustavo Zaro, Alvaro Meneguzzi, Jane Zoppas Ferreira. XVIII SIBEE 2011, Bento Gonçalves – RS, agosto de 2011.

Eventos Regionais

Tiago M.de Abreu, Gustavo Zaro, Jane Zoppas Ferreira. Estudo da influência do pH no revestimento de conversão a base de ácido hexafluorzircônio em aço galvanizado. XXIV Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, outubro 2012 (Resumo).

Casiano A. Dhein, Gustavo Zaro, Jane Zoppas Ferreira. Revestimento nanocerâmico como substituição para cromatização e fosfatização. XXV Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, outubro 2013.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro. (15).....	6
Figura 2. Ferro ligado a zinco e ligado a cobre. (9).....	7
Figura 3. Proteção anódica do ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. (15).....	8
Figura 4. Micrografia óptica da seção transversal de um aço galvanizado. (16).....	9
Figura 5. Morfologia de camadas fosfatizadas observadas ao MEV (a) sobre aço carbono e (b) sobre aço galvanizado. (20).....	11
Figura 6. Ilustração esquemática do processo de conversão do fosfato.....	12
Figura 7. Etapas de um processo convencional de fosfatização. (19)	16
Figura 8. Fosfato com formação de lama no substrato. (19).....	17
Figura 9. Micrografias de a2) cromo trivalente e b1) cromo hexavalente com o tempo de imersão de 40 segundos. (37).....	21
Figura 10. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia. (40).....	23
Figura 11. Diagrama esquemático ilustrando o processo de preparação do revestimento. (50)	26
Figura 12. Diagrama de impedância para diferentes pré-tratamentos após 2 horas de imersão em uma solução 0,3 % Na ₂ SO ₄ . (48)	27
Figura 13. Imagem de meV seção transversal da liga de magnésio tratada em uma solução por 600 segundos. (60).....	30
Figura 14. Comparação das densidades de corrente de dissolução de ferro não revestido, revestido com HPC e Acac. (62).....	31
Figura 15. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato.	34
Figura 16. 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). (46)	36
Figura 17. Potencial de circuito aberto de uma liga de alumínio durante o pré-tratamento em uma solução de Zr/Ti. (71)	37
Figura 18. Mecanismo de deposição de Zr/Ti na liga de alumínio. (71).....	38

Figura 19. Impedância eletroquímica de Zr/Ti e ATMP para diferentes tempos. (65)	39
.....	
Figura 20. Micrografia de amostras tratadas 0 s (a), 30 s (b), 60 s (c), 90 s (d), 120 s (e) e 180 s (f) na solução de conversão (pH = 4 e temperatura da solução de 25 °C). (73).....	40
Figura 21. Imagens de MEV dos revestimentos preparados para diferentes tempos de imersão, (a) 200 s, (b) 300 s, e (c) 500 s. (74)	41
Figura 22. Imagem de MEV da solução de conversão para pH 2,9 e pH 4, respectivamente. (79).....	43
Figura 23. EDS realizado com uma tensão de 10 Kv nos diferentes locais da figura 22 b. (79).....	44
Figura 24. Evolução dos diagramas de Nyquist para o aço eletrozincado com tratamento de Cério entre um seis dias de imersão em 0,1 mol/L de NaCl. (84) ...	47
Figura 25. Micrografias da dos revestimentos de cério tratado durante 5 minutos a temperaturas diferentes, (a) como depositados, (b) 55°C, (c) 70°C, e (d) 85°C. A redução das fissuras foi evidente com o aumento da temperatura. (85).....	48
Figura 26. Imagem de MEV para uma liga de alumínio revestida com silano. Seção transversal. (89)	49
Figura 27. Preparação da superfície realizada em todas as chapas.....	53
Figura 28. Equipamento <i>deep coating</i> elevador de disco MA 765-Marconi utilizado para obtenção dos revestimentos.	54
Figura 29. Etapas para obtenção do revestimento à base de zircônio.....	55
Figura 30. Diagrama de Nyquist. (96) (95).....	59
Figura 31. Representação de placa de aço galvanizado revestido e pintado com cortes para ensaio de aderência.	63
Figura 32. Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em solução à base H_2ZrF_6 após diferentes tempos de conversão.	65
Figura 33. OCP em solução de conversão para diferentes pHs. (conc. 9% e tempo de deposição 2 minutos)	67
Figura 34. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado com filmes formados após 2 minutos em solução de conversão em diferentes pH após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s).....	68

Figura 35. Diagramas de Bode para revestimentos obtidos em diferentes pH após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s).....	69
Figura 36. Diagrama de Nyquist para diferentes pH após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)	70
Figura 37. Diagramas de Bode para revestimentos obtidos diferentes pH após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)	70
Figura 38. Diagrama de Nyquist para diferentes pH após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)	71
Figura 39. Diagramas de Bode para revestimentos obtidos diferentes pH após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)	72
Figura 40. Rp (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo.	73
Figura 41. Polarização para diferentes pH em NaCl 0,1M. (0,2 mV.s ⁻¹).....	74
Figura 42. Potencial e Corrente de corrosão para aço galvanizado convertido em diferentes banhos.....	75
Figura 43. Imagem das amostras de aço galvanizado tratadas com diferentes pH após 456 horas de ensaio de migração e névoa salina. (concentração 9 % e tempo de imersão 120 s).....	77
Figura 44. Amostras de aço galvanizado tratados com diferentes pH após a realização do ensaio de aderência.....	79
Figura 45. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H ₂ ZrF ₆ pH 2,5. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)	80
Figura 46. Espectro obtido no EDS para o substrato revestido com solução pH 2,5.	80
Figura 47. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H ₂ ZrF ₆ pH 3,0. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s).....	81
Figura 48. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H ₂ ZrF ₆ pH 3,5. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s).....	82
Figura 49. Análise de íons Zr em uma solução de H ₂ ZrF ₆ através do software HydraMedusa.....	83

Figura 50. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de ácido hexafluorzircônio pH 4,0. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)	84
Figura 51. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 4,5. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s).....	85
Figura 52. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 5,0. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s).....	86
Figura 53. Diferença visível de coloração entre pH 2,5 e pH 5,0 respectivamente. .	87
Figura 54. Potencial de circuito aberto de aço galvanizado em solução de conversão à base de H_2ZrF_6 9% e pH 4,0.	88
Figura 55. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)	90
Figura 56. Diagrama de Bode em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)	91
Figura 57. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)	92
Figura 58. Diagrama de Bode em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)	93
Figura 59. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)	94
Figura 60. Diagramas de Bode para diferentes tempos de imersão após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)	95
Figura 61. R_p (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo para diferentes tempos de imersão.....	96
Figura 62. Curvas de polarização para os diferentes tempos de imersão do pré-tratamento.(0,2 mV/s).....	97
Figura 63. Imagem das amostras de aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão após 456 horas de ensaio de migração e névoa salina.....	100

Figura 64. Amostras de aço galvanizado tratadas em diferentes tempos de imersão após o ensaio de aderência.	101
Figura 65. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado e tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 30 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)	102
Figura 66. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 60 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)	103
Figura 67. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 90 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)	104
Figura 68. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 120 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)	105
Figura 69. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 300 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)	106
Figura 70. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 600 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)	107
Figura 71. OCP em conversão após 60 minutos.....	108
Figura 72. Potencial de circuito aberto para as diferentes concentrações de ácido hexafluorzircônio em solução de conversão por 1 hora. (pH 4,0 ; 120 s).....	110
Figura 73. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2ZrF_6 após 5 minutos em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s).....	111
Figura 74. Diagrama de Bode de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2ZrF_6 após 5 minutos em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s).....	112
Figura 75. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2ZrF_6 após 1 hora em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)	113

Figura 76. Diagrama de Bode de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 1 hora em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)	114
Figura 77. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 24 horas em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s).....	115
Figura 78. Diagrama de Bode de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 24 horas em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s).....	116
Figura 79. R_p (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo para diferentes concentrações.....	117
Figura 80. Curvas de polarização potenciodinâmica em amostras obtidas em solução de conversão à base de hexafluorzircônio em diferentes concentrações.	118
Figura 81. Potencial e Corrente de corrosão para as diferentes concentrações....	119
Figura 82. Amostras para diferentes concentrações de solução à base de H_2ZrF_6 após o ensaio de aderência.	122
Figura 83. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 2%.	123
Figura 84. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 4%.	124
Figura 85. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 9%.	125
Figura 86. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 15%.	126
Figura 87. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 20%.	127
Figura 88. OCP em solução de conversão para os diferentes revestimentos.....	129
Figura 89. Diagramas de Nyquist para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 5 minutos em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.....	130
Figura 90. Diagramas de Bode para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 5 minutos em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.....	132
Figura 91. Diagramas de Nyquist para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 1 hora em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.	133

Figura 92. Diagramas de Bode para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 1 hora em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.	134
Figura 93. Diagramas de Nyquist para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 24 horas em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.....	135
Figura 94. Diagramas de Bode para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 24 horas em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.....	136
Figura 95. R_p (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo para diferentes pré-tratamentos.....	137
Figura 96. Curvas de polarização para os diferentes pré-tratamentos em NaCl 0,1M	138
Figura 97. Imagem das amostras após 456 horas de ensaio de migração e névoa salina para diferentes pré-tratamentos.....	141
Figura 98. Amostras de diferentes revestimentos após o ensaio de aderência.	143
Figura 99. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado sem pré-tratamento.	143
Figura 100. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução de fosfato de zinco.	144
Figura 101. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução de cromatizante hexavalente.	145
Figura 102. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução de cromatizante trivalente.	146
Figura 103. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de H_2ZrF_6 4% (pH 3,5 e tempo de imersão 2 minutos).....	147
Figura 104. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à H_2ZrF_6 4% (pH 3,5 e tempo de imersão 2 minutos).	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes. (9)	9
Tabela 2. Composição química do aço galvanizado.	52
Tabela 3. Etapas do processo de fosfatização.....	56
Tabela 4. Etapas do processo de cromatização hexavalente.	56
Tabela 5. Etapas do processo de cromatização trivalente.	57
Tabela 6. Grau de enferrujamento e empolamento e suas respectivas Normas.....	62
Tabela 7. Grau de aderência ilustrado conforme norma ABNT NBR 11003/1990 ...	63
Tabela 8. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel. .	75
Tabela 9. Ensaio de névoa salina após 456 horas de exposição.....	76
Tabela 10. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes pH. (ASTM D1654)..	77
Tabela 11. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pH em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.	78
Tabela 12. EDS registrado no ponto referenciado na figura 45. (pH 2,5)	81
Tabela 13. EDS registrado nos pontos 2 e 3 referenciados na figura 47. (pH 3,0) ..	81
Tabela 14. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 48. (pH 3,5) ..	83
Tabela 15. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 50 acima. (pH 4,0)	84
Tabela 16. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 51. (pH 4,5) ..	85
Tabela 17. EDS registrado nos pontos 1 referenciado na figura 52. (pH 5,0)	86
Tabela 18. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel	98
Tabela 19. Ensaio de névoa salina após 456 horas de exposição para diferentes tempos de imersão.....	99
Tabela 20. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes tempos de imersão. (ASTM D1654).	100
Tabela 21. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes tempos de imersão em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.....	101
Tabela 22. EDS registrado no ponto 1 referenciado na figura 64. (30 segundos de imersão)	102
Tabela 23. EDS registrado nos pontos 1, 2 e 3 referenciados na figura 66. (60 segundos de imersão).....	103

Tabela 24. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 67 acima. (90 segundos de imersão)	104
Tabela 25. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 68.(120 segundos de imersão)	105
Tabela 26. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 69. (300 segundos de imersão)	106
Tabela 27. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 70. (600 segundos de imersão)	108
Tabela 28. EDS registrado nos pontos 1, 2, 3 e 4 na figura 71.....	109
Tabela 29. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel.	119
Tabela 30. Ensaio de névoa salina para diferentes concentrações após 456 horas de exposição.	120
Tabela 31. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes concentrações. (ASTM D1654).	121
Tabela 32. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes concentrações em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.....	122
Tabela 33. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 83.	124
Tabela 34. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 84.	125
Tabela 35. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 85. (concentração 9%)	126
Tabela 36. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 86. (concentração 15 %)	127
Tabela 37. EDS registrado nos pontos 1; 2 e 3 referenciados na figura 87. (concentração 20 %)	128
Tabela 38. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel para diferentes revestimentos.	139
Tabela 39. Ensaio de névoa salina para diferentes revestimentos após 456 horas de exposição.....	140
Tabela 40. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes pré-tratamentos. (ASTM D1654).	141

Tabela 41. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes concentrações em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.....	142
Tabela 42. EDS registrado nas regiões 1 e 2 referenciados na Error! Reference source not found.9.....	144
Tabela 43. EDS registrado nas regiões 1 e 2 referenciados na Error! Reference source not found.100 acima. (fosfatizado)	145
Tabela 44. EDS registrado na região 1 na figura 101 acima. (cromo hexavalente)	146
Tabela 45. EDS registrado na região 1 referenciada na figura 102. (cromo trivalente)	147

Lista de abreviaturas e símbolos

ATPM	ácido trimetil fosfato
AFM	microscopia de força atômica
E	potencial elétrico
E _{corr}	potencial de corrosão
E Ag/AgCl	eletrodo de prata/cloreto de prata
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
f	frequência
FRA	analisador de resposta de frequência
GR	grau de aderência
H ₂ ZrF ₆	ácido hexafluorzircônio
I _{corr}	corrente de corrosão
K ₂ ZrF ₆	Hexafluorzircônio de potássio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
OCP	potencial de circuito aberto
R _p	resistência de polarização
t	tempo
Z'	parte real da impedância
Z''	parte imaginária da impedância
Z	módulo da impedância
Zr	zircônio
Zr(OBu ^{''}) ₄	tetra butóxido de zircônio

RESUMO

Atualmente o ramo industrial tem voltado grande parte de suas atenções para situações ambientais. Um dos grandes problemas mundiais encontra-se no uso de cromo hexavalente, prejudicial à saúde humana, além de contaminar leitos e rios por ser solúvel em água e a fosfatização que é responsável pela eutrofização das águas. Novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais causados por esses tratamentos, dentre os quais podemos citar os revestimentos chamados de nanocerâmicos, por formarem camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície do substrato. Vários parâmetros influenciam na formação da camada (substrato, pH, concentração, tempo). O trabalho teve como objetivo o estudo da influência dos parâmetros no desempenho contra a corrosão do revestimento formado por camadas de conversão obtidas a base de ácido hexafluorzircônio em aço galvanizado. O comportamento eletroquímico foi analisado através dos ensaios de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Também foram realizados ensaios de avaliação anticorrosiva com adição de um revestimento final (tinta comercial) sobre a camada de conversão para avaliar o comportamento como revestimento. A partir dos ensaios realizados chega-se a parâmetros que foram considerados ideais e com melhor desempenho. Com isso obtém-se um pré-tratamento capaz de fazer frente a processos convencionais de cromatização e fosfatização.

Palavras-Chave: Corrosão; revestimento de conversão; óxido de zircônio; nanocerâmico;

ABSTRACT

Currently, the industrial sector has turned much of their attention to environmental situations. One of the great global problems is the use of hexavalent chromium, harmful to human health and pollute rivers and beds being soluble in water and phosphate which is responsible for water eutrophication. New sustainable processes have been studied to reduce the environmental impacts caused by these treatments, among which we can mention the nanoceramic coatings called for forming nanostructured layers of zirconium oxide on the substrate surface. Several parameters influence the layer formation (substrate, pH, concentration, time). The work aims to study the influence of parameters on the performance against corrosion coating formed by conversion layers obtained acid based hexafluorozirconic on galvanized steel. The electrochemical behavior was analyzed through the trials of open circuit potential data, electrochemical impedance spectroscopy and polarization. Also evaluation trials were performed with addition of an anti-corrosive top coat (commercial ink) on the layer of conversion coating painted as to evaluate the corrosion resistance. From the tests to parameters that were considered ideal and best performance. Thus is obtained a pretreatment able to cope with the conventional processes chromate and phosphate.

Keywords: Corrosion, conversion coating, zirconium oxide; nanoceramic;

1) INTRODUÇÃO

Estima-se que atualmente os custos com corrosão representem 4% do PIB para países industrializados. A cada 90 segundos, uma tonelada de aço é consumida no mundo pela corrosão. Os revestimentos galvanizados têm sido amplamente utilizados para proteger o aço carbono, atuando como um ânodo de sacrifício, proporcionando uma proteção galvânica excelente. No processo de galvanização é formada uma barreira que isola toda a superfície do aço do meio ambiente. (1)

O desempenho dos revestimentos de zinco é melhorado por meio de revestimentos de conversão, sendo os cromatos (Cr VI) um dos mais eficazes. O processo que utiliza cromato é classificado como cancerígeno, devido à sua alta toxicidade e prejudicial para a saúde humana, além de seu tratamento de efluentes ter de seguir diversas etapas. (2) (3) (4) (5)

Uma alternativa tem sido o processo de cromatização a partir do cromo trivalente, que possui baixa toxicidade e o seu efluente gerado pode ser tratado de uma maneira simples e eficiente. Entretanto, a eficiência é inferior ao cromo hexavalente tradicional. (6)

O processo de pré-tratamento usado pelas indústrias automobilísticas e da linha branca é a fosfatização. A exigência de tecnologias mais limpas e, conseqüentemente, uma menor quantidade de resíduos gerados, faz com que o uso do processo de fosfatização seja colocado em risco. Isso porque, no mercado atual, muitas peças e dos mais diferentes tamanhos são fosfatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. Tudo isso vai contra a grande preocupação mundial atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental (4) (7) (8)

Revestimentos de conversão mais ecológicos ao meio ambiente atualmente entram na pauta de pesquisas visando a substituição destes pré-tratamentos. Silanos, zircônio, cério, titânio, entre outros estão sendo estudados para sua utilização como revestimentos de conversão. (4) (7)

O pré-tratamento nanocerâmico tem sido desenvolvido para ligas de alumínio, magnésio e galvanizados. O processo nanocerâmico utiliza uma composição à base de ácido hexafluorzircônio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais pesados e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas, por formarem revestimentos delgados sobre a superfície metálica.

(4) (8)

Apesar de já existirem alguns processos industriais em utilização, especialmente na linha branca, as variáveis que afetam o mecanismo de formação dos revestimentos “nanocerâmicos” ainda não são bem conhecidas. Este trabalho apresenta um estudo sobre a influência de variáveis como pH, tempo de imersão e concentração na formação das camadas de óxido de zircônio sobre substratos de aço galvanizado.

2) OBJETIVOS

Avaliar o desempenho contra a corrosão de um revestimento obtido em solução à base de ácido hexafluorzircônio formando camadas de conversão nanoestruturadas em aço galvanizado. Tal revestimento possui como prioridade atuar como camada intermediária para uma posterior pintura.

Estudar a influência de parâmetros que apresentam diferenças durante o processo de conversão, assim como caracterizar as camadas de conversão. Os parâmetros estudados foram:

- pH;
- Concentração;
- Tempo de imersão;

Comparar o pré-tratamento à base de zircônio com processos já consagrados industrialmente como fosfatização, cromatização hexavalente e cromatização trivalente.

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

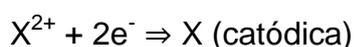
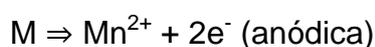
3.1 Corrosão

Corrosão em geral é um processo espontâneo, que constantemente transforma os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A corrosão é a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. O processo corrosivo é influenciado por fatores que estão intimamente relacionados com a composição do metal ou liga e a diversidade de condições que o ambiente pode apresentar, como: temperatura, concentração de agentes corrosivos, pressão, esforços mecânicos, etc. (9) (10)

Os problemas de corrosão afetam as diferentes atividades, desde uma indústria aeronáutica, petrolífera até um simples parafuso em nossas casas. As perdas econômicas que o processo de corrosão gera podem estar relacionadas com substituição de peças e/ou manutenção. As perdas também podem ser consideradas indiretas quando fica difícil mensurar, como por exemplo, paralisações acidentais, perda de produtos devido ao vazamento, entre outros. (9)

Corrosão é o inverso do processo metalúrgico de obtenção, onde o metal é extraído do minério através de uma fonte de calor externas (processo não espontâneo), é uma oxidação do metal espontâneo, que poderá ser acelerada quando submetida a uma fonte externa. Nenhum material é imune à corrosão, sempre existirá um meio que possa atacá-lo. Além disso, o meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptíveis à corrosão em ambientes naturais. (9; 10; 11)

O mecanismo de corrosão é baseado na atuação simultânea e espontânea de reações anódicas e catódicas em um sistema Metal + Solução e é mostrada a seguir:



A reação mais importante e responsável pelo consumo do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica. Os elétrons produzidos pela reação anódica são consumidos pela reação catódica, de modo que não há acúmulo de elétrons no metal.

A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Essa camada protetora pode ser formada naturalmente (aços inoxidáveis e alumínio) ou artificialmente. Para estes casos são empregados os revestimentos para o combate da corrosão, que podemos dividir em três classes: proteção por barreira, catódica ou anódica.

3.1.1 Proteção por barreira

A utilização de revestimentos de barreira orgânicos, cerâmicos ou metálicos entre um ambiente agressivo e um material tornou-se o método amplamente utilizado de proteção de materiais. São três classes gerais de revestimentos: inorgânicos, orgânicos, e metálicos. No entanto, os revestimentos de proteção, muitas vezes podem combinar mais do que um tipo de revestimentos.

Revestimentos orgânicos, além de fornecer proteção com a criação de uma barreira física entre o metal e o ambiente, podem também conter inibidores de corrosão ou outros aditivos para minimizar processos de corrosão. Os revestimentos orgânicos incluem tintas, resinas, lacas e vernizes. (12)

Revestimentos inorgânicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos depositados na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Entre os mais usados podemos citar: esmaltes vítreos, vidros, óxidos, carbetos, anodização, fosfatização e cromatização. (9)

Revestimentos metálicos também criam uma barreira entre o substrato de metal e o ambiente. Além disso, os revestimentos metálicos podem, por vezes, proporcionar proteção catódica, quando ocorre alguma falha no revestimento. Os revestimentos metálicos são produzidos usando uma variedade de técnicas, incluindo a imersão a quente, galvanoplastia, modificação térmica, pulverização, deposição de vapor químico, entre outros. (12) (13)

3.1.2 Proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica para combater a corrosão de instalações metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos. Com a utilização da proteção catódica, consegue-se manter as instalações metálicas livres da corrosão por tempo indeterminado. Existem dois métodos para a aplicação de um sistema de proteção catódica: o método galvânico, ou por anodos de sacrifício, e o método por corrente impressa. Em qualquer dos dois existe um suprimento de corrente contínua em quantidade tal que, penetrando, por exemplo, em uma tubulação enterrada, é suficiente para eliminar as pilhas de corrosão normalmente nela existentes. (9) (14)

No caso de revestimentos a proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema que exemplifica bem é o aço galvanizado. Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como ânodo e o ferro como cátodo, como é mostrado na Figura 1. (15)

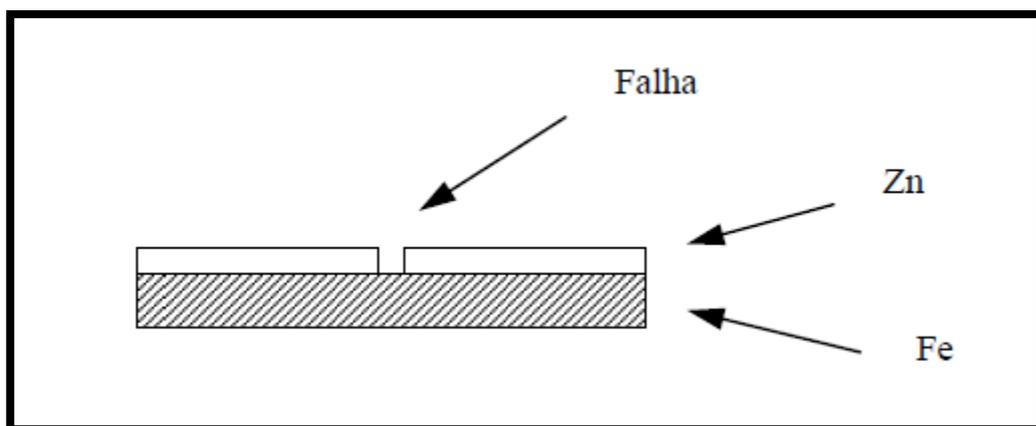


Figura 1. Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro. (15)

A Figura 2 mostra o caso em que o ferro pode ser protegido pelo zinco, mas é ele quem protege o cobre, mostrando que o metal mais ativo do par galvânico vai corroer para proteger o metal mais nobre.



Figura 2. Ferro ligado a zinco e ligado a cobre. (9)

3.1.3 Proteção anódica

Proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora por aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica, que possibilita a passivação do material. A proteção anódica é utilizada normalmente em meios fortemente corrosivos. Nesta técnica há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas um só catodo auxiliar para proteger grandes extensões.

A aplicação da proteção anódica faz com que a dissolução do filme seja impossível e, quando ocorre qualquer falha no filme, esse é automaticamente reparado pela formação de um novo filme ou película protetora (9)

No caso de revestimentos, um metal mais nobre é depositado sobre o substrato mais ativo. A proteção ocorre em função das características protetoras do metal do revestimento. Nesse caso, como mostra a figura 3, uma falha no revestimento deixará o substrato mais vulnerável, corroendo preferencialmente.

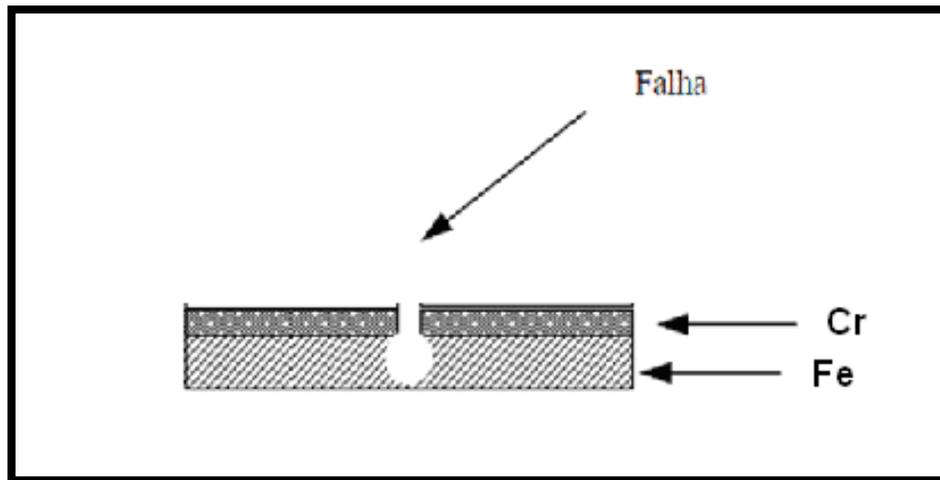


Figura 3. Proteção anódica do ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. (15)

3.2 Aço galvanizado

A resistência à corrosão atmosférica do aço galvanizado depende de uma camada protetora formada na superfície do zinco. Quando o aço é retirado do banho de galvanização, o zinco possui uma superfície brilhante. A superfície reage com o oxigênio, formando uma película protetora, forte e estável e assim o aço galvanizado pode ser utilizado em contato com argamassa, cimento, em contato com alguns produtos químicos. (1)

A camada de zinco forma uma barreira que isola a superfície do aço do meio ambiente. A proteção contra a corrosão de revestimentos galvanizados surge a partir da ação de barreira de uma camada de zinco, de uma barreira secundária da ação dos produtos de corrosão do zinco e da proteção catódica de zinco na parte exposta do aço, com o revestimento agindo como um ânodo de sacrifício. (16)

A vida útil de um revestimento galvanizado está diretamente relacionada com a espessura do revestimento. Revestimento de zinco por imersão a quente oferece excelente proteção de sacrifício sobre o substrato de aço. Para proteger o aço galvanizado contra a corrosão durante o transporte e armazenamento, uma passivação é geralmente adotada, tais como à base de cromo hexavalente, hoje em desuso por causa de impactos ambientais. (1) (17)

O revestimento de galvanização é constituído de várias fases intermetálicas que variam conforme o processo de galvanização (figura 4).

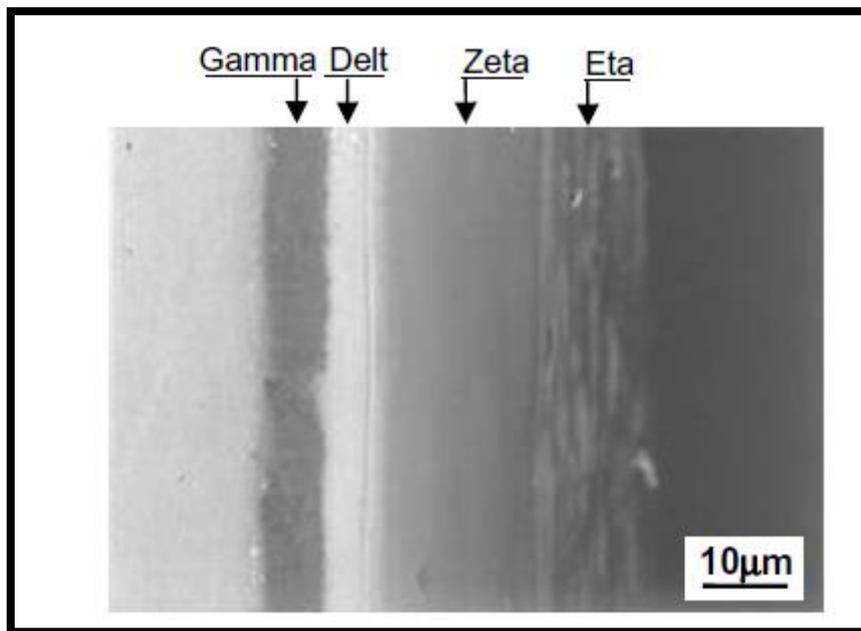


Figura 4. Micrografia óptica da seção transversal de um aço galvanizado. (16)

Quando o aço galvanizado é exposto a atmosferas não poluídas o óxido formado pelo contato com o CO_2 é de características protetoras. Já em ambientes industriais ocorre um processo severo de corrosão, pois neste caso temos a formação de sulfato de zinco solúvel, logo não protetor. O aço galvanizado tem sofrido casos de corrosão mais acentuados quando exposto a um pH muito ácido ou muito alcalino. A tabela 1 apresenta a taxa média de corrosão do aço galvanizado em diferentes atmosferas. (9)

Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes. (9)

Atmosfera	Penetração média ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

Para uma maior durabilidade, muitas estruturas de aço galvanizado são pintadas. Neste caso, a preparação da superfície é fundamental.

Por ser mais eletronegativo que o aço, o zinco sofre corrosão preferencial ao aço e sacrifica-se para protegê-lo. Os produtos de corrosão do zinco, por serem aderentes e insolúveis se depositam sobre a superfície do aço, em um processo similar à cicatrização. (1)

Para a aplicação de um pós-tratamento em materiais galvanizados, o ideal é que ele seja aplicado logo após a galvanização. Quando realizado mais tarde, deve ser realizada uma boa preparação da superfície. As superfícies galvanizadas apresentam problemas de aderência para tintas de um modo geral.

É comum ver placas de aço galvanizado pintadas e apresentando descascamento poucos meses após a sua aplicação. Isso acontece porque os sais formados pela oxidação do zinco têm características alcalinas. Eles são formados quando a água e o oxigênio permeiam o filme de tinta e atacam o substrato de zinco. Posteriormente estes sais saponificam a tinta, causando o descascamento. Para galvanizado o ideal é usar tintas que não são saponificáveis. Ou então usar um fundo à base de fosfato, que é uma tinta aplicável para metais não ferrosos de modo geral. (18)

3.3 Fosfatização

A fosfatização é um dos métodos de transformação de superfícies mais utilizado nas indústrias automotivas, de eletrodomésticos, deformação a frio e outras. 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. O filme se forma devido à corrosão eletroquímica realizada em um meio cuja composição química é controlada e os produtos da corrosão são protetores. (19) (20)

A fosfatização permite a aplicação de camada de fosfato sobre ferro, zinco, alumínio, magnésio e cádmio. Na peça galvanizada os grãos possuem formato de agulha, enquanto na peça de aço-carbono os grãos têm formato circular apresentados na figura 5. (21)

Os cristais se formam por reação química, o que lhes confere ótima ligação com o metal e praticamente cobrem toda a superfície, isolando-a dos eletrólitos que venham a permear a camada de tinta.

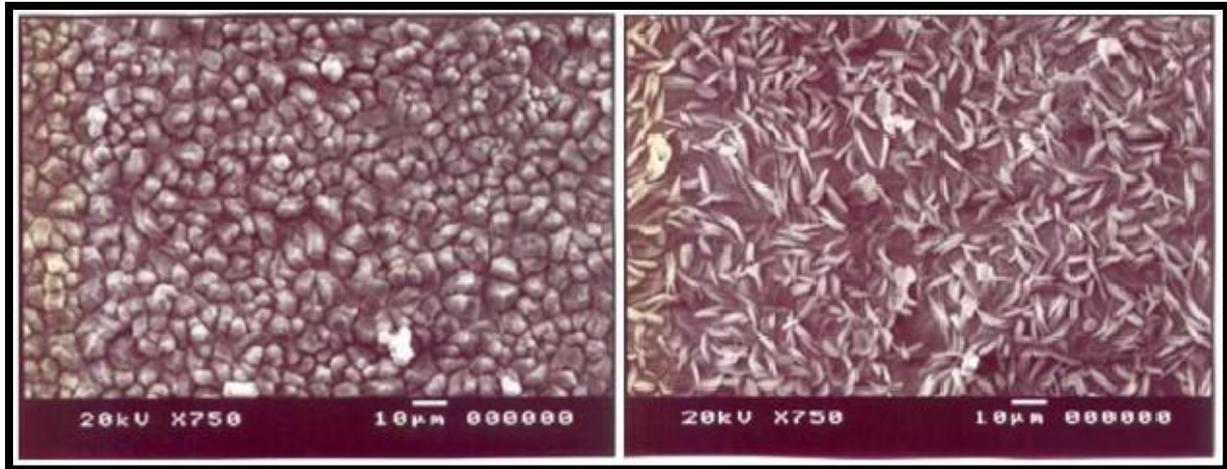
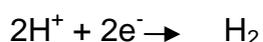
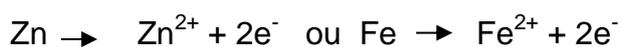


Figura 5. Morfologia de camadas fosfatizadas observadas ao MEV (a) sobre aço carbono e (b) sobre aço galvanizado. (20)

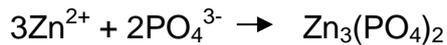
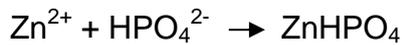
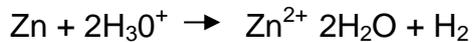
3.3.1 Mecanismo de formação

Quando se mergulha uma peça de aço ou aço galvanizado em uma solução de ácido fosfórico, ocorre um ataque do substrato com formação da camada fosfatizada. Isto ocorre em dois estágios. O primeiro estágio é o ataque ácido:



O início do ataque do metal ocorre preferencialmente nos contornos de grão. Neste estágio, o ácido fosfórico livre tem ação puramente corrosiva. À medida que vai se formando o gás hidrogênio, o pH na interface metal/banho aumenta gradativamente. Com este aumento, ocorre o segundo estágio do processo da fosfatização, que no caso do aço é a formação do fosfato diácido de ferro, que se transforma em fosfato monoácido e finalmente em fosfato neutro. Como o fosfato neutro é insolúvel, precipita-se na superfície do metal formando a camada fosfatizada (19).

Partindo-se de uma solução contendo fosfato de zinco e ácido fosfórico livre, o equilíbrio entre as reações estão ilustradas a seguir:



Conforme ilustrado na Figura 6, o consumo de hidrogênio vai aumentando até o instante que o fosfato não possui hidrogênio dissociável. Neste momento a camada de fosfato já está aderente e insolúvel na superfície do substrato de ferro.
(19) (22)

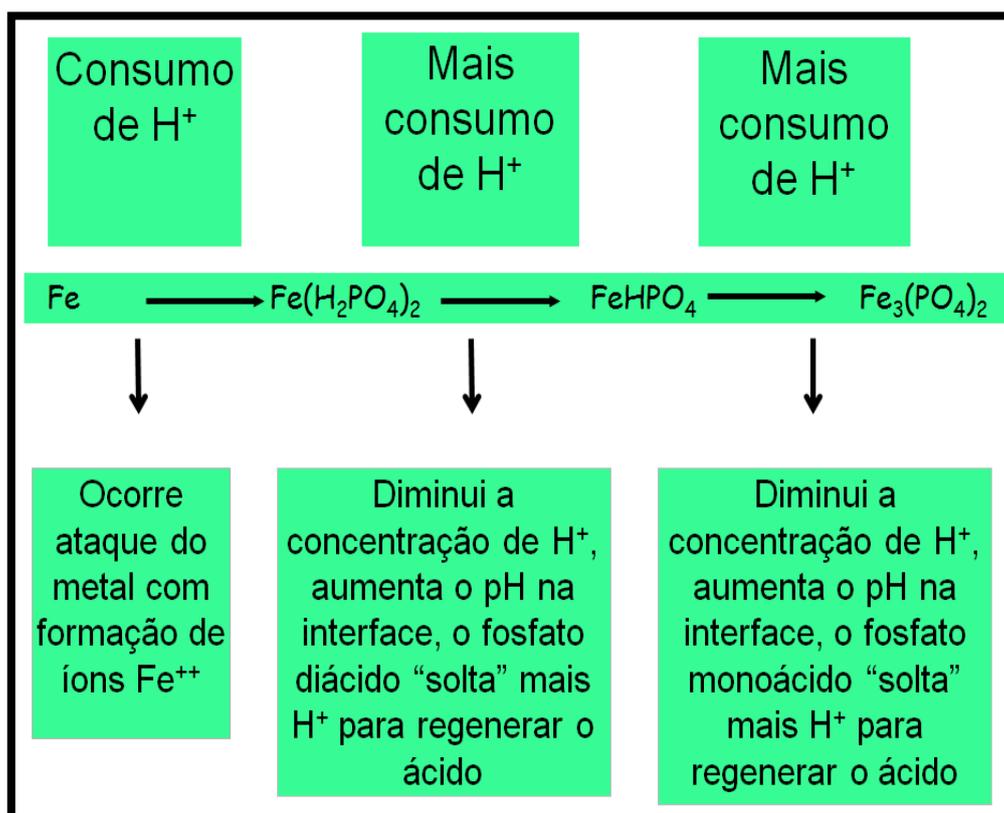


Figura 6. Ilustração esquemática do processo de conversão do fosfato.

3.3.2 Soluções de fosfatização

A solução fosfatizante, conhecida na indústria como banho de fosfatização, pode ser de quatro tipos: fosfato de ferro, fosfato de zinco, fosfato de manganês e fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Ni). (23)

Fosfato de ferro

O fosfato de ferro também é conhecido como fosfato não cristalino, é indicado como agente de aderência da pintura. Sua principal desvantagem reside no fato de exigir que a operação de pintura seja feita imediatamente em seguida à fosfatização. As principais vantagens são: baixo custo, baixa concentração de uso, combinar desengraxe e fosfatização na mesma operação. As camadas a base de fosfato de ferro são geralmente finas (em geral inferior a 1 g/m^2). (9)

Fosfato de zinco

O fosfato de zinco é o sistema mais amplamente usado, dada a sua versatilidade e confiabilidade. Em pintura, apresenta maior proteção que o fosfato de ferro, sendo assim mais indicado para o tratamento de superfícies que deverão ficar expostas a ambientes corrosivos. Estas camadas apresentam um custo mais elevado do que o custo das camadas a base de fosfato de ferro, mas, apesar disto, são as mais utilizadas na prática, sendo o tipo exigido pela maioria das aplicações da indústria automobilística, pois atendem às especificações mais rigorosas deste setor. As camadas mais espessas ($> 5 \text{ g/m}^2$) são, em geral, aplicadas por imersão e são destinadas para conformação ou oleamento. (9) (19)

Fosfato de manganês

O fosfato de manganês forma camadas pesadas. É usado em câmaras fotográficas, instrumentos e ferramentas. As camadas a base de fosfato de manganês são obtidas somente por imersão, a uma temperatura alta (85°C a 95°C) e apresentam uma coloração preta e brilhante. São utilizadas quando o requisito é resistência à abrasão e ao desgaste e para resistência à corrosão após aplicação de óleo ou graxa. As camadas a base de fosfato de manganês tendem a apresentar granulação grosseira. Uma vantagem das camadas deste tipo é a resistência a altas

temperaturas: podem ser aquecidas até 200°C sem perder suas propriedades. As espessuras das camadas de fosfato a base de manganês ficam, em geral, na faixa de 3 g/m² a 43 g/m². (19)

Fosfato tricatiônico

Neste processo temos 3 íons como componentes da camada cristalina depositada sobre o metal que podem ser uma mistura de metais com outros metais como ferro, manganês, níquel, zinco, cobre ou cálcio. Esse tipo de camada nada mais é que camadas de fosfato de zinco modificadas adicionando-se ao banho sais de níquel e manganês ou cálcio. Nestes casos, têm-se na camada fosfatos duplos do tipo $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, onde Me representa níquel ou manganês. O zinco continua sendo o principal constituinte da camada. A adição dos íons de níquel e manganês promove um refinamento de grão e um aumento da resistência à corrosão da camada fosfatizada (19)

O fosfato tricatiônico trabalha com temperatura em torno de 50 °C. Oferece alta resistência à corrosão e excelente aderência à pintura. Uma característica é a geração de lodo, e dentre os processos de fosfatização é o mais caro e o mais oneroso quanto ao descarte industrial. Em certas ocasiões o uso de uma etapa de pré - fosfatização é utilizada evitando danos ao revestimento de zinco quando este sofre esforços mecânicos, além de melhorar o desempenho contra a corrosão. Ensaio eletroquímicos, porém mostraram que o desempenho do uso da pré-fosfatização são semelhantes ao processo convencional. (24)

No caso de fosfatização de aço zincado, a presença de íons de níquel e manganês promove a modificação do fosfato de zinco formado (hopeíta modificada) tornando-a equivalente ao fosfato duplo de zinco e de ferro (fosfofilita). O banho tricatiônico é o mais empregado industrialmente, devido a sua maior eficiência. É muito utilizado na indústria automobilística por resultar uma camada com cristais arredondados. (19)

Os processos de fosfatização podem ser classificados de acordo com os seguintes aspectos:

- Composição do banho;

- Temperatura;
- Tempo;
- Modo de aplicação;

Esses fatores influenciam na camada formada, no tamanho e forma do cristal, na quantidade de lodo, o qual prejudica o desempenho do processo. Como regra geral, tem-se que quanto maior a temperatura (dentro da faixa operacional) maior é a massa de fosfato por unidade de área. Decorre que quanto maior a acidez total maior é a massa de fosfato por unidade de área. (25)

Alguns aditivos podem ser incorporados à solução de fosfato e as camadas obtidas pelo processo modificaram-se as menos porosas, devido à maior nucleação dos cristais de fosfato (comprovada pela menor massa de fosfato por unidade de área). Esta característica pode favorecer a proteção do substrato pelo efeito de barreira. (26)

3.3.3 Etapas do processo

O processo de fosfatização por imersão, exemplificado na Figura 7, é constituído de diversas etapas. A primeira etapa é o desengraxe alcalino, com objetivo de remover óleos e sujidades orgânicas presentes. Entre cada processo, há uma etapa de lavagem, com o intuito de evitar possíveis contaminações dos banhos posteriores. A segunda etapa é a decapagem ácida para remover óxidos e carepas. No caso do aço galvanizado esta etapa pode ser omitida, pois decapagem ácida acaba sendo prejudicial.

O refinador é usado para criar pontos de nucleação na superfície metálica que induzam à formação de cristais pequenos e aderidos. Os sais de titânio, como já mencionado são usados nessa etapa. Segue-se o processo com a fosfatização e mais uma lavagem. A etapa de passivação é um tratamento necessário para se obter a aparência desejada, resistência à corrosão e outras propriedades. Isso porque os revestimentos de fosfato apresentam uma porosidade de cerca de 0,5 %. Os poros se constituirão em grandes áreas anódicas altamente ativas. No caso de uma posterior pintura, esta etapa não é totalmente necessária. Por fim a peça sofre

a etapa de secagem e pintura se necessária conforme etapas ilustradas na figura 7. (21) (27)

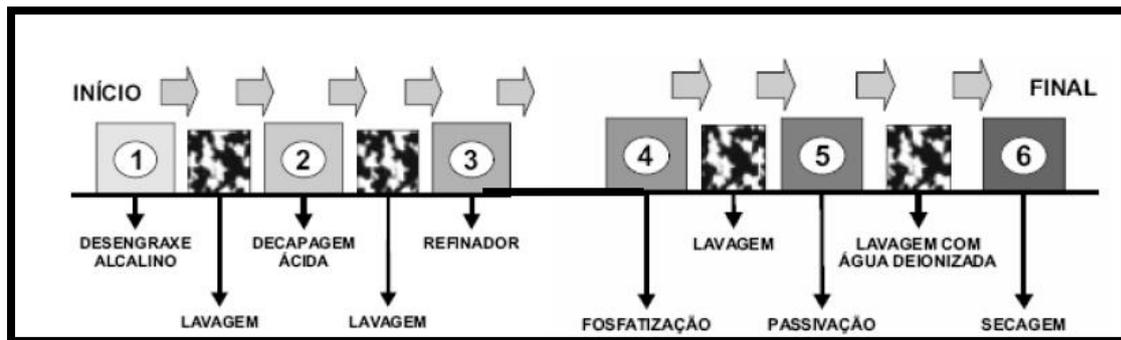


Figura 7. Etapas de um processo convencional de fosfatização. (19)

3.3.4 Formação e remoção de lama

A formação de lama nos processos de fosfatização faz parte do processo e não pode ser evitada. É constituída principalmente por fosfato férrico, mas pode conter outros fosfatos metálicos, formados por desbalanceamento do banho que 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. 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, há também a formação de fluoroaluminato de sódio, composto altamente insolúvel.

Mesmo sendo intrínseca ao processo, a formação de lama pode ser minimizada pelo controle cuidadoso do banho no que se refere à temperatura, acidez total, pH, acelerador e carga. A figura 8 mostra uma região onde a lama foi incorporada ao revestimento de fosfato. (19)

A formação da lama é indesejável devido a vários aspectos, sendo aqui citados os dois principais:

- **econômico:** a formação da lama consome íons fosfatos que poderiam ser utilizados para a formação da camada, além do mais sua remoção requer parada de processo o que significa perdas econômicas;
- **qualidade da camada:** devido à agitação, parte da lama fica em suspensão no banho, podendo ser incorporada pela camada.

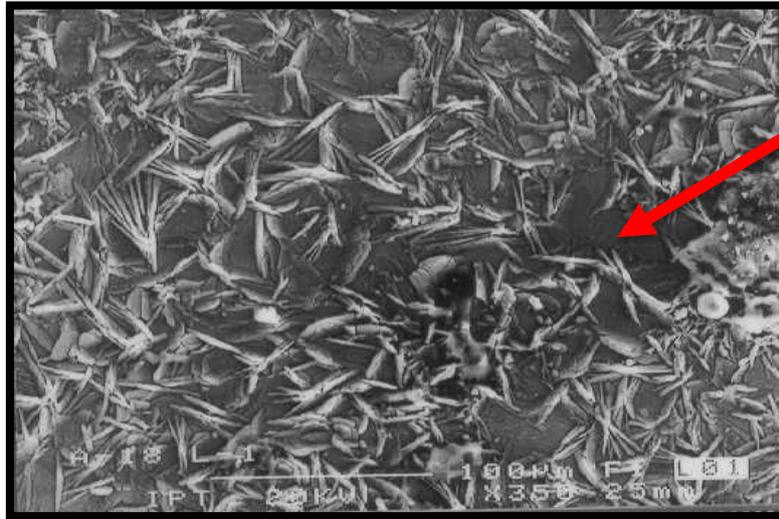


Figura 8. Fosfato com formação de lama no substrato. (19)

3.3.5 Impactos ambientais da fosfatização

Em relação à carga ambiental, o processo de fosfatização consome energia e recursos como a água e vários produtos químicos, além de propiciar descarte de águas residuais, resíduo sólido e os outros resíduos no meio ambiente. Algumas etapas do processo precisam ser aquecidas, gerando mais custos operacionais. (28)

Em função da área superficial e da quantidade de peças a serem tratadas, a fosfatização emprega volumes elevados de água e geram, conseqüentemente, quantidades apreciáveis de resíduos sólidos e efluentes líquidos. A captação, tratamento e a utilização de grandes volumes de água no processo industrial resultam, conseqüentemente, em um consumo maior de produtos químicos com a geração de maior quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos nas Estações de Tratamento. (29)

Em função do leve ataque que as superfícies metálicas ferrosas sofrem durante o processo o ferro é um dos metais com maior concentração nos lodos de fosfatização. Os resíduos oriundos de estação de tratamento de instalações de fosfatização diferem basicamente em função da composição do banho: fosfato de ferro, fosfato de zinco e fosfato tricatiônico (Mn, Ni e Zn). Os resíduos de sedimento de banho normalmente apresentam maior concentração de insolúveis e dos metais zinco, manganês e níquel. (30)

O lodo gerado no processo de fosfatização, também chamado de “borra de fosfato” é classificado segundo a NBR 10004 em Resíduos Perigosos (classe I). Existem vários métodos de disposição e tratamento dos lodos, sendo que o mais usado é o aterro industrial. Hidrometalurgia e eletrometalurgia também podem ser aplicados, porém ainda necessitam de um estudo mais aprofundado, e ainda estão longe de serem aplicadas para este fim em escala industrial. (30)

O impacto ambiental causado por estas atividades ainda é desconhecido de muitas empresas e na maioria dos casos, a mudança de processos ou mudanças menos impactante ao meio ambiente ocorrem muito mais por outros fatores do que pela conscientização ambiental de fato. A preocupação não está em prejudicar o meio ambiente ou não, mas apenas no lado econômico e social. A busca pela solução de problemas ambientais, dentro dos princípios de prevenção, aumenta a produtividade, melhora a competitividade e estimula a inovação. (31)

Um dos usos do lodo resultante da fosfatização é poder ser usado em cimenteiras. Estudos mostram que o co-processamento do lodo de fosfatização em fornos de cimentos não causa prejuízos ao processo de clínquerização. (31)

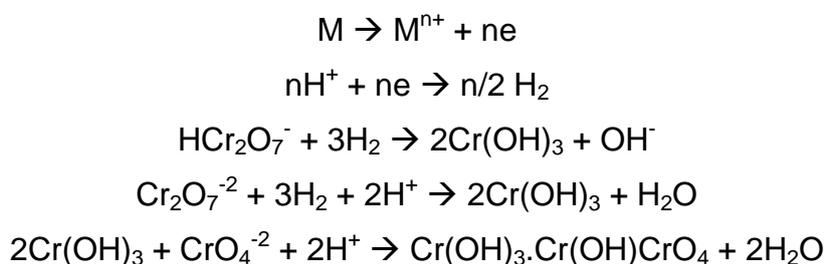
Há também a possibilidade de utilizar o lodo de fosfatização para a produção de mudas de espécies nativas usadas em reflorestamento. Foram usados três tipos de espécies nativas e os resultados obtidos mostraram que o lodo de fosfatização possui alto potencial para utilização na agricultura, porém necessitam-se mais estudos para dimensionar a quantidade adequada a ser usada como fonte de nutrientes. (32)

O resíduo da fosfatização contém íons de fosfato, os quais são responsáveis pela eutrofização das águas de superfície, que levam a uma diminuição da vida animal.

3.4 Cromatização

Processo em que o revestimento é obtido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Pode ser aplicada sobre metal, camada de óxido ou fosfato. Revestimento de conversão de cromato convencional (cromo hexavalente) tem superior resistência à corrosão. No entanto, o tratamento emprega íons de cromo hexavalente, Cr (VI), cuja utilização tem sido limitada por várias legislações ambientais. Isto é porque o cromo hexavalente apresenta alta toxicidade para a saúde humana e causa graves poluições ambientais por ter alta solubilidade em água. Já o cromo trivalente, Cr (III), tem baixa toxicidade, e as águas residuais e os resíduos sólidos do banho de Cr (III) podem ser tratadas de uma maneira simples e eficiente. (33)

O mecanismo e as reações envolvidas no processo de formação dos cromatos são as seguintes: (9)



Em função da espessura o revestimento apresenta diferentes colorações como incolor, azul, verde-oliva, amarela e podem aparecer conjuntamente caracterizando uma superfície com aspecto iridescente. É muito usada para evitar a corrosão branca precoce em aço galvanizado ou aço com zincagem eletrolítica. (9)

Este ramo industrial está sempre em busca de melhorias para qualificar ainda mais o tratamento superficial, por isso hoje em dia, muitos projetos e pesquisas são realizados. Em 2002, Rosa (34) realizou estudos utilizando um pré-tratamento orgânico após da aplicação do cromato convencional. O pré-tratamento

era da ordem de 5 a 7 μm . Em combinação com o tratamento de cromato-fosfato, a aplicação de um revestimento polimérico proporciona uma proteção melhor e leva a um significativo aumento na confiabilidade da peça de alumínio. De acordo com os dados de EIS em uma atmosfera 3,5% de NaCl, a corrosão do substrato metálico iniciou após longos tempos de exposição para as ligas revestidas.

Uma alternativa que vem crescendo nos últimos anos em virtude dos problemas ambientais causados pelo cromo hexavalente é cromatização trivalente que forma uma camada fina e compacta, demandando muita pesquisa nessa área.

Segundo Lunder et al (35), o revestimento de conversão de cromato formado no alumínio é afetado pela microestrutura do substrato. O óxido de cromo depositado possui uma morfologia porosa, com fendas estendendo-se para a base do metal, com uma fraca cobertura particularmente observada nas fronteiras de grão. A espessura total da camada após 3min do tratamento foi de cerca de 150-200nm. A formação de uma camada de cromato no alumínio requer a presença de flúor para dissolver o óxido sobre a superfície, permitindo que as reações de transferência de carga continuem acontecendo.

Já em 2009, Yu et al (36) avaliaram a influência da temperatura, do pH, do tempo de deposição, concentração de ácido fosfórico através de ensaios eletroquímicos. A modificação da superfície de revestimento de cromo trivalente melhora significativamente a resistência à corrosão a liga Al 6063. Ensaios revelaram que a homogeneidade da superfície depende fortemente da temperatura de deposição, tempo, as concentrações de íons H^+ e H_3PO_4 . As condições ótimas foram determinadas com temperaturas na faixa de 30 – 40 °C, pH entre 2 e 3, e ácido fosfórico entre 10 e 20 g/L. Nestas condições a rugosidade da superfície apresenta um mínimo e a resistência de transferência um valor máximo. O pH do banho afeta fortemente o desempenho e a qualidade do revestimento.

Como se trata de um revestimento ainda em constante estudo e melhoria encontram-se diversos trabalhos a respeito sobre o aço galvanizado. Wen (33) estudou a diferença do pré-tratamento antes e após a sua cura para alguns banhos de cromo trivalente a base de ânions de sulfato, nitrito, e cloreto que possuem a função de passivar, oxidar e evitar pite, respectivamente. O revestimento preparado

no banho de cloreto exibiu um material poroso, com estrutura de camada única, independentemente do tratamento de cura. As análises de impedância mostraram que os ânions presentes no banho influenciam fortemente a estrutura e a resistência à corrosão do revestimento.

O desempenho dos revestimentos de cromato foi atribuído a vários fatores, entre eles a proteção de barreira no alumínio, devido ao seu caráter hidrofóbico e de estabilidade ao longo de um amplo intervalo de pH. Além disso, os revestimentos parecem ser “self-healing” devido ao armazenamento e libertação de cromo VI que se difunde para o defeito e reagem com o alumínio para formar um óxido hidratado que impede a iniciação do processo corrosivo.

A cromatização pode ser utilizada após a fosfatização, pois a solução passivante preenche os poros, possibilitando a reação com o substrato de aço, passivando-o. Pode haver uma reação com a própria camada de fosfatos formando fosfatos de cromo que preenchem os poros. Entretanto, depois de completada as reações ainda tem cromo hexavalente na solução remanescente. Na figura 9, são ilustradas imagens para revestimentos utilizando cromo trivalente e hexavalente, mostrando a tendência do revestimento de cromo trivalente se depositando em pequenos pontos. (37)

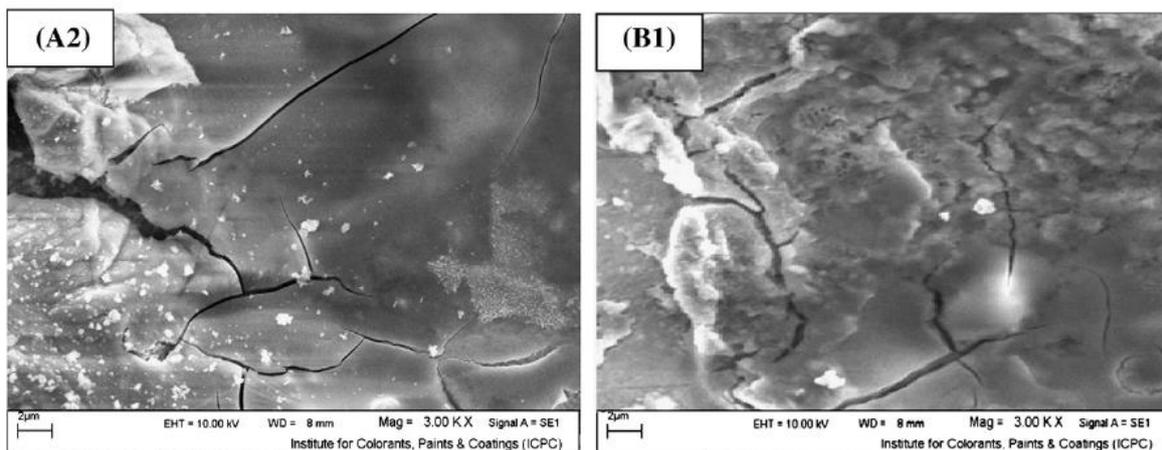


Figura 9. Micrografias de a2) cromo trivalente e b1) cromo hexavalente com o tempo de imersão de 40 segundos. (37)

3.4.1 Problemas ambientais da cromatização

Sabe-se que atualmente há uma grande preocupação mundial em torno da questão ambiental. As indústrias de tratamento de superfície são algumas das que mais agredem o ambiente, seja com produtos tóxicos ou consumo excessivo de água. E é neste ramo industrial que há uma busca incessante em novos produtos isentos de componentes tóxicos e que não agredem o ambiente. A indústria europeia proibiu o uso de cromo hexavalente em produtos elétricos, eletrônicos e peças automotivas desde 2006. A melhor maneira de conseguir um sistema ecológico de revestimento confiável e eficaz ainda é uma grande preocupação para fabricantes de tintas e usuários. (38)

Uma vez que o Cr^{6+} é solúvel em qualquer faixa de pH, o mesmo deve ser reduzido a Cr^{3+} para então ser separado da água através do processo de precipitação. Revestimentos à base de compostos de cromo hexavalente são mais resistentes do que as compostas por cromo trivalente, pois o Cr^{6+} possui propriedade de auto selagem. (6)

Já visando uma substituição do cromato em processos de tratamento de superfície, Chidambaram et al (39) incorporou hexafluorozirconato na formação de um revestimento de cromato em alumínio. A ideia inicial é que os fluoretos realizem um ataque na superfície do substrato, facilitando com isso a deposição do cromato. O uso de K_2ZrF_6 leva à formação de uma nova camada hidratada com baixa tensão interfacial e resistência à corrosão mais baixa. Isto resulta na ativação da superfície e no aumento na hidrofiliabilidade da superfície. Os fatores acima referidos combinam-se para melhorar a interação de cromato com a superfície da liga para resultar na formação de um revestimento de conversão uniforme. Assim, hexafluorzircônio pode desempenhar um papel importante no desenvolvimento de novos revestimentos.

3.5 Nanotecnologia

O termo nanotecnologia foi criado em 1974, na Universidade de Ciências de Tóquio pelo professor Norio Taniguchi para descrever a manufatura precisa de materiais com tolerâncias nanométricas. Na década de 80, o termo foi reinventado e

sua definição expandida pelo professor K. Eric Drexler do *Massachusetts Institute of Technology - MIT*, mais especificamente em sua tese de doutorado “*Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology*”, de 1986. A Figura 10 mostra a cronologia dos fatos da Nanociência. (40)

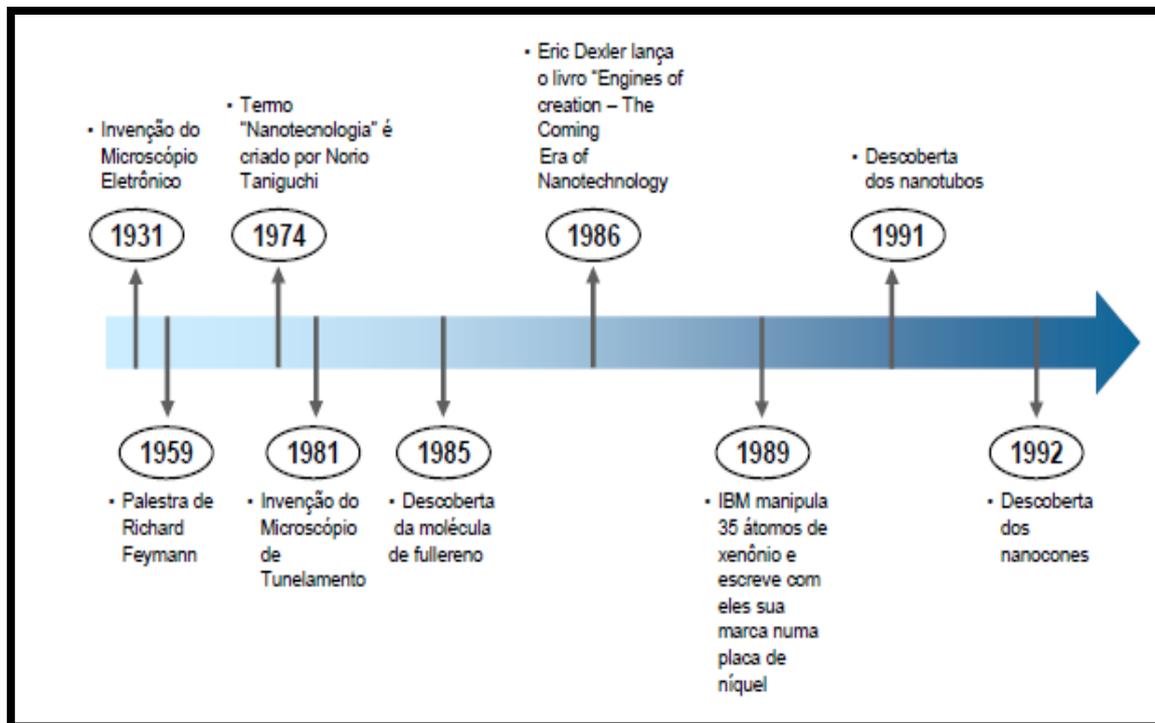


Figura 10. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia. (40)

Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como uma classe de materiais que possuem pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica (menor que 100 nm) de modo a influenciar suas propriedades físicas e químicas. Ao longo dos últimos anos pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica, vêm se destacando como uma das grandes áreas de desenvolvimento, tais como nanoeletrônica, nanoóptica, nanocompósitos, entre outros. (41) (42)

Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à miniaturização em nano partículas, mantendo-se a mesma composição química. Reações químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, dado que partículas nanométricas apresentam uma área de contato muito maior. (40)

Nanotecnologia em tratamentos superficiais

Os nanomateriais são importantes devido às suas propriedades únicas. Em um cenário atual onde os nanomateriais podem ser aplicados na indústria de tratamentos de superfície há uma grande pesquisa da ciência em torno disso. São considerados tratamentos amigáveis ambientalmente, uma vez que tal processo não contém metais pesados e ou tóxicos ao ser humano, não há formação de lodo, entre outros benefícios. (43)

A grande maioria das peças metálicas recebe uma camada de conversão química, principalmente em produtos onde se busca uma grande resistência à corrosão e produtos de elevada qualidade. Alguns dos novos tratamentos de conversão químicos, que contém titânio, sais de zircônio ou de molibdênio, têm mostrado resultados promissores, quando aplicado ao alumínio ou aço galvanizado e estes banhos de conversão são utilizados na prática industrial, embora o comportamento contra a corrosão não seja tão bom quanto o obtido com cromato ou fosfato tradicional. (44)

3.5.1 Revestimentos nanocerâmicos

O pré-tratamento nanocerâmico tem sido desenvolvido para ligas de alumínio, magnésio e galvanizados, produzindo uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais pesados e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas, por formarem revestimentos delgados sobre a superfície metálica. (2)

Este novo pré-tratamento de conversão permite a produção de finos revestimentos de escala nanométrica, enquanto que as camadas de fosfato são da ordem de microns. Elas baseiam-se na combinação de um nano-estruturado do tipo óxido, com metais tais como titânio e zircônio e muitas vezes utilizam polímeros orgânicos para obter proteção contra corrosão e uma boa adesão para posterior pintura. (45) (46)

Entre algumas desvantagens do processo podem ser citadas: custo levemente superior aos fosfatos convencionais, não cobre imperfeições do substrato por causa da baixa camada do revestimento, além de não conferir lubrificidade como

a camada fosfatizada. Alguns autores indicam que o processo à base de nanotecnologia de zircônio somente funciona se for utilizada água deionizada. (47)

Com a abertura deste campo nanocerâmico em tratamento superficiais, iniciaram-se diversos estudos e pesquisas visando o aperfeiçoamento de tratamentos que sejam similares e ou melhores que possam substituir a fosfatização e a cromatização. (48)

3.5.1.1 Métodos de obtenção do revestimento

Para se obter um revestimento nanométrico sobre a superfície podem ser utilizadas diversas técnicas, entre elas imersão em solução aquosa, spray, método sol-gel por dip coating e por spin coating, entre outras. O método sol-gel permite uma boa reprodutibilidade do revestimento, sendo um dos métodos mais utilizados em pesquisas, contanto possui uma vida útil curta em relação a soluções aquosas.

Método sol-gel

A aplicação de um revestimento sol-gel pode ser realizada utilizando um dip coating ou spin coating. O dip coating nada mais é que um processo de imersão do substrato na solução, com a vantagem de ser possível realizar o controle da velocidade de imersão e de retirada do substrato, fatores que são importantes para garantia da uniformidade das camadas em estudo para diferentes amostras.

O spin coating é um equipamento que tem como princípio básico a formação de uma fina película, a partir da deposição de uma pequena porção de uma resina líquida, com determinada viscosidade, no centro de um substrato. A placa de metal, fixada ao equipamento por aplicação de vácuo, é submetida à rotação e ação da força centrífuga, que age no espalhamento da resina sobre o substrato, e da força centrípeta, que atua na homogeneização e uniformidade do filme produzido. (49)

Em 2008, Qing Li et al (50) depositaram nitrato de zircônio hidratado pelo método sol-gel em ligas de magnésio. Inicialmente o substrato foi fluoretado em solução aquosa a 20% de HF, à temperatura ambiente, durante 20 horas. O revestimento de zircônio foi depositado sobre a amostra por dip coating. A

temperatura de cura de 360°C apresentou a melhor adesão entre o substrato e o revestimento. Para temperaturas mais baixas, os ensaios eletroquímicos mostram uma adesão pobre. Os resultados obtidos mostraram se eficientes, ambientalmente corretos e a um baixo custo. Na Figura 11 é mostrado um diagrama esquemático do processo.

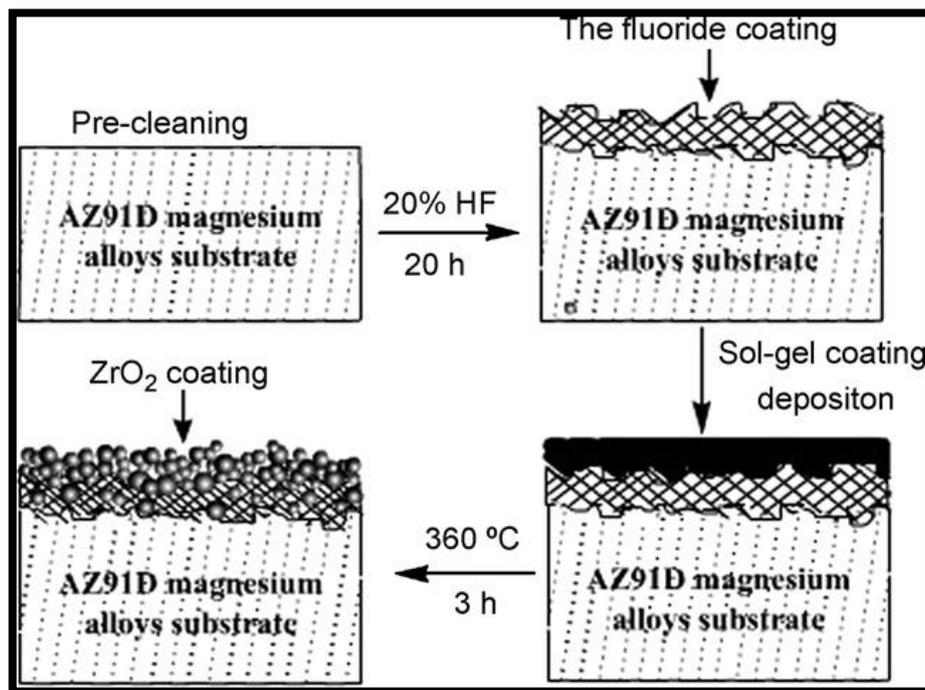


Figura 11. Diagrama esquemático ilustrando o processo de preparação do revestimento. (50)

Um pouco antes em 2007, Gusmano et al (51) realizaram a deposição de um primer à base de zircônio pelo método sol-gel em um substrato de alumínio. Neste trabalho, houve uma variação na temperatura de cura e também dois diferentes precursores para a formação do revestimento. A solução utilizada era composta por tetra butóxido de zircônio ($Zr(OBu)4$) e ácido acético como agente complexante e a outra composta de nitrato de zircônio. ($ZrO(NO3)$). Os resultados foram comparados com uma solução de cromato através de microscopia de força atômica e XPS. O pré-tratamento em estudo apresentou uma cobertura uniforme para todas as amostras e grãos na ordem de 40 – 100 nm. Nenhuma correlação clara foi encontrada entre rugosidade e parâmetros de deposição. Entre os diferentes parâmetros para os primers de zircônio preparados, o melhor desempenho foi a amostra com duas camadas depositadas e tratadas a 250 ° C por 4 min e apresentaram um desempenho similar quando comparadas ao cromato.

Zurlini et al (52) também utilizaram o método sol-gel para obtenção de ZrO_2 e TiO_2 em substratos de vidro. A rugosidade de ZrO_2 está fortemente correlacionada com a taxa de extração no processo de revestimento por imersão e é geralmente maior do que a rugosidade do revestimento de TiO_2 .

Seguindo a mesma linha, Fedrizzi et al (48) estudaram a deposição do ZrO_2 pelo método sol-gel. O autor estudou a variação da temperatura de cura, assim como o uso de uma ou três camadas de pré-tratamento. Para efeitos de comparação foi utilizado um revestimento à base de fosfato tricatiônico. Foi possível concluir que as películas de sol-gel produzidas são muito finas e possuem uma microestrutura rachada ou esponjosa, não protegendo o substrato de aço como uma barreira. Um dado interessante é que o pré-tratamento de ZrO_2 pode ser visto como uma melhoria em termos de adesão entre o aço e um posterior recobrimento orgânico. Medições confiáveis de EIS (visualizadas na Figura 12) só foram possíveis em amostras revestidas com um defeito suficientemente grande. A interpretação dos dados de impedância com o tempo de imersão foi dificultada pela presença de produtos de corrosão.

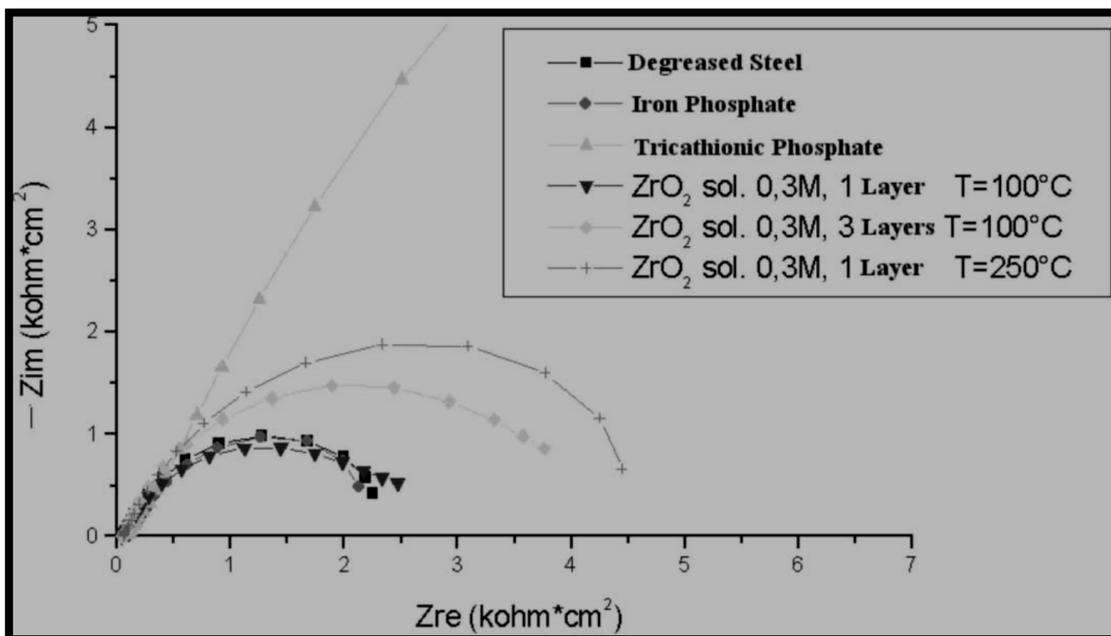


Figura 12. Diagrama de impedância para diferentes pré-tratamentos após 2 horas de imersão em uma solução 0,3 % Na_2SO_4 . (48)

Ugas-Carrión et al (53) utilizaram o método de spin coating para reduzir a porosidade de filmes finos. Ele investigou a possibilidade de redução da porosidade

de filmes finos de óxidos de zircônio depositados na superfície pela técnica de sol-gel a baixas temperaturas. O solvente acetilacetona foi incorporado e apresentou um resultado eficaz para melhorar a porosidade do revestimento. O agente de estabilização foi responsável pela formação de um óxido misto na camada da interface com o substrato. A estrutura da interface afetou a aderência de revestimentos e as propriedades de porosidade. Este efeito foi um ponto interessante de partida para investigações adicionais sobre a deposição de filmes densos de proteção nas baixas temperaturas. Já Smit (54) depositou um revestimento à base de ácido hexafluortitânio pelo método spin coating por 10 segundos e então uma secagem em 120 °C.

Outro método utilizado para obtenção do revestimento ZrO_2 é através de oxidação eletrolítica por plasma. O autor utilizou K_2ZrF_6 e tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$), descobrindo que a espessura do revestimento aumenta linearmente com o tempo, porém quando o tempo de reação foi de 20 min, a intensidade dos picos de difração correspondente ao ZrO_2 foi menor do que quando a reação foi de 10 min, indicando que a quantidade de ZrO_2 foi reduzida. A resistência à corrosão dos revestimentos foi muito melhor do que o substrato de liga de Mg sem pré-tratamento. O revestimento é composto por duas fases de zircônio e apresenta excelente resistência ao choque a 500 °C. (55) (56)

Existem alguns estudos de deposição de óxidos cerâmicos em substratos metálicos através de um spray com aquecimento de até 200 °C. MgO , NiO e ZrO_2 são óxidos depositados em uma superfície de aço galvanizado. Dentre eles o revestimento que utilizou zircônio apresentou o melhor desempenho como barreira de proteção. (57)

O revestimento ZrO_2 oferece elevada resistência mecânica, resistência à temperatura e estabilidade química. O filme de zircônio pode ser obtido por técnicas como CVD, deposição eletroforética. A técnica usando um spray com aquecimento é uma alternativa interessante, pois oferece vantagens como baixo custo do equipamento, atmosfera ambiente, não necessitando elevadas temperaturas para o crescimento do óxido. (58)

O acetil-acetato de zircônio foi usado como precursor e dissolvido em duas diferentes soluções: água destilada e mistura com etanol. Conclui-se que camadas

de zircônio depositado por spray com aquecimento sobre chapas de aço aluminizado tem demonstrado um efeito de barreira contra corrosão em condições ácidas, mas proteção baixa em condições de salinidade. Em condições ácidas, o tratamento térmico posterior do zircônio reduz as deficiências de oxigênio, aumentando o efeito barreira. Em condições salinas, o zircônio atrasa a corrosão localizada e pós-tratamento térmico não melhora o seu comportamento anti-corrosivo. (58)

MÉTODO POR IMERSÃO

Tipicamente, durante um processo de conversão efetuado em solução aquosa e usualmente ácida, a camada de óxido na superfície do metal é dissolvida. Como resultado, os íons na vizinhança da superfície iniciam o crescimento do revestimento de conversão designado e o óxido de metal nativo é substituído por um filme inorgânico, o qual é composto de ânions e cátions da solução de conversão. Dependendo do processo de conversão, os íons metálicos oriundos do substrato são essenciais para a formação do revestimento de proteção, por exemplo, fosfatização e cromatização, ou são apenas incorporados parcialmente no interior do filme de conversão, por exemplo, os revestimentos à base de cério sobre alumínio. (59)

Chen et al (60) estudaram a formação e o crescimento de um revestimento à base de ácido tânico contendo K_2ZrF_6 e H_3PO_4 (conhecida por TBC) em uma liga de magnésio. O crescimento e a nucleação do revestimento iniciam em regiões catódicas. A espessura para 300 segundos apresenta uma camada de 1,1 μm e sofre um acréscimo para 1,6 μm em 600 segundos de imersão na solução conforme visualizado na Figura 13. Para tempos de imersão acima 600 segundos há quebra do revestimento, indicando uma superfície áspera e irregular, causando a redução da resistência à corrosão do revestimento de conversão. O resultado das curvas de polarização e os testes de EIS demonstraram que os melhores resultados de resistência à corrosão podem ser obtida quando as amostras eram submetidas a tratamento na solução de conversão de 300-600 s.

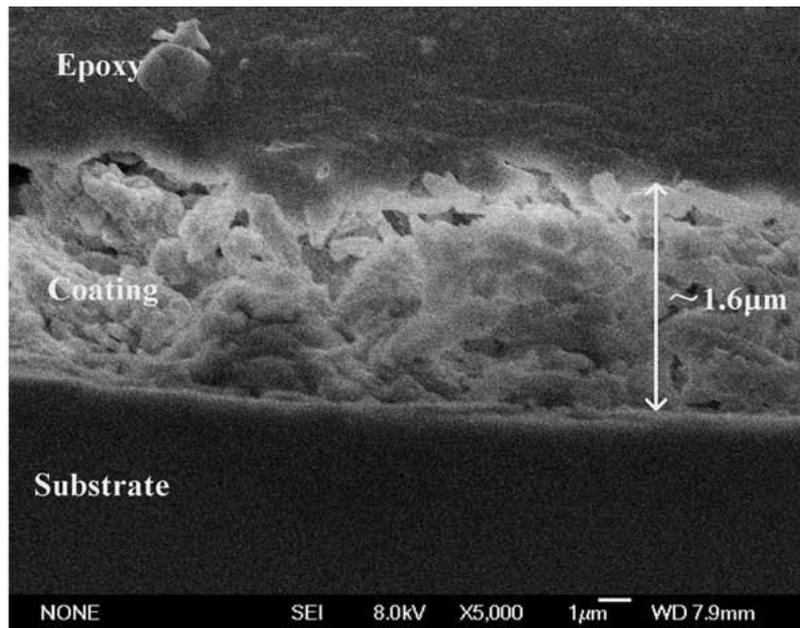


Figura 13. Imagem de mev seção transversal da liga de magnésio tratada em uma solução por 600 segundos. (60)

Existem outras linhas de pesquisa utilizando materiais à base de Zr e Ti, como Tanem et al (61), que utilizaram o Microscópio de Força Atômica para mensurar a força de adesão entre o alumínio e um pré-tratamento à base de ácido hexafluorzircônio (H_2ZrF_6) e ácido hexafluortitânio (H_2TiF_6) em uma concentração 4%, utilizando o método de imersão. Constatou-se que houve uma deposição muito fina, menor que 20 nm de um filme pouco visível no MEV. A camada de conversão foi detectada somente em partículas intermetálicas, fato que pode explicar uma cobertura não uniforme do pré-tratamento no substrato. O cromato apresentou uma maior adesão que o revestimento à base de Zr-Ti. A amostra sem pré-tratamento apresentou o pior resultado.

Agentes estabilizantes proporcionam uma influência nos pré-tratamentos à base de ZrO_2 . Alguns aditivos podem estabilizar a estrutura cristalina e assim obter filmes com melhor adesão e evitar as fissuras durante a formação da camada. Neste estudo foi avaliado o comportamento utilizando acetilacetona (Acac) e hidroxipropil celulose (HPC). Na curva de polarização ilustrada na Figura 14 percebe-se uma redução significativa da densidade de corrente e uma baixa porosidade. A mudança do potencial da corrosão para valores mais anódicos da amostra de HPC suporta também a diminuição do tamanho de poro, o revestimento age como um selante e agente de ligação. Como a porosidade é um parâmetro

crucial de películas protectoras, um revestimento com baixa porosidade pode oferecer uma melhor proteção do que outra com uma maior porosidade. Tal fato ocorreu devido ao efeito de HPC que reduziu o tamanho das partículas de ZrO_2 . (62)

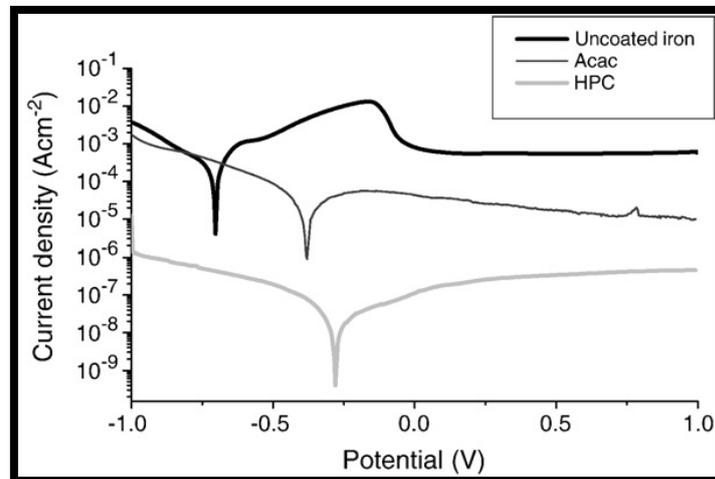


Figura 14. Comparação das densidades de corrente de dissolução de ferro não revestido, revestido com HPC e Acac. (62)

Fedrizzi et al (63) avaliaram o comportamento de um pré-tratamento à base de fluortitanato para substituir a cromatização em substratos de alumínio. Ele avaliou o desempenho da camada convertida a partir de fluortitanato e da adição de sais de titânio com duas formas alcalino e ácido, e duas formas de pintura após pré-tratamento: uma tinta vinílica e uma tinta epóxi. Também variou os tempos de imersão de 60 a 120 s. O procedimento e a formulação de banhos fluotitanatos podem afetar o crescimento do revestimento de conversão química. Através de análise de superfície evidenciou que uma maior concentração de sais de titânio favorece a formação de uma camada espessa, mais contínua e mais protetora, sendo entretanto o revestimento ainda inferior aos tradicionais banhos de cromatos.

Deck et al investigaram o comportamento de um revestimento sobre alumínio à base de zircônio e à base de titânio tendo como aditivo a incorporação de um polímero. Neste estudo, foram utilizadas soluções de 60% de H_2ZrF_6 e 40% de H_2TiF_6 com pH ajustado a 4,0 e misturadas a ácido acrílico (AA) e acrilamida (AM), onde através de ensaios eletroquímicos e adesão mostraram que a incorporação do polímero teve um profundo impacto sobre o desempenho, melhorando a uniformidade da camada e o melhor desempenho obtido foi com a combinação de

ácido fluorzircônio e o polímero 07:03 AA/AM. O mesmo proporciona uma resistência à corrosão e adesão de tinta equivalente aos cromatos. (64)

Wang et al (65) utilizaram uma mistura de H_2ZrF_6 e H_2TiF_6 juntamente com um aditivo amino trimetil fosfato (ATMP) em um pH ajustado entre 3 e 3,5 para um tempo de conversão de 30 – 180 segundos. Neste caso, para 60 segundos de conversão, a superfície já apresentava deposição, porém ainda contendo poros e defeitos. Os ensaios eletroquímicos mostram que o revestimento Zr / Ti e ATMP melhora a resistência à corrosão da liga de alumínio tanto quanto o cromatizante (VI). Mas os resultados de névoa salina mostram que a resistência à corrosão de Zr / Ti com adição de ATMP não é tão boa quanto o cromato (VI). Em 2009, o mesmo autor voltou aos estudos utilizando ATMP e investigando seu comportamento através de ensaios de MEV e MFA. Resultados mostraram que o revestimento híbrido parece ter uma distribuição de partículas que é muito mais densa do que a do revestimento de Zr-Ti. (66)

Surviliene et al (67) realizaram experimentos incorporando ZrO_2 em um banho de cromo (VI). As partículas não eram incorporadas em revestimentos de Cr, no entanto, tinha significativa influência na morfologia de revestimento de cromo. A análise dos dados de impedância sugere que as partículas de ZrO_2 melhoram a resistência à corrosão do revestimento de cromo como resultado das características estruturais dos revestimentos obtidos, ou seja, o tamanho e forma dos poros.

3.5.1.2 Etapas do processo

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém num processo mais simples que o da fosfatização. Inicialmente tem-se o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda com água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem também usando água deionizada. O uso desta última lavagem não resulta em perda de revestimento. O processo não necessita da etapa de passivação e nem da ativação, usadas no processo de fosfatização. (45) (54)

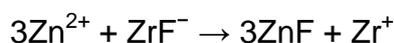
Um estudo avaliou o comportamento de um pré-tratamento a base de zircônio com aplicação e sem aplicação de uma etapa de lavagem após a conversão em um substrato de aço galvanizado. Constatou-se que ambas as

técnicas, com e sem lavagem apresentaram a mesma quantidade de óxido de zircônio aderido na superfície. Para amostras que não houve lavagem. Foi detectada uma maior quantidade de flúor, indicando que em uma etapa de lavagem, o flúor é mais bem dissolvido que o zircônio. (68)

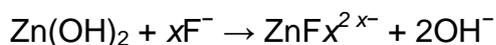
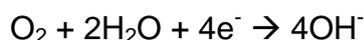
3.5.1.3 Mecanismos de formação

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. (69)

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. A concentração de flúor no filme é baixa em comparação com o oxigênio, o que sugere que o zircônio se apresenta principalmente como um óxido, em vez de fluoreto. No entanto, é conhecido que durante a formação da película, a presença de íons fluoreto dissolve o óxido de zinco natural, conduzindo a dissolução do metal e formação de Zn^{2+} , o que por sua vez leva à formação do complexo apresentado pela seguinte reação: (70)



A formação do complexo é acompanhada por redução de oxigênio e evolução de hidrogênio conforme ilustrado na Figura 15 onde após ocorre a reação de formação do óxido.



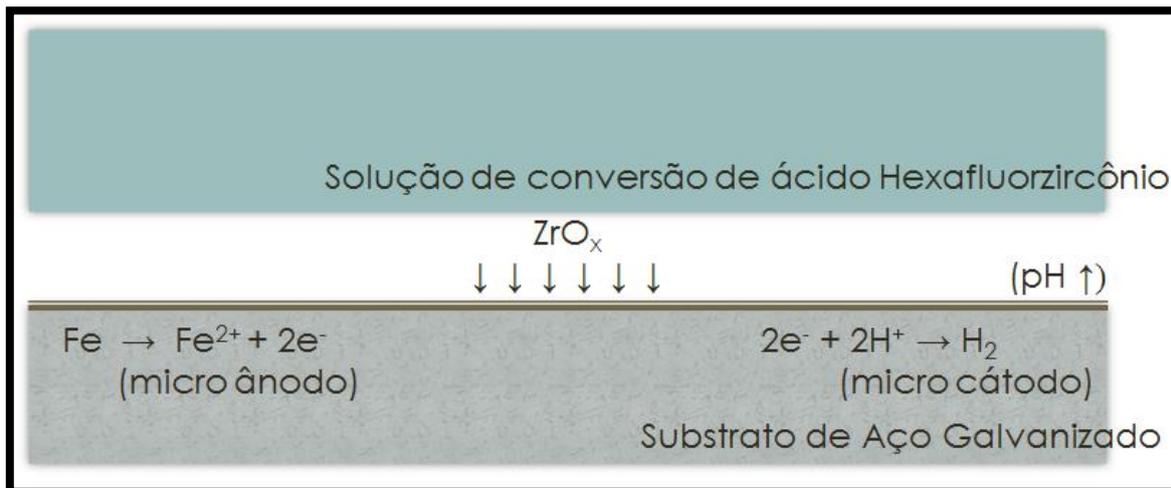


Figura 15. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato.

No caso de substratos de alumínio, os intermetálicos são sítios para reações catódicas. A deposição inicia preferencialmente em partículas intermetálicas depois de cerca de 60 segundos de imersão no banho de conversão, tal como sugerido pela tendência da OCP no banho. A conversão da camada depositada sobre os intermetálicos tende a reduzir o potencial em relação à matriz, que, no entanto, continua sendo bastante elevado. Para tempos de imersão no banho de conversão de até cerca de 120 segundos a deposição ocorre em áreas relativamente longas circulares conduzindo a um crescimento lateral da camada. (71)

No entanto, a formação da película nas partículas intermetálicas coloca um problema adicional para o crescimento da camada de conversão, pois reduz rapidamente a taxa do processo, uma vez que vai se distanciando destas partículas intermetálicas. (46)

Seguindo a mesma ideia, Grecco et al (72) utilizaram um banho em que utilizava água, silano, ácido hexafluorzircônio. Os banhos desta nova tecnologia são isentos de metais pesados, e fosfatos, trabalham a temperatura ambiente, em concentrações bastante baixas (11 a 30g/L) e pH entre 3,8 a 5,0, o que proporciona menor ataque ao metal base e conseqüente menor geração de lamas. Apesar de extremamente finas, as camadas de conversão obtidas com a nova tecnologia produzem excelentes resultados de aderência e anticorrosão.

3.5.1.4 Influência do tempo de imersão

O tempo de imersão é um dos principais fatores que podem influenciar na qualidade do pré-tratamento e muitos relatos científicos estão relacionados com o tempo de imersão.

Nordlien et al (46) utilizaram uma solução comercial à base de hexafluorzircônio, hexafluortitânio e ácidos poliacrílicos e depositou em um substrato de alumínio. A superfície de alumínio 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 16) observa-se que a maior parte da superfície é alumínio 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.

A presença de carbono na região das partículas intermetálicas identifica a possibilidade da presença de compostos poliméricos. 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. (46)

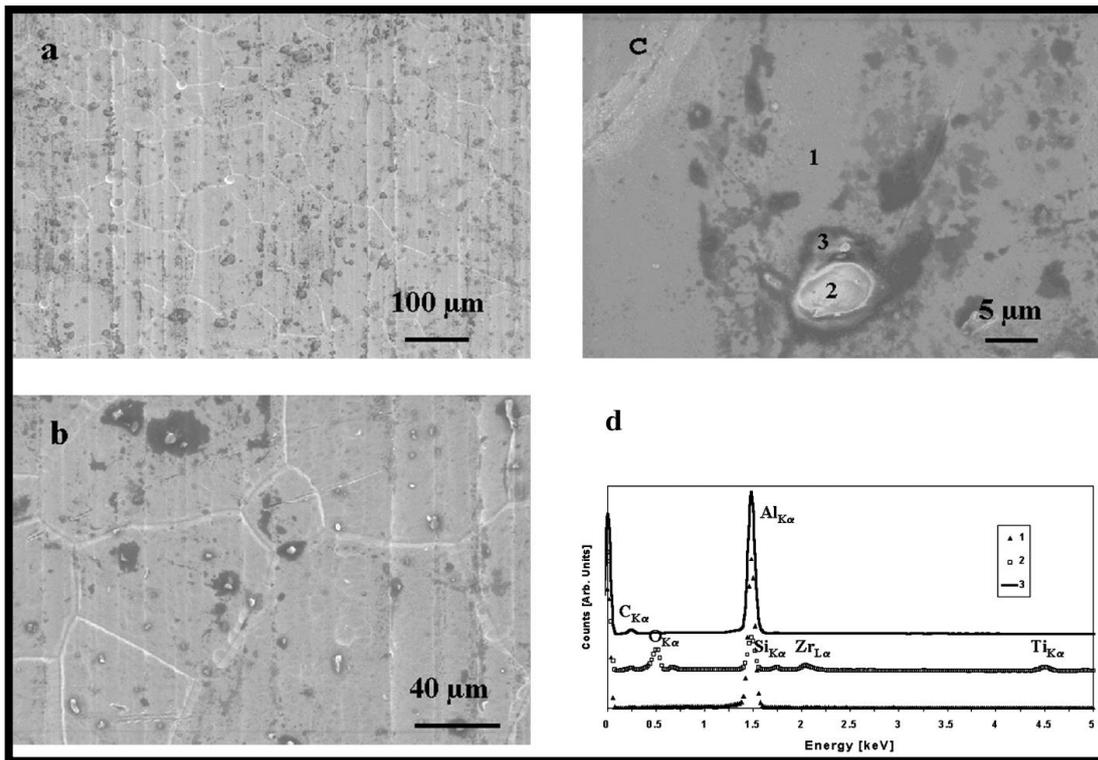


Figura 16. MEV-EDS após 1 minuto de exposição em solução de conversão Alodine 2840 com pequeno aumento: (a) mostrando a microestrutura geral e na maior ampliação (b) e (c) mostrando maiores detalhes. A análise EDS dos três pontos marcados na (c) são mostrados em (d). (46)

O mesmo artigo relata a espessura do revestimento em décimos de nanômetros na região dos intermetálicos e que a espessura diminui à medida que se afasta da região de intermetálicos. Tempos prolongados de imersão na solução de conversão resultam na formação do polímero sem a formação do óxido de zircônio-titânio. Acredita-se que tal fenômeno ocorra devido à nucleação preferencial em regiões na matriz de alumínio com uma concentração elevada de defeitos de superfície. (46)

Em 2007, Andreatta et al (71) utilizaram um banho de conversão à base de Zr-Ti e aplicou em chapas de alumínio. O banho estava ajustado com pH 4,2 e mantinha agitação durante a aplicação. Através do MEV e do SKMF, ele realizou estudos para diferentes tempos de imersão. Através do OCP na solução de conversão, o autor mostrou que durante os primeiros 40 segundos de imersão, a OCP diminui para potenciais mais ativos. Depois disso, o potencial de circuito aberto

aumenta para cerca de -0,85 V para um tempo de imersão de 180 s permanecendo relativamente constante até 600 s. Este intervalo de tempo é significativamente maior do que aquilo que é normalmente empregado industrialmente (60 a 120 s).

A diminuição inicial do OCP (Figura 17) pode ser atribuída à remoção da camada de óxido natural na superfície da liga devido à ação dos fluoretos presentes no banho. O aumento do potencial observado entre 40 e 180 s de imersão está provavelmente relacionado com a deposição do Zr e Ti sobre a superfície da liga, atingindo uma cobertura completa em 200 s. (71)

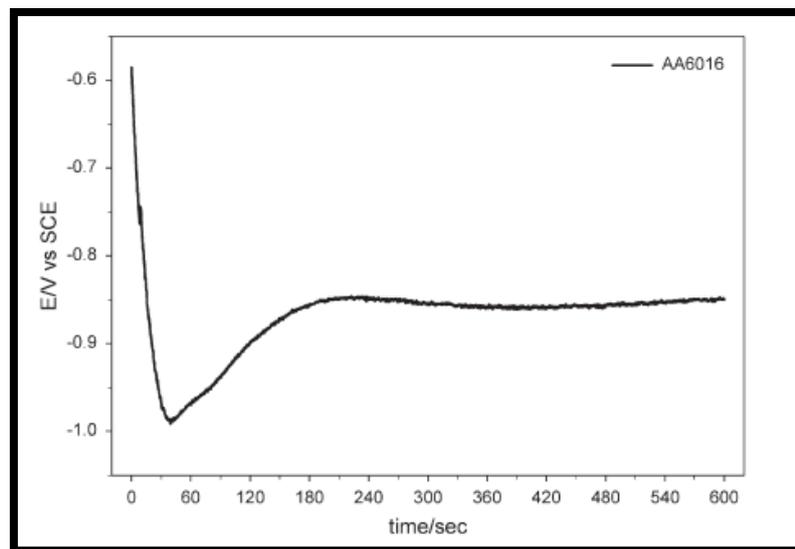


Figura 17. Potencial de circuito aberto de uma liga de alumínio durante o pré-tratamento em uma solução de Zr/Ti. (71)

Partículas intermetálicas tornam-se mais catódicas, após preparação da superfície e então inicia a deposição da camada de conversão em aproximadamente 60 s em sítios de reações catódicas e que favorecem a formação da camada em um crescimento lateral nas regiões intermetálicas, aumentando a deposição até cerca de 180 s.

O crescimento lateral do filme cobre progressivamente toda a superfície. No entanto, o filme depositado aparecerá mais espesso nos compostos intermetálicos que na matriz. Para tempos maiores começam a ser observadas fissuras no pré-tratamento, onde uma das causas seria a etapa de secagem do revestimento. Na Figura 18 a seguir é mostrada uma esquematização da formação da camada no substrato. (71)

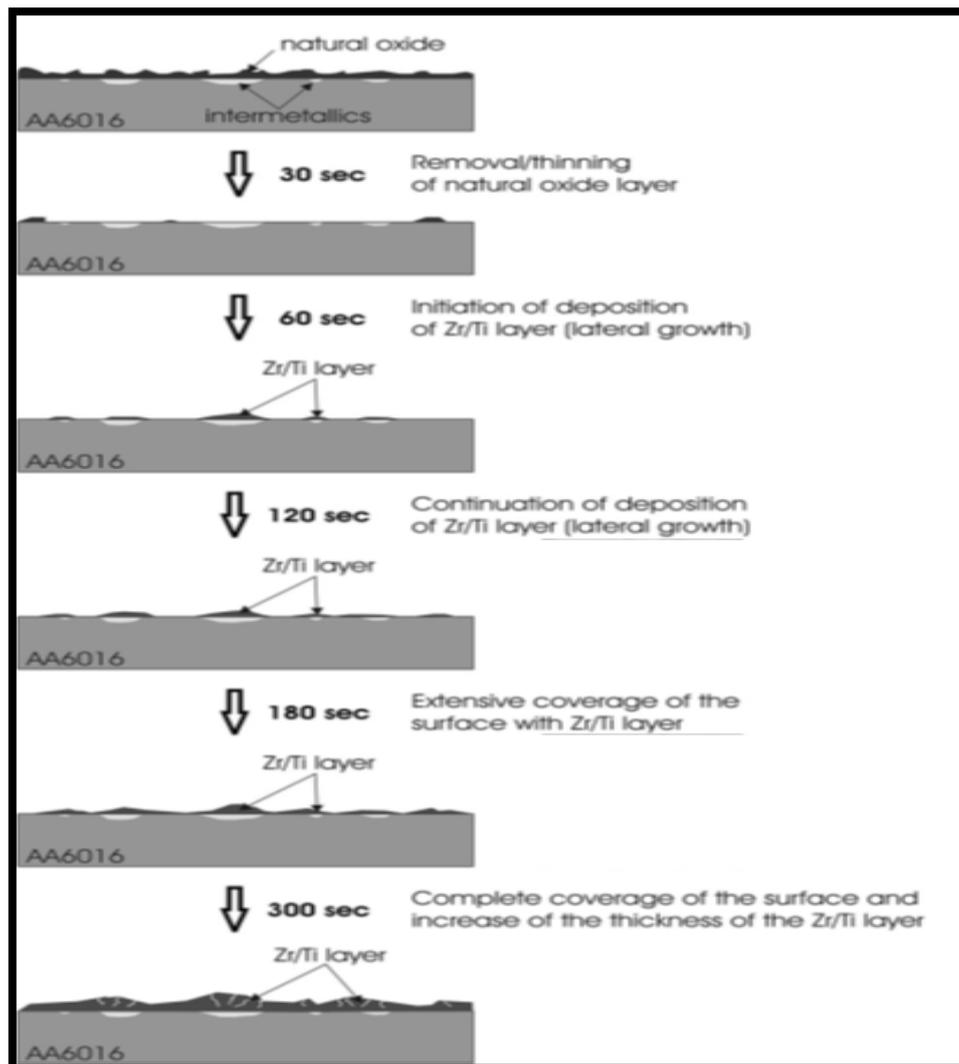


Figura 18. Mecanismo de deposição de Zr/Ti na liga de alumínio. (71)

Wang et al (65) também estudaram o comportamento de um revestimento a base de Zr-Ti e um polímero (amino trimetil fosfato). A solução teve um pH ajustado entre 3,0 e 3,5 e diferentes tempos de imersão foram estudados. Para análise dos resultados foram utilizados ensaios de névoa salina, impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto. A queda inicial rápida de OCP foi relacionada também a dissolução do óxido de alumínio causada pela presença de compostos de flúor no banho de conversão. Depois de 60 s, a superfície da chapa foi completamente coberta por um revestimento de conversão relativamente espesso, mas que ainda continha poros e defeitos. Os diagramas de Nyquist para diferentes tempos de conversão indicam que a diferença de tamanho do arco de indutância não era alta, exceto para 180 segundos (Figura 19). Isto foi atribuído à dissolução adicional do revestimento recém-formado em solução ácida, após o tratamento por longo tempo.

Os melhores resultados ficaram por conta de tempos entre 90 e 120 segundos. O arco de indutância em baixas frequências foi associado à ocorrência do processo de corrosão. Ensaio de névoa salina indicam que um revestimento de cromato ainda é superior ao revestimento de Zr-Ti e ATMP.

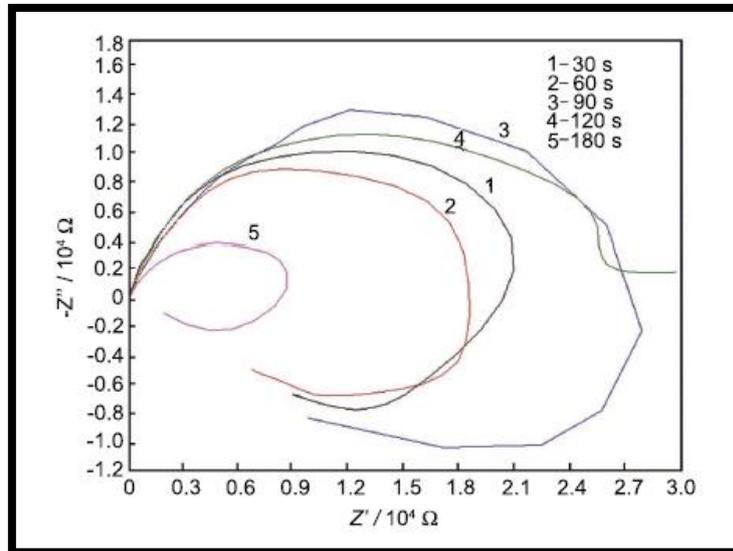


Figura 19. Impedância eletroquímica de Zr/Ti e ATMP para diferentes tempos. (65)

Nas imagens de MEV realizadas por Mohammadlo ilustrados na Figura 20 evidenciam-se o comportamento da deposição do revestimento com o aumento do tempo de imersão para um substrato de aço. A partir de 120 s, já existe um indício de fissuras no pré-tratamento. Tais fissuras podem afetar negativamente a resistência à corrosão. Para tempos curtos apresentam uma superfície bem similar ao substrato sem pré-tratamento. Ensaio de polarização mostraram que o efeito do tempo de imersão foi observado com I_{corr} e E_{corr} mais baixos das amostras tratadas no tempo de imersão de 90 s. (73)

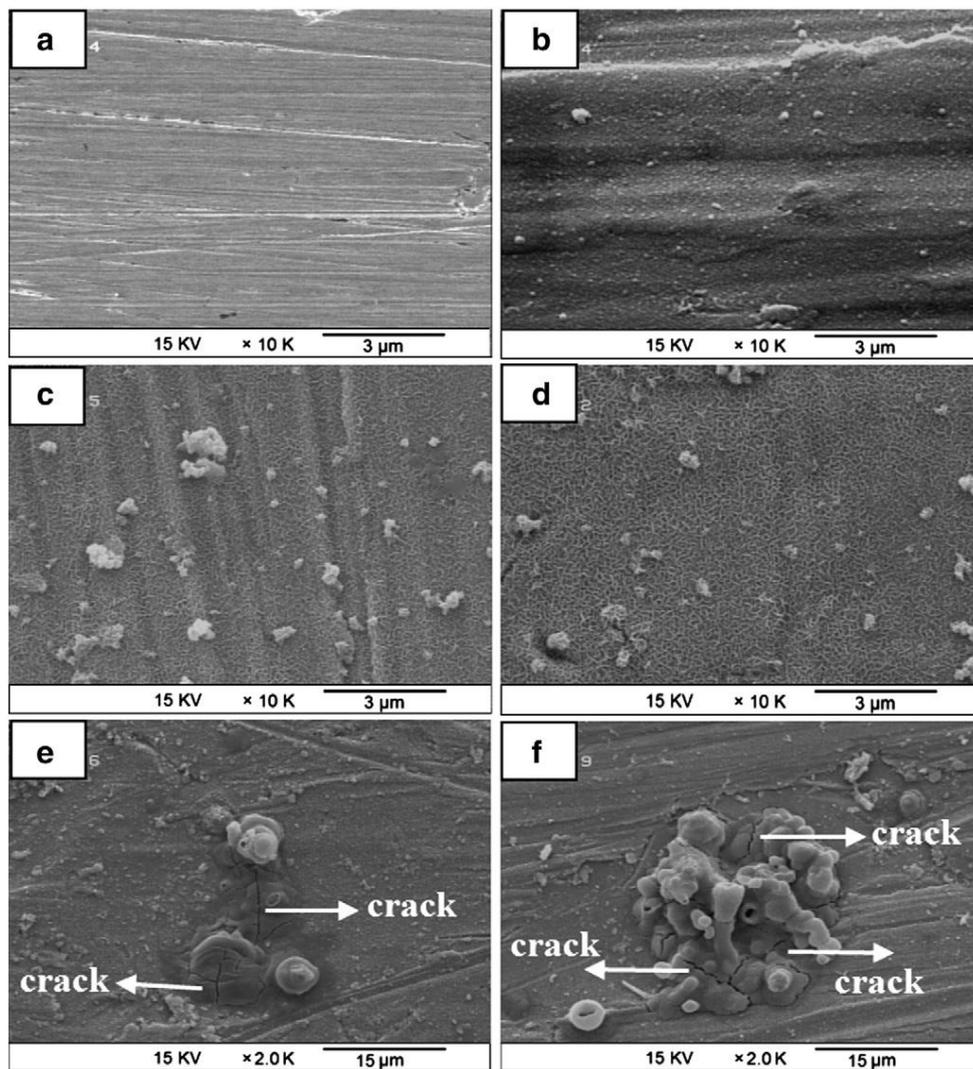


Figura 20. Micrografia de amostras tratadas 0 s (a), 30 s (b), 60 s (c), 90 s (d), 120 s (e) e 180 s (f) na solução de conversão (pH = 4 e temperatura da solução de 25 °C). (73)

Já em outro estudo, uma solução de cloreto de titânio e nitrato de sódio foi utilizada para depositar titânio em uma peça eletrodepositada com zinco. Foram analisados três tempos diferentes de imersão (200, 300 e 500 s). Em 200 s há conversão incompleta onde se visualiza defeitos na superfície do aço. Para 300 s há uma uniformidade de cobertura, enquanto para tempos de 500 s já se percebe uma morfologia de superfície rachada. Deduz-se que um tempo de imersão muito longo conduziria a uma reação de dissolução que aumenta as tensões internas nos revestimentos, e resulta em uma morfologia de superfície rachada (Figura 21). Ensaio de EIS demonstraram que os melhores resultados foram os tempos de 300 s onde a resistência foi maior. Para os três tempos estudados identificou-se que os revestimentos de conversão de titânio são compostos por três camadas. (74)

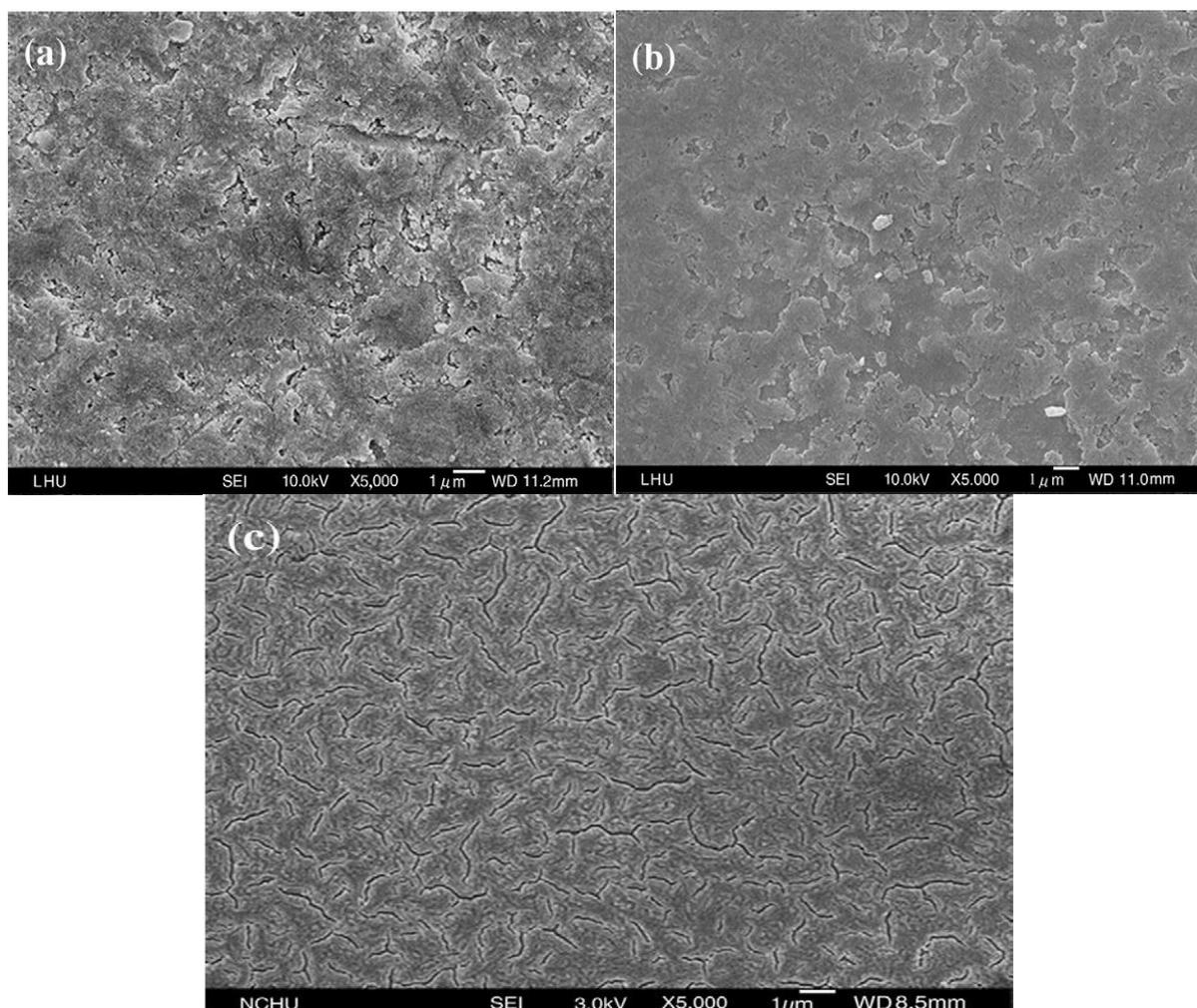


Figura 21. Imagens de MEV dos revestimentos preparados para diferentes tempos de imersão, (a) 200 s, (b) 300 s, e (c) 500 s. (74)

Zhu et al (75) utilizaram uma solução à base de cloreto de titânio e ácido hexafluorsilício, com um pH ajustado entre 2,5 e 3,5 em um banho com agitação. A deposição do revestimento foi realizada em chapas eletrozincadas. O autor avaliou o comportamento do revestimento para diferentes tempos de imersão, pH e temperaturas. Para tempos de imersão os melhores resultados ficaram para tempos de 240 s, uma vez que tempos curtos formaram uma camada não uniforme e para tempos mais longos a resistência à corrosão decrescia, possivelmente devido a uma diminuição da qualidade do revestimento quando atinge uma espessura crítica. As fissuras no revestimento permitem a continuação das reações catódica e anódica que conduzem a um excesso de precipitação de titânio em algumas áreas da superfície do revestimento. O revestimento torna-se heterogêneo e poroso embora os teores de Si e Ti sejam elevados. Em conclusão, a eficiência do tratamento é sensível ao tempo de imersão.

Szczygieł et al analisaram o efeito do tempo na resistência à corrosão e propriedades mecânicas de aço zincado por eletrodeposição utilizando um revestimento à base de cloreto de titânio, ácido hexafluorsilício e ácido oxálico. Ele utilizou ensaios de adesão, desgaste por atrito e microdureza para as análises. A solução foi ajustada para um pH de 2,5. Ensaios de polarização mostraram um decréscimo na densidade de corrente de corrosão, bem como um E_{corr} mais positivo. Os revestimentos obtidos após 60 s da imersão no banho são isentos de fissuras. À medida que o tempo de deposição é aumentado até 300 s, o revestimento se torna uniforme, mas com micro fissuras visíveis. Em relação às propriedades mecânicas, à medida que o tempo de deposição do revestimento de conversão aumenta, a microdureza e resistência ao desgaste das amostras diminuem. As amostras com revestimentos obtidos em tempo de 20 s são caracterizadas pela maior resistência ao desgaste e a maior microdureza Vickers. Em comparação com um revestimento cromatizado, apresentam menor dureza, mas uma resistência ao desgaste muito maior. (76)

Dos Anjos et al, em seu estudo utilizaram ácido hexafluorzircônio em substrato de aço, percebendo que 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. (77)

Há um consenso na literatura que tempos muito longos de imersão na solução de conversão produz revestimentos com rachaduras.

3.5.1.5 Efeito da agitação

Através do aumento da agitação durante o revestimento de conversão em peças de alumínio, a deposição de camadas pode ser reduzida na medida em que apenas as partículas intermetálicas Al (Fe, Mn)Si são cobertas pelo revestimento. (78)

O aumento da agitação reduz a camada de difusão alcalina em torno das partículas de Al(Fe, Mn)Si, o que limita a zona em que o pH é suficientemente elevado para permitir a deposição de uma camada de conversão contínua. (78)

Zhu et al (75) e Andreatta et al (71) utilizaram agitação em seus trabalhos, porém não abordaram detalhes de vantagens e desvantagens do método.

3.5.1.6 Efeito do pH

Lunder et al (79) avaliou o pH do banho de solução à base de hexafluorzircônio e titânio. O revestimento formado era da ordem de 10-50 nm de espessura sobre o alumínio. A escolha do polímero que é incorporado na solução afeta significativamente na qualidade do revestimento. O estudo tinha como propósito avaliar a influência do revestimento na durabilidade da tinta epóxi no alumínio. Os banhos foram preparados com pH 2,9 e pH 4,0 em uma solução 4% e tempo de imersão 90 segundos. Através do MEV, observou que o aumento do pH do banho de conversão melhora substancialmente a deposição do revestimento. Em condições de agitação, em pH 2,9 uma cobertura incompleta da camada era formada enquanto em um tratamento equivalente em uma solução de pH 4,0 resultou na formação de uma camada sobre as partículas intermetálicas e regiões próximas. Com o aumento do pH do banho de conversão, há uma maior facilidade de acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas. (79)

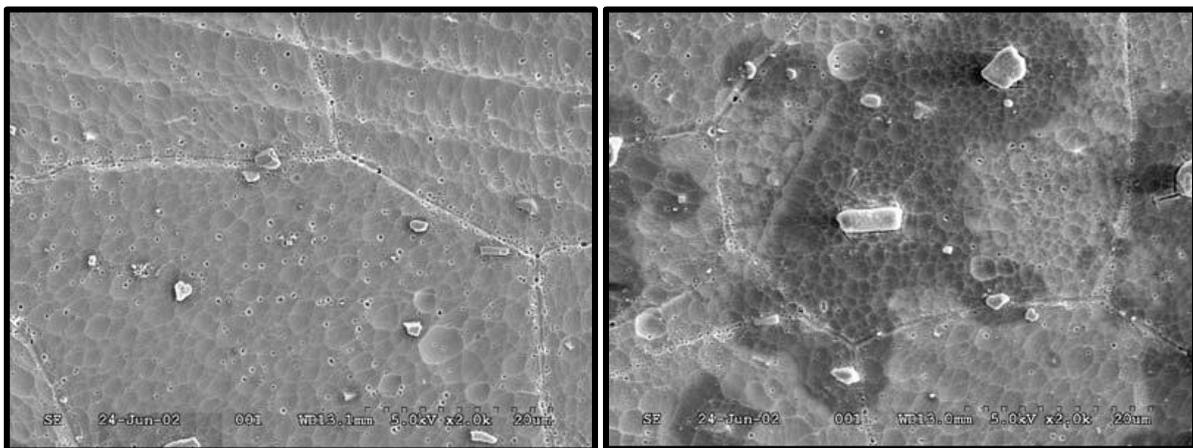


Figura 22. Imagem de MEV da solução de conversão para pH 2,9 e pH 4, respectivamente. (79)

Análises de EDS (Figura 23) detectaram uma cobertura maior em amostras que utilizaram a solução Zr-Ti pH 4,0, onde o revestimento cobre regiões próximas das partículas intermetálicas (regiões escuras), ao contrário do pH 2,9 que há deposição do revestimento somente nas partículas intermetálicas. Embora o pré-tratamento Zr-Ti promoveu adesão, tal tratamento não forneceu significativa

proteção contra corrosão porque o óxido de Zr-Ti não inibe a atividade catódica nas partículas de forma tão eficaz como um pré-tratamento com cromato.

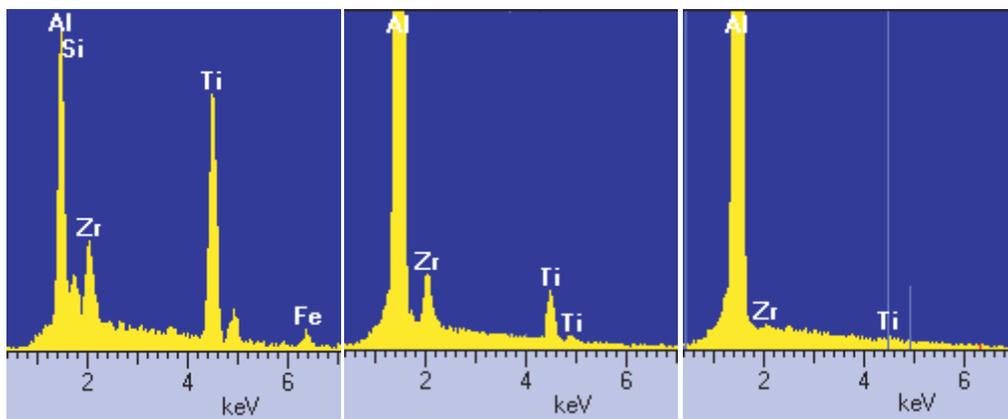


Figura 23. EDS realizado com uma tensão de 10 Kv nos diferentes locais da figura 22 b. (79)

A atividade catódica das partículas é apenas ligeiramente reduzida pela formação do revestimento de conversão. Em geral, o comportamento eletroquímico da liga e alumínio em 0,1 M de solução de NaCl não é significativamente influenciada pelo pré-tratamento à base de Zr-Ti. A conversão do revestimento não apresentou resultados esperados para melhorar a corrosão significativamente. (78)

Zhu et al (75) constataram que os melhores resultados de proteção contra a corrosão acontecem quando há uma maior quantidade de silício e titânio depositados na superfície, evidenciando assim os melhores resultados para pH 2,5 a 3,0.

Já para Moore et al, o pH do banho de uma solução à base de zircônio deve estar entre 4,0 e 5,0 e os ajustes para esta faixa podem ser feitos com alcalinizantes tais como: hidróxido de amônio, potássio ou sódio. Se o pH for baixo, haverá mais ataque do substrato que deposição e o revestimento não irá acumular. Se o banho é utilizado em um pH mais alto, pode provocar a formação de revestimento pobre e resultam na instabilidade banho. (80)

3.5.1.7 Efeito da concentração

A concentração é um fator primordial para a obtenção de um revestimento de qualidade, onde soluções mais eficazes são as menos agressivas ao substrato. Verdier utilizou diversas concentrações para soluções de Zr/Ti à base de ácido

hexafluor. Para ele, os íons fluoreto tem um efeito negativo na formação do filme. Para baixas concentrações o filme tem a mesma morfologia do que sem qualquer adição de fluoreto, porém aumentando a concentração de flúor, o filme desaparece progressivamente (81)

A quantidade de Zr ou átomos de Ti na película é uma função da concentração de H_2ZrF_6 ou no H_2TiF_6 na solução. Em soluções mais diluídas, mais Zr ou Ti é concentrado no filme. Alteração da concentração de H_2ZrF_6 ou H_2TiF_6 atua simultaneamente sobre três parâmetros: concentração iônica, a concentração de íon de fluoreto e o pH. Estes três parâmetros não são independentes e cada parâmetro pode ter vários efeitos simultâneos: a concentração de fluoreto pode atuar tanto na superfície do substrato e no seu comportamento eletroquímico, e está também relacionada com a natureza dos complexos de zircônio ou titânio na solução. O pH pode ter uma influência sobre a superfície química da liga no comportamento eletroquímico do substrato e também sobre a natureza dos complexos de zircônio ou de titânio na solução. Assim, é difícil discriminar o papel exato de cada um destes parâmetros sobre a reatividade da superfície. (81)

Hamdy et al (82) utilizaram o magnésio como substrato onde foi avaliada a resistência à corrosão utilizando um pré-tratamento de $ZrOCl_2$ com diferentes concentrações de zircônio (5, 10, 20 e 50 g/L) para um tempo de imersão de 15 minutos. A presença de óxido de zircônio na superfície de magnésio melhorou a resistência à corrosão localizada. Com base nas medições de polarização e EIS, as amostras tratadas com solução a 20 g /L mostraram a melhor resistência à corrosão depois de sete dias de imersão em NaCl. O pré-tratamento desempenha um papel importante inibindo os sítios da superfície ativa, bloqueando os íons cloreto a partir da superfície. Segundo o autor, é necessário ter em conta que estes revestimentos de zircônio funcionam apenas como um pré-tratamento de tentar fornecer adesão, e uma última camada superior será crucial para chegar a uma proteção adequada contra a corrosão.

3.5.2 Revestimento de cério

Entre alternativas para substituição de processos não amigáveis, um pré-tratamento que pode ser citado é à base de cério. O princípio de formação é similar à fosfatização, sendo também um processo de conversão.

Hosseini et al (83) produziram um filme Ce_2O_3 hidratado em um substrato de zinco puro tratado com 1 mmol/L de $Ce(NO_3)_3$. O revestimento a base de Ce é um composto promissor para a proteção contra a corrosão de metais e ligas, como alternativa ao cromato (VI). O aumento do tempo de imersão em $Ce(NO_3)_3$ conduz a uma maior diminuição da corrente catódica, demonstrando que a interação entre o cério e o substrato é um processo relativamente lento e pode levar várias horas para atingir uma máxima inibição da reação catódica.

O tratamento com sais de cério resulta na formação de um óxido complexo de cério hidratado, com o cério em dois estados de oxidação, III e IV. A solubilidade dos hidróxidos de cério trivalente é cerca de 1000 vezes menor que a solubilidade dos hidróxidos de zinco o que leva à formação preferencial de $Ce(OH)_3$ e proteção por camada barreira. O estudo de Oliveira utilizou uma solução à base de sais de cério preparada com $Ce(NO_3)_3$, à temperatura ambiente e o pH da solução foi ajustado para 1,8. A evolução do comportamento eletroquímico da superfície associada com as maiores impedâncias foi acompanhada por medidas de EIS em função do tempo e os resultados são mostrados na Figura 24. Estes mostram a diminuição da contribuição dos processos de difusão entre 1 e 3 dias de imersão, e o aumento da impedância entre 1 e 5 dias de ensaio, resultados estes explicados pela precipitação de hidróxido de cério, como produtos da corrosão, que atuam polarizando a reação catódica e, conseqüentemente, o processo de corrosão. Tais resultados sugerem propriedades de auto cura para a camada de conversão de Cério. (84)

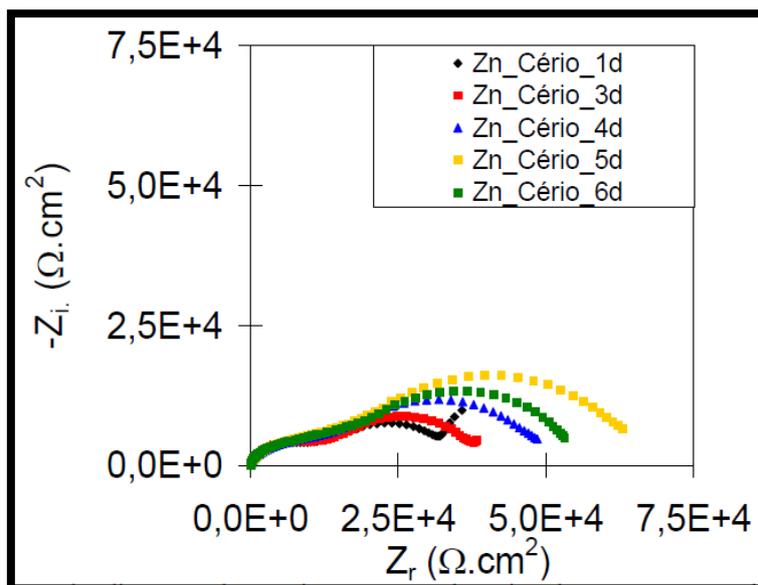


Figura 24. Evolução dos diagramas de Nyquist para o aço eletrozincado com tratamento de Céριο entre uma seis dias de imersão em 0,1 mol/L de NaCl. (84)

Ardelean et al (4) estudaram um revestimento híbrido de Ce e Zr, incorporado com nióbio em ligas de magnésio. A proteção contra a corrosão proporcionada pelo revestimento foi mensurada através de medidas eletroquímicas e testes acelerados de corrosão. As curvas de polarização claramente mostram os efeitos protetores do revestimento Ce-Zr-Nb após 24 h de tratamento: aumento do potencial de corrosão, redução da corrente de corrosão e aumento da resistência de polarização. Medidas de impedância eletroquímica mostraram que a resistência de transferência de carga para a Ce-Zr-Nb em liga AZ91 aumentou com o aumento do tempo de conversão até 5 horas. O revestimento Ce-Zr-Nb após 24 horas de conversão proporciona boa resistência à corrosão que pode ser atribuído à elevada estabilidade dos compostos que constituem a camada de óxido da superfície, e excelente adesão da tinta. Assim, é uma alternativa interessante para o Cr^{6+} ambientalmente indesejável.

Heller et al (85) depositaram Ce pelo método de spray e estudou diferentes tempos de pós-tratamento (10, 30, 120 e 600 s), assim como a variação de temperatura (55; 70 e 85 °C). A análise de MEV e ensaios de impedância eletroquímica indicaram que o tamanho e extensão da fissura diminuem com o aumento da temperatura no pós-tratamento. O revestimento como-depositado sem pós-tratamento (Figura 25), foi o mais fissurado das amostras avaliadas durante o estudo. Fendas superficiais parecem ser mais fortemente dependentes da

temperatura do que em relação ao tempo, com uma maior temperatura de pós-tratamentos impedindo a maior parte do craqueamento observada em peças sem pós-tratamento.

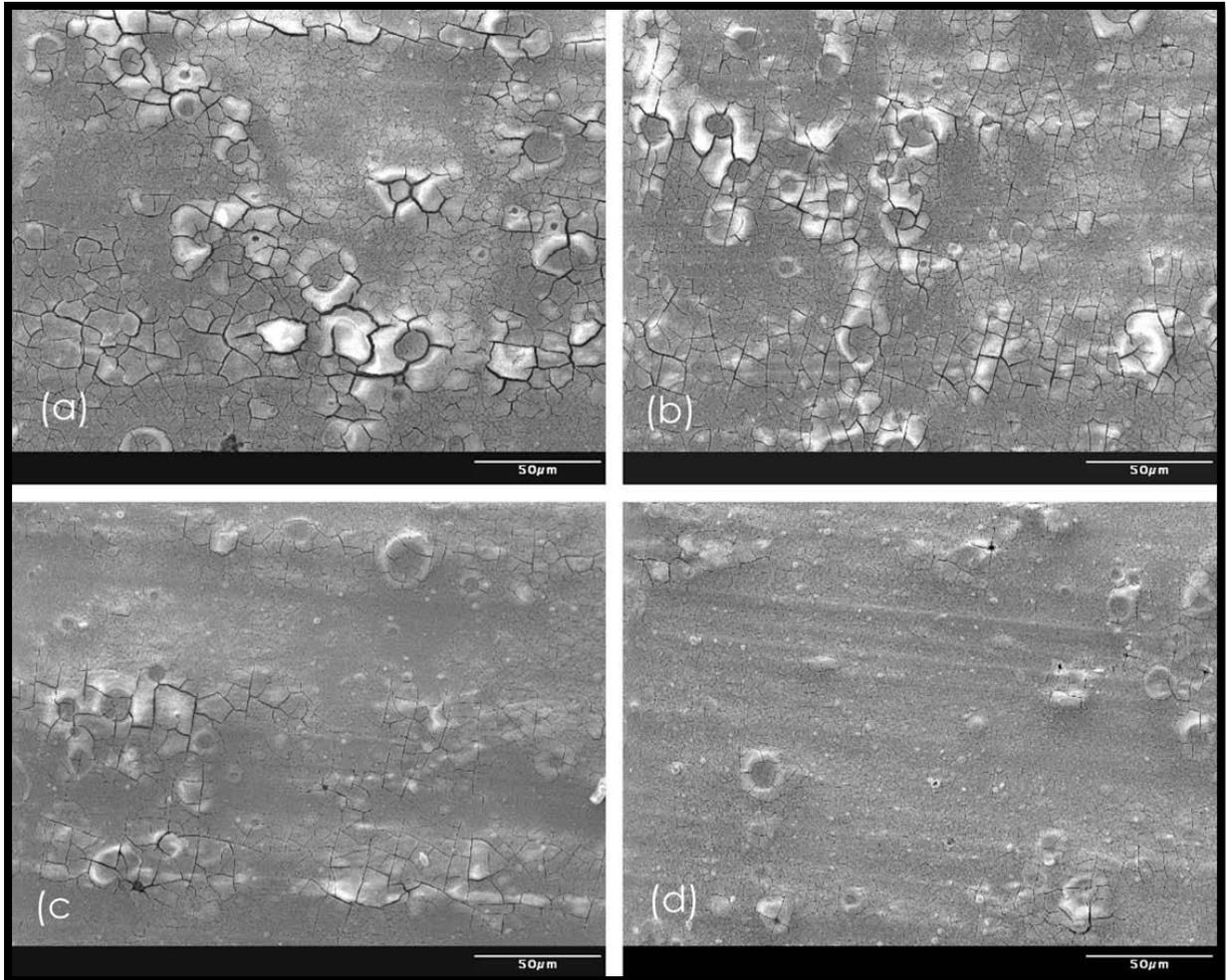


Figura 25. Micrografias da dos revestimentos de cério tratado durante 5 minutos a temperaturas diferentes, (a) como depositados, (b) 55°C, (c) 70°C, e (d) 85°C. A redução das fissuras foi evidente com o aumento da temperatura. (85)

3.5.3 Silanos

Uma alternativa aos processos de cromatização pode ser o uso de silanos como proteção contra a corrosão por efeito barreira. O silano forma um filme fino que cobre uniformemente a superfície do substrato a qual se deseja proteger. Este comportamento pode ser modificado através da inclusão de pequenas quantidades de substâncias que possuem propriedades inibidoras de corrosão. Este

procedimento foi testado com sucesso para revestimentos híbridos por sol-gel, que revelou melhorias na proteção contra a corrosão em substratos de zinco e alumínio. Os silanos já são amplamente empregados como agente de acoplamento para promover a adesão entre materiais dissimilares, melhorando propriedades de interface, como por exemplo, em compósitos. Os silanos também obtêm grande aceitação industrial como tratamento promotor de adesão para superfície de metais. (86) (87) (88)

Zheludkevich et al estudaram um revestimento com nanopartículas de ZrO_2 dopadas com $Ce(NO_3)_3$ juntamente com algumas formulações de silanos para liga de alumínio concluindo que tais revestimentos fornecem proteção a longo prazo contra a corrosão e podem ser possíveis candidatos para o desenvolvimento de novos pré-tratamentos ecológicos. As partículas de ZrO_2 nanoestruturados desempenham o papel de reservatórios para o armazenamento e liberação controlada do inibidor. A espessura do filme foi estimada pela secção transversal mostrada na figura em cerca de 400-500 nm. (89)

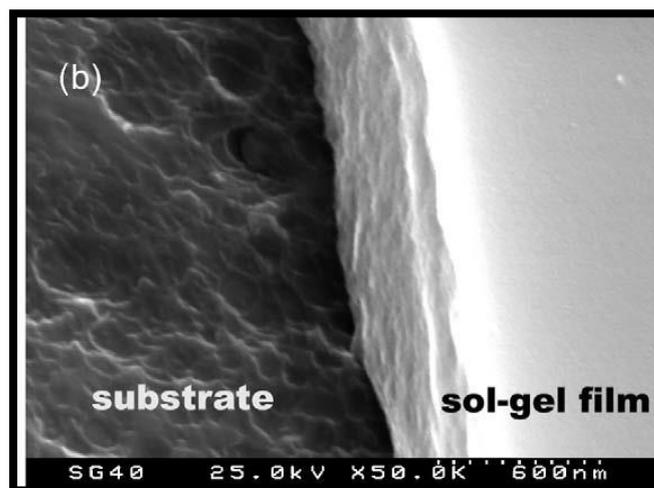


Figura 26. Imagem de MEV para uma liga de alumínio revestida com silano. Seção transversal. (89)

Posteriormente, o autor analisou a mudança das propriedades de barreira do silano por meio de dopagem com nitrato de cério, ou com nitrato de zircônio utilizando o silano BTESPT em concentração 4% diluído em metanol (90%) e o restante em solução aquosa do nitrato. A solução dopada foi preparada por uma hora e armazenada por três dias antes do uso. Utilizando ensaios eletroquímicos, MFA, o autor conclui que silanos dopados com pequenas quantidades de $Ce(NO_3)_3$

ou de $Zr(NO_3)_2$ são muito mais protetivos do que os pré-tratamentos baseados em soluções de silano sem modificações. (90) (91)

A presença do dopante aumenta a espessura dos revestimentos, reduz a capacitância e aumenta a resistência dos revestimentos. Estes efeitos são devido à reduzida porosidade e baixa condutividade. Em relação aos dopantes, os efeitos benéficos de Ce são mais importantes do que os de Zr. O Ce acumula principalmente nas camadas estáveis e de proteção nas camadas interiores da superfície da película, proporcionando proteção contra a corrosão, ao passo que o Zr parece ser depositado durante a imersão. O acúmulo de íons de Ce (III) e (IV) nas camadas interiores da película aumenta a vida útil do revestimento e diminui a taxa de corrosão de substratos devido às suas propriedades de self-healing. (89) (90)

Chico et al avaliaram o tempo de cura do revestimento de silano. As amostras foram imersas em solução por 60 s e então a cura foi realizada a 75°C nos tempos de 15 minutos, 1, 2, 3, 5 e 24 h. Para caracterizar tais ensaios foi usado EIS e MEV/EDS. Em soluções onde foi utilizado bis (3-triethoxisilylpropyl) amino a 2%, o tempo de 1 hora é suficiente para que as propriedades de silano sejam mensuráveis por EIS. Em tempos mais longos (3 a 24 h), a rede interfacial é menos porosa. Já nos 3-aminopropiltrietoxissilano, a rede interfacial é menos densa e as propriedades do silano são detectadas por EIS apenas após 5 horas de cura. Com tempos mais curtos a camada resultante deve ser muito porosa e suas propriedades de barreira são difíceis de serem detectadas através desta técnica. (92)

Dependendo do silano utilizado, o revestimento será mais ou menos denso, em função do número de grupos hidrolisáveis e de reticulação no silano. Nestes casos a concentração de silano é normalmente maior do que aquela aqui testada, em torno de 5%. No entanto, quando o silano é usado como um tratamento prévio para a aplicação de um revestimento orgânico, tempos de cura moderadas são preferíveis a fim de evitar a formação de uma rede rígida na interface que afeta negativamente a aplicação e a aderência da tinta. Para ambos os silanos estudados neste artigo, 15 minutos de polimerização é suficiente para melhorar as propriedades de barreira e, assim, a proteção contra a corrosão com um revestimento do tipo alquídico. (92)

Behzadnasab et al estudaram a incorporação de nanopartículas de ZrO_2 em um revestimento à base de epóxi. A superfície das nanopartículas foi tratada com silano amino propil trimetoxi (APS). Através de ensaios eletroquímicos e ensaios acelerados de névoa salina, evidenciou-se uma queda na taxa de corrosão quando comparado ao revestimento somente com epóxi. O ZrO_2 apresenta excelentes propriedades tais como: alta resistência, elevada dureza, resistência química, entre outros. (93)

Junqueira et al desenvolveram uma técnica de utilização combinada de um revestimento à base de H_2ZrF_6 e silanos sobre substratos de aço carbono. Os corpos de prova receberam inicialmente a deposição de ZrO_2 e, após secagem, uma camada de silano. Foram produzidas peças revestidas com ZrO_2 , com BTSE (BTSE), com ambos (Zr + BTSE) e sem nenhum revestimento. Os ensaios eletroquímicos mostraram que o pré-revestimento de BTSE apresenta melhores propriedades que o de Zr e que a combinação destes na forma do revestimento Zr + BTSE tem um comportamento muito próximo ao do revestimento BTSE, com apenas alguns indícios de um sinergismo entre ZrO_2 e BTSE. (94)

Dentre os revestimentos alternativos apresentados até aqui, o nanocerâmico à base de ZrO_2 é o que mais tem sido utilizado industrialmente. Entretanto, as diversas variáveis ainda não são completamente conhecidas. O presente trabalho estudou a influência de diversos parâmetros na deposição de um filme de ZrO_2 a partir de uma composição comercial.

4) MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordados os materiais utilizados e a sua preparação, a obtenção do revestimento e também os ensaios e técnicas utilizadas para a caracterização e avaliação do desempenho do revestimento.

4.1 Corpo de prova

Para os ensaios foram utilizadas chapas de aço galvanizado pelo processo de imersão a quente e cedidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional). A composição química do aço para a obtenção do aço galvanizado Z275 da Norma NBR 7008 pode ser vista na Tabela 2. A espessura do zinco segundo a norma para este caso é de 20 μm . (95)

Tabela 2. Composição química do aço galvanizado.

Elemento	C	Mn	P	S
Quantidade (%)	0,15	0,60	0,05	0,05

As chapas de aço galvanizado foram cortadas nas dimensões de 100 X 50 X 1 mm. Inicialmente as peças eram desengraxadas para eliminar óleos e sujidades que comprometem a qualidade do revestimento. Um desengraxante alcalino comercial especial para alumínio e aço galvanizado foi utilizado. As peças ficaram imersas na solução desengraxante por 10 minutos a uma temperatura de aproximadamente 65°C e em seguida, lavados com água deionizada, momento em que era verificado também se o desengraxe havia sido bem sucedido, através do fenômeno da quebra-d'água. Na ausência de gotas de água, as amostras eram secadas usando jato de ar quente e posteriormente guardadas em um dessecador até serem revestidas. Momentos antes da aplicação do revestimento, as peças eram mergulhadas em uma solução de ácido nítrico 5 ml/L por aproximadamente 5 segundos afim de ativar a superfície e proporcionar uma deposição mais rápida. Após isso, as peças estavam prontas para receberem a aplicação do revestimento. A figura 27 apresenta um esquema do processo de preparação superficial.

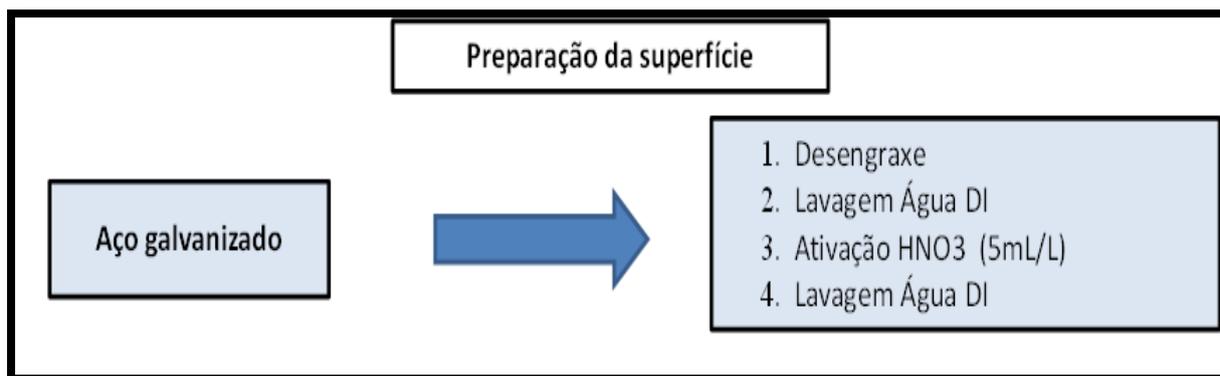


Figura 27. Preparação da superfície realizada em todas as chapas.

4.2 Tratamento de superfície

Foram utilizados quatro tratamentos superficiais utilizando o método de imersão por dip coating:

- Revestimento nanocerâmico;
- Fosfato de zinco;
- Cromatização hexavalente;
- Cromatização trivalente;

4.2.1 Revestimento à base de H_2ZrF_6 (nanocerâmico)

O processo utiliza uma solução à base H_2ZrF_6 para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos. A solução utilizada foi o produto comercial Nanotex Zr14*.

As peças foram imersas em solução de conversão através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi (Figura 28), com velocidade de imersão e de retirada de $7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. No estudo do revestimento à base de zircônio, foram variados alguns parâmetros, como o pH, a concentração e o tempo de imersão. Para garantir uma análise segura, uma solução foi considerada padrão e fixa utilizada em todas as variações de parâmetros.

*Klintex



Figura 28. Equipamento *deep coating* elevador de disco MA 765-Marconi utilizado para obtenção dos revestimentos.

A solução padrão possuía concentração 9% em relação à concentração da solução comercial, pH= 4,0 e tempo de imersão 2 minutos, ou seja, quando o pH sofreu variação, a concentração foi 9% e o tempo de imersão foi 2 minutos para todos os pH, e assim para com os demais parâmetros estudados. Essa condição foi escolhida com base na indicação do fabricante.

Na Figura 29 é mostrada uma esquematização dos parâmetros estudados e suas variações, assim como as demais etapas realizadas até a obtenção do revestimento pronto para receber a pintura ou para realizar as análises eletroquímicas.

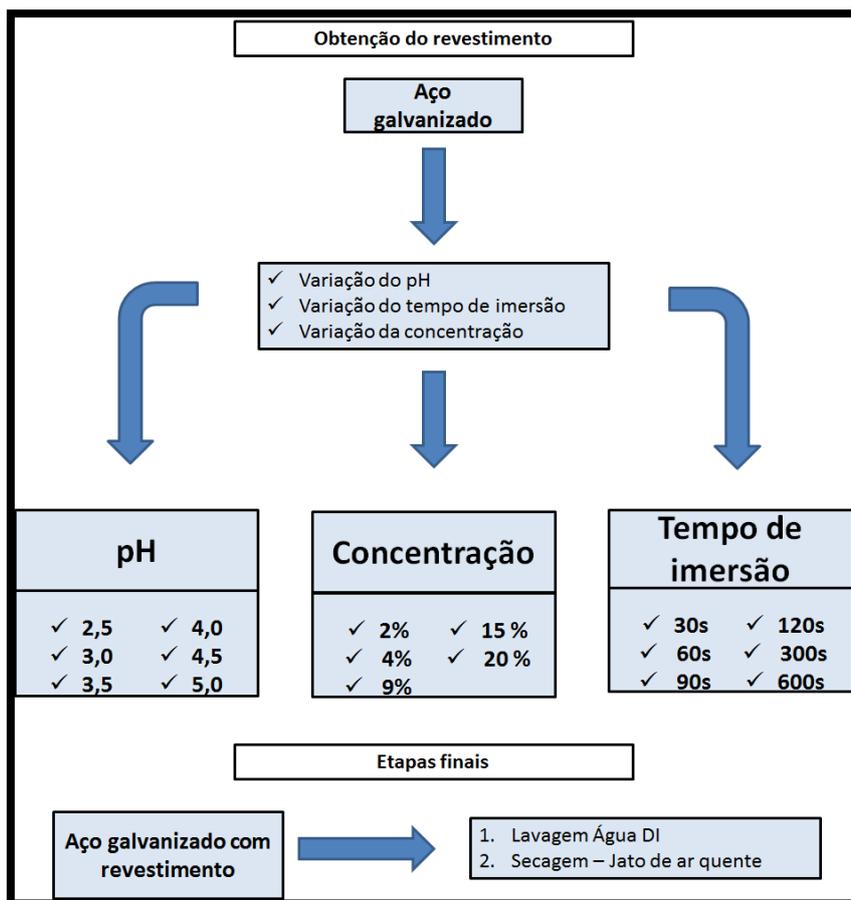


Figura 29. Etapas para obtenção do revestimento à base de zircônio.

4.2.2 Revestimento com fosfato de zinco

O tratamento superficial utilizando a solução SALOFOS 718* (tabela 3) foi realizado imediatamente após a ativação da superfície. A solução concentrada inicial foi diluída a 5% em solução aquosa de água deionizada.

O tempo de imersão na solução fosfatizante foi de 5 minutos a uma temperatura entre 80 e 90 °C. Após isso, as amostras foram lavadas com água DI (água deionizada) e secadas com ar quente. As condições de uso e o preparo da solução foram realizados conforme ficha técnica do fornecedor.

*Klinter

Tabela 3. Etapas do processo de fosfatização

<i>Estágio</i>	<i>Produto</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
Desengraxe	Saloclean 667 N	10	65
Lavagem	Água deionizada	1	25
Ativação	HNO₃ 5mL/L	0,2	25
Lavagem	Água deionizada	1	25
Revestimento	SALOFOS 718	5	85
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

4.2.3. Revestimento com cromo hexavalente

Cromatizante de baixa concentração, com o qual se pode produzir camadas protetoras amarelas, mais ou menos iridescentes, sobre as peças zincadas eletroliticamente, peças de zamac e em peças galvanizadas. Forma-se sobre as peças uma camada protetora por reação química.

Para a formulação do banho foi utilizada uma concentração de 12g/L de solução de cromato 674-B* sólido, com tempo de imersão de 30 segundos na temperatura ambiente (tabela 4). As condições de uso e o preparo da solução foram realizados conforme ficha técnica do fornecedor.

Tabela 4. Etapas do processo de cromatização hexavalente.

<i>Estágio</i>	<i>Produto</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
Desengraxe	Saloclean 667 N	10	65
Lavagem	Água deionizada	1	25
Ativação	HNO₃ 5mL/L	0,2	25
Lavagem	Água deionizada	1	25
Revestimento	SURTEC 674-B	0,5	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

*Surtec

4.2.4. Revestimento com cromo trivalente

O banho SurTec 680 LC* é um líquido concentrado a base de cromo trivalente, isento de cromo hexavalente e de agentes oxidantes. O revestimento produz camadas verde-claras, com leve iridescência sobre zinco puro.

Para a formulação do banho foi utilizada uma concentração de 12,5 % de solução de cromo trivalente, com tempo de imersão de 60 segundos na temperatura de 60°C (tabela 5). As condições de uso e o preparo da solução foram realizados conforme ficha técnica do fornecedor.

Tabela 5. Etapas do processo de cromatização trivalente.

<i>Estágio</i>	<i>Produto</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
Desengraxe	Saloclean 667 N	10	65
Lavagem	Água deionizada	1	25
Ativação	HNO₃ 5mL/L	0,2	25
Lavagem	Água deionizada	1	25
Revestimento	SURTEC 680 - LC	1	60
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

4.3 Revestimento orgânico

Para testar o desempenho do revestimento como base para a pintura, uma tinta comercial a base de nitrocelulose foi aplicada por imersão da peça através do método de *dip coating*, com velocidade de retirada de 3,5 mm.s⁻¹ em um tempo de 3 segundos. Após esse processo, as amostras sofreram a cura em T ambiente por 48 horas onde as bordas eram seladas com parafina para não interferir na análise dos resultados. As peças com a etapa de pintura foram utilizadas nos ensaios de névoa salina, aderência e migração sub-cutânea.

*Surtec

4.4 Ensaios de resistência à corrosão

4.4.1 Potencial de circuito aberto

A análise de OCP é uma técnica potenciométrica estacionária de ensaio eletroquímico, onde o potencial apresenta-se em função do tempo de exposição de um eletrodo de trabalho a um meio eletrolítico, sem a aplicação de potenciais externos. O potencial de corrosão 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).

O OCP foi registrado em relação ao tempo durante a imersão em solução de conversão a fim de acompanhar a deposição da camada com o tempo. Uma célula eletroquímica de três eletrodos (Eletrodo de referência Ag/AgCl , contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho) foi utilizada na realização de ensaios eletroquímicos. Todos os valores de potenciais são expressos em relação ao eletrodo de trabalho Ag/AgCl.

O ensaio foi realizado por uma hora para os diferentes parâmetros estudados e também para os revestimentos já consagrados que serviram como base para comparação. Para a aquisição de dados foi utilizado o potenciostato AUTOLAB PGSTAT e o software GPES.

4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS consiste no estudo da resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação de pequena amplitude, seja ela em potencial ou em corrente, sendo o mais comum a perturbação em potencial (E) e medindo a variação em corrente (i) devido ao fato das perturbações em potencial serem muito mais estáveis. Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da resposta na corrente. A

relação temporal entre o potencial e a corrente corresponde à impedância do sistema, pois a impedância Z pode ser definida como uma relação entre E e i :

$$E(t) = Z \cdot i(t), \text{ onde } Z \text{ é chamado de impedância.}$$

Assim como a resistência, a impedância é a medida da capacidade de um circuito de resistir à passagem de corrente elétrica. Diferente da resistência, a impedância é dependente da frequência e não tem os sinais de potencial e corrente em fase um com o outro. Quando a resposta da corrente não está em fase com relação ao potencial, o sistema apresenta características capacitivas ou indutivas e a impedância possui um componente imaginário (Z''). Quando não há essa diferença de fase entre estímulo (potencial) e resposta (corrente), o sistema possui característica resistiva e a impedância possui somente um componente real (Z'). As medidas de impedância são mais comumente representadas através dos chamados diagramas de Nyquist e Bode.

No diagrama de Nyquist (Figura 30) os valores experimentais de Z'' e Z' são representados diretamente no gráfico Z'' versus Z' . Esse tipo de representação consiste em um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Onde R_p é a resistência de polarização e R_e é a resistência do eletrólito. Os pontos que correspondem a baixos valores de ω (velocidade angular) estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z' e é igual à $R_e + R_p$. À medida que o valor de ω aumenta, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para valores tendendo a ∞ , voltam a se aproximar do eixo Z' no ponto indicado por R_e . (96)

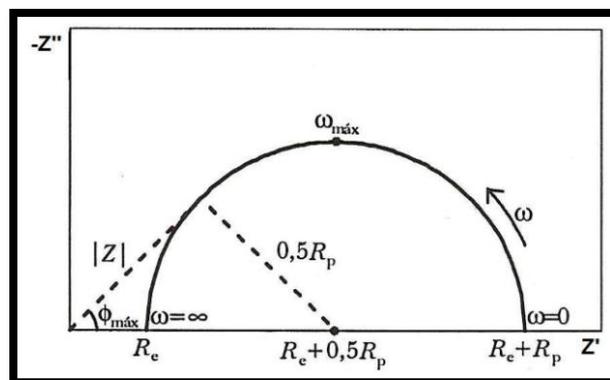


Figura 30. Diagrama de Nyquist. (96) (95)

Para ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizado o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 da marca Ecochemie e aquisição de dados através do software FRA. Uma célula eletroquímica de três eletrodos (Eletrodo de referência Ag/AgCl, contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho) foi utilizada na realização deste ensaios.

Utilizou-se como eletrólito uma solução NaCl 0,1M. No potencial de circuito aberto mantido pelo potenciostato, foi aplicada uma perturbação senoidal de amplitude (A.C.) de 10 mVrms. Esta perturbação senoidal foi aplicada em uma varredura de frequências desde 100 KHz até 10 mHz. O ensaio foi realizado para os revestimentos à base de hexafluorzircônio (pH, concentração e tempos de imersão), revestimento de fosfato, cromatizante hexavalente e cromatizante trivalente, além de um branco, peça que não teve nenhum revestimento aplicado.

O intuito da técnica foi de avaliar comparativamente o comportamento e a resistividade dos filmes após o contato com o eletrólito de NaCl 0,1 M em diversos tempos. As medidas foram realizadas após 5 minutos, 1, 2 e 24 horas em contato. Para a plotagem dos dados na forma do diagrama de Nyquist, foi usado o software Microsoft Excel.

Para o acompanhamento da obtenção do revestimento nanocerâmico a varredura de frequências foi de 1 KHz até 1 Hz, sendo a primeira medida feita na peça galvanizada e imersão na solução de conversão.

4.4.3 Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica foi realizada utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT. Assim como os demais ensaios eletroquímicos, três eletrodos foram utilizados: Eletrodo de referência Ag/AgCl, contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho.

Com as amostras previamente revestidas, as medições foram realizadas em célula eletroquímica, com velocidade de varredura de 0,2 mV/s do potencial catódico ao potencial anódico. O eletrólito utilizado foi NaCl 0,1M. Antes do início da polarização amostras permaneceram 5 minutos em contato com a solução salina.

4.4.4 Ensaio de névoa salina

Também chamado de *salt-spray*, o ensaio tem por objetivo acelerar as condições encontradas em ambiente marinho, altamente corrosivo, através da nebulização de uma solução aquosa de cloreto de sódio (5% em peso) na temperatura $35 \pm 2^\circ\text{C}$, com pH entre 6,5 e 7,2, e umidade relativa de aproximadamente 97 %. As amostras ensaiadas são posicionadas na câmara com um ângulo de 30° , seguindo a norma NBR 8094. (97)

O ensaio de névoa salina foi realizado no tempo total de 456 h. As amostras foram preparadas com o devido tratamento de conversão a ser analisado, pintadas com uma tinta comercial, além de um isolamento nas laterais da peça com parafina para garantir que não houvesse interferências no resultado. O ensaio foi realizado em câmara marca BASS no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Metais (LACOR) com o intuito de avaliar a proteção oferecida ao aço galvanizado revestido pelas camadas de conversão.

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. Uma adaptação da norma foi feita para a avaliação da superfície zincada, onde o grau de enferrujamento na verdade foi em relação à corrosão branca do zinco e não à corrosão vermelha que a norma cita. 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. A tabela 6 apresenta o modo de avaliação dos ensaios.

Tabela 6. Grau de enferrujamento e empolamento e suas respectivas Normas.

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

0 = grau mínimo; 5 = grau máximo

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 8754 (98) e seu grau é medido em mm.

4.4.5 Aderência

O teste de aderência é usado com o intuito de verificar o grau de adesão da pintura sobre os pré-tratamentos analisados. O grau de adesão foi medido conforme a norma ABNT NBR 11003/1990 (99). Inicialmente a peça pintada sofreu cortes com o auxílio de um estilete, com força necessária para atingir o substrato. Os cortes foram feitos de modo a formar 25 quadrados de 1 X 1 mm (Figura 31).

Uma fita adesiva apropriada (fita filamentosa 880 3M Scotch) foi colocada sobre a área cortada, de modo a ficar bem fixada para garantir um bom contato com o filme. Logo após a fita foi retirada rapidamente com um golpe instantâneo. O grau de adesão é avaliado em função da área de descolamento da tinta. (Tabela 7)

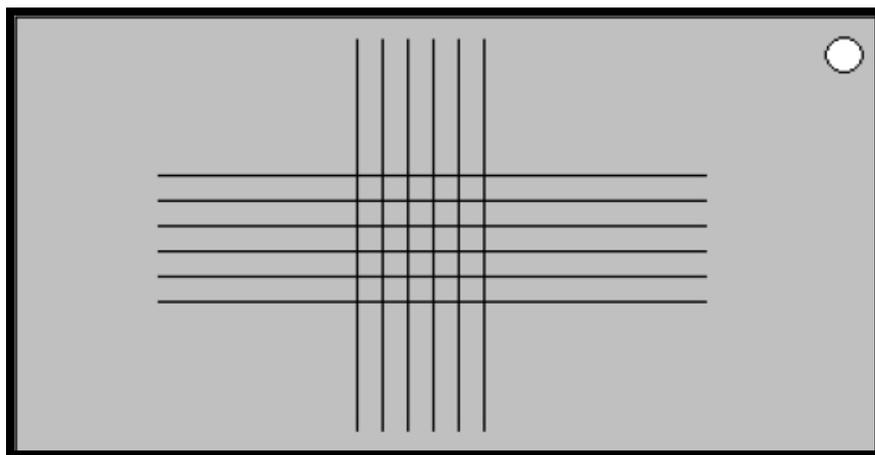
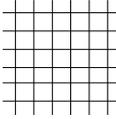
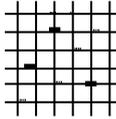
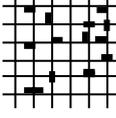
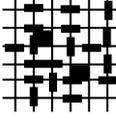
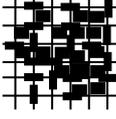


Figura 31. Representação de placa de aço galvanizado revestido e pintado com cortes para ensaio de aderência.

Tabela 7. Grau de aderência ilustrado conforme norma ABNT NBR 11003/1990

Grau de aderência	Descrição da fita após destacá-la	Imagem
Gr ₀	Nenhuma área da película destacada.	
Gr ₁	Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr ₂	Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr ₃	Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	
Gr ₄	Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada	

4.6 Microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS)

Para a obtenção de imagens, as amostras revestidas foram metalizadas com carbono e submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL- JSM 5800, com uma tensão de 5 a 20 KV. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de observar a morfologia dos revestimentos depositados na superfície do substrato. Para análise de imagem também se utilizou o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL 6060.

5) RESULTADOS

Neste capítulo serão abordados os resultados dos parâmetros avaliados através dos ensaios realizados. Cada parâmetro será avaliado separadamente. Após isso os melhores parâmetros serão comparados aos processos já consagrados no mercado como cromatização hexa e trivalente, além da fosfatização.

Inicialmente foi realizado um ensaio de impedância eletroquímica em solução de conversão. Na Figura 32 infere-se que o aumento de Z se deve a formação da camada em função do tempo de contato do aço galvanizado com a solução de conversão de H_2ZrF_6 comercial 9% e $pH=4,0$. O comportamento observado foi similar para os demais pH , ou seja, a camada parece aumentar a espessura com o passar do tempo ou formando um revestimento mais uniforme.

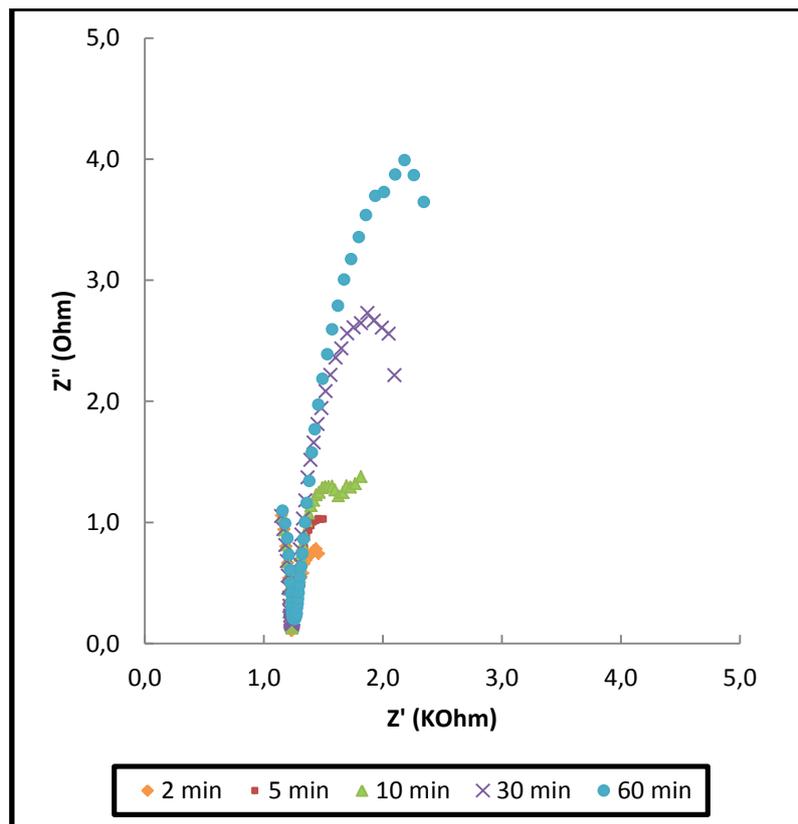


Figura 32. Diagrama de Nyquist do aço galvanizado em solução à base H_2ZrF_6 após diferentes tempos de conversão.

O arco da impedância vai aumentando de tempos menores para tempos maiores, onde após 60 minutos de ensaio, a impedância atinge o maior arco para os

tempos ensaiados. Para este ensaio, a leitura da impedância foi instantânea e utilizava poucas frequências, já que durante a formação do revestimento ocorre a variação do potencial.

Uma vez que o diâmetro do semicírculo capacitivo pode representar a resistência do revestimento, um aumento na impedância, como mostra a figura, parece indicar um aumento da espessura da camada de Zr formada ou a formação de uma camada mais uniforme. Como se trata de revestimentos na escala nanométrica, um tempo curto de imersão na solução de conversão pode culminar em deposição apenas em alguns sítios ativos da superfície da peça e, com o passar do tempo, o filme começa a se estender por toda a superfície, cobrindo mais o substrato.

5.1) Influência do pH

Um dos parâmetros estudados foi a variação do pH da solução à base de H_2ZrF_6 . Para isso foi mantido o tempo de imersão de 2 minutos e concentração de 9%, indicados conforme ficha técnica do fabricante. O pH é um parâmetro crucial no estudo da formação do revestimento de zircônio, uma vez que com o aumento do pH do banho de conversão, há uma maior facilidade de acúmulo de solução alcalina na camada de difusão em torno das partículas, provocando precipitação de ZrO_2 na solução. (79)

5.1.1) Potencial de circuito aberto

Para poder verificar a influência do pH da 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.

Na Figura 33 é apresentado o OCP do aço galvanizado imerso em soluções de H_2ZrF_6 para diferentes pH. Nitidamente, evidencia-se que soluções com pH mais ácidos atacam mais a superfície influenciando na deposição do revestimento de conversão. Em pH mais ácidos (2,5 e 3,0) o potencial tende a ficar mais nobre com o passar do tempo. Desde o início do ensaio, a curva apresenta uma tendência a potenciais mais nobres partindo de -1,03 V até -0,99V ao final de uma hora para o pH 2,5. As amostras usando solução de conversão com pH 2,5 e 3,0 foram as que

mais apresentaram variação de potencial em 1 hora de ensaio. Isso pode ser indicativo de formação de uma camada protetiva. Para as amostras usando solução com pH= 4,5 e pH=5,0 , o potencial praticamente se mantém constante após uma hora de ensaio, sugerindo que não há ataque na superfície do substrato e conseqüentemente havendo pouca deposição de revestimento.

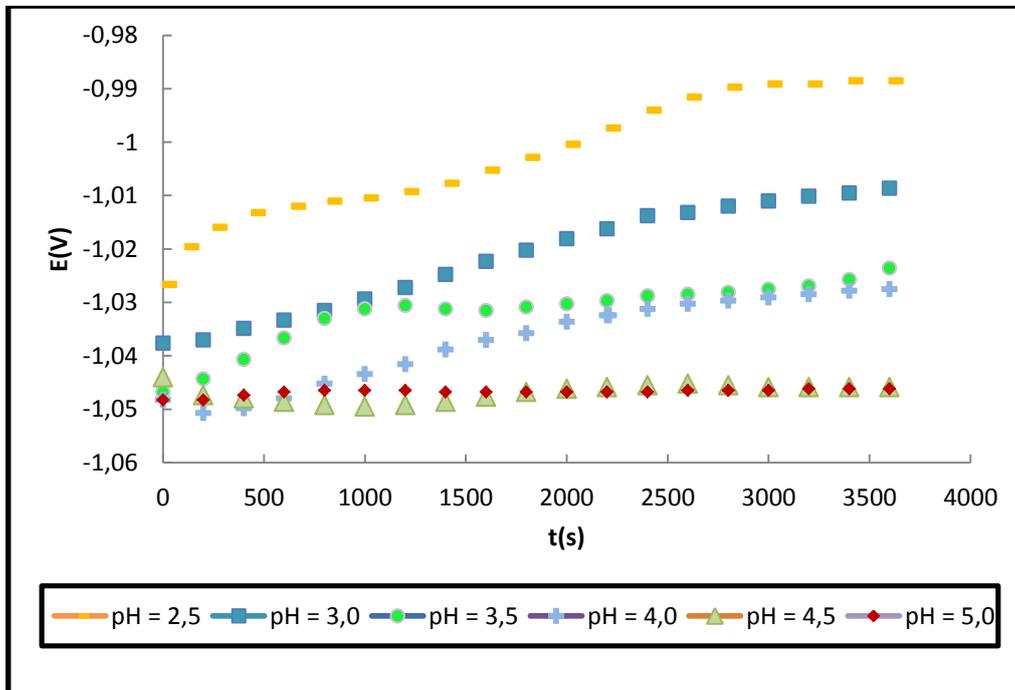


Figura 33. OCP em solução de conversão para diferentes pHs. (conc. 9% e tempo de deposição 2 minutos)

Como se trata de revestimentos de espessura nanométrica, um tempo curto de imersão na solução de conversão pode culminar em deposição em alguns sítios ativos da superfície da peça formando um depósito não homogêneo com o passar do tempo, o filme começa a se estender por toda a superfície. A literatura afirma que, no caso de ligas de alumínio, a conversão da camada depositada sobre impurezas superficiais ou mesmo intermetálicos que afloram a superfície tende a reduzir o potencial em relação à matriz, que, no entanto, continua sendo bastante elevado. No aço galvanizado, a superfície não é homogênea e pode apresentar impurezas ou intermetálicos aflorando na superfície. (71)

Cabe salientar que o intervalo de tempo do ensaio (1h) é significativamente mais alto do que é usualmente empregado industrialmente para tratamentos com ácido hexafluorzircônio (entre 20 e 120 s). A formação das camadas de conversão de zircônio como revestimento é dependente de vários parâmetros, além do tempo

de imersão, como composição do banho, temperatura, pH e taxa de agitação conforme mostra a literatura. (78)

5.1.2) Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 34 mostra o desempenho das camadas de Zr formadas após 2 minutos de imersão nas soluções de H_2ZrF_6 em diferentes pH, frente a uma solução de NaCl 0,1M. Os diagramas de Nyquist da Figura 34 apresentam um resumo de todos os pH utilizados no estudo, porém nesta figura é ilustrado o efeito comparativo de revestimentos obtidos dos diferentes pH após 5 minutos em contato com a solução NaCl.

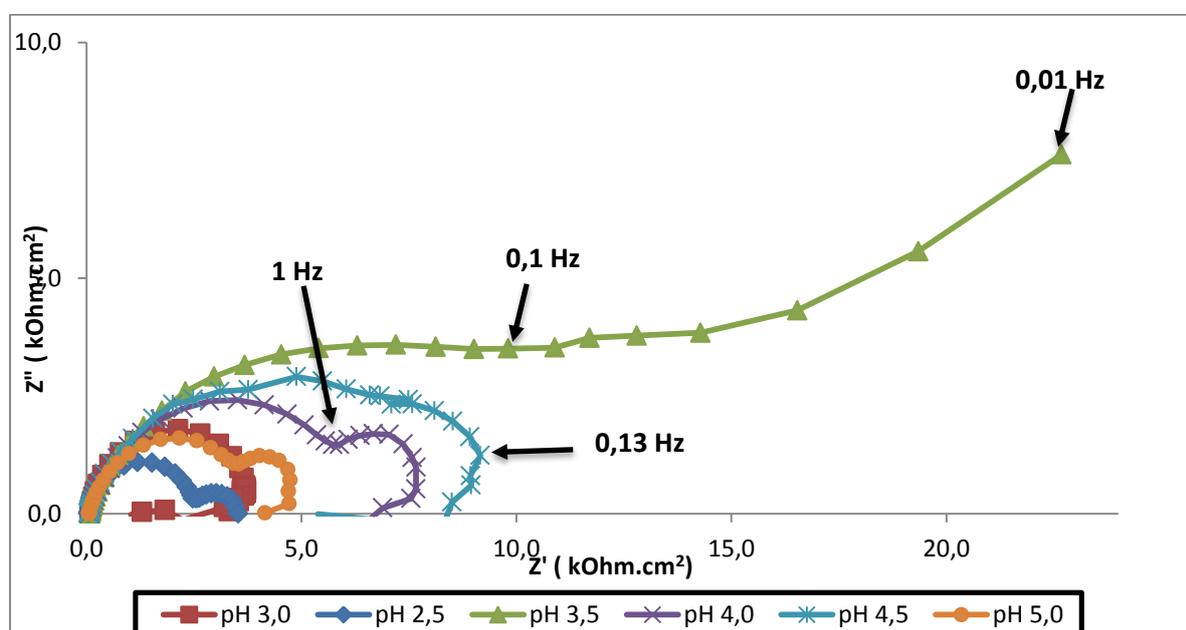


Figura 34. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado com filmes formados após 2 minutos em solução de conversão em diferentes pH após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

O pH 3,5 apresentou o melhor comportamento, apresentando um arco mais resistivo em relação aos demais. Em alguns pH (2,5 ; 3,0 e 5,0) após 5 minutos já é percebida a formação de um segundo arco, de tal modo que esse segundo arco pode ser considerado como uma informação do início do processo corrosivo.

Através dos diagramas de Bode mostrados na Figura 35, complementa-se que os arcos visualizados no diagrama de Nyquist, na verdade apresentam dois semicírculos, pois existem pelo menos duas constantes de tempo bem definidas. Tal

situação pode ser o indicativo de um início de processo corrosivo. Observa-se que o pH 3,5 é o mais diferenciado.

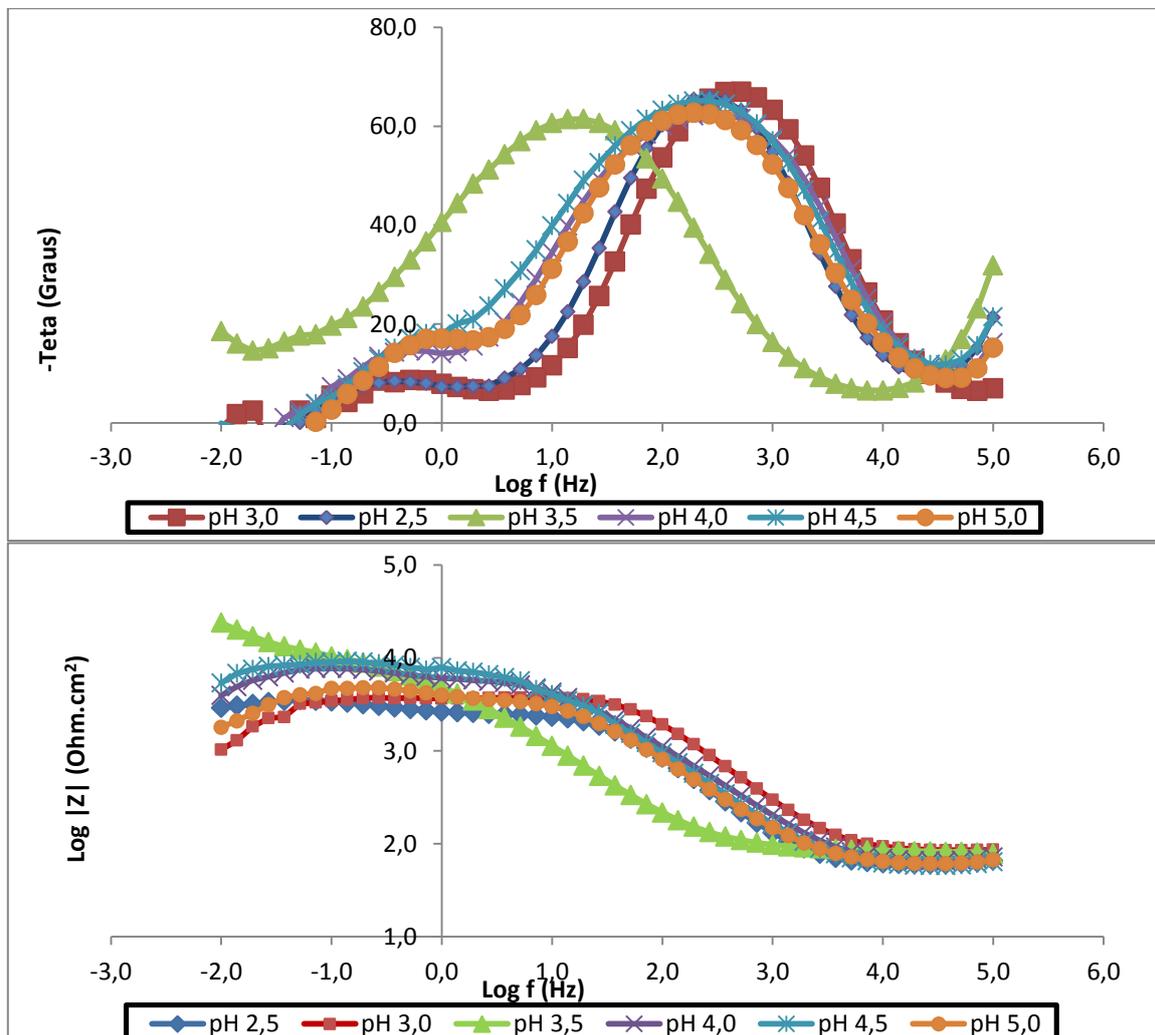


Figura 35. Diagramas de Bode para revestimentos obtidos em diferentes pH após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

Após 1 h em contato com o eletrólito NaCl, as medições foram repetidas para cada amostra (Figura 36 e 37). Novamente o melhor desempenho foi observado para o pH 3,5, que apresentou o maior arco. Os melhores resultados novamente foram seguidos pelo pH 4,0 e 4,5. Estes, porém, já apresentam um segundo arco no diagrama possivelmente do início do processo corrosivo do substrato. Através do diagrama de Bode, confirma-se a presença de uma segunda fase para todos os pH analisados, exceto para o pH 3,5 que no diagrama de Nyquist apresentou apenas um arco resistivo com o indício da formação de um segundo arco capacitivo em baixas frequências.

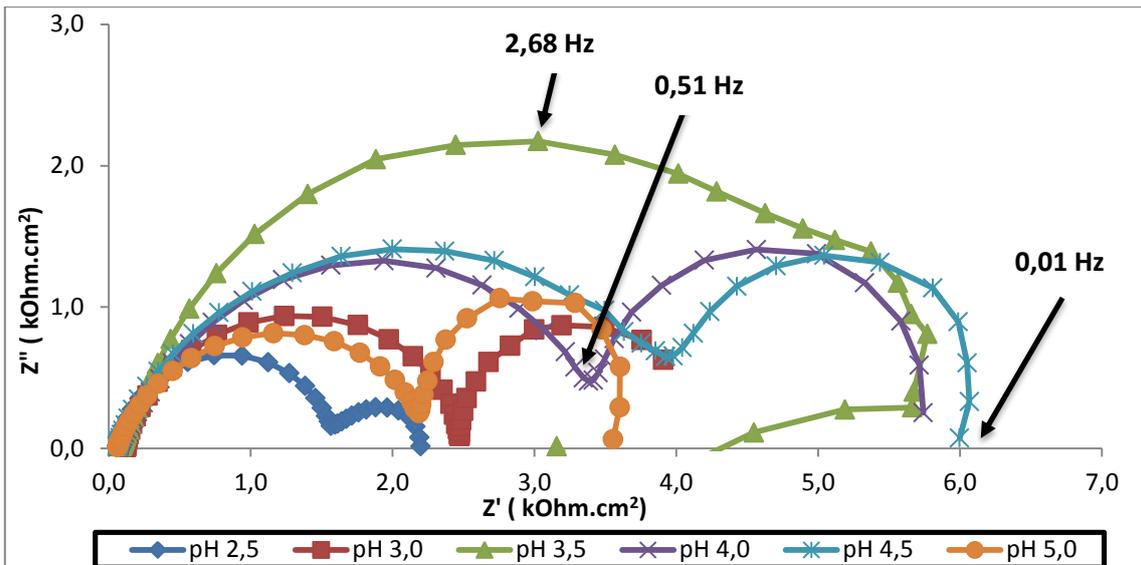


Figura 36. Diagrama de Nyquist para diferentes pH após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

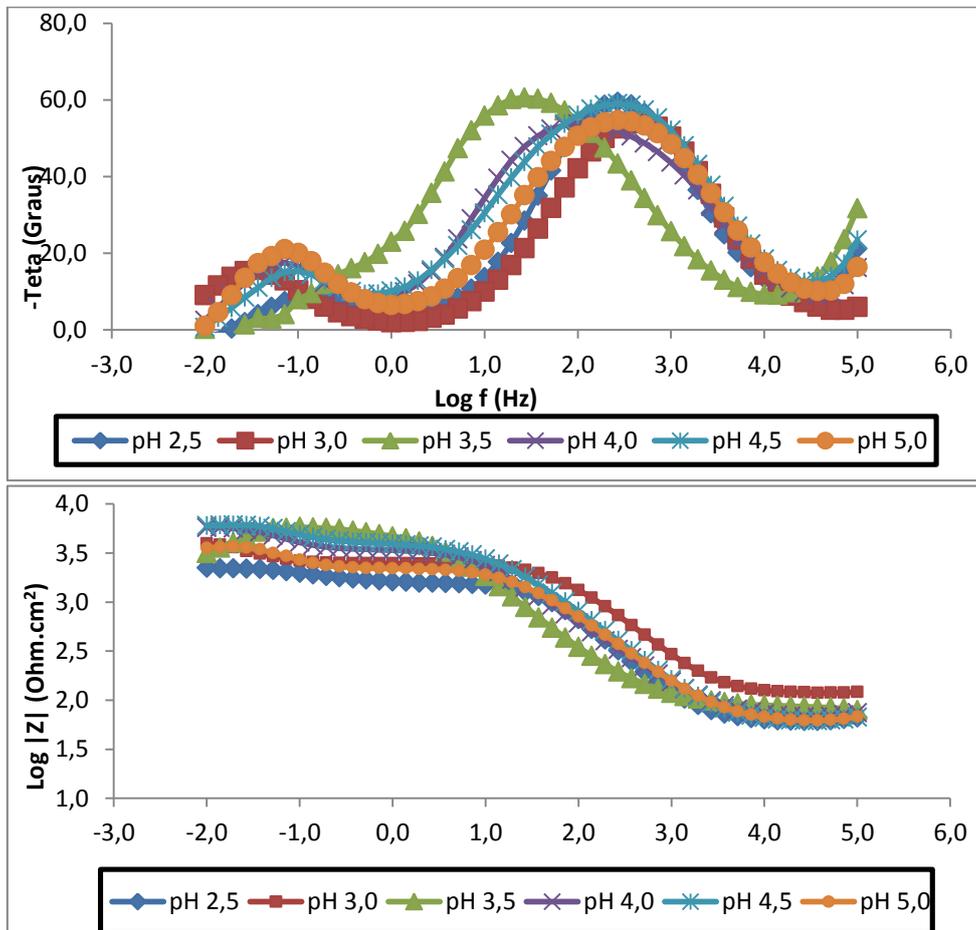


Figura 37. Diagramas de Bode para revestimentos obtidos diferentes pH após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

Após 24 h, uma nova leitura de impedância foi realizada. O processo corrosivo neste caso começa a ficar acentuado. Na região da amostra que fica em contato com a solução de cloreto de sódio, há formação de produtos de corrosão branca que ficam depositados na superfície. Tal produto de corrosão acaba por influenciar o resultado de certa forma, uma vez que o produto fica na superfície alterando a medição da resistência, pois acaba por ser considerado uma barreira a passagem de corrente.

De acordo com as Figuras 38 e 39, a amostra que utilizou o pré-tratamento com apresenta uma tendência difusional e não chega a formar um arco definido. Para as outras situações analisadas, tem-se um segundo arco. Conforme já mencionado isso pode ser devido ao início de um processo corrosivo, ou também pelo produto de corrosão formado que acaba atuando como uma camada que impede a passagem de corrente. As impedâncias mais baixas novamente ficaram para os pH 2,5, 3,0 e 5,0, confirmando assim que a melhor faixa de pH fica entre 3,5 e 4,5 segundo o ensaio de impedância.

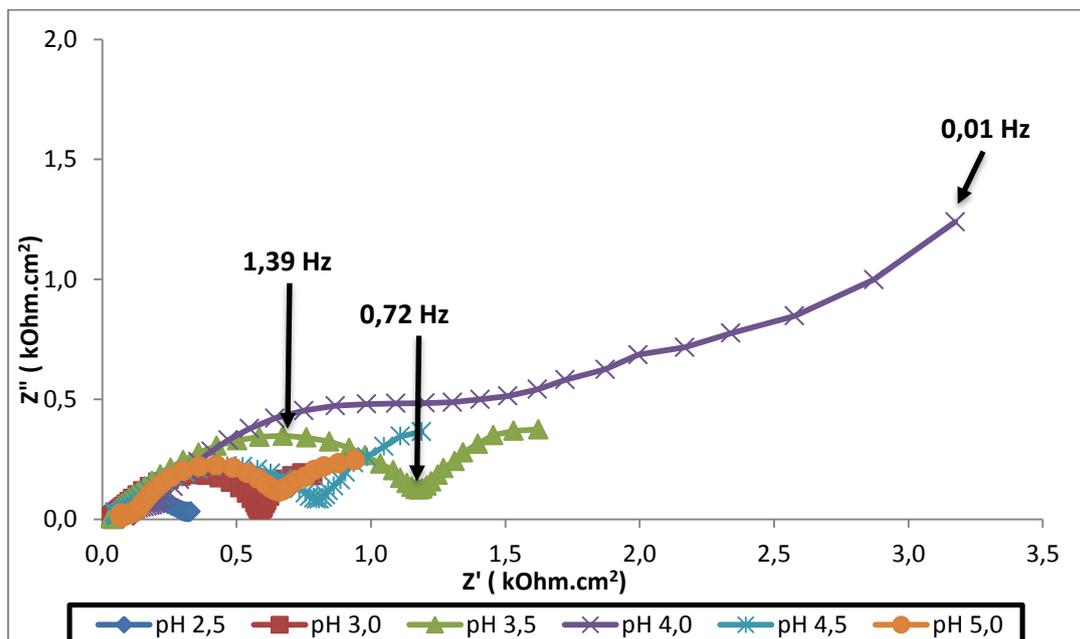


Figura 38. Diagrama de Nyquist para diferentes pH após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

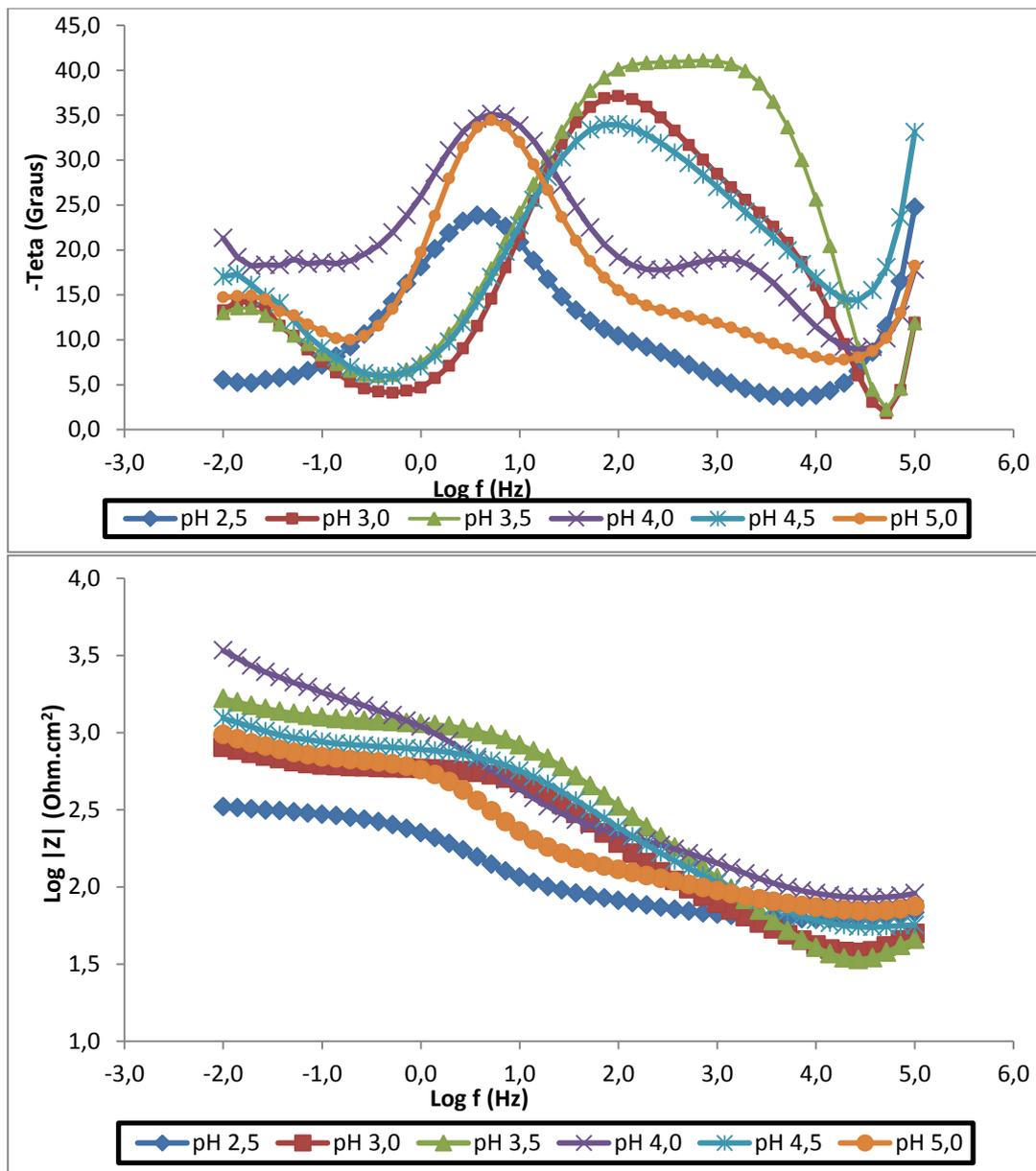


Figura 39. Diagramas de Bode para revestimentos obtidos diferentes pH após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

Os diferentes pH analisados mostram que a faixa de pH entre 3,5 até 4,5 apresentaram a maior resistência após 5 minutos e 1 hora em NaCl. A formação de mais um arco resistivo, indica um processo corrosivo do substrato. É possível verificar que o pH ideal parece ser o 3,5.

Na Figura 40 é mostrada a resistência máxima para cada pH após 5 e 60 minutos em contato com eletrólito NaCl 0,1M. Neste gráfico destaca-se o pH 3,5 com uma resistência de 21,7 KOhm. Comparativamente as maiores resistências

foram para a faixa de pH entre 3,5 e 4,5. Mesmo após 1 hora de ensaio em NaCl, os resultados seguiram a mesma tendência, apenas com valores menores.

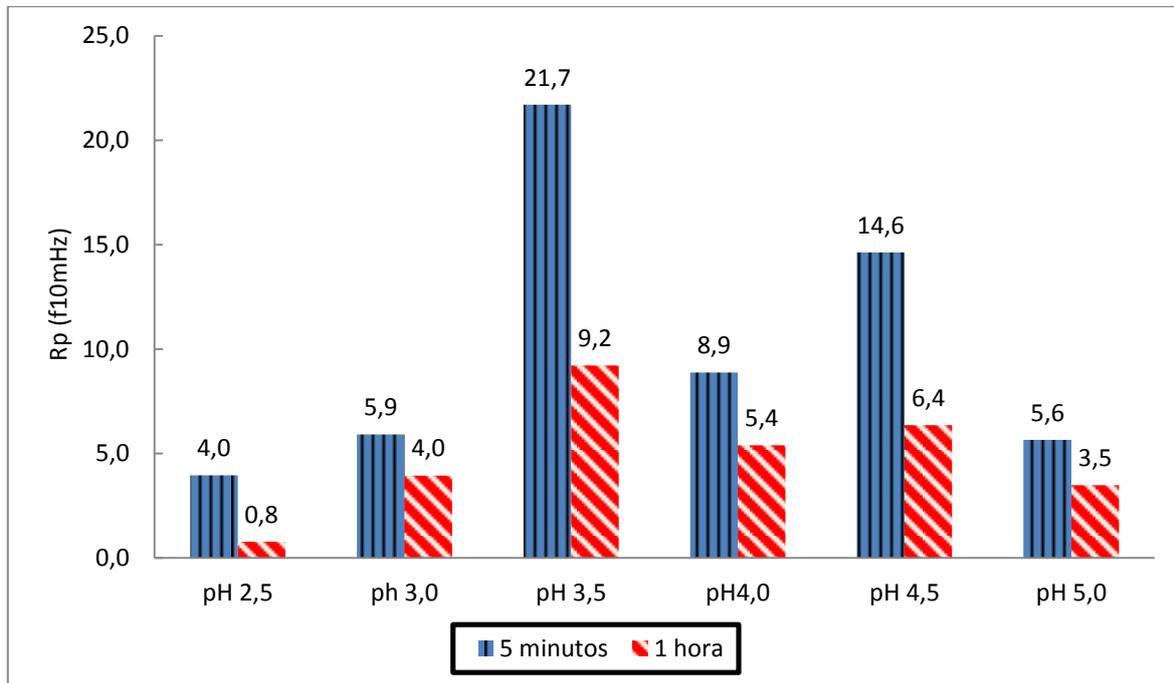


Figura 40. Rp (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo.

5.1.3) Polarização Potenciodinâmica

A fim de avaliar o E_{corr} e a I_{corr} das amostras com camadas de conversão em diferentes pH, foram tomadas as respectivas curvas de polarização. As amostras foram condicionadas no eletrólito por 5 minutos antes da polarização. As curvas de polarização para amostras convertidas em pH diferente podem ser visualizadas na Figura 41. É possível observar a diferença entre os E_{corr} para cada amostra partindo do potencial catódico para o anódico.

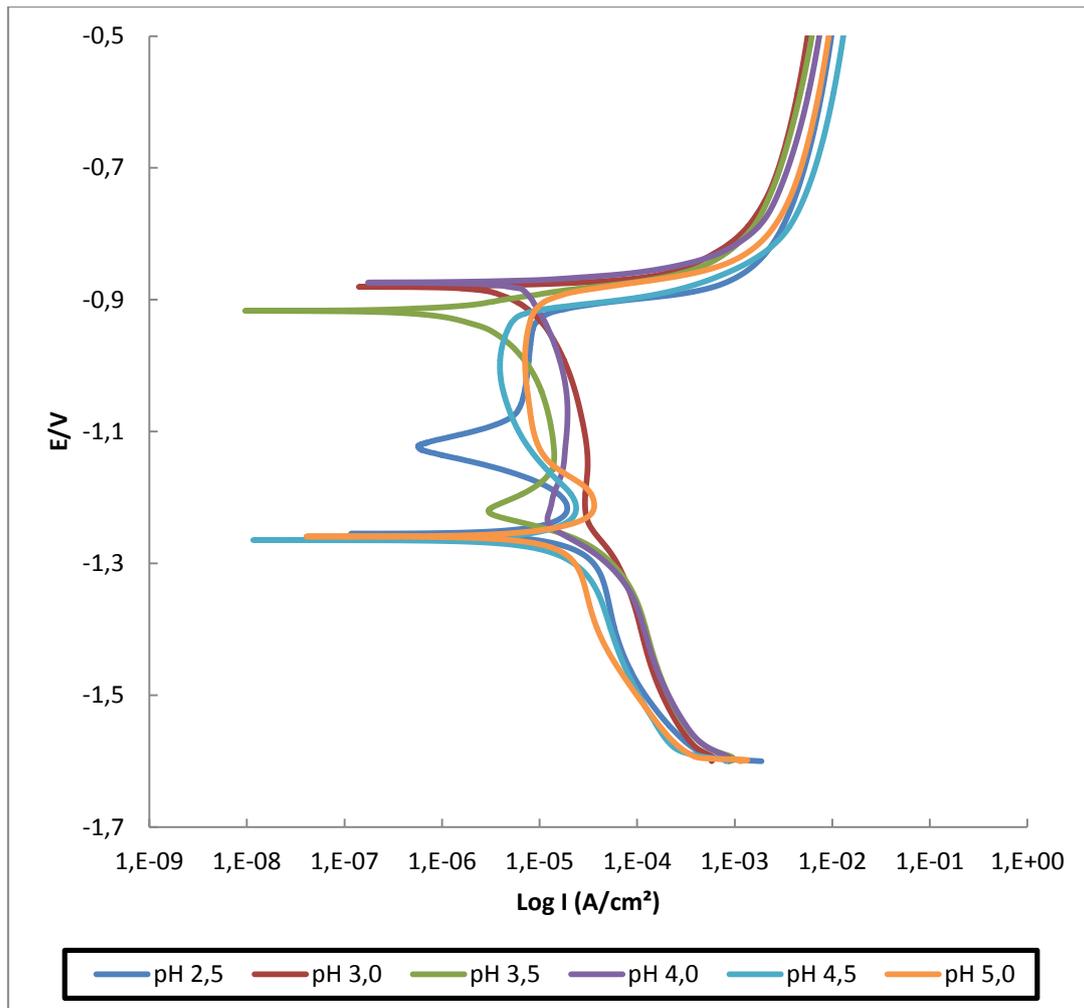


Figura 41. Polarização para diferentes pH em NaCl 0,1M. (0,2 mV.s⁻¹)

Na Figura 42 há uma representação dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e da corrente de corrosão (I_{corr}) para os diferentes pH que foram estudados. Analisando simultaneamente, percebe-se que a faixa de pH entre 3,0 e 4,0 atinge um potencial de corrosão mais nobre em relação aos demais. Para o pH 3,5 é lido o menor valor de corrente de corrosão.

A curva de polarização do pH 2,5 apresentou um E_{corr} em aproximadamente -1,25 V e uma tendência a repassar em -1,10V, porém o filme passivo rompe facilmente e a corrente de corrosão aumenta.

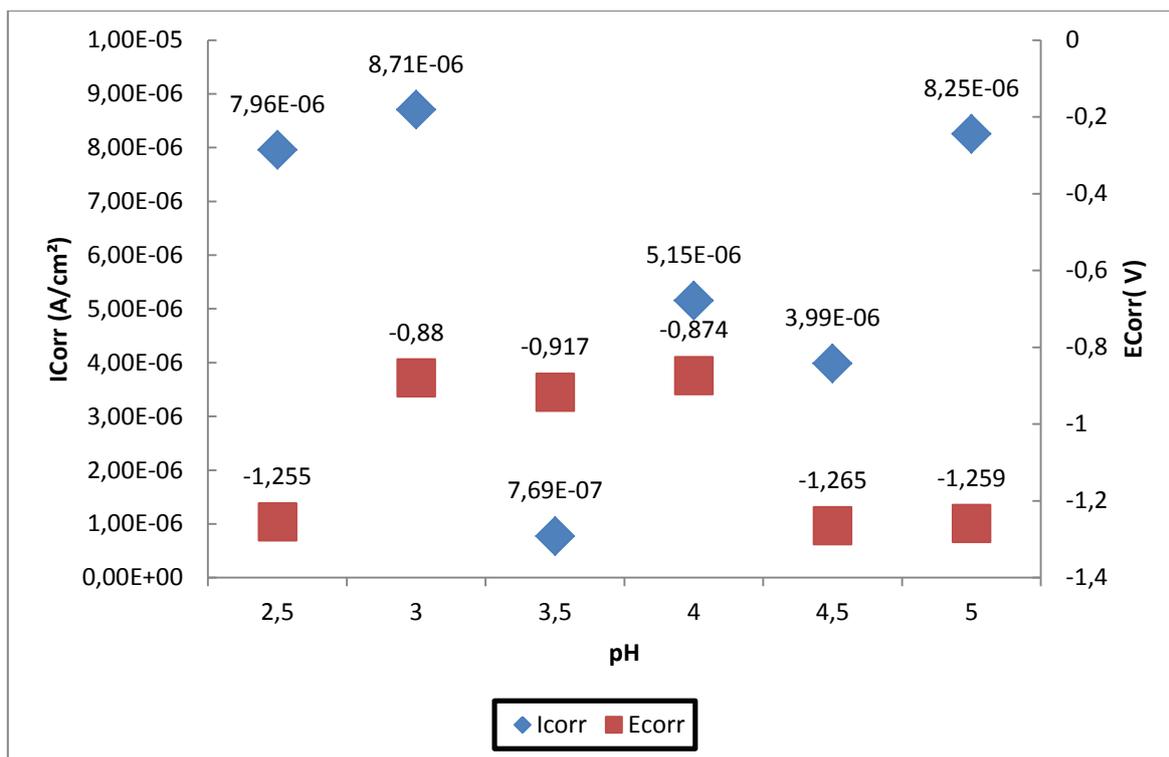


Figura 42. Potencial e Corrente de corrosão para aço galvanizado convertido em diferentes banhos.

Os valores de Ecorr e Icorr, assim como a resistência à polarização e a taxa de corrosão anual, são detalhadas na tabela 8. De uma maneira geral, os melhores resultados para proteção contra a corrosão são mostrados quando se utilizou o pH 3,5. A menor taxa de corrosão em milímetros por ano também acontece para o pH de 3,5.

Tabela 8. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel.

pH	Ecorr	Rp	Icorr	mm/ano
2,5	-1,255	1,69E+03	7,9E-06	9,2E-02
3	-0,88	1,63E+03	8,7E-06	1,0E-01
3,5	-0,917	1,20E+04	7,7E-07	8,9E-03
4	-0,874	2,22E+03	5,5E-06	6,0E-02
4,5	-1,265	2,02E+03	3,9E-06	4,6E-02
5	-1,259	1,62E+03	8,2E-06	9,6E-02

5.1.4) Névoa salina

O ensaio acelerado em névoa salina foi realizado em um tempo total de 456 horas, durante o qual foram avaliados o tamanho das bolhas, densidade de bolhas e o grau de enferrujamento de cada amostra. Todas as chapas foram pintadas antes do ensaio e as bordas foram isoladas com parafina para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho.

Na Tabela 9 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina das chapas revestidas com solução à base de hexafluorzircônio em diferentes pH.

Tabela 9. Ensaio de névoa salina após 456 horas de exposição.

Amostra Tempo	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
24 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
216 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
360 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
408 horas	F0,T1,D1	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
456 horas	F0,T1,D1	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T1,D1

F0→ F5: Grau de enferrujamento; T0→ T5: Tamanho de bolhas; D0 → D5: Densidade de bolhas

Segundo os resultados apresentados na tabela acima, após 456 horas de ensaio, as chapas revestidas com soluções onde a faixa de pH entre 3,0 e 4,5 apresentaram resultados similares. Ao final do ensaio não foi encontrada presença de bolhas na superfície da peça. Para o pH 2,5 o início da presença de bolhas em estágio inicial aconteceu após 408 horas de ensaio. Ao final do ensaio as amostras revestidas com a solução preparada com pH 5,0 também apresentaram bolhas em estágio inicial, conforme é possível ver na Figura 43.

A avaliação do ensaio de migração subcutânea em amostras tratadas com revestimento de conversão à base de H_2ZrF_6 em soluções com diferentes pH está apresentado na Tabela 10. Os valores indicam o destacamento (em mm) do revestimento, após a exposição por 456 horas dos corpos de prova à névoa salina a partir do corte previamente feito no painel.

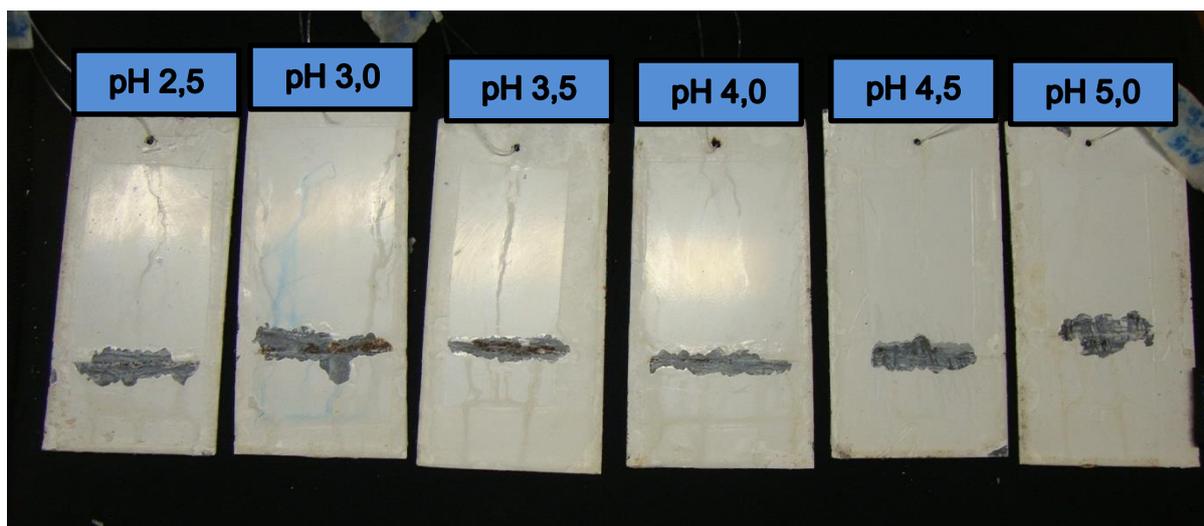


Figura 43. Imagem das amostras de aço galvanizado tratadas com diferentes pH após 456 horas de ensaio de migração e névoa salina. (concentração 9 % e tempo de imersão 120 s)

Tabela 10. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes pH. (ASTM D1654).

pH	Migração (mm)
2,5	7,5
3,0	7,0
3,5	6,0
4,0	5,5
4,5	7,5
5,0	7,0

Os menores valores de destacamento obtido para as amostras foram com o tratamento utilizando o pH 3,5 e 4, indicando uma menor penetração da solução de cloreto de sódio na interface revestimento/substrato. Mais uma vez observa-se que o revestimento obtido com a solução de nanocerâmico a pH 3,5 – 4,0 apresenta o melhor desempenho.

O ensaio de aderência tem o intuito de verificar a adesão proporcionada pelo pré-tratamento em análise. Este ensaio utilizou tinta esmalte sintético comercial, por

ser uma tinta que permite uma diferenciação qualidade de revestimento entre as amostras, o que não foi possível utilizando tinta nitrocelulose, uma vez que com tinta nitrocelulose as amostras obtiveram o mesmo resultado.

Os melhores resultados foram obtidos por amostras que utilizaram o banho com pH 4,0 e 4,5 e que obtiveram um grau de aderência zero, ou seja, máxima aderência. Para o pH 3,5 o resultado apresentou grau de aderência 1, ainda assim considerado um bom resultado.

O mesmo já não foi encontrado em pH muito ácido (2,5 e 3,0), que apresentaram um grau de aderência respectivamente GR3, ou seja, 35% de destacamento da superfície analisada e GR4, que significa um destacamento superior a 65% da superfície, conforme visualizado na Tabela 11. Portanto, os resultados confirmam as afirmações anteriores que apontam como negativo um pH muito ácido para deposição do revestimento de zircônio. Na Figura 44 são mostrados os corpos de provas utilizados nos ensaios de aderência.

Tabela 11. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pH em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.

pH	Aderência
2,5	GR3
3,0	GR4
3,5	GR1
4,0	GR0
4,5	GR0
5,0	GR3

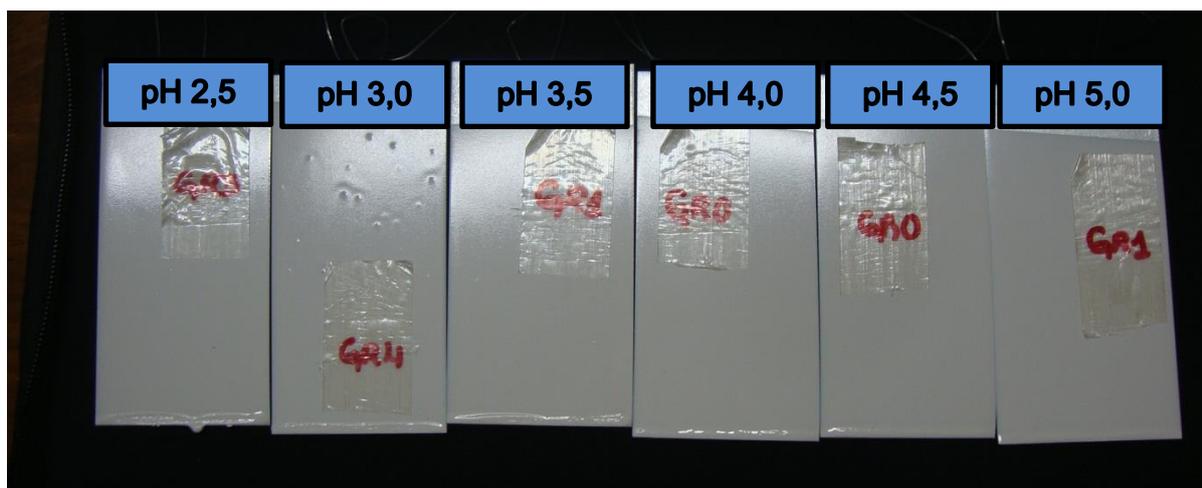


Figura 44. Amostras de aço galvanizado tratados com diferentes pH após a realização do ensaio de aderência.

5.1.5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Como a espessura dos revestimentos, independente das condições, é muito delgada para ser medida com as técnicas convencionais, é utilizado o EDS juntamente com o MEV para detecção de Zr. Com o auxílio do EDS verifica-se qualitativamente que elementos estão depositados em determinado ponto ou área de interesse. Tem que ser levado em conta que os espectros de EDS podem fornecer muito pouca informação quantitativa, pois os espectros são sempre afetadas pelo sinal de fundo da matriz. Por isso, composições derivadas de espectros EDS devem ser consideradas como semi-quantitativa. As figuras a seguir mostram a imagem de MEV/EDS para os revestimentos nanocerâmicos após 2 minutos de imersão na solução com o pH 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 respectivamente. A presença de Zr no EDS confirma a deposição do revestimento nanocerâmico na superfície. Artigos relatam que o Zr deposita preferencialmente em defeitos superficiais ou partículas intermetálicas, o que deve ser considerado ao escolher o tempo de deposição do revestimento.

Na Figura 45 referente a uma amostra à base de H_2ZrF_6 e pH 2,5 tem um indicativo de pouca deposição do revestimento no substrato. Nesse pH o que pode acontecer é um ataque mais pronunciado ao substrato fazendo com que esta reação seja preponderante. Assim, menor quantidade de Zr vai se depositar no substrato. A Figura 46 e a tabela 12 confirmam esta hipótese. O pico relativo ao Zr tem baixa intensidade e não aparece em alguns pontos da varredura.

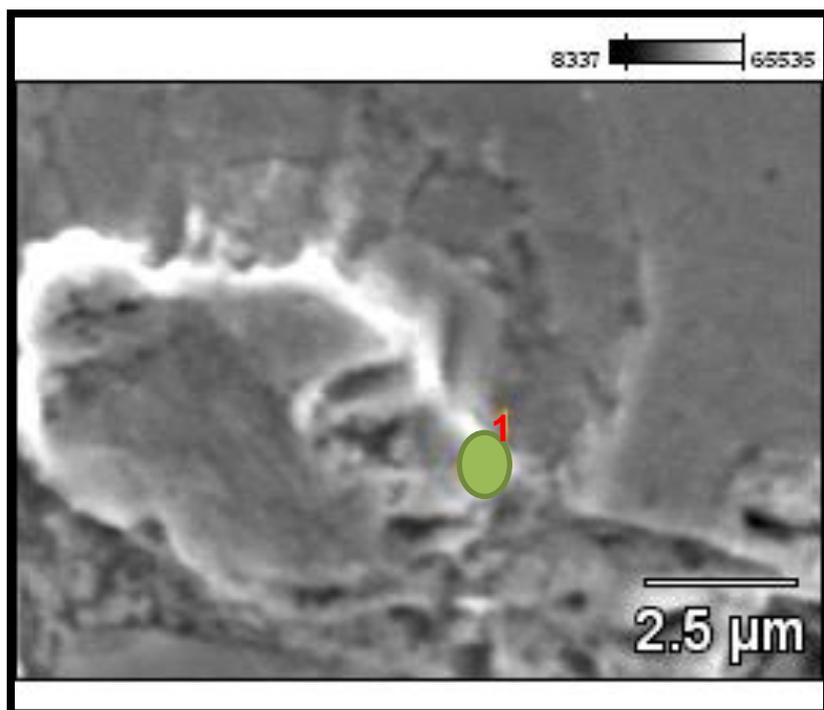


Figura 45. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 2,5. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

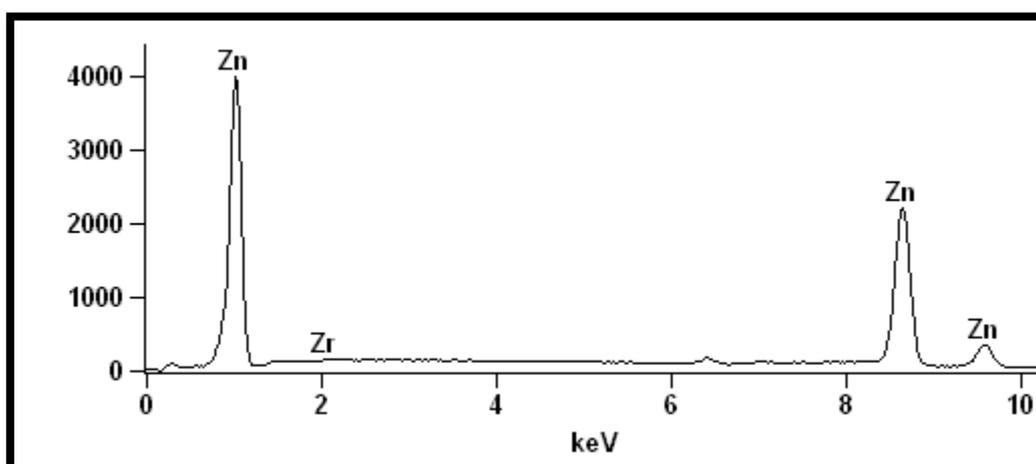


Figura 46. Espectro obtido no EDS para o substrato revestido com solução pH 2,5.

O EDS da região indica a presença Zr depositado no substrato. Em alguns pontos da amostra, não foi encontrada a presença de Zr. No ponto 1 visível na figura 45, a deposição de Zr foi de 0,52 %, lembrando sempre que o resultado é semi quantitativo.

Tabela 12. EDS registrado no ponto referenciado na figura 45. (pH 2,5)

	Zn	Zr
Ponto 1	99,48	0,52

Para o pH 3,0 (Figura 47) é possível observar a camada de ZrO_2 . A tabela 13 apresenta uma quantidade razoável de Zr depositado no substrato, com valores alcançando e alguns pontos 6,7 % e 2,89 %. Isso mostra uma leve elevação do pH já favorece a deposição do nanocerâmico.

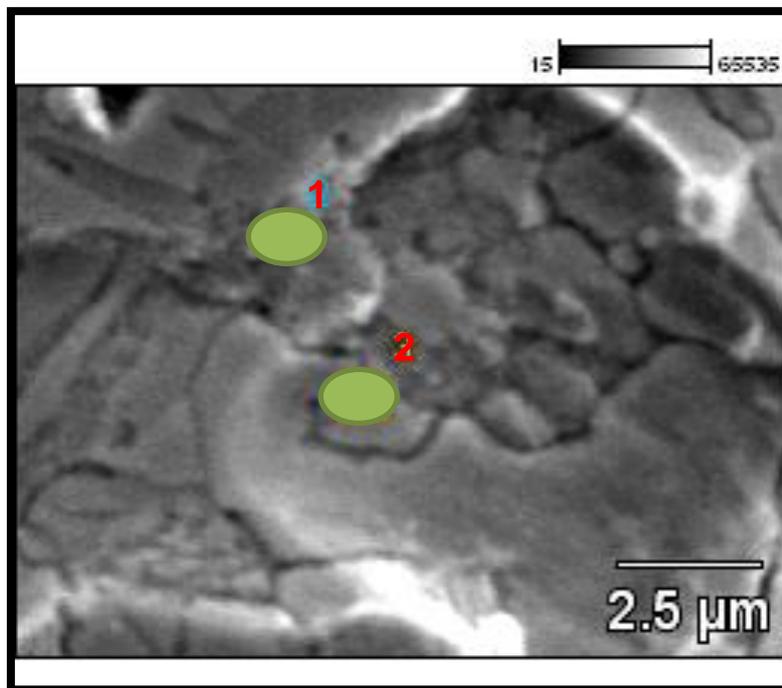


Figura 47. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 3,0. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

Tabela 13. EDS registrado nos pontos 2 e 3 referenciados na figura 47. (pH 3,0)

	Zn	Zr
Ponto 1	93.93	6.07
Ponto 2	97.11	2.89

Na Figura 48 é mostrado o MEV para a amostra em solução de H_2ZrF_6 com pH 3,5. Observa-se pequenos pontos possivelmente da camada formada, indicando que a camada não é distribuída uniformemente na superfície.

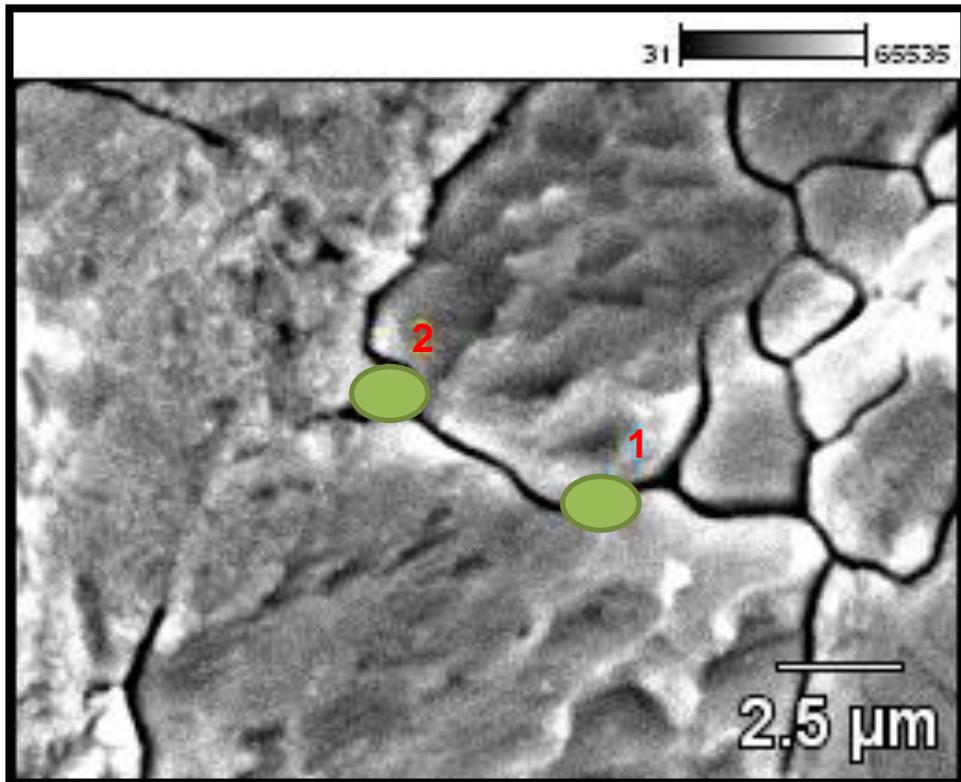


Figura 48. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 3,5. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

Cabe salientar que através do software HydraMedusa (Figura 49), para uma formulação padrão de ácido hexafluorzircônio em um pH 3,5, há uma situação favorável para a deposição do óxido, uma vez que neste pH, a concentração de hidróxidos é mais baixa. Pode se dizer que abaixo de pH 2,5 não ocorre a formação do óxido ZrO_2 , visto que somente a partir deste pH ele passa a ser estável.

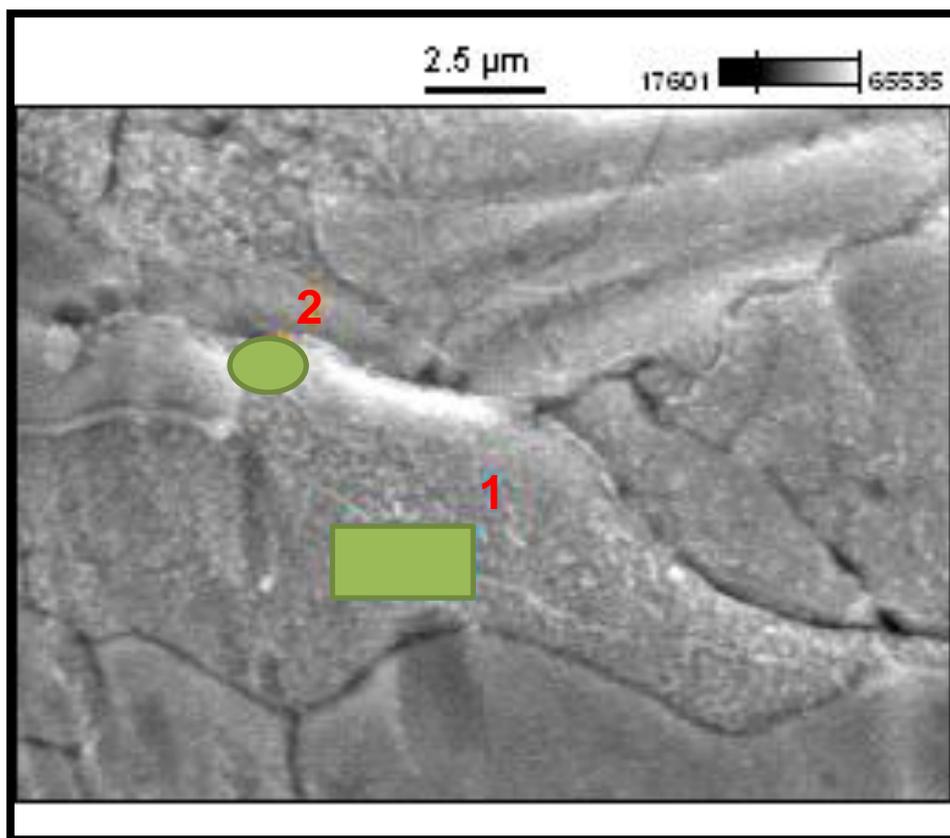


Figura 50. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de ácido hexafluorzircônio pH 4,0. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

O EDS para a amostra de pH 4,0 mostrou na análise semi quantitativa valores bem próximos ao pH 3,5. De tal forma este pH apresentou uma deposição e pontos uniformes de Zr ao longo da amostra.

Tabela 15. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 50 acima. (pH 4,0)

	Al	Zn	Zr
Ponto 1		97,81	2,19
Ponto 2	0.68	97.22	2.11

Para o pH 4,5 da solução à base de ácido hexafluorzircônio não é percebida nenhuma diferença na camada. A película é constituída por uma fina camada (menos de 1μm de espessura). Os filmes não cobrem toda a superfície como pode ser visto na Figura 51.

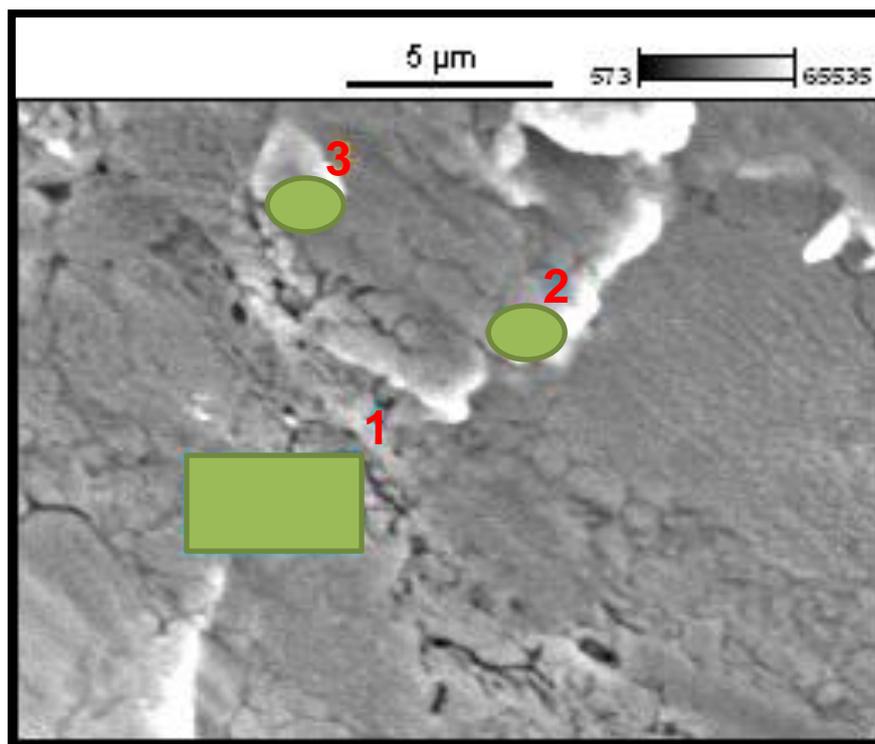


Figura 51. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 4,5. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

A análise de EDS mostra uma presença de zircônio um pouco inferior em relação aos pH 3,5 e 4,0, indicando uma possível redução de depósito que começa a ocorrer com o aumento do pH.

Tabela 16. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 51. (pH 4,5)

	Al	Zn	Zr
Ponto 1		98.88	1.12
Ponto 2		98.45	1.55
Ponto 3	0.63	98.02	1.35

Na faixa de pH a partir de 5,0 já existe uma concentração muito baixa de íons Zr presentes na solução. A maior parte do zircônio está presente na solução na forma de hidróxidos e ou óxidos (Figura 52), os quais não reagem com o substrato na conversão do pré-tratamento. Isso porque a partir do pH 4,5, a quantidade de íons Zr na solução começa a diminuir, devido à precipitação.

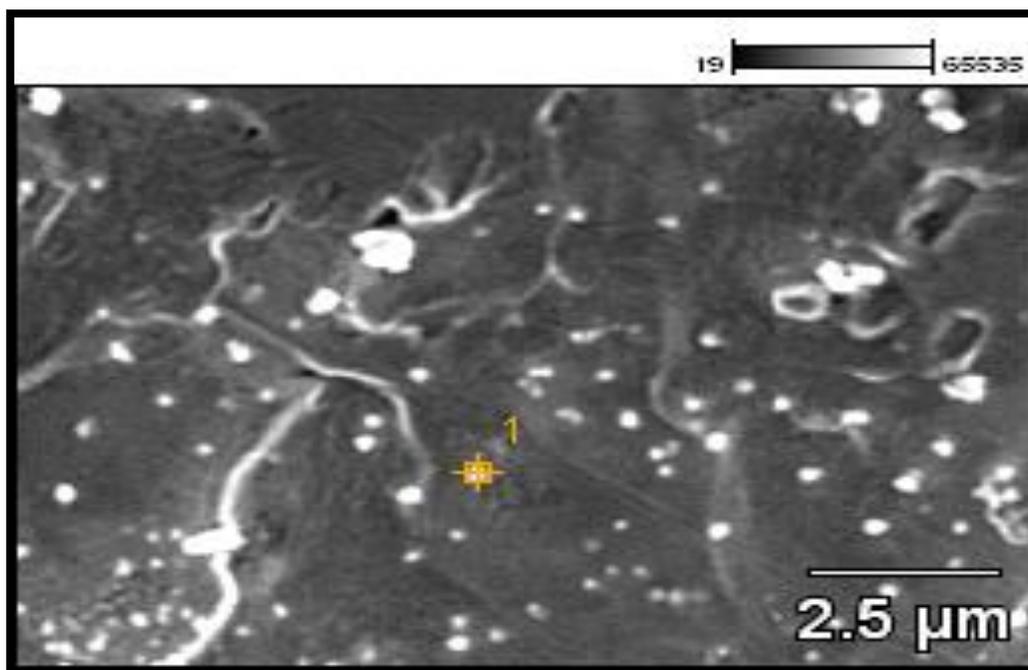


Figura 52. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado imerso em solução à base de H_2ZrF_6 pH 5,0. (concentração 9 % e tempo de deposição 120 s)

Na imagem da figura 52 há a presença de diversos pontos, indicando a presença de Zr em tais pontos, segundo o EDS. A presença de Zr, porém não é indicativa de deposição. Na verdade o Zr apresenta-se como hidróxido, o qual não é aderente e sem propriedades anti corrosivas. O EDS indica a presença de Zr em aproximadamente 4,5 %.

Tabela 17. EDS registrado nos pontos 1 referenciado na figura 52. (pH 5,0)

	Al	Zn	Zr
Ponto 1	1.02	94.47	4.51

Um detalhe importante que pode comprovar a teoria de precipitação de zircônio na solução é ilustrada na Figura 53. O becker da esquerda é de uma solução de pH 2,5 apresentando uma solução incolor e límpida. Já o becker da direita é para uma solução de pH 5,0, onde a solução apresenta-se turva e com precipitação. Isso é decorrente da precipitação de hidróxido de zircônio, que em pH mais alcalino deixa de estar na forma íon para precipitar na forma de hidróxido.



Figura 53. Diferença visível de coloração entre pH 2,5 e pH 5,0 respectivamente.

Cabe salientar que através do software HydraMedusa, para uma formulação padrão de H_2ZrF_6 em um pH 3,5, há uma situação favorável para a deposição do óxido, uma vez que neste pH, a concentração de hidróxidos é mais baixa.

Para pH próximos de 5,0, a concentração de íons de Zr na solução é mínima, ou seja, a deposição de óxido no substrato começa a ficar difícil. Para esta faixa de pH, o óxido acaba se formando na própria solução, deixando a solução turva conforme ilustrado na figura 53.

Assim, o pH 3,0 parece ser o pH onde houve maior deposição de ZrO_2 . Entretanto, a deposição parece ser irregular, sendo mais efetiva em alguns pontos da superfície (provavelmente onde há presença de impurezas ou intermetálicos). Em pH 3,5 – 4,0, apesar de baixa concentração, o depósito parece ser uniforme. Em pH acima de 4, a possibilidade de uma precipitação de ZrO_2 na solução é maior que a deposição.

5.2) Influência do tempo de imersão

Outro parâmetro estudado foi a variação do tempo de imersão da peça na solução à base de ácido hexafluorzircônio. Para isso foi mantido o pH em 4,0 e concentração de 9%, conforme ficha técnica do fabricante. O tempo de imersão afeta diretamente as propriedades do revestimento, uma vez que tempos curtos formam uma camada não uniforme e para tempos mais longos a resistência à corrosão decresce.

5.2.1) Potencial de circuito aberto

Através do monitoramento de OCP analisou-se a variação do potencial em relação ao tempo usando como eletrólito a própria solução de conversão do respectivo revestimento.

Estudos realizados com a mesma solução, porém em aço carbono, indicaram um comportamento bem definido de atuação da superfície (queda de potencial) seguida de deposição do revestimento (elevação do potencial) atingindo um patamar. Esperava-se que isso pudesse acontecer também no aço galvanizado. Esse ensaio tinha como finalidade analisar possíveis potenciais estáveis em um mesmo patamar, os quais seriam usados para determinar o tempo de imersão para o processo de revestimento nanocerâmico. Como a variação com o tempo pouco se alterou (Figura 54), foram arbitrados tempos de imersão para formação da camada nanoestruturada e posterior análise. Foram arbitrados tempos de imersão de 30, 60, 90, 120, 300 e 600 segundos. Diferente do que acontece com o aço carbono, os revestimentos não alteraram a coloração do substrato galvanizado. (77) (100)

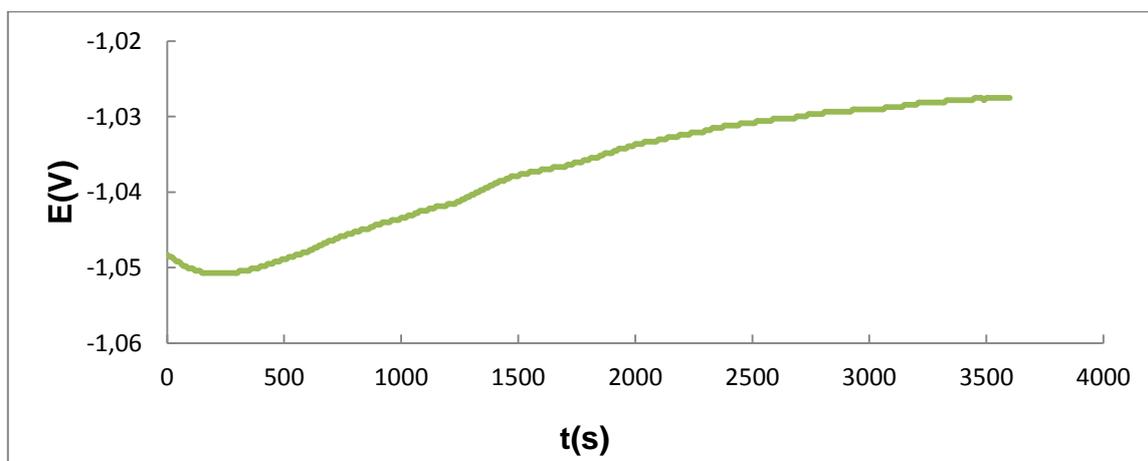


Figura 54. Potencial de circuito aberto de aço galvanizado em solução de conversão à base de H_2ZrF_6 9% e pH 4,0.

A figura 54 mostra uma variação mínima do potencial de circuito aberto nos primeiros 500 s de deposição. O aumento do potencial a tempos maiores indica provavelmente uma maior deposição do revestimento.

5.2.2) Espectroscopia de impedância eletroquímica

Amostras obtidas nos diferentes tempos na solução de conversão foram colocadas em NaCl 0,1M para verificar a resistência à corrosão. Observa-se pela Figura 54, que as amostras obtidas com 90, 120 e 300 s de imersão na solução de Zr, apresentam maiores valores de resistência, indicando uma maior resistência à corrosão.

Tempos curtos de 30 e 60 segundos apresentaram uma impedância muito inferior, fato que pode ser explicado pela não deposição do revestimento em virtude do tempo insuficiente para que a reação de deposição seja completada. Nos primeiros segundos da reação apenas acontece a remoção de óxidos da superfície e somente após isso é que se inicia o recobrimento com o revestimento. (71)

O aparecimento de um único semicírculo nos diagramas de Nyquist (Figura 55) das amostras revestidas mostra que o processo de corrosão destes revestimentos envolve uma única constante. A fim de estabelecer uma comparação do comportamento de corrosão entre todos os tratamentos, a resistência de polarização (R_p) foi utilizada como medida de resistência anticorrosão. O diâmetro do arco pode ser visto como a resistência de polarização (R). Os revestimentos imersos em solução com o tempo de conversão de 90 e 120 s mostram maiores semicírculos em comparação com 30, 60 e 600 s, o que indica que estes revestimentos têm melhor desempenho anti corrosivo. (73)

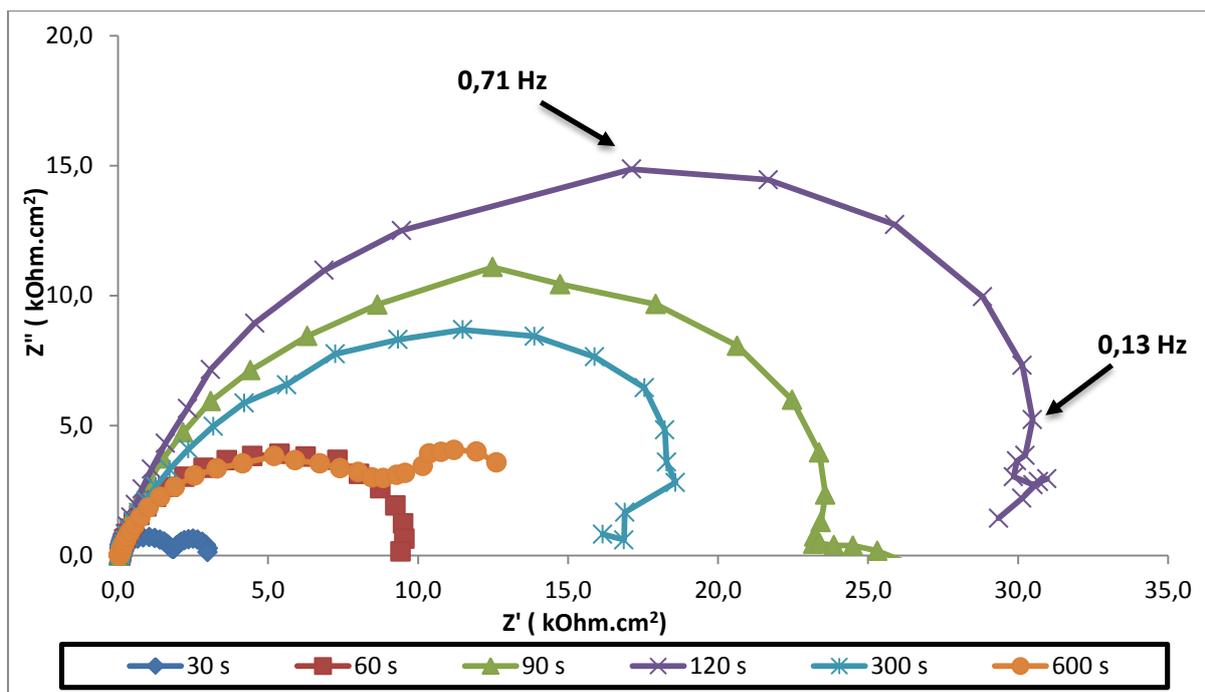


Figura 55. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Pelo diagrama de Bode (Figura 56), em conjunto com o diagrama de Nyquist, percebe-se que tempos curtos e tempos muito longos de imersão para obtenção do revestimento já começa a apresentar um segundo arco, que pode ser referente ao início de um processo corrosivo do pré-tratamento.

Isto foi atribuído à dissolução adicional do revestimento recém-formado em solução ácida, após o tratamento por longo tempo. Outra possibilidade pode estar relacionada à fragilidade do revestimento e ao aumentar sua espessura, maior a chance de haver trincas. Os melhores resultados ficam por conta de tempos entre 90 e 120 segundos. O arco de indutância em baixas frequências indica a ocorrência do processo de corrosão. (65)

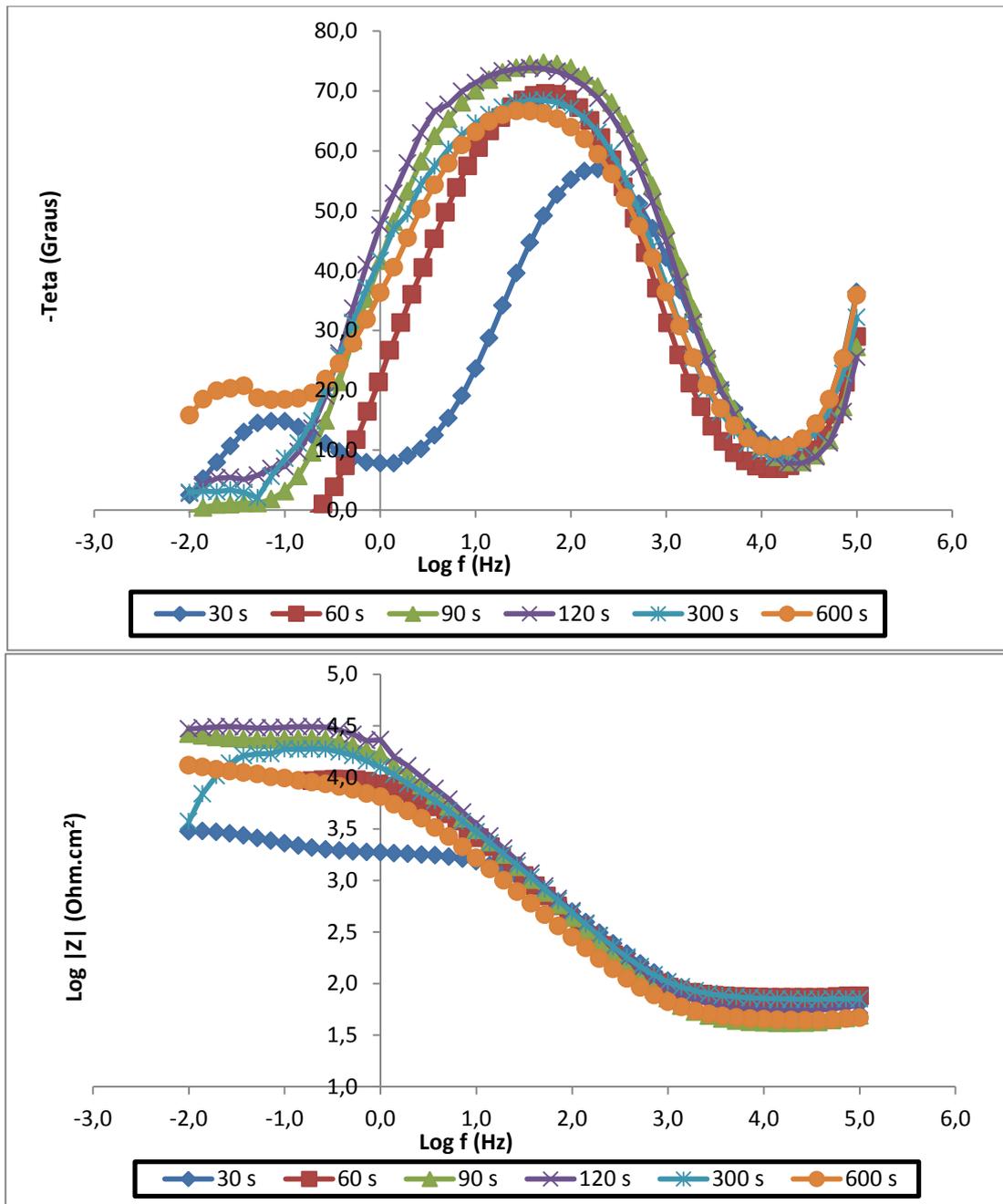


Figura 56. Diagrama de Bode em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 5 minutos em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Quando se aumenta muito o tempo de imersão para a deposição, há perda de propriedades e de qualidade do revestimento. Para tempos maiores começa a ser observadas fissuras no pré-tratamento, onde uma das causas seria a etapa de secagem do revestimento (71). Para outros autores, longos tempos de imersão são prejudiciais devido à reações poliméricas que começam a aparecer devido ao aditivos incorporados na solução. (46)

Segundo alguns autores, o aumento do tempo de imersão em solução melhora a cobertura da superfície, porém, ainda permanece relativamente não uniforme na superfície. (46)

A figura 57 mostra o comportamento eletroquímico após as amostras ficarem 1 hora em contato com NaCl. A maior impedância foi registrada para a amostra com 90 segundos de imersão no pré-tratamento, assim como tempos de 120 e 300 segundos.

Os demais tempos (30, 60 e 600 segundos) continuaram com impedância baixa, assim como já acontecera após 5 minutos em NaCl. Para 30 e 60 segundos um segundo arco já é formado, indicando um possível início do processo corrosivo no substrato conforme Figura 57. Isso acontece uma vez que para tempos curtos acontece apenas o ataque à superfície do substrato, onde o óxido é removido, porém como são tempos curtos não há uma deposição de zircônio suficientemente para garantir uma melhora de resistência à corrosão.

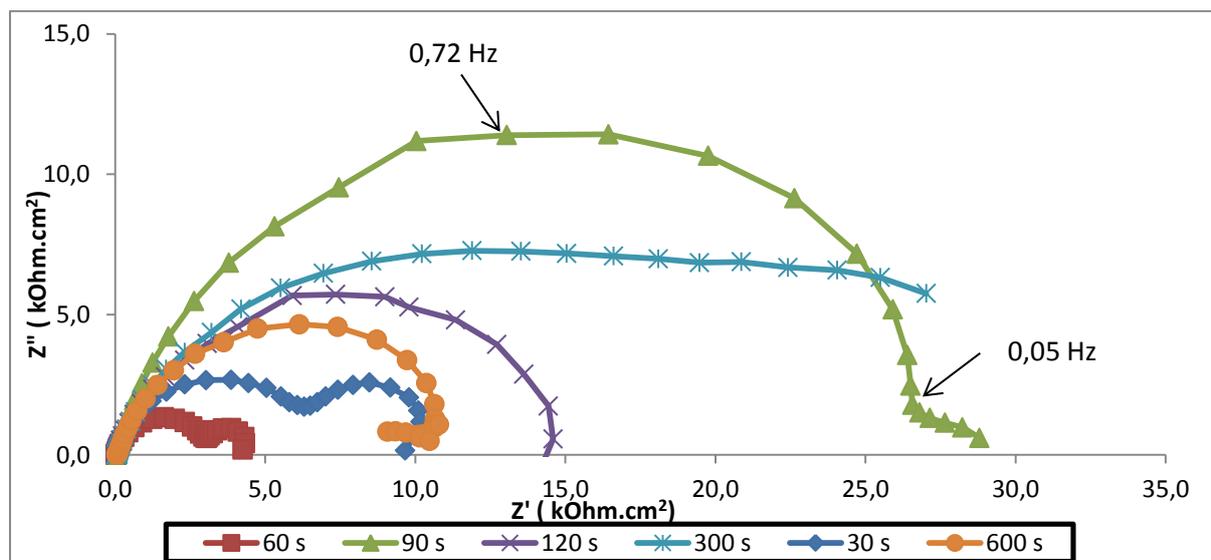


Figura 57. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)

No diagrama de Bode (Figura 58) há um indício para tempos de imersão de 30, 60 e mais sutilmente de 600 segundos em formar mais uma constante de fase, confirmando os 2 arcos encontrados no diagrama de Nyquist para estas amostras.

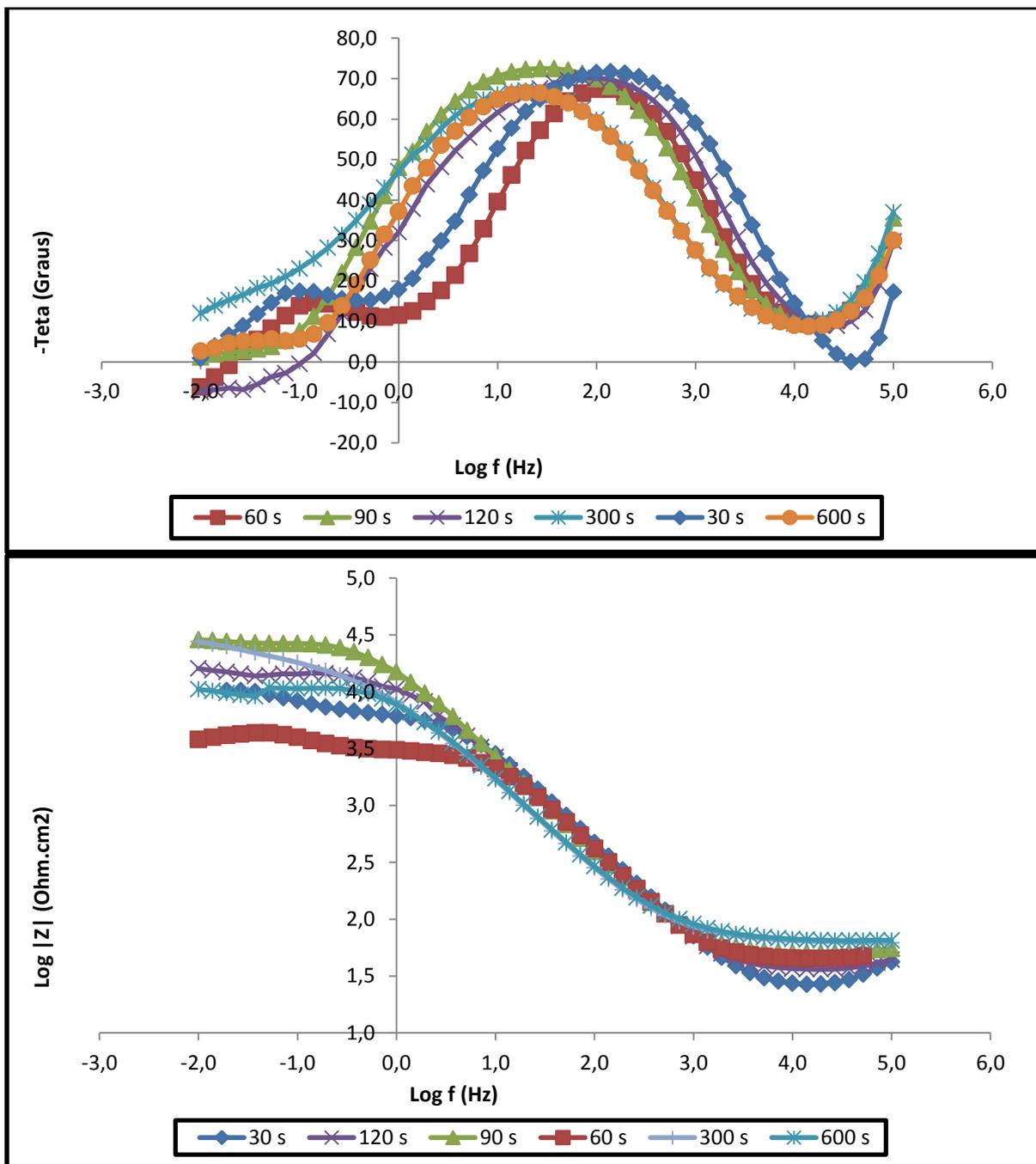


Figura 58. Diagrama de Bode em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 1 hora em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Em 24 horas há uma alteração no comportamento da impedância quando as amostras são comparadas. Pela figura 59 destaca-se que o maior arco de impedância é registrado para o tempo de imersão de 600 segundos que em medições anteriores era considerado um dos piores resultados.

De certa forma o que aconteceu nesta amostra foi que o acelerado processo corrosivo causado pelo cloreto de sódio deixou a superfície de análise com bastante

produto de corrosão, que acaba impedindo a passagem de corrente, aumentando a resistência e conseqüentemente causando uma interpretação incorreta do diagrama de Nyquist (Figura 59).

O corpo de prova para o tempo de 90 s de imersão apresentou uma resistência similar ao tempo de 600 s, com a diferença de apresentar apenas uma pequena quantidade de produto de corrosão na área analisada, indicando que o resultado obtido para este tempo é superior.

Todos os corpos de prova apresentam um segundo semi-círculo, indicando que após 24 horas já há um grande indício do rompimento da camada de pré-tratamento e o início do processo corrosivo. Isso pode ser comprovado pelos diagramas de Bode na figura 60.

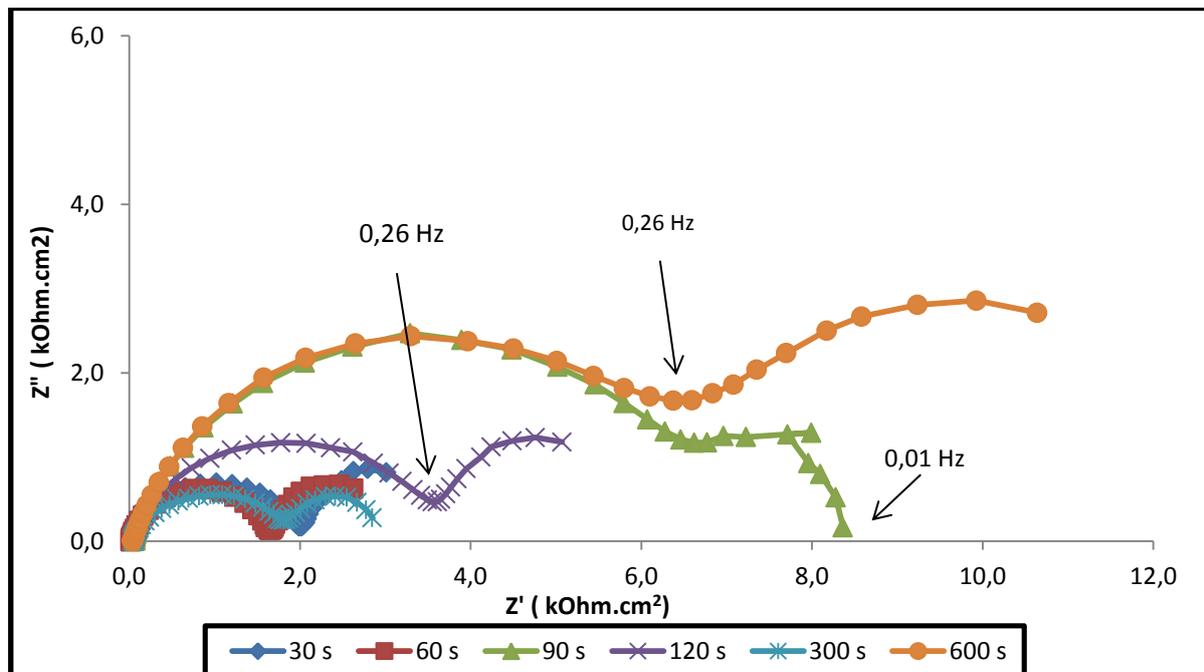


Figura 59. Diagrama de Nyquist em aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão em solução H_2ZrF_6 após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)

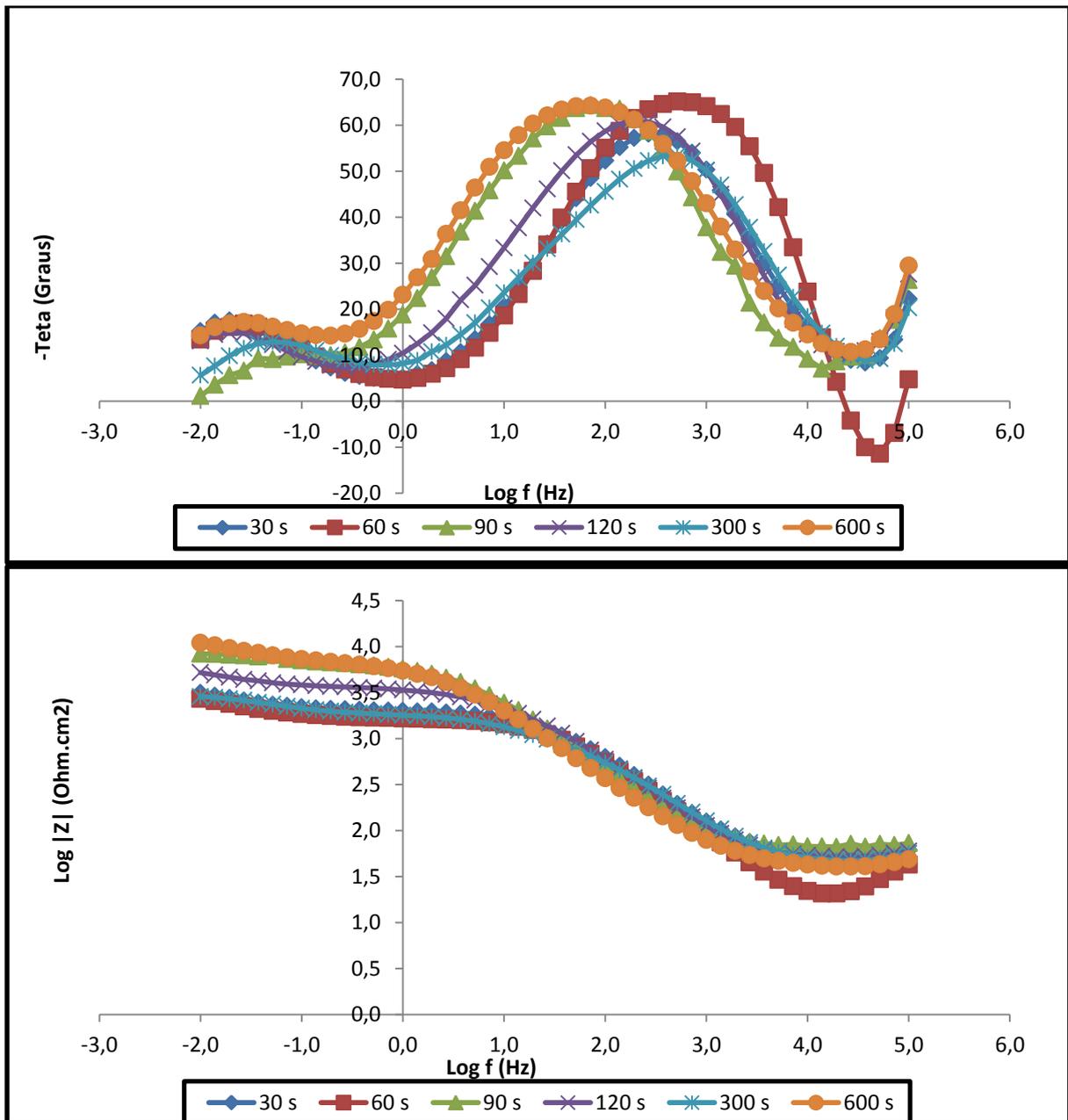


Figura 60. Diagramas de Bode para diferentes tempos de imersão após 24 horas em contato com NaCl 0,1 M. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Os diferentes tempos de imersão mostram que a faixa de 90 a 120 segundos apresenta maior resistência após 5 minutos e 1 hora em NaCl. A formação de mais um arco resistivo, indica um processo corrosivo do substrato. É possível verificar que o tempo ideal parece ser 120 s.

Com o aumento do tempo de contato das amostras com o eletrólito, ocorreu o aumento da resistência da camada em algumas amostras, conforme já observado por Fedrizzi (63), 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.

Na Figura 61 é mostrada a resistência máxima para cada tempo de imersão após 5 minutos e 1 hora em contato com eletrólito NaCl 0,1M. Neste gráfico destaca-se o tempo de 90 segundos com uma resistência de 42,2 KOhm. Mesmo após 1 hora em contato com eletrólito corrosivo.

Comparativamente as maiores resistências foram para a faixa de tempos de imersão entre 90 e 300 segundos. Mesmo após 1 hora de ensaio em meio de cloreto, os resultados seguiram a mesma tendência, apenas com valores menores. Percebe-se nitidamente que tempos curtos e tempos muito prolongados acabam reduzindo a resistência do sistema.

Como exceção foi o fato encontrado para 300 segundos de imersão em que a R_p ficou mais alta após 1 hora em contato com NaCl. Para todos os demais tempos ensaiados, não aconteceu tal situação.

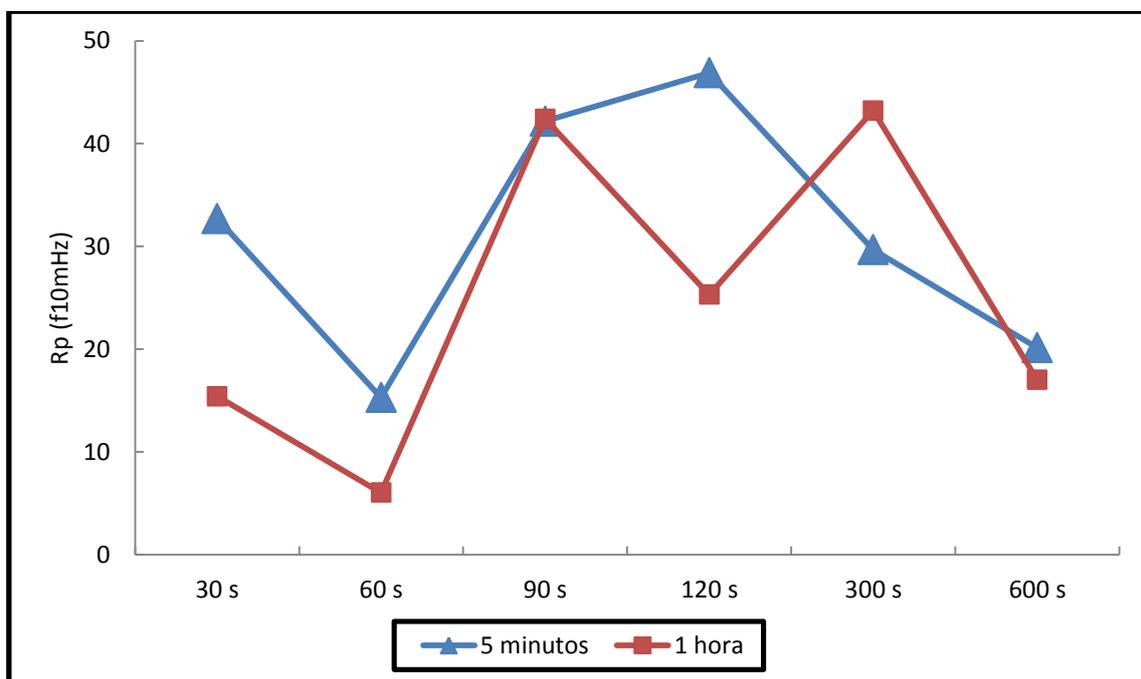


Figura 61. R_p (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo para diferentes tempos de imersão.

5.2.3) Polarização Potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico do revestimento de conversão para diferentes tempos de imersão foi investigado através de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl. A Figura 62 representa as curvas de polarização das amostras em diferentes tempos de imersão. Não há uma diferença significativa nas curvas para os diferentes tempos. A diferença mais significativa é percebida para o tempo de 600 s.

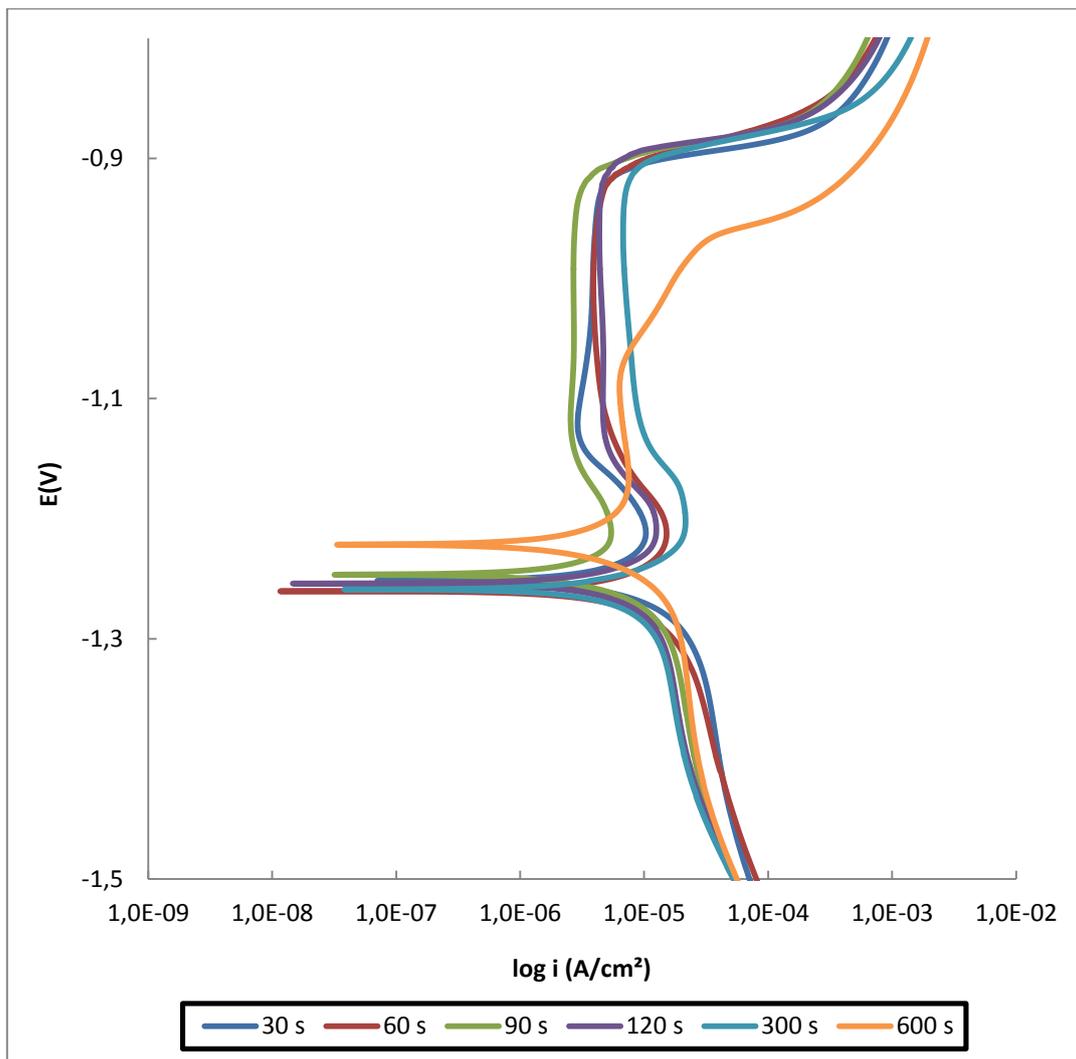


Figura 62. Curvas de polarização para os diferentes tempos de imersão do pré-tratamento.(0,2 mV/s)

O potencial de corrosão aparece em uma faixa mais nobre, enquanto a corrente de corrosão não sofre uma alteração significativa. O efeito do tempo de imersão em taxa de corrosão e no potencial de corrosão (E_{corr}) são apresentados na Tabela 18.

O valor mais alto I_{corr} das amostras tratadas foi observada no tempo de imersão de 60 s ($I_{corr} = 1,07 \text{ E-5A/cm}^2$) seguido de 30, 90 e 600 segundos com uma densidade de corrente de corrosão de 2,09; 3,36 e 3,52 $\mu\text{A/cm}^2$ respectivamente.

Em geral, quanto mais negativo o E_{corr} , mais ativa a corrosão da superfície. Correspondentemente, uma diminuição na densidade de corrente de corrosão também é observada. Estas observações sugerem a formação de uma película protetora sobre a superfície. Após imersão 300 s, há um ligeiro deslocamento no valor E_{corr} na direção catódica com o correspondente aumento em I_{corr} , indicando a degradação ou a falha da película protetora.

Segundo Andreatta (71), as fissuras na camada de conversão ocorrem como resultado do processo de secagem, e a evaporação das moléculas de água causam encolhimento em volume, permitindo a formação de fendas e quanto mais espessa for a camada, maiores as fissuras e conseqüentemente diminuição da densidade de corrente de corrosão.

Então, um tempo maior de imersão na solução de conversão apresenta camadas mais espessas ou deposição mais distribuída pelo substrato, mas podem formar fissuras que diminuem a resistência à corrosão.

Tabela 18. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel

Tempos	E_{corr} (V)	$R_p(\text{K}\Omega\text{m})$	I_{corr} (A/cm^2)	mm/ano
30	-1,252	2,00E+03	2,09E-06	2,43E-02
60	-1,26	1,89E+03	1,07E-05	1,24E-01
90	-1,247	3,11E+03	3,36E-06	3,91E-02
120	-1,254	2,22E+03	5,15E-06	5,99E-02
300	-1,259	1,97E+03	6,29E-06	4,51E+02
600	-1,222	3,41E+03	3,52E-06	4,09E-02

5.2.4) Névoa salina

Todas as chapas foram pintadas antes do ensaio e as bordas foram isoladas com parafina para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Na Tabela 19 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina das chapas revestidas com solução à base de hexafluorzircônio em diferentes tempos de imersão, todas pintadas com tinta comercial à base de nitrocelulose.

O ensaio acelerado em névoa salina foi realizado em um tempo total de 456 horas, durante o qual foram avaliados o tamanho das bolhas, densidade de bolhas e o grau de enferrujamento de cada amostra.

Tabela 19. Ensaio de névoa salina após 456 horas de exposição para diferentes tempos de imersão

Amostra Tempo	30 s	60 s	90 s	120 s	300 s	600 s
24 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
216 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
360 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
408 horas	F0,T1,D1	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
456 horas	F0,T1,D1	F0,T1,D1	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T1,D1

F0 → F5: Grau de enferrujamento; T0 → T5: Tamanho de bolhas; D0 → D5: Densidade de bolhas

Para tempos muito curtos de imersão, 30 segundos, há o aparecimento de bolhas após 408 horas de ensaio e após 456 horas de ensaio, o mesmo ocorre para 60 e 600 segundos de imersão. De qualquer modo, não há aparecimento de corrosão em nenhuma das amostras analisadas.

Os melhores resultados foram para os tempos de 90, 120 e 300 segundos, onde após 456 horas de ensaio não apresentaram corrosão na superfície das amostras, mantendo a condição original das peças. Esse resultado está em sintonia com os ensaios eletroquímicos.

A determinação da migração subcutânea foi realizada nas amostras tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio em soluções com diferentes tempos de imersão, após 456 horas de exposição à névoa salina está apresentado na tabela 20.

Tabela 20. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes tempos de imersão. (ASTM D1654).

Tempo de imersão	Migração (mm)
30	9,5
60	7,0
90	8,0
120	5,5
300	9,0
600	8,0

Os valores apresentados na tabela 20 indicam o destacamento (em mm) do revestimento a partir do corte previamente feito no painel. A migração para o tempo de 120 segundos apresentou o menor valor, enquanto 30 e 300 segundos tiveram os valores mais altos. Na Figura 63 é são mostradas as imagens dos corpos de prova utilizados no ensaio de névoa salina após 456 horas.

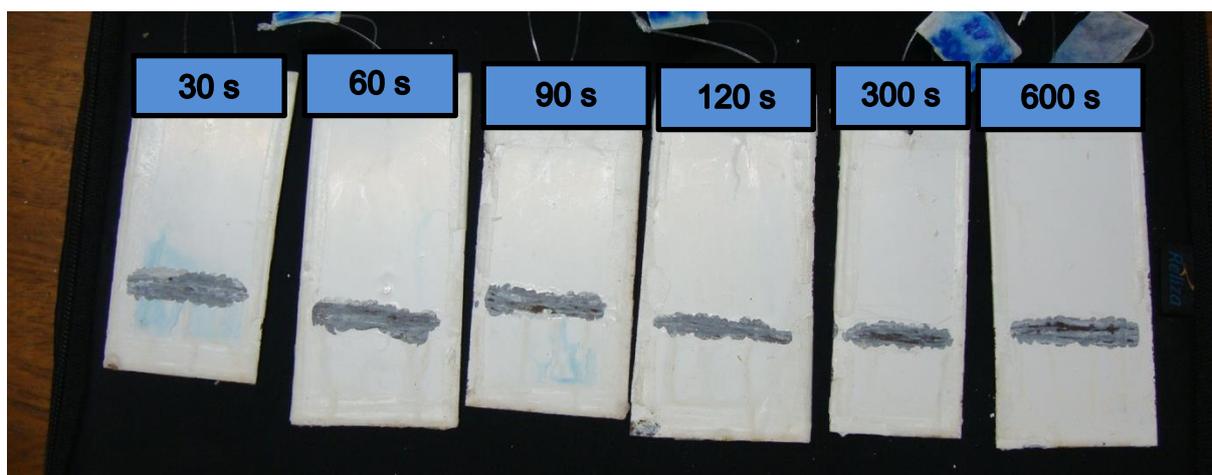


Figura 63. Imagem das amostras de aço galvanizado tratado com diferentes tempos de imersão após 456 horas de ensaio de migração e névoa salina.

Para verificar a adesão entre a tinta e o substrato de aço galvanizado com cada pré-tratamento estudado foi realizado também o ensaio de aderência. Para este ensaio utilizou-se a tinta esmalte sintético comercial. A melhor aderência foi encontrada na amostra que utilizou 90 segundos de imersão, que apresentou GR0, ou seja, aderência máxima. Para tempos muito curtos e também para tempos muito longos a aderência apresentou-se de maneira insatisfatória. Imagens do ensaio de aderência são mostrados na figura 64.

Para os tempos de 60 e 120 segundos a aderência ficou com grau 3, ou seja, 35% de destacamento da superfície analisada. Os demais tempos apresentaram GR4, que significa um destacamento superior a 65% da superfície, conforme tabela 21. Portanto, os resultados confirmam as afirmações anteriores que apontam como negativo um tempo de imersão muito longo na solução de conversão.

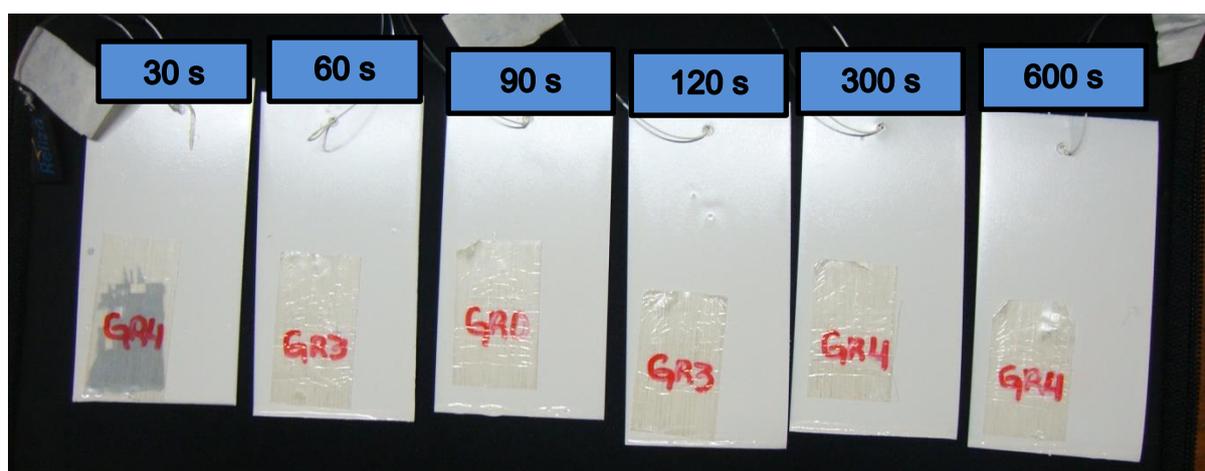


Figura 64. Amostras de aço galvanizado tratadas em diferentes tempos de imersão após o ensaio de aderência.

Tabela 21. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes tempos de imersão em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.

Tempo de imersão	Aderência
30	GR4
60	GR3
90	GR0
120	GR3
300	GR4
600	GR3

5.2.5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de microscopia eletrônica foram realizados com uma tensão de 20 KV, juntamente com EDS. Para que o ensaio fosse realizado as amostras foram metalizadas com carbono. Na figura 65 é mostrada a análise para uma amostra imersa em solução por 30 segundos. O tempo é considerado muito curto para que aconteça a deposição do óxido na superfície. Artigos relatam que nos segundos iniciais existe apenas o ataque ao óxido existente na superfície. (71)

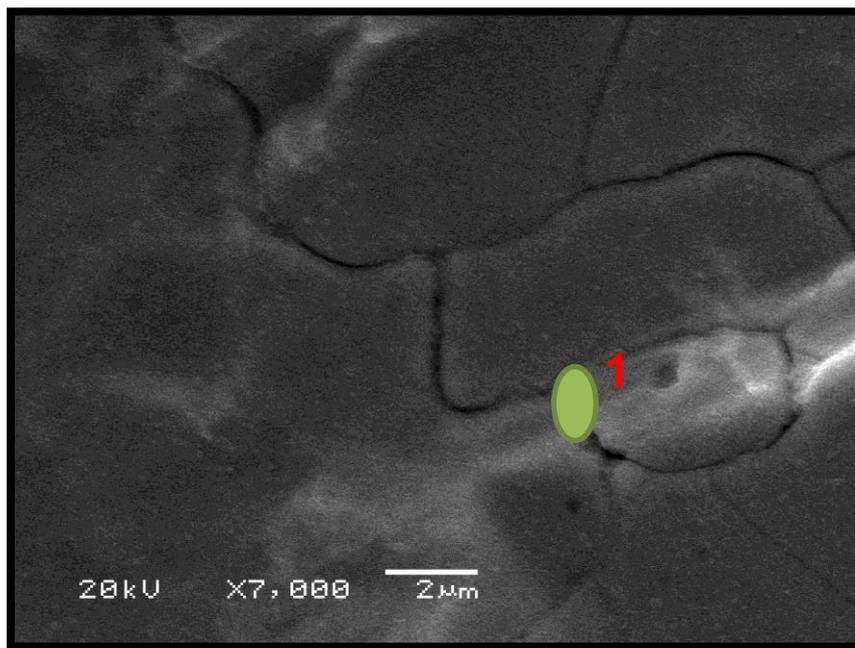


Figura 65. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado e tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 30 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Segundo a análise elementar para o corpo de prova, o espectro apresentou uma pequena quantidade de Zr (0,60%). Em alguns pontos analisados não foi encontrada a presença de zircônio, possivelmente porque, por ser um tempo muito curto de imersão, não ocorre a deposição uniforme do óxido de zircônio na totalidade da superfície.

Tabela 22. EDS registrado no ponto 1 referenciado na figura 64. (30 segundos de imersão)

	Fe	Zn	Zr
Ponto 1	2.20	97.20	0.60

Após 60 s de imersão (Figura 66), já começa a haver um aumento na deposição de zircônio. A deposição da camada de conversão ocorre em sítios de reações catódicas devido a imperfeições do substrato e que favorecem a formação da camada em um crescimento lateral.

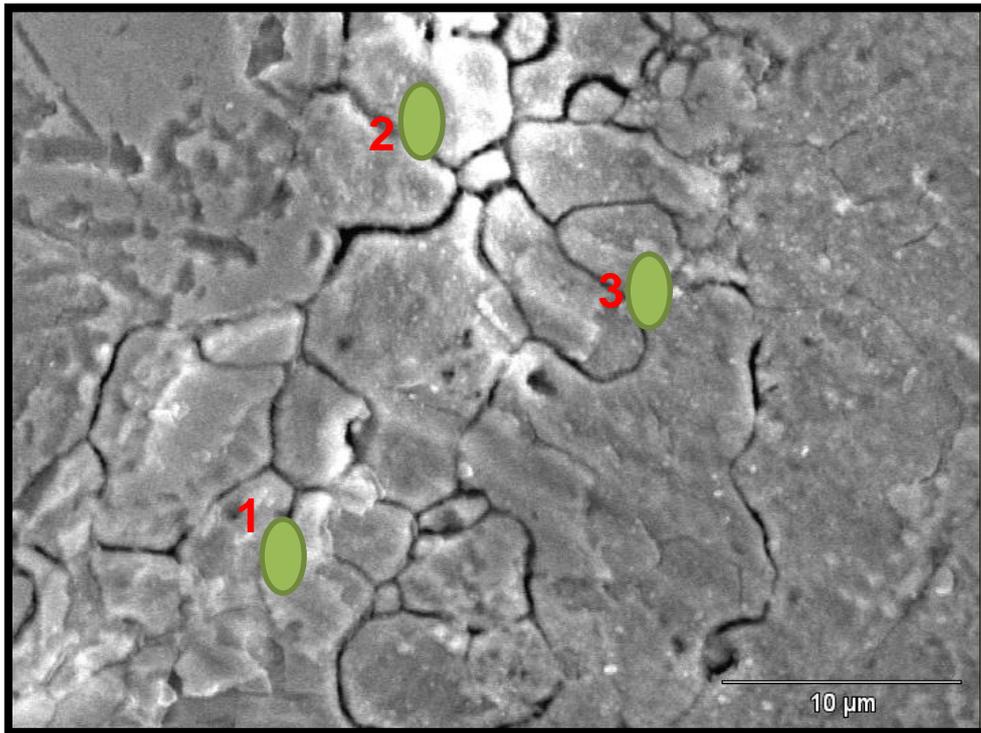


Figura 66. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 60 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Tabela 23. EDS registrado nos pontos 1, 2 e 3 referenciados na figura 66. (60 segundos de imersão)

	Fe	Zn	Zr
Ponto 1		98,59	1,41
Ponto 2	0,56	98,42	1,02
Ponto 3		98,87	1,13

Em 90 s de imersão, o crescimento do revestimento já é mais uniforme Figura 67. O crescimento lateral do filme cobre progressivamente toda a superfície.

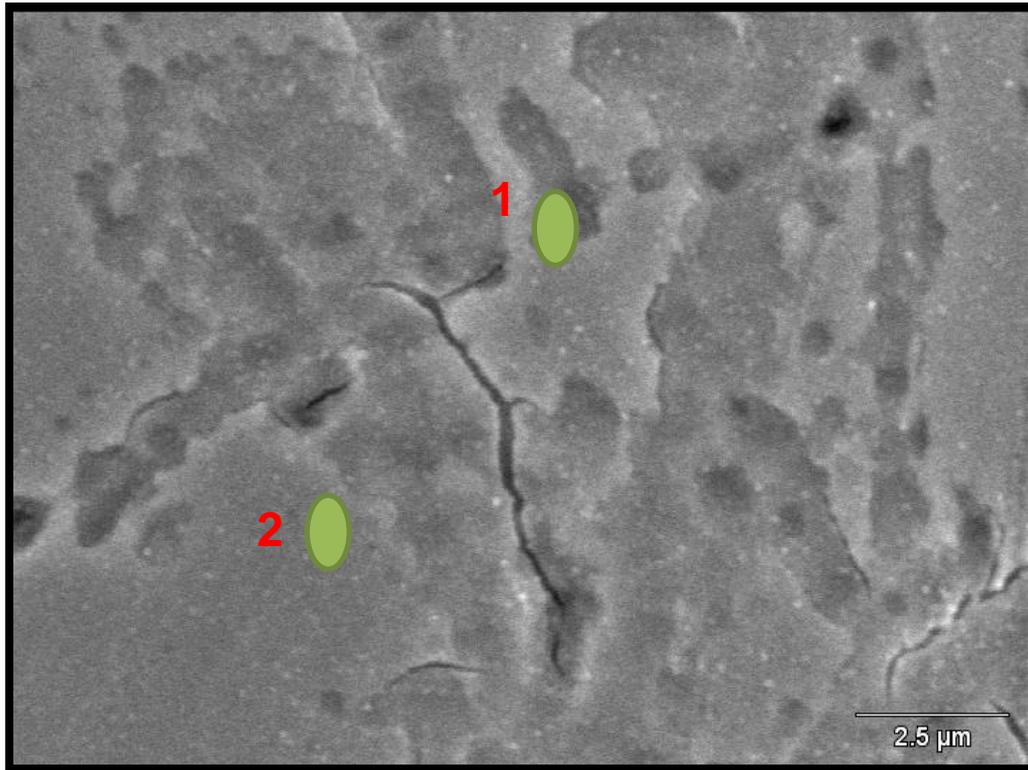


Figura 67. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 90 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)

A análise elemental (EDS) para a amostra com 90 s de imersão, mostra um teor de zircônio mais elevado e mais uniforme nos pontos analisados conforme podemos visualizar na Tabela 24.

Tabela 24. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 67 acima. (90 segundos de imersão)

	Zn	Zr
Ponto 1	97,98	2,02
Ponto 2	98,52	1,48

Para 120 s de imersão consegue-se visualizar diversos pontos na microscopia conforme figura 68. Tais pontos indicam a presença de óxido de zircônio obtido por uma conversão e tende a cobrir as áreas que os cercam. Comportamento semelhante é observado por Nordlien et al (46) para o crescimento de óxidos de Zr e Ti em uma liga de AA6060.

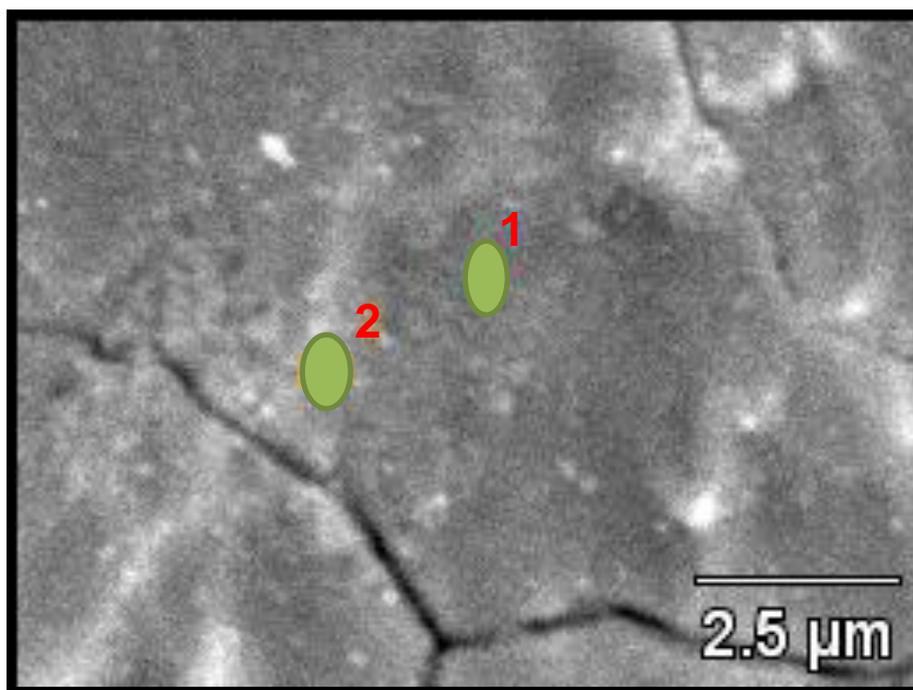


Figura 68. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 120 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)

A concentração de Zr vai crescendo em regiões intermetálicas (pontos brancos na figura 68). Essas podem ser regiões de imperfeições no galvanizado, presença de impureza ou afloramento dos intermetálicos Zn-Fe. Isto pode ser considerado como um crescimento lateral da camada de conversão. O MEV evidencia que frequentemente existe crescimento lateral significativo em torno intermetálicos formando ilhas na superfície da liga, que tendem a sobrepor-se.

A análise elementar (EDS) para a amostra com 120 s de imersão (tabela 25), mostra a presença de ZrO_2 em quantidades superiores em relação a tempos mais curtos. De fato, a quantidade de zircônio é minimamente superior do que para 90 segundos de imersão.

Tabela 25. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 68. (120 segundos de imersão)

	Zn	Zr
Ponto 1	97.98	2.02
Ponto 2	98.56	1.44

Após 300 s de imersão no banho de conversão, a superfície começa a formar regiões claras onde há uma maior deposição de zircônio. Além disso, a camada de conversão provavelmente deposita no local do intermetálico.

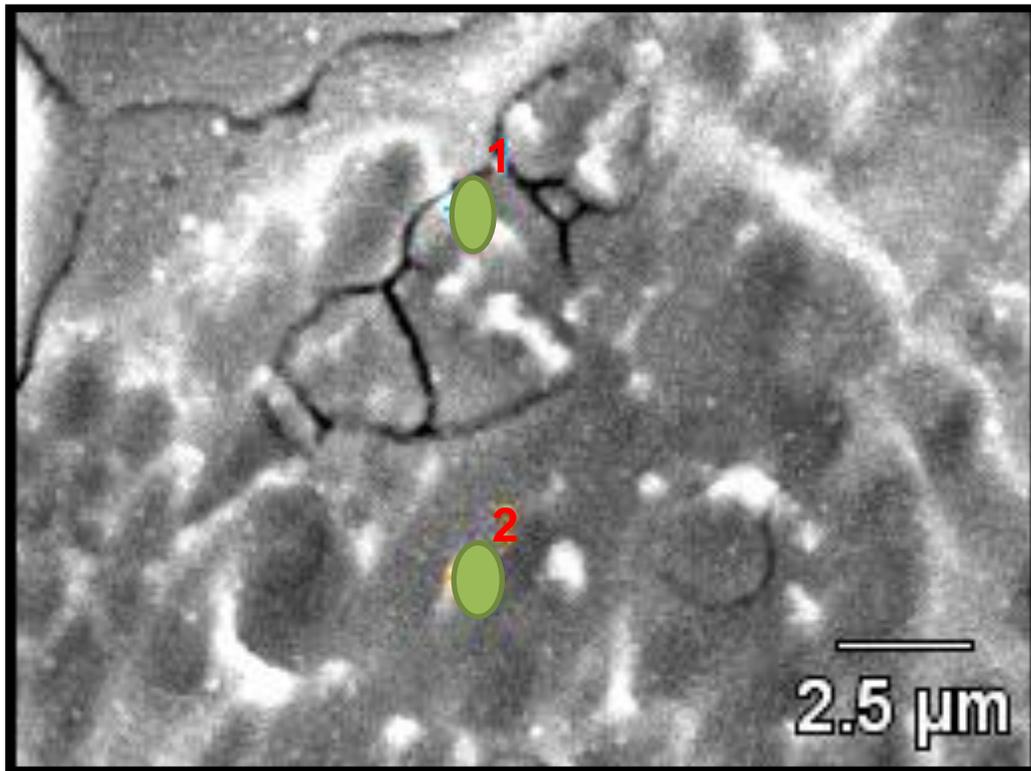


Figura 69. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 300 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)

O EDS evidencia claramente a presença de zircônio nessas regiões claras, enquanto nas regiões escuras a presença de zircônio foi mínima ou zero. Isto demonstra que a superfície não é completamente coberta pela camada de conversão mesmo após 300 s de imersão à base de ácido hexafluorzircônio.

Tabela 26. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 69. (300 segundos de imersão)

	Fe	Zn	Zr
Ponto 1	1.15	96.46	2.39
Ponto 2		98.30	1.70

Na figura 70, após 600 s as fissuras no revestimento permitem a continuação das reações catódica e anódica que conduzem a um excesso de precipitação de zircônio em algumas áreas da superfície do revestimento. O revestimento torna-se heterogêneo e poroso. Em conclusão, a eficiência do tratamento é sensível ao tempo de imersão. O tempo atua inversamente proporcional à qualidade do revestimento.

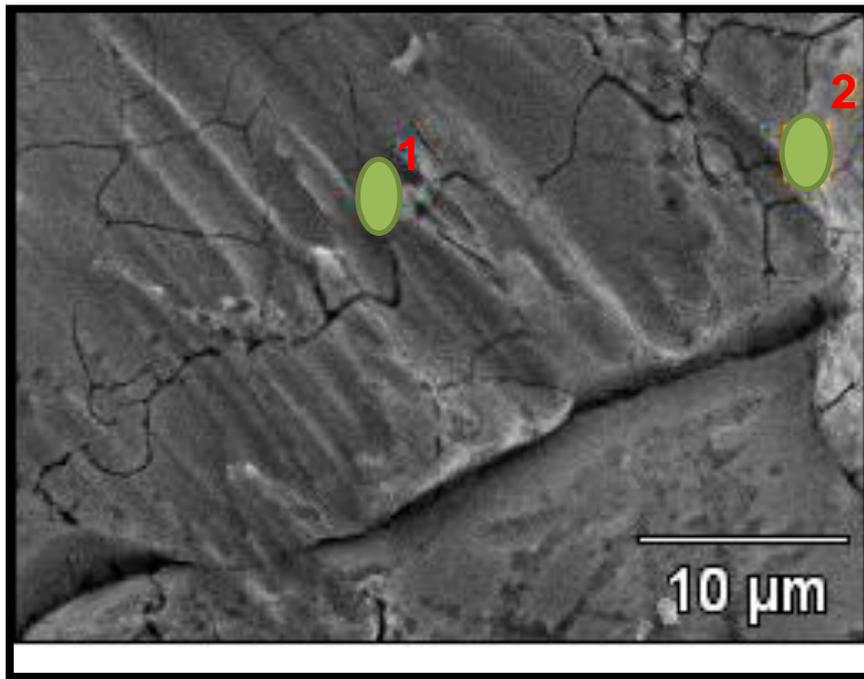


Figura 70. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de ácido hexafluorzircônio por 600 segundos em imersão. (pH 4,0 ; concentração 9%)

Embora o tempo de imersão para este caso é bem maior em relação aos demais, percebe-se que a deposição em termos quantitativos é bem próximos na faixa de 2% para os parâmetros ensaiados. Isso já seria suficiente para identificar que tempos longos não agregam qualidade ao pré-tratamento e, além disso, parecem tornar o revestimento com piores características.

Tabela 27. EDS registrado nos pontos 1 e 2 na figura 70. (600 segundos de imersão)

	Zn	Zr
Ponto 1	97,90	2,10
Ponto 2	98,12	1,88

Através de uma comparação de imagens entre uma peça com baixo tempo de imersão e uma peça que foi exposta por 60 minutos no ensaio de OCP em conversão, é possível perceber a tendência do revestimento de formar camadas ou placas que acabam ficando sobrepostas umas às outras. Apesar de ser constatada no EDS grande quantidade de ZrO_2 , na verdade a situação é prejudicial. Isso porque o fato de o revestimento estar em forma de camadas não garante aderência entre o substrato e uma pintura final, indicando não haver uma aderência entre as camadas de revestimento nanocerâmico formado.

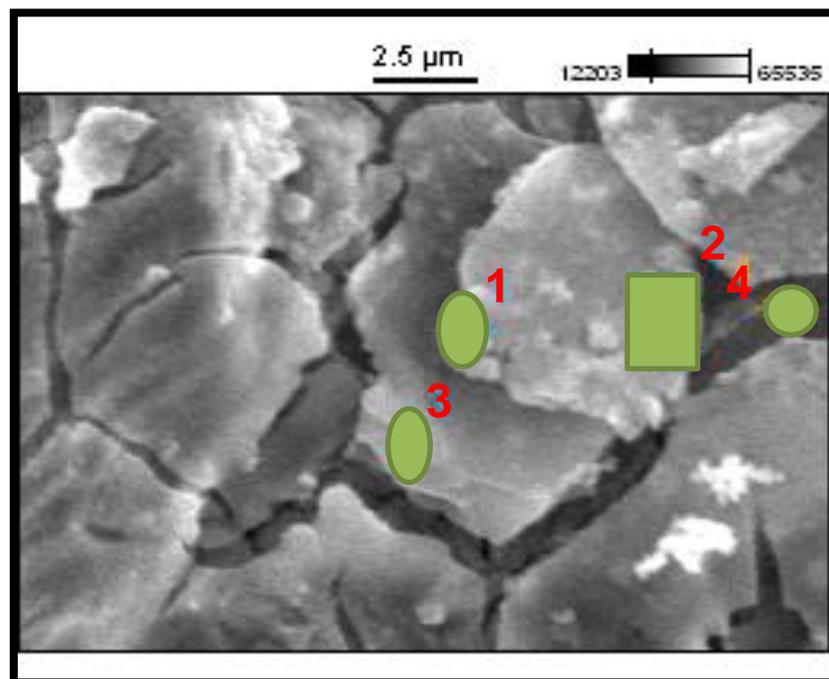


Figura 71. OCP em conversão após 60 minutos.

Na Figura 71 é possível perceber as placas formadas pelo revestimento nanocerâmico obtido após 60 minutos de imersão. Nas regiões 1, 2 e 3 há uma grande presença de zircônio enquanto na região 4 há uma pequena quantidade de

zircônio, o restante sendo zinco da camada galvanizada. Fica claro, após essa análise que há uma deposição irregular sobre o substrato, que mesmo após um longo tempo de imersão, há formação da camada, mas de maneira irregular.

Pelo resultado do EDS fica caracterizada a distribuição de camadas de zircônio em grandes proporções, mas que acabam sendo prejudiciais ao tipo de proteção que o revestimento se propõe. Na tabela 28 são mostrados os resultados de EDS para as regiões analisadas e percebe-se a grande concentração de zircônio nas camadas mais superficiais.

Tabela 28. EDS registrado nos pontos 1, 2, 3 e 4 na figura 71.

	Fe	Zn	Zr
Ponto 1	0.98	53.44	45.58
Ponto 2		72.54	27.46
Ponto 3		71.24	28.76
Ponto 4		97.95	2.05

5.3) Influência da concentração

O revestimento nanocerâmico é essencialmente o óxido de zircônio que precipita na superfície devido ao aumento local do pH oriundo da ativação do substrato. Em função da baixa solubilidade do Zr, a solução é inicialmente preparada com baixa concentração de ácido hexafluorzircônio e diluída em água deionizada.

A seguir é apresentado o desempenho do revestimento nanocerâmico obtido em diferentes concentrações de ácido hexafluorzircônio. Para esta análise, o pH da solução foi mantido em 4 e o tempo de imersão no banho foi de 120 segundos. A quantidade de Zr na película é uma função da concentração de H_2ZrF_6 na solução. Em soluções mais diluídas, mais Zr é concentrado no filme para um substrato de magnésio. (81)

5.3.1) Potencial de circuito aberto

Na Figura 72 é apresentado o potencial de circuito aberto, OCP, do aço galvanizado imerso em soluções de ácido hexafluorzircônio em diferentes concentrações. Nitidamente, evidencia-se que soluções com concentrações menores apresentam um potencial mais nobre.

No início do processo de conversão percebe-se uma pequena tendência de queda dos potenciais e após isso, um crescimento até uma estabilização. Essa queda é explicada pela ativação da superfície do substrato ocasionada pela acidez da solução.

Quando o revestimento começa de fato a depositar no substrato, o potencial tende a valores mais nobres. Indicando uma modificação superficial devido à formação do óxido de zircônio. Com relação ao potencial final após 1 hora de imersão na solução de conversão percebe-se que os potenciais tendem a uma estabilização em aproximadamente $-1,04$ V, com exceção da amostra com concentração 2% que apresenta um potencial de circuito aberto de aproximadamente $-1,02$ V, porém cabe salientar que a diferença não é significativa, uma vez que a escala do gráfico é pequena.

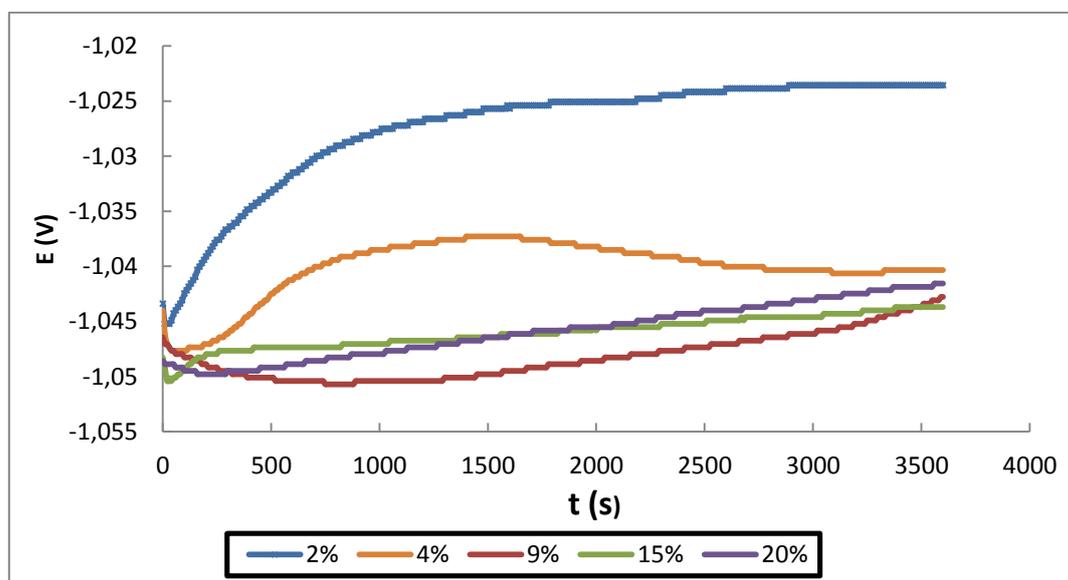


Figura 72. Potencial de circuito aberto para as diferentes concentrações de ácido hexafluorzircônio em solução de conversão por 1 hora. (pH 4,0 ; 120 s)

5.3.2) Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados para tempos de leitura após 5 minutos, 1 e 24 horas em NaCl 0,1M. As amostras foram obtidas mediante imersão do aço galvanizado durante 120 segundos em soluções de diferentes concentrações de Zr, sempre com pH 4.

Na Figura 73 o diagrama de Nyquist mostra uma tendência do arco resistivo aumentar com o aumento da concentração de H_2ZrF_6 na solução de conversão após 5 minutos em exposição ao eletrólito de NaCl 0,1M.

A concentração de 20 % apresenta um semicírculo com um arco resistivo bem superior em relação aos demais. A presença de um segundo semicírculo se caracteriza por um processo interfacial de transferência de cargas entre o revestimento e o eletrodo, ou seja, o início da oxidação do zinco.

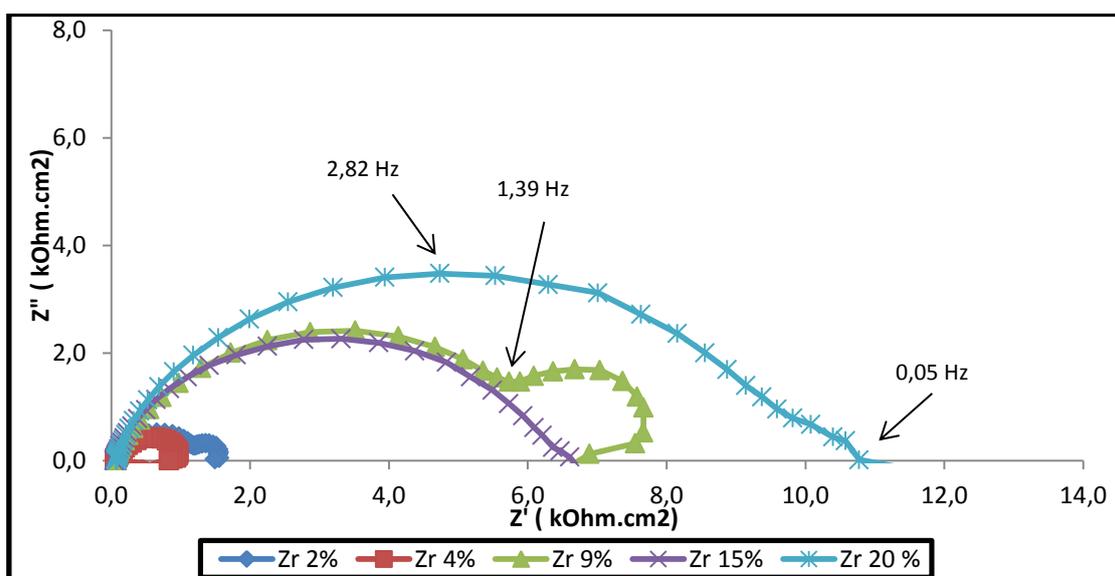


Figura 73. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2ZrF_6 após 5 minutos em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)

Para a amostra com concentração 9% há a formação de um segundo arco resistivo. Já para 2 e 4%, os arcos indutivos são muito inferiores quando comparados aos demais resultados (9, 15 e 20%) com valores de resistência abaixo de 2 KOhm. cm^2 . Pode-se dizer que todas as amostras apresentaram um segundo arco capacitivo, nas correspondentes a concentrações mais baixas de Zr esse arco ficou mais evidente. Concentrações baixas sugerem uma impedância inferior, apesar de apresentarem um potencial de circuito aberto mais nobre, conforme descrito anteriormente.

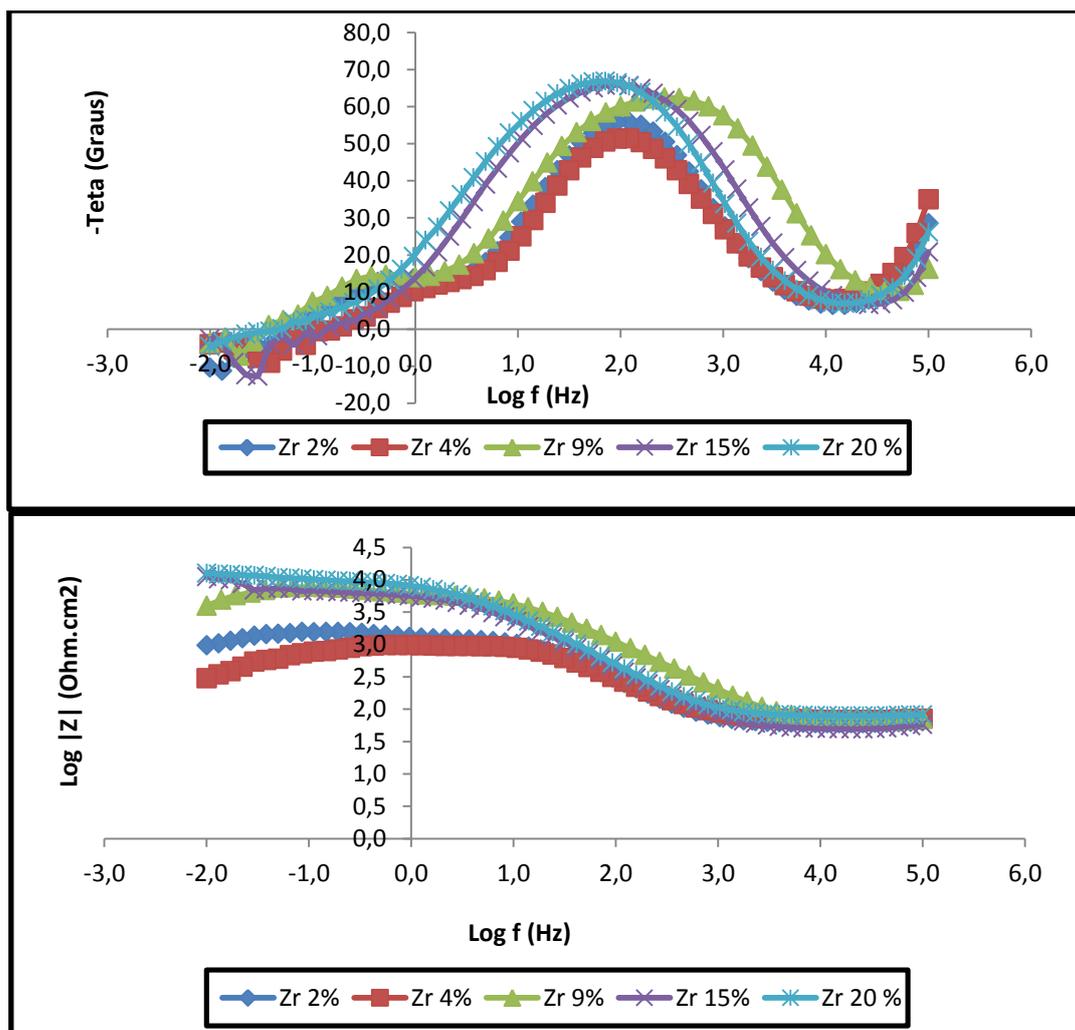


Figura 74. Diagrama de Bode de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2ZrF_6 após 5 minutos em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)

O diagrama de Bode (Figura 74) evidencia os dois pontos de inflexão, reforçando a ideia de dois arcos. Como nem sempre é possível realizar medidas em frequências muito baixas, as quais são necessárias para a obtenção de um semicírculo, a representação de Bode pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência e assim determinar o valor de R_p .

Após 1 hora de ensaio, uma nova leitura de impedância foi realizada. A amostra de concentração 20 % apresenta o maior arco após este tempo. Em seguida aparecem as amostras de 9 e 15 %. Já começa a chamar atenção que a diferença entre as amostras já não chega a ser tão significativa. Para as concentrações 2%, 4%, 9% e 15% um segundo arco já aparece, indicando uma possível ruptura do filme ou camada formada.

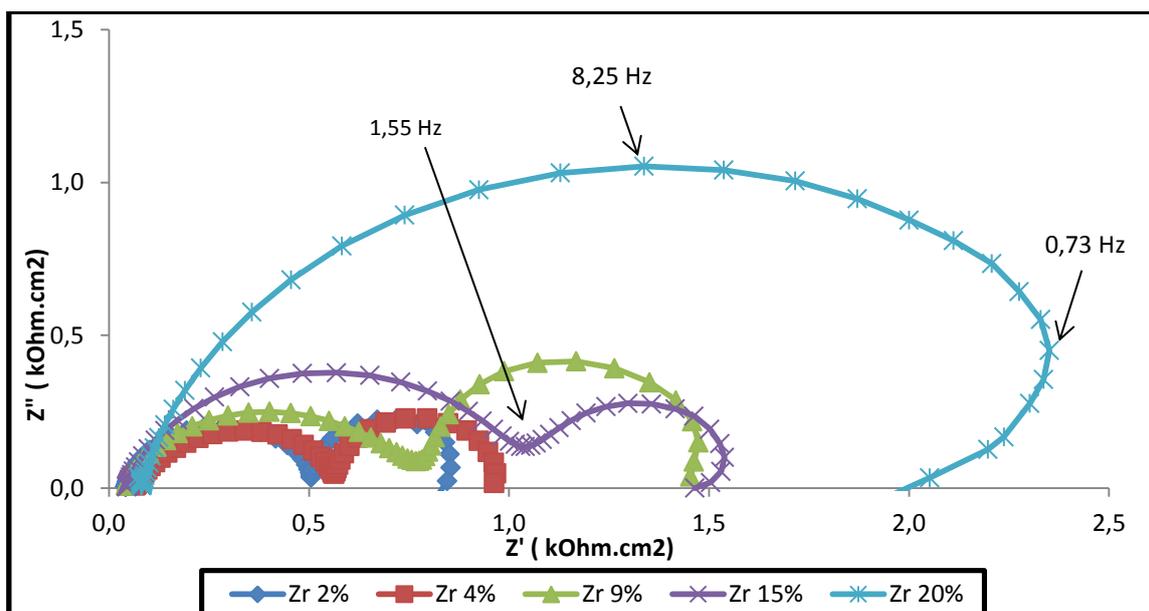


Figura 75. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 1 hora em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)

Os resultados no diagrama de Nyquist são confirmados nos diagramas de Bode. Neste diagrama fica clara a diferença existente entre a concentração de 20% e as demais concentrações. Para todas elas, há a evidência de um segundo ângulo de fase, complementando as informações extraídas do diagrama de Nyquist.

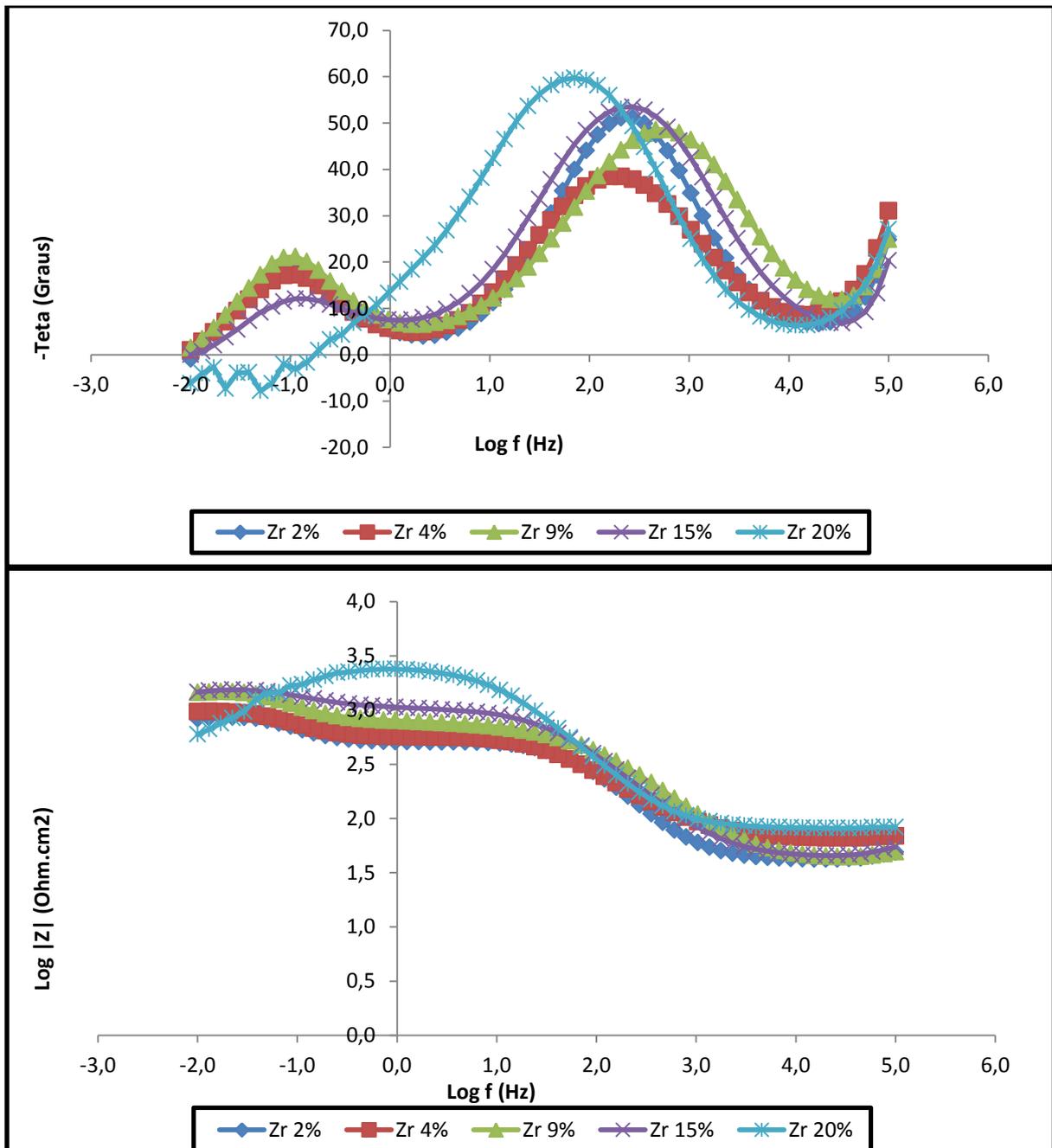


Figura 76. Diagrama de Bode de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 1 hora em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)

Em 24 horas de ensaio, uma nova leitura da impedância foi realizada. Para este caso foi verificada uma inversão nos resultados obtidos até então. Os melhores resultados foram obtidos por concentrações mais baixas de 2 e 4%, com curvas bem similares conforme mostrado na Figura 77.

O processo corrosivo neste caso começa a ficar acentuado. Na região da amostra que fica em contato com a solução de cloreto de sódio, há formação de produtos de corrosão branca que ficam depositados na superfície. Tal produto de

corrosão acaba por influenciar o resultado de certa forma, uma vez que o produto fica na superfície. Esse produto de corrosão ficou mais evidenciado para as amostras com concentrações 2 e 4%, podendo ser um indicativo na influência do resultado da impedância.

Segundo Verdier a ineficácia da solução de H_2ZrF_6 mais concentrada provavelmente está relacionada à sua alta agressividade devido aos íons de flúor e da natureza da zircônio e complexos sob essas condições. Serão necessários mais estudos para determinar o nível de proteção contra a corrosão fornecida por esses filmes. No entanto sugere-se que a área não coberta pela película tem uma tendência para corroer primeiro em meios agressivos. (2)

Para as concentrações de 9, 15 e 20 % o comportamento foi muito similar, apresentando 2 arcos de impedância conforme Figura 77 e através das curvas de Bode na Figura 78.

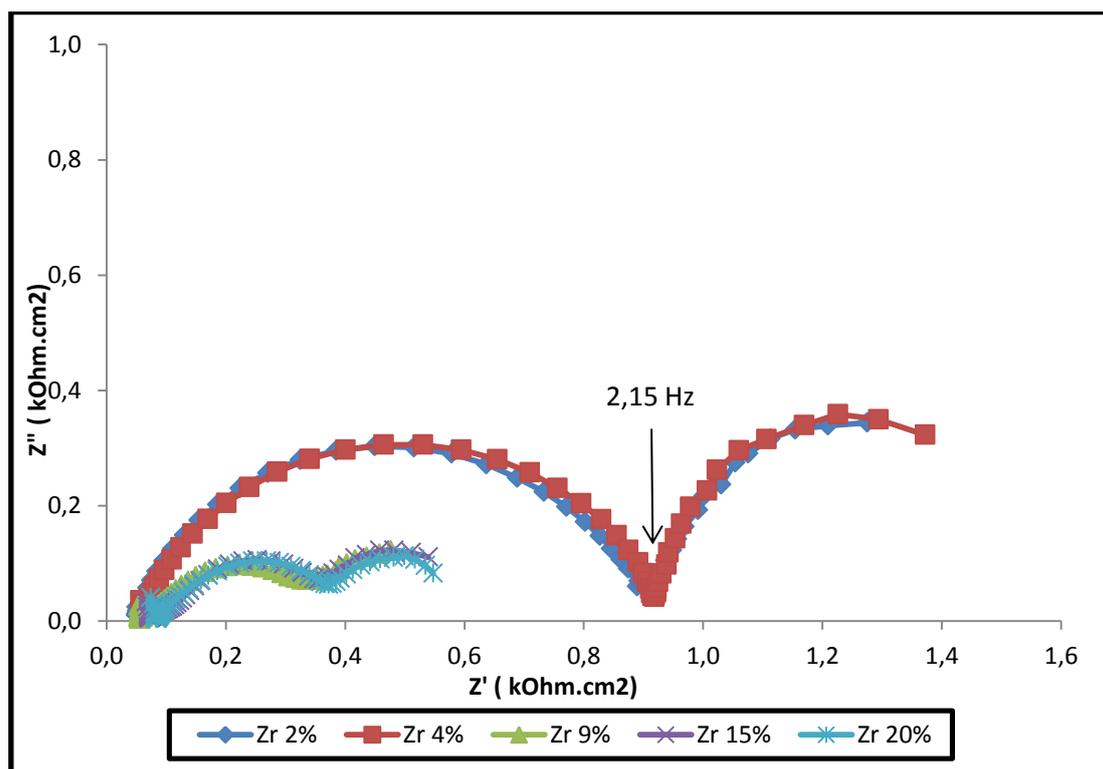


Figura 77. Diagrama de Nyquist de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 24 horas em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)

Deve-se notar que, embora estas curvas sejam semelhantes na forma, eles diferem no tamanho. Isto significa que o mesmo fenômeno pode ter ocorrido em todos estes revestimentos, mas ao longo de uma área efetiva diferente em cada caso.

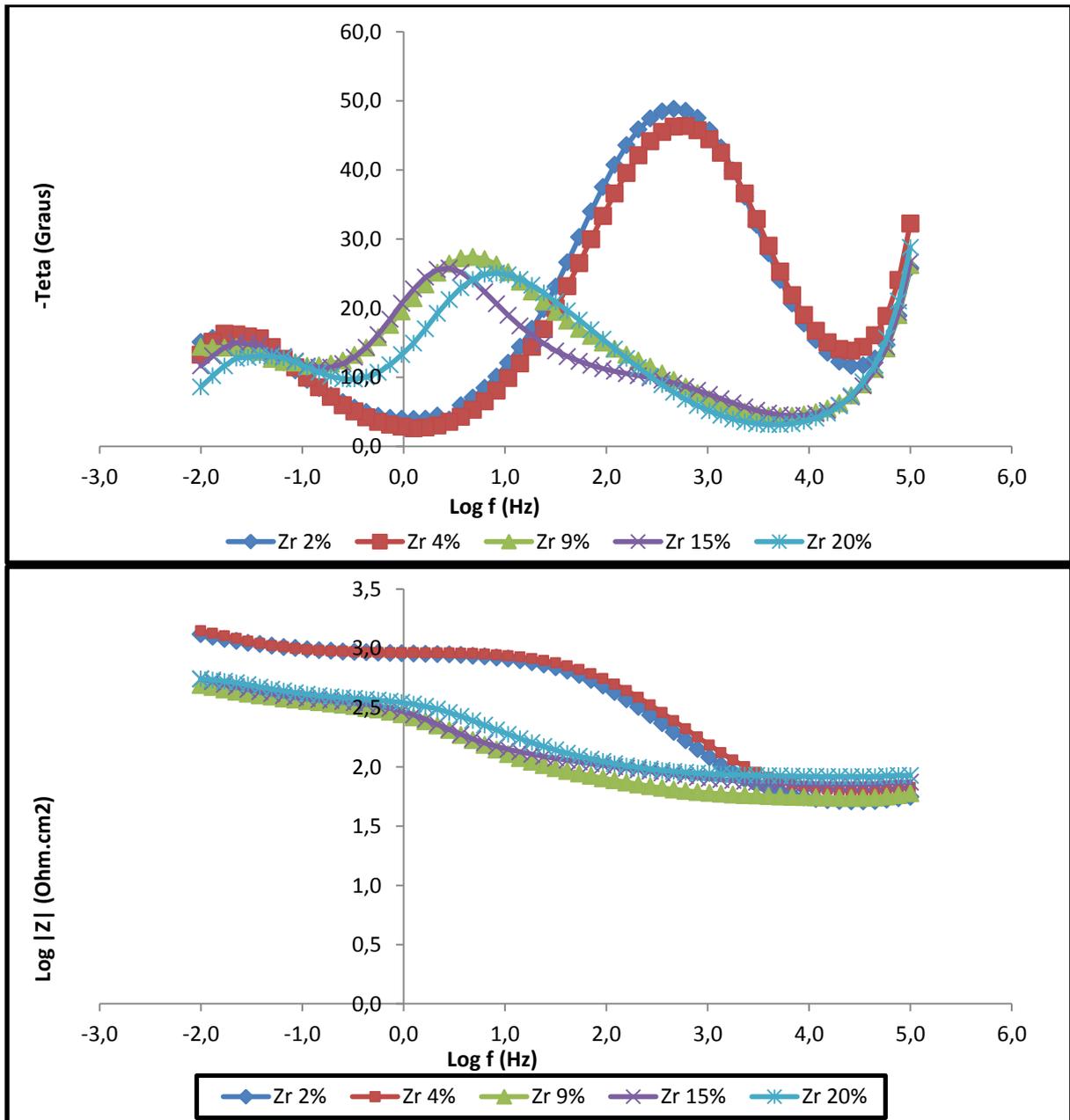


Figura 78. Diagrama de Bode de aço galvanizado tratado em diferentes concentrações de H_2Zr_6 após 24 horas em meio corrosivo NaCl 0,1M. (pH 4,0 e tempo de imersão 120s)

Na figura 79 é possível visualizar que para concentrações baixas de 2 e 4%, não há uma queda significativa de resistência máxima ao passar de 5 minutos para 1 hora. Para as concentrações de 9 e 15 % a resistência máxima encontrada após 5 minutos em contato com o eletrólito é aproximadamente 11 KOhm.cm², valores que caem para uma faixa de 3,0 KOhm.cm² após 1 hora. Isso pode ser um indicativo que essa faixa de concentração apresenta resultados similares, ou seja, maiores concentrações não agregam resistência ao corpo de prova.

Em números absolutos, os melhores resultados são vistos para as peças que utilizaram uma concentração de 20 %. Após 5 minutos em NaCl a resistência máxima foi de 17,2 KOhm.cm²; valor que passou para 3,8 após 1 hora, apresentando entretanto, a maior redução comparativamente.

Esses resultados sugerem que após tempos maiores em contato com o eletrólito a diferença de concentração não passa a ser um fator determinante para garantir um bom desempenho. Entretanto, a manutenção do valor da impedância ao longo do tempo de imersão, como indicam os resultados para concentrações de 2% e 4%, indica um sistema com maior estabilidade.

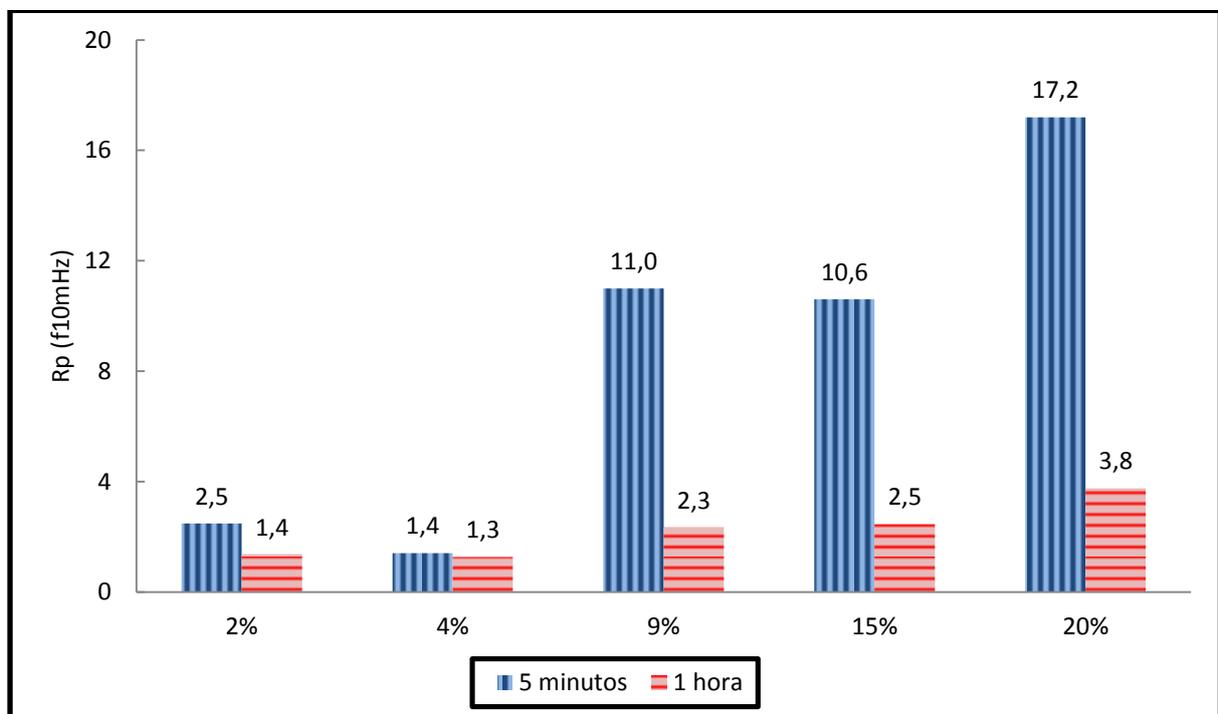


Figura 79. Rp (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo para diferentes concentrações.

5.3.3) Polarização Potenciodinâmica

Evidencia-se através da Figura 80, que para concentrações de 2 e 4 %, o Ecorr ocorreu em potenciais mais nobres em relação aos demais. Em algumas curvas percebe-se que há um princípio de formação de um novo potencial de passivação, que não chega a acontecer. Isso pode ser explicado por irregularidades do revestimento e a formação dos produtos de corrosão do substrato.

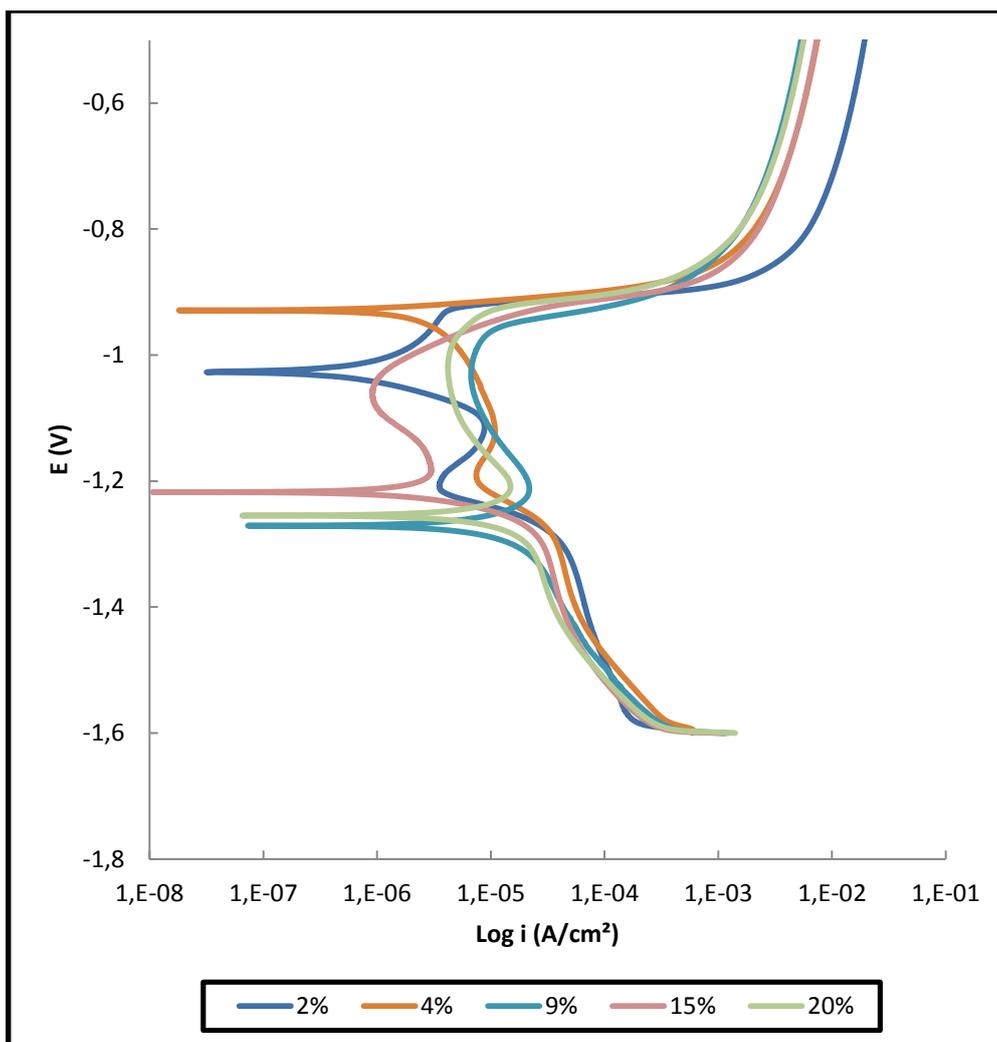


Figura 80. Curvas de polarização potenciodinâmica em amostras obtidas em solução de conversão à base de hexafluorzircônio em diferentes concentrações.

O método de extrapolação da reta de Tafel necessita de pelo menos uma reta bem definida para garantir um resultado mais preciso, porém isso nem sempre ocorre. Para minimizar problemas nas curvas, um dos métodos usados é a redução da queda ôhmica através de técnicas que minimizem esta queda. Os valores de E_{corr} e I_{corr} , assim como a resistência à polarização e a taxa de corrosão anual, são detalhados na tabela 29. O menor potencial de corrosão foi lido para a amostra de concentração 4%.

A amostra 2% apresentou o menor valor dentre as concentrações estudadas, o que está em acordo com estudos onde se sugere que concentrações mais baixas de ácido hexafluorzircônio são favoráveis à deposição do óxido de zircônio na superfície.

Tabela 29. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel.

Concentração	E _{corr} (V)	R _p (KOhm)	I _{corr} (A/cm ²)
2%	-1,027	1,8E+4	3,9E-7
4%	-0,941	3,7E+3	2,8E-6
9%	-1,271	5,2E+3	9,7E-6
15%	-1,218	8,7E+2	1,7E-6
20%	-1,255	1,5E+2	4,1E-6

A figura 81 apresenta os valores do potencial de corrosão e da corrente de corrosão para as diferentes amostras. Fica evidente a taxa de corrosão menor para a menor concentração de Zr.

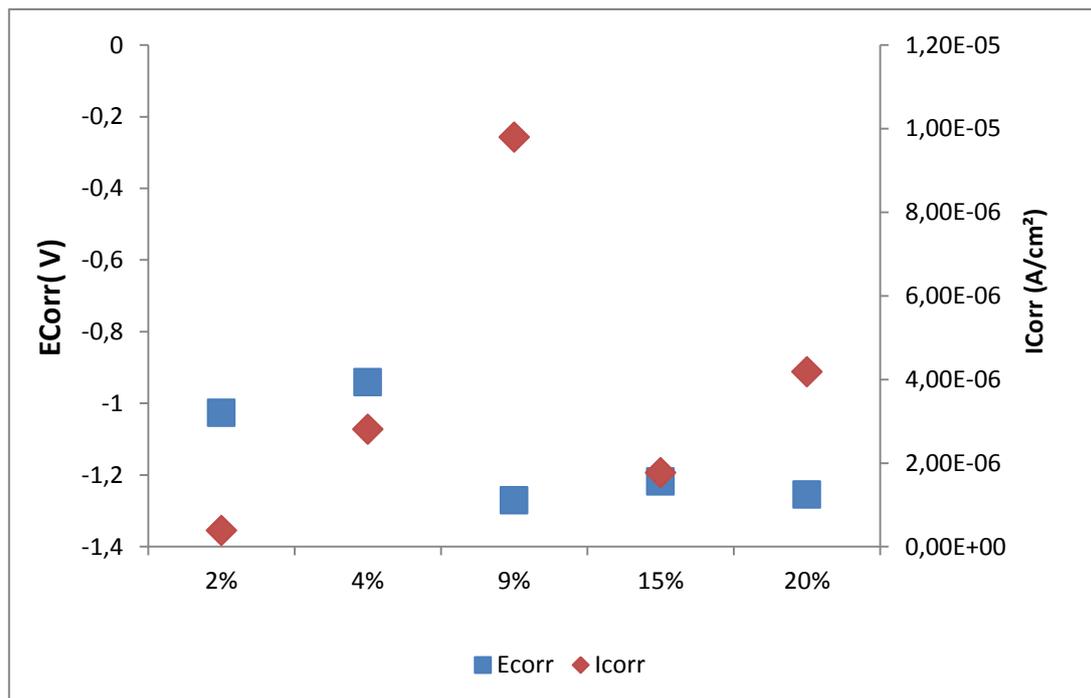


Figura 81. Potencial e Corrente de corrosão para as diferentes concentrações.

5.3.4) Névoa salina

Todas as chapas foram pintadas antes do ensaio e as bordas foram isoladas com parafina para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Para o ensaio de salt-spray e de migração foi utilizada uma tinta nitrocelulose, indicada para uso em aço galvanizado. Já o ensaio de aderência foi realizado utilizando uma tinta esmalte sintética, não sendo muito indicada para uso em materiais galvanizados, porém para o nosso estudo foi útil, pois foi possível verificar diferenças entre as amostras, o que não foi possível utilizando tinta nitrocelulose.

Amostras de Zr 4%, Zr 9% e o 15%, mesmo após 456 horas de ensaio, não apresentaram bolhas, nem corrosão na superfície. As amostras de Zr 2% e Zr 20% já começaram a apresentar bolhas de grau 1 na superfície após o mesmo tempo de exposição. A diferença entre todas as amostras foi, portanto, mínima. Esse resultado se deve também a qualidade da tinta empregada.

Tabela 30. Ensaio de névoa salina para diferentes concentrações após 456 horas de exposição.

Amostra Tempo	2%	4%	9%	15%	20%
24 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
216 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
360 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
408 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
456 horas	F0,T1,D1	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T1,D1

A avaliação do ensaio de migração subcutânea em amostras tratadas com revestimento de conversão à base de hexafluorzircônio em soluções com diferentes concentrações está apresentado na tabela 31. 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.

A migração para o revestimento de concentração 4% teve o melhor resultado com um destacamento médio de 1,5 mm. A maior migração foi encontrada

para o revestimento obtido na concentração de 9%. De maneira geral, os resultados para todas as concentrações estudadas foram muito similares entre si.

Tabela 31. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes concentrações. (ASTM D1654).

Concentração	Migração (mm)
2%	2,0
4%	1,5
9%	3,0
15%	2,0
20%	2,0

O ensaio de aderência assim como nos demais parâmetros avaliados, utilizou uma tinta esmalte sintética como revestimento final e foi realizado em duplicata. Os melhores resultados foram apresentados para concentrações de 9 e 15 %, que apresentaram GR1, ou seja detacamento de cerca de 5% da região analisada conforme visualizado na Figura 82.

Para concentrações baixas de ácido hexafluorzircônio como no caso de 2%, a aderência não apresentou um bom desempenho. Tal fato pode estar relacionado a uma cobertura mínima da superfície, insuficiente para registrar uma adesão entre o substrato e a camada de tinta.

Em concentrações mais elevadas, como no caso de 20%, a aderência também apresentou um desempenho mínimo, ficando com GR4, similar a uma concentração 2%. Para este caso, porém, a explicação é outra. O que acontece é que maiores concentrações possuem mais íons fluoretos no banho, e isso acaba atacando a superfície de forma agressiva. A camada galvanizada acaba iniciando um processo de corrosão (81)

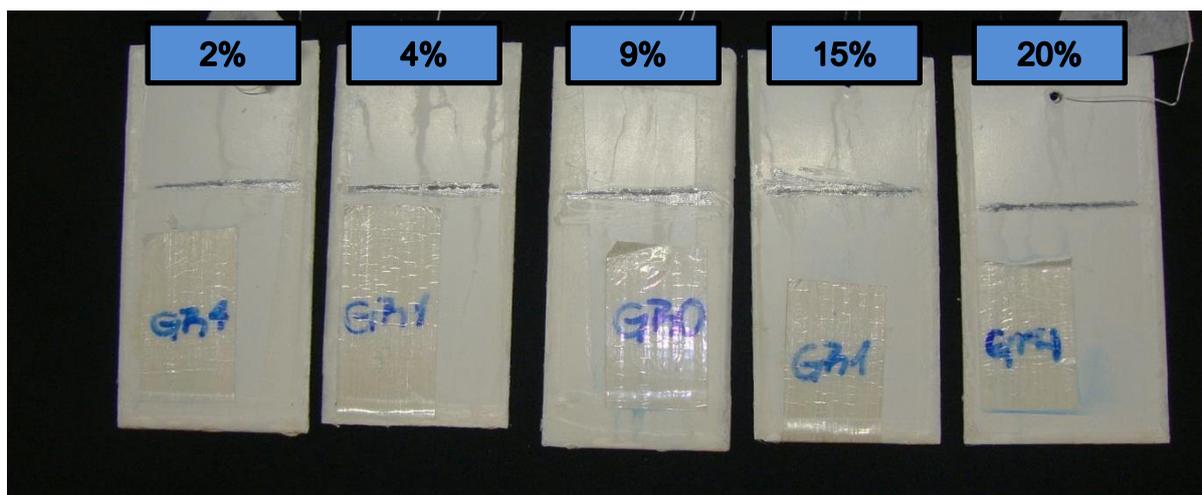


Figura 82. Amostras para diferentes concentrações de solução à base de H_2ZrF_6 após o ensaio de aderência.

Tabela 32. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes concentrações em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.

Concentração	Aderência
2%	GR4
4%	GR2
9%	GR1
15%	GR1
20%	GR4

5.3.5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através dos ensaios de MEV/EDS foi possível verificar a deposição dos pré-tratamentos estudados além de uma análise semiquantitativa da composição. As figuras a seguir mostram a imagem de MEV/EDS para os revestimentos nanocerâmicos após 2 minutos de imersão na solução com concentração de 2, 4, 9, 15 e 20 %. A presença de Zr no EDS confirma a deposição do revestimento nanocerâmico na superfície. Artigos relatam que o zircônio deposita preferencialmente em defeitos superficiais ou partículas intermetálicas, o que deve

ser considerado ao escolher o tempo de deposição do revestimento. Concentrações maiores são mais agressivas, possivelmente devido aos íons de flúor que atacam a superfície.

Na figura 83 é mostrada a imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra utilizando concentração de ácido hexafluorzircônio de 2%. Segundo Verdier (2), baixas concentrações favorecem a formação do revestimento de zircônio. Mesmo com uma concentração relativamente baixa, as regiões analisadas apresentaram quantidade de zircônio próximo das concentrações maiores analisadas. (tabela 33).

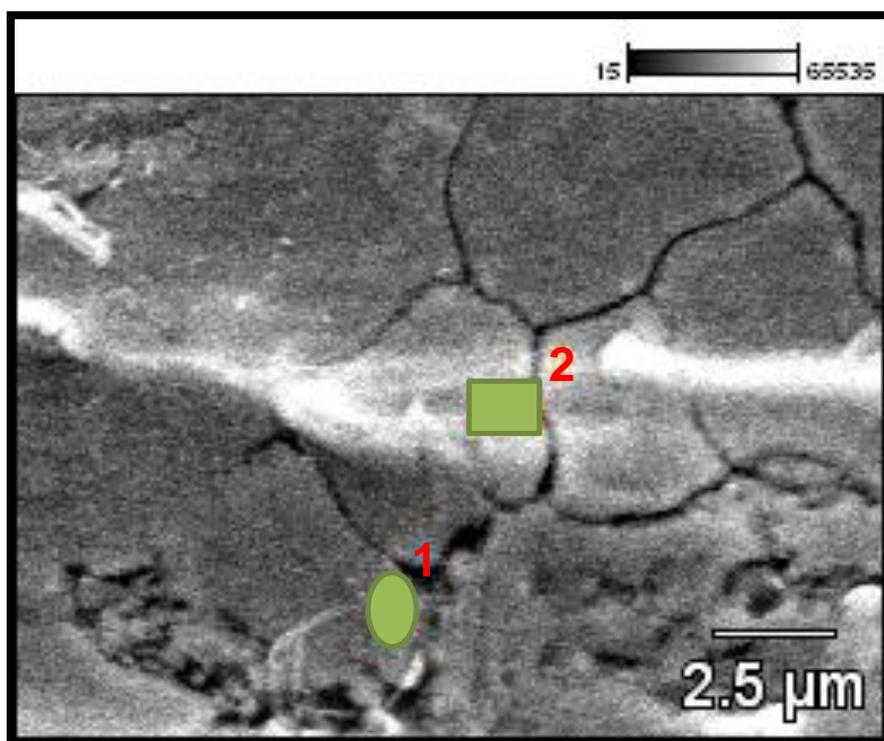


Figura 83. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H₂ZrF₆ com concentração 2%.

Nas imagens de MEV/EDS observa-se pequenos pontos possivelmente da camada formada, indicando que a camada não é distribuída uniformemente na superfície. Análise elementar mostra a presença de zircônio tanto no ponto 1 com 1,56% em peso, quanto para a região 2 onde temos a presença de 2,02% de zircônio. A presença de ferro pode ser um indicativo de uma camada galvanizada não uniforme em todo substrato.

Tabela 33. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 83.

	Fe	Zn	Zr
Ponto 1		98.44	1.56
Ponto 2	2.51	95.47	2.02

Ao aumentar a concentração de H_2ZrF_6 para 4% (Figura 84), a superfície apresenta-se em formas de pequenas agulhas. Industrialmente, a concentração de 4% é utilizada em algumas empresas através do método de spray.

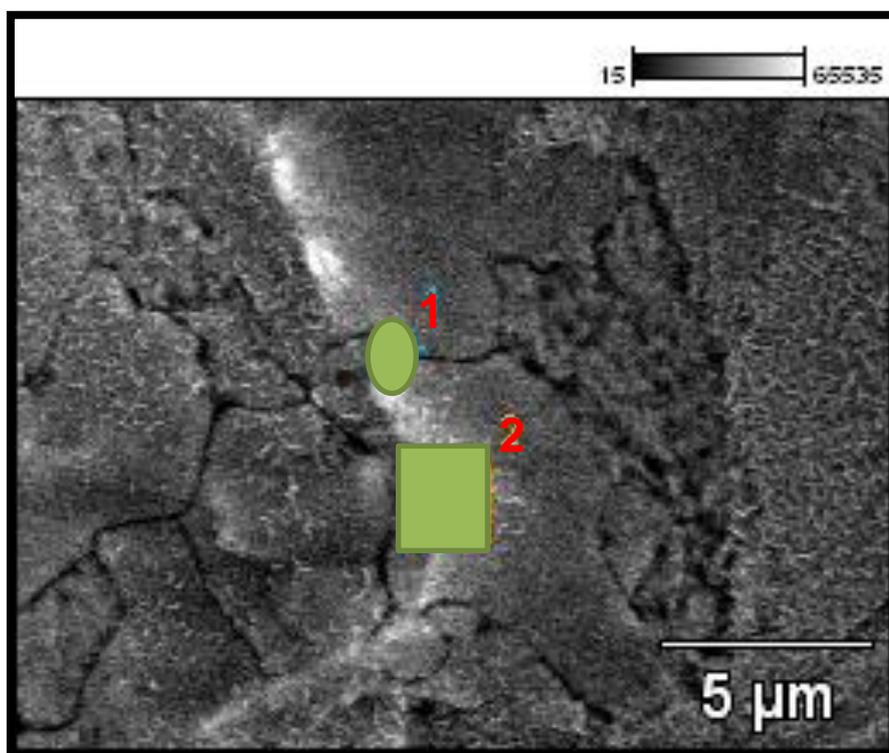


Figura 84. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 4%.

Para amostras tratadas com H_2ZrF_6 4%, a camada convertida apresenta o mesmo contraste de áreas escuras e claras que quando utilizado uma concentração de 2%. 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 áreas da superfície tratada onde não se detecta Zr.

A tabela de EDS mostrada a seguir contém os dados do ponto 1 e região 2 analisados para a concentração de 4%. Em relação ao corpo de prova que utilizou 2% de concentração, é verificada uma redução na quantidade de zircônio depositado na superfície, sempre salientando que a leitura do EDS não é uma medida quantitativa e pode sofrer distorções.

Tabela 34. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 84.

	Zn	Zr
Ponto 1	99.51	0.49
Ponto 2	98.91	1.09

A deposição do nanocerâmico em solução contendo 9% de Zr apresentou-se mais uniforme ao ser comparado com concentrações menores conforme visualizado na Figura 85, porém não é em toda superfície que é encontrado o óxido de zircônio depositado. Segundo alguns autores, o depósito somente acontece em sítios ativos, regiões chamadas de intermetálicas.

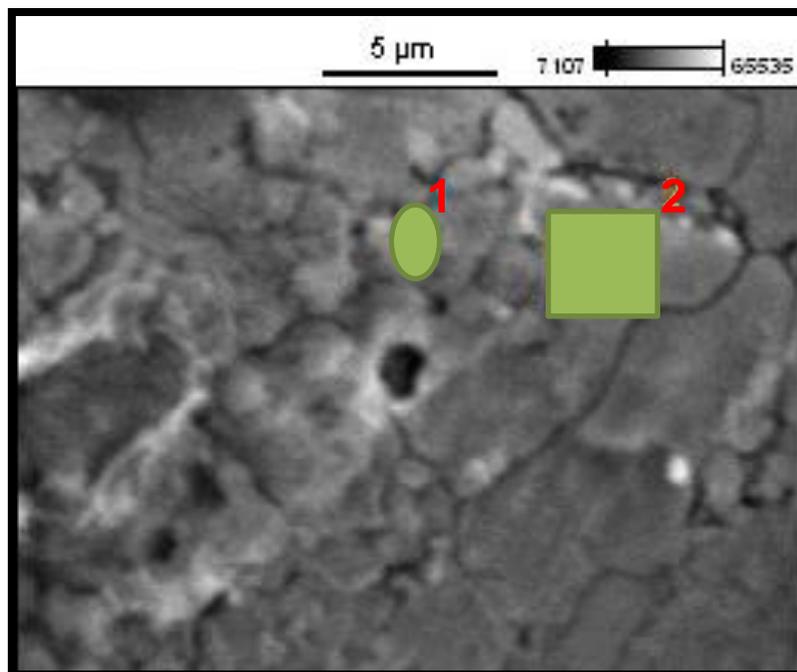


Figura 85. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 9%.

No EDS deste corpo de prova foi encontrado cloreto, possivelmente uma impureza proveniente da preparação da superfície. Nesta imagem de microscopia já começa a ser percebida uma mudança na morfologia da superfície, deixando a mesma com um aspecto aparentemente mais rugoso.

Tabela 35. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 85. (concentração 9%)

	Cl	Fe	Zn	Zr
Ponto 1	1.68		96.99	1.23
Ponto 2		0.72	97.68	1.60

Para peças que foram imersas em um banho de ácido hexafluorzircônio 15% visualizada na Figura 86, o comportamento foi muito similar quando utilizado concentração 9% e também foram detectadas áreas mais claras e mais escuras, onde as regiões claras indicam uma presença maior de zircônio depositado.

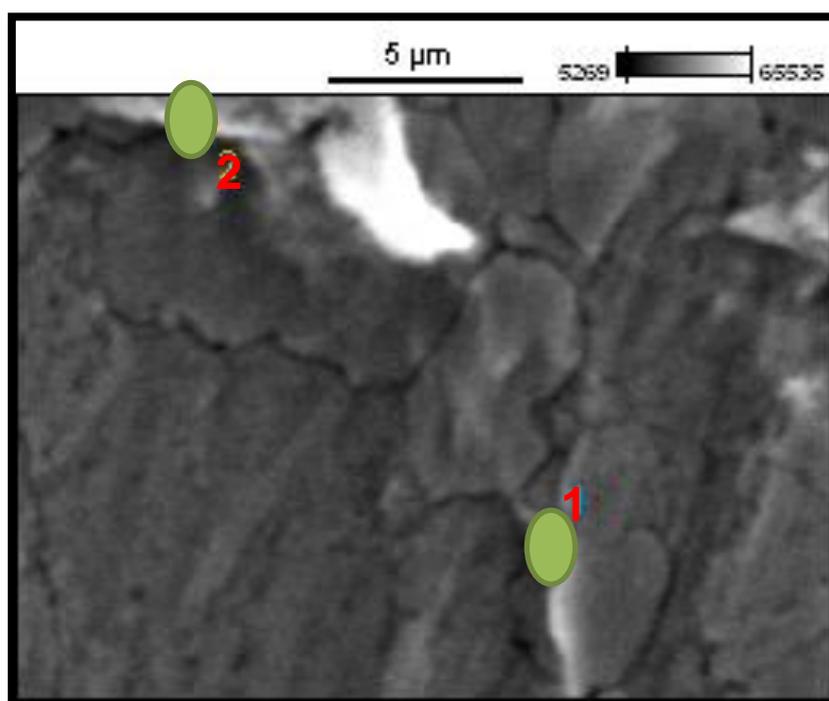


Figura 86. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 15%.

O EDS nas regiões mais claras indica a presença de zircônio conforme visto na tabela 5, onde o ponto 1 apresentou 1,76% de Zr e no ponto 2 1,52%. Assim

como já foi mencionado em outras imagens de microscopia, neste caso o depósito acontece preferencialmente em sítios ativos, regiões chamadas de intermetálicas.

Tabela 36. EDS registrado nos pontos 1 e 2 referenciados na figura 86. (concentração 15 %)

	Zn	Zr
Ponto 1	98.24	1.76
Ponto 2	98.48	1.52

Na figura 87 é mostrado o MEV/EDS para a amostra obtida em solução de ácido hexafluorzircônio com concentração 20 %, onde nitidamente são percebidos pontos e regiões mais claras que através do EDS indicam ser o óxido de zircônio depositado.

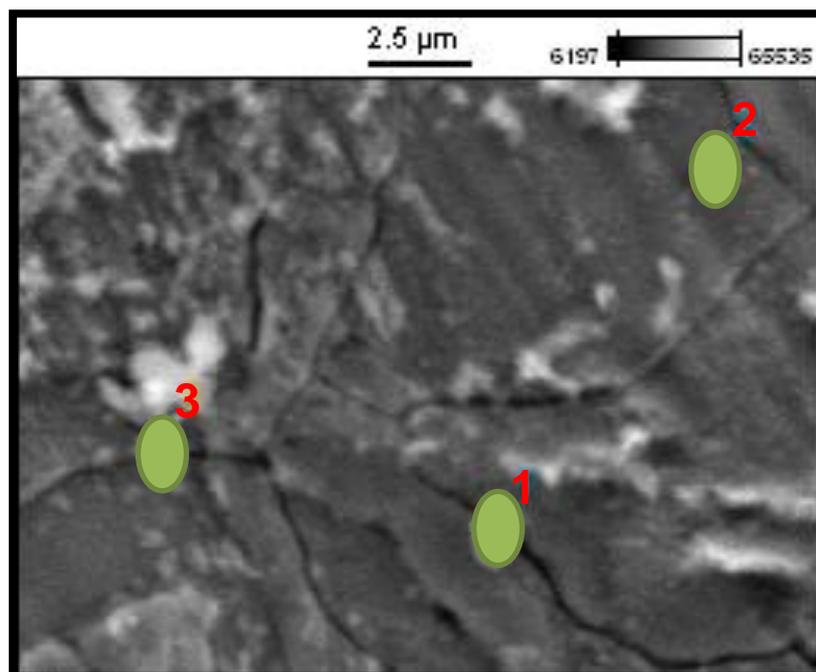


Figura 87. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado por imersão (2 minutos) em solução à base de H_2ZrF_6 com concentração 20%.

Conforme a imagem, a deposição de nanocerâmico não cobre toda superfície e onde está depositada parece ter camadas com espessuras não uniformes.

Análise elementar mostra a presença de zircônio na região 1 (2,55 % Zr) e ponto 2 (3,05%). A deposição do revestimento apresenta-se de maneira não uniforme e alguns sítios ativos do substrato. Há uma maior quantidade de Zr detectado no EDS em relação as outras concentrações, dando um indicativo que para maiores concentrações, há maiores quantidades de Zr depositado na superfície.

Tabela 37. EDS registrado nos pontos 1; 2 e 3 referenciados na figura 87. (concentração 20 %)

	Al	Fe	Zn	Zr
Ponto 1		10.65	86.81	2.55
Ponto 2	2.17	1.49	93.29	3.05
Ponto 3		2.63	94.86	2.50

Comparando as tabelas relativas ao EDS, pode-se observar que a concentração de Zr é mais alta nos pontos onde foi encontrada a presença de Fe. Isso pode indicar uma preferência de deposição em sítios ativos, conforme é relatado na literatura, especialmente quando utilizadas ligas de alumínio.

5.4) Comparação do revestimento à base de zircônio com cromatizante trivalente, cromatizante hexavalente e fosfatizado

O objetivo inicial do uso de ácido hexafluorzircônio é para substituir os pré-tratamentos usados atualmente como o cromo hexavalente e a fosfatização. O cromo trivalente entra como um concorrente ao zircônio nessa ideia do uso de um pré-tratamento favorável ambientalmente. Os ensaios foram realizados para os pré-tratamentos atuais e também para dois pré-tratamentos à base de zircônio que demonstraram os melhores resultados nos ensaios de variação dos parâmetros acima citados. Os melhores resultados de revestimento à base de ácido hexafluorzircônio foram quando foram utilizadas as seguintes formulações:

- Concentração 4%; pH 3,5; imersão 120 segundos;
- Concentração 9%; pH 3,5; imersão 120 segundos;

5.4.1) Potencial de circuito aberto

Através do método de OCP pode-se analisar a variação do potencial em relação ao tempo usando como eletrólito a própria solução de conversão do respectivo revestimento.

Para cada pré-tratamento foi utilizada uma célula eletroquímica onde foi colocado o respectivo banho e então foi realizada a leitura do potencial de circuito aberto por 1 hora. A cromatização hexavalente apresentou um comportamento praticamente linear durante todo ensaio, ficando estável em aproximadamente -0,85V.

A cromatização trivalente iniciou em um potencial próximo a -0,90V e após uma pequena queda, o seu potencial cresceu até um potencial mais nobre em aproximadamente -0,50V após 1 hora, um valor muito diferente quando comparado aos demais resultados obtidos. (Figura 88)

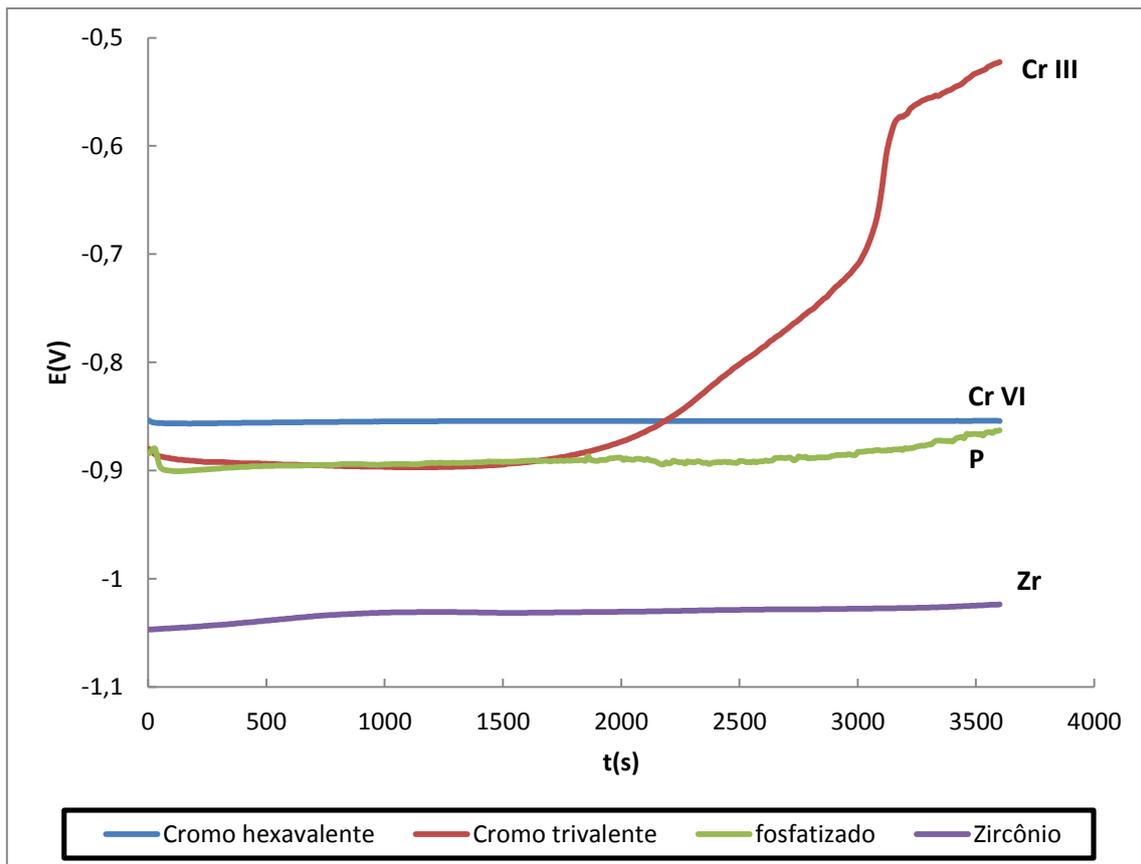


Figura 88. OCP em solução de conversão para os diferentes revestimentos.

O revestimento a partir de H_2ZrF_6 apresentou uma curva bem estável, sofrendo pequena variação ao longo do tempo de ensaio. O potencial OCP manteve-se na faixa de $-1,03V$ conforme visualizado na figura 88, foi o potencial mais ativo dentre os pré-tratamentos analisados. As curvas de potencial de circuito aberto para as duas amostras de nanocerâmico apresentou curvas muito similares, por isso optou-se por ilustrar somente uma curva na Figura 88.

5.4.2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O ensaio de impedância eletroquímica foi realizado da mesma forma dos estudos realizados anteriormente com os parâmetros de pH, concentração e influência do tempo de imersão. A figura 89 apresenta o comportamento dos diversos sistemas após 5 minutos de imersão em NaCl 0,1M.

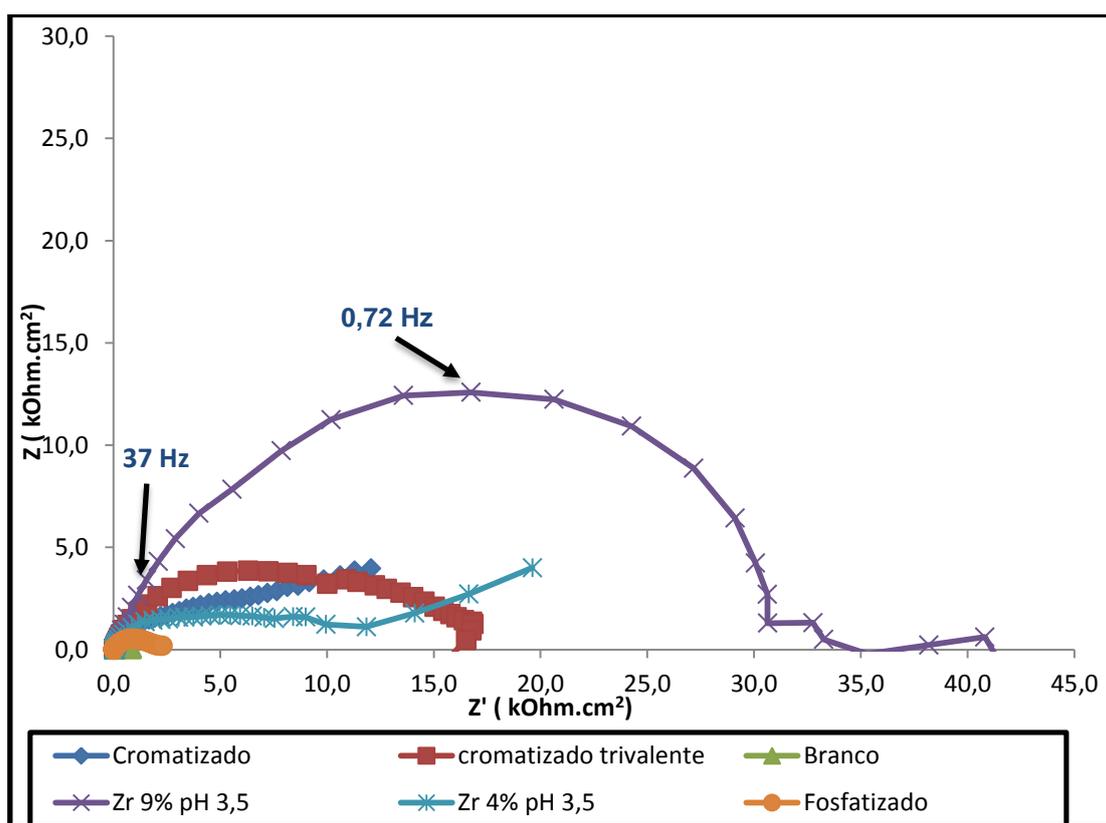


Figura 89. Diagramas de Nyquist para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 5 minutos em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.

O melhor desempenho foi apresentado para a solução à base de ácido hexafluorzircônio 9% e pH 3,5, obtendo um arco muito superior em relação aos demais. A amostra que utilizou revestimento à base de cromo hexavalente apresentou uma curva com tendência a crescer, ainda sem formar um arco. Para este caso é possível que o desempenho pudesse ser similar ao zircônio 9% pH 3,5.

O fosfatizado apresentou resistência baixa, ficando próxima ao branco (superfície apenas galvanizada, sem nenhum tipo de pré-tratamento). Esse pré-tratamento é sabidamente poroso, com a finalidade de promover uma grande aderência com uma pintura. Por esse motivo a impedância do sistema apresenta valores de baixa resistência. O cromatizado tri e hexavalente apresenta um comportamento onde não é possível definir os arcos capacitivos.

No diagrama de Bode, ilustrado na Figura 90, as curvas possuem uma similaridade, de tal forma que apenas algumas informações podem ser extraídas.

A curva do revestimento fosfatizado apresentou um comportamento anômalo em relação às demais para baixas frequências. Neste caso pode ter acontecido alguma interferência externa.

Conclui-se que o tempo de 5 minutos é muito curto, estando as amostras ainda não estabilizadas.

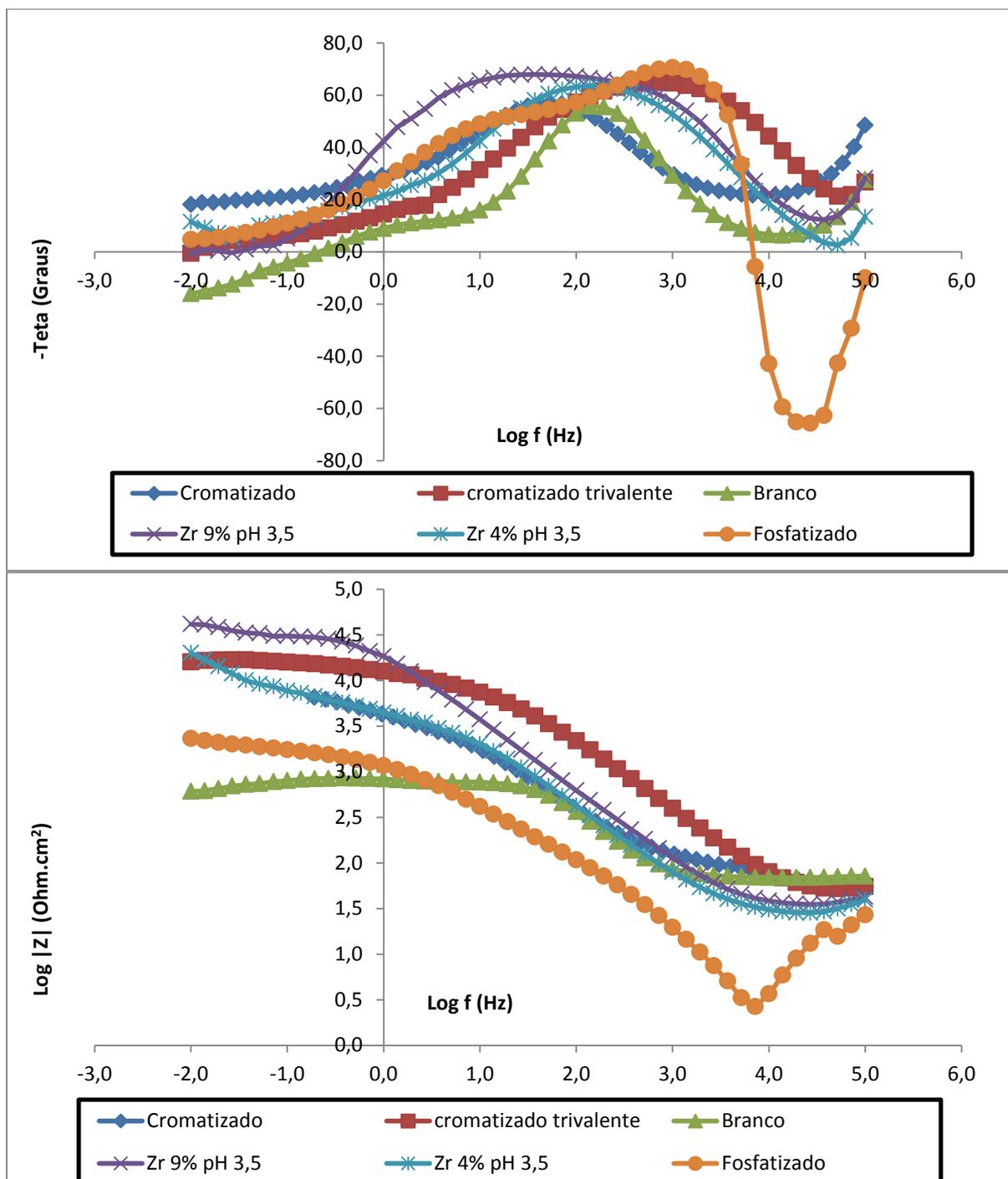


Figura 90. Diagramas de Bode para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 5 minutos em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.

A leitura novamente foi realizada após 1 hora em contato com meio corrosivo conforme Figura 91. O revestimento Zr 9% manteve-se com o melhor desempenho entre os tratamentos avaliados. O revestimento de cromo hexavalente apresenta-se de forma idêntica ao ensaio realizado para 5 minutos (Figura 89), com tendência a formar um arco de maior amplitude.

No Zr 4%, aparece um segundo arco, o que de fato comprovado no diagrama de Bode pela existência de dois picos no gráfico de ângulo de fase. O Zr 4% apresentou uma queda significativa após 1 hora em contato com o eletrólito. Outro revestimento que apresentou queda de resistividade foi a amostra de cromo trivalente, que após 1 hora já começa a ter uma tendência em formar um segundo arco. O arco, porém aparece de forma achatada.

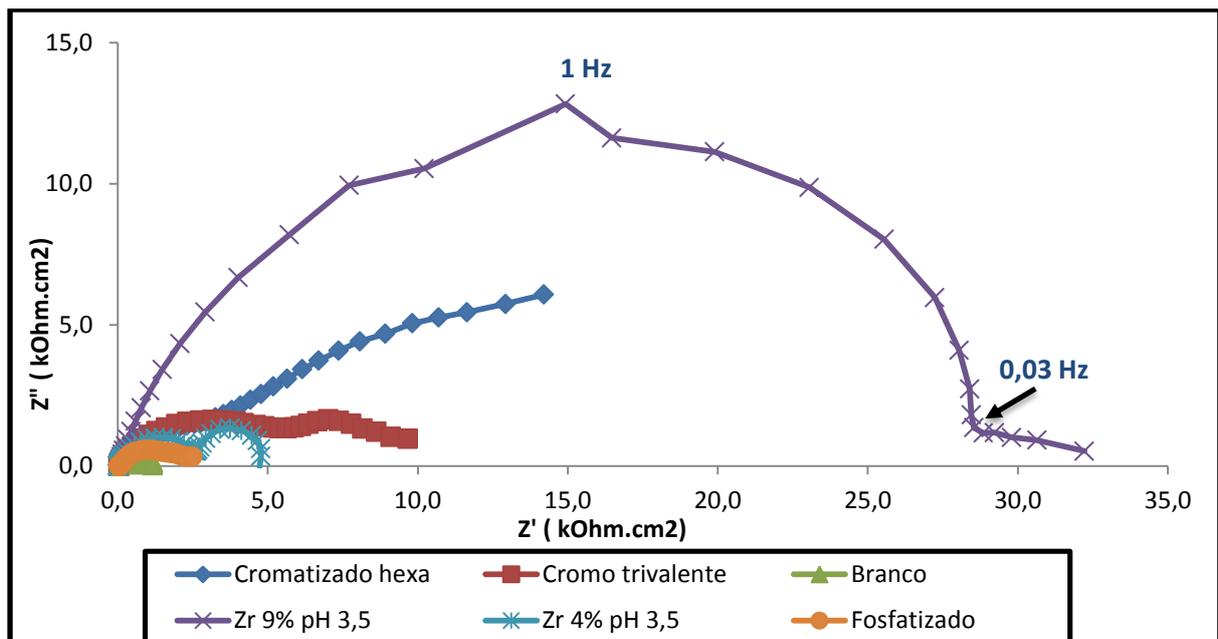


Figura 91. Diagramas de Nyquist para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 1 hora em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.

Nas curvas de Bode para amostra Zr 4%, cromo trivalente e o branco, há uma pequena caracterização da formação de um segundo arco em baixas frequências. Ainda nestes gráficos extrai-se que o revestimento Zr 9% apresenta o maior ângulo de fase e também a maior impedância total.

Novamente em análise dos dois diagramas de Nyquist e Bode, o revestimento de fosfato juntamente com o aço galvanizado sem tratamento obtiveram os piores resultados.

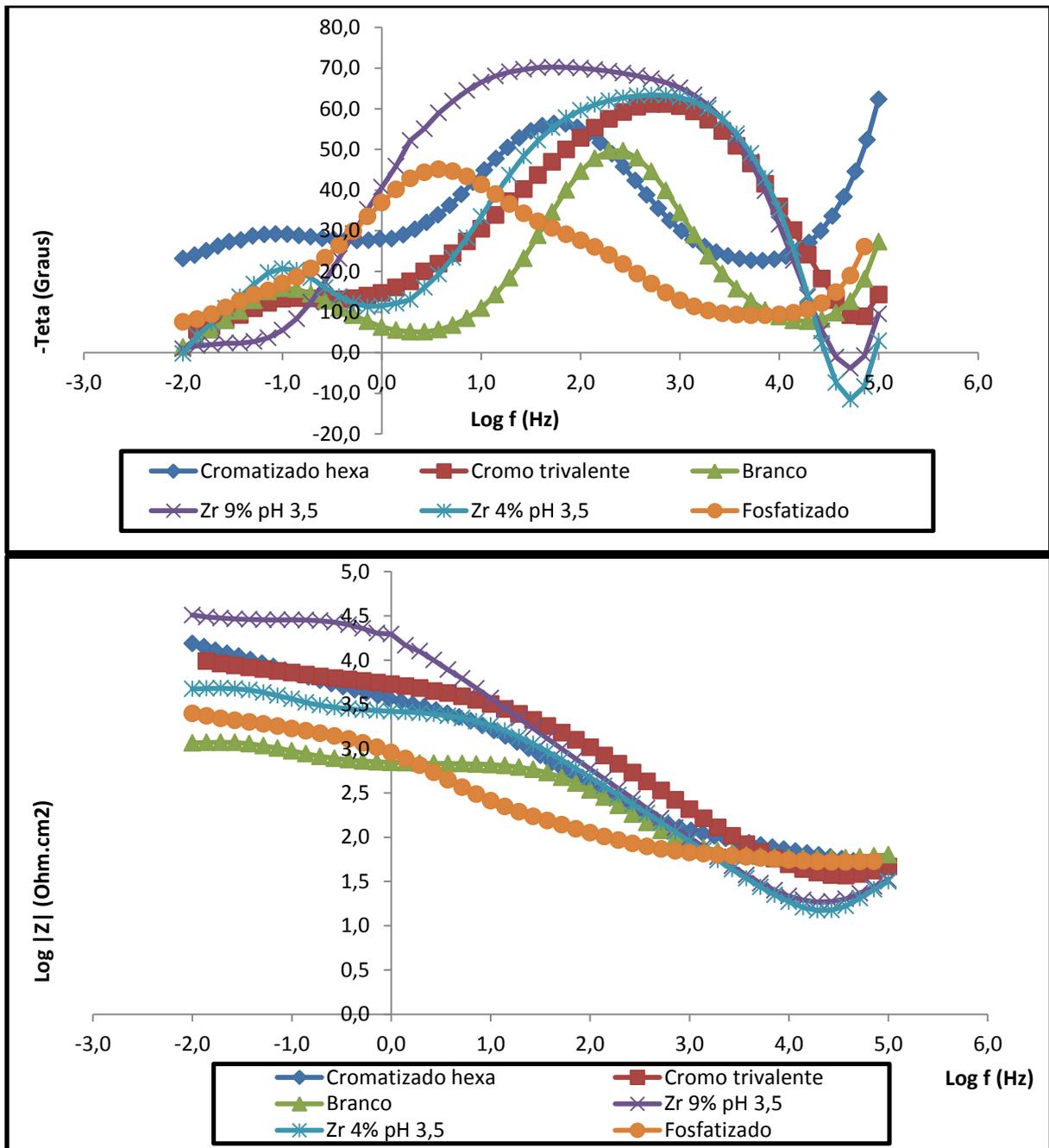


Figura 92. Diagramas de Bode para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 1 hora em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.

O processo corrosivo neste caso começa a ficar acentuado após 24 horas de imersão. Na região da amostra que fica em contato com a solução de cloreto de sódio, há formação de produtos de corrosão branca que ficam depositados na superfície. De acordo com a Figura 93, a amostra que utilizou o pré-tratamento com uma solução Zr 9% apresentou uma queda significativa em relação ao diagrama de

Nyquist após 1 hora de contato com cloreto, inclusive já começando a apresentar um segundo arco, provavelmente referente ao processo corrosivo.

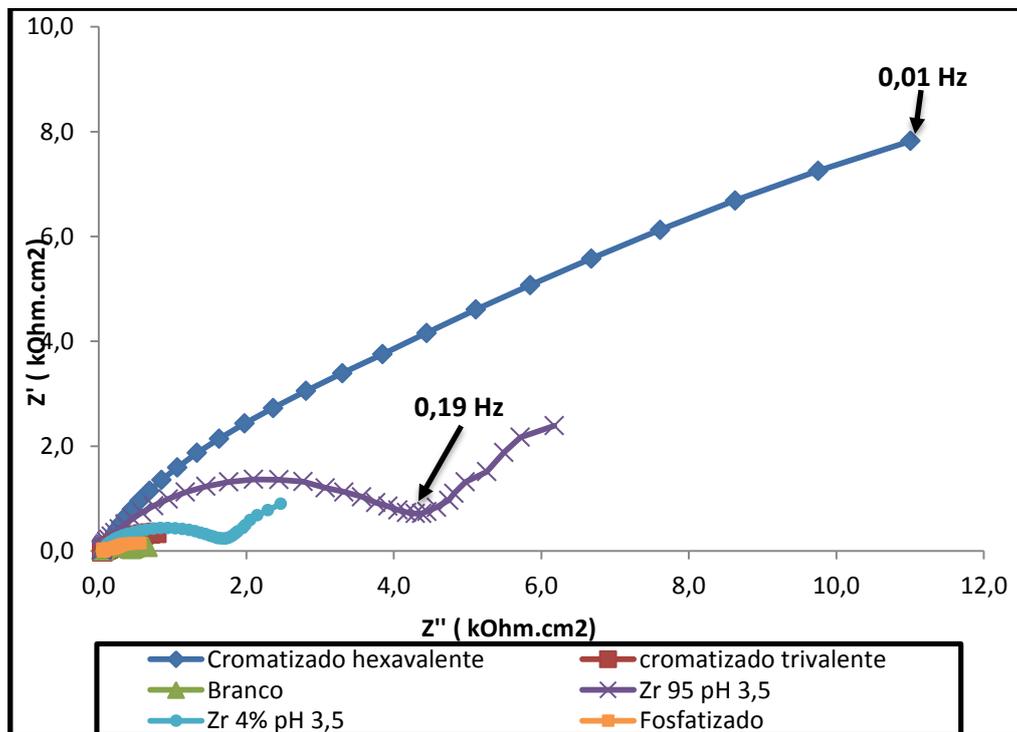


Figura 93. Diagramas de Nyquist para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 24 horas em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.

Além disso, os revestimentos de cromo hexavalente são self-healing devido ao armazenamento e libertação de cromo que se difunde para o defeito e reagem com o substrato para formar um óxido hidratado que impede a iniciação da corrosão.

Isso explica o fato dos diagramas de Nyquist para tempos de 5 minutos, 1 hora e 24 horas do cromo hexavalente apresentarem o mesmo comportamento e similar magnitude e de fato é uma grande vantagem perante os demais pré-tratamentos estudados.

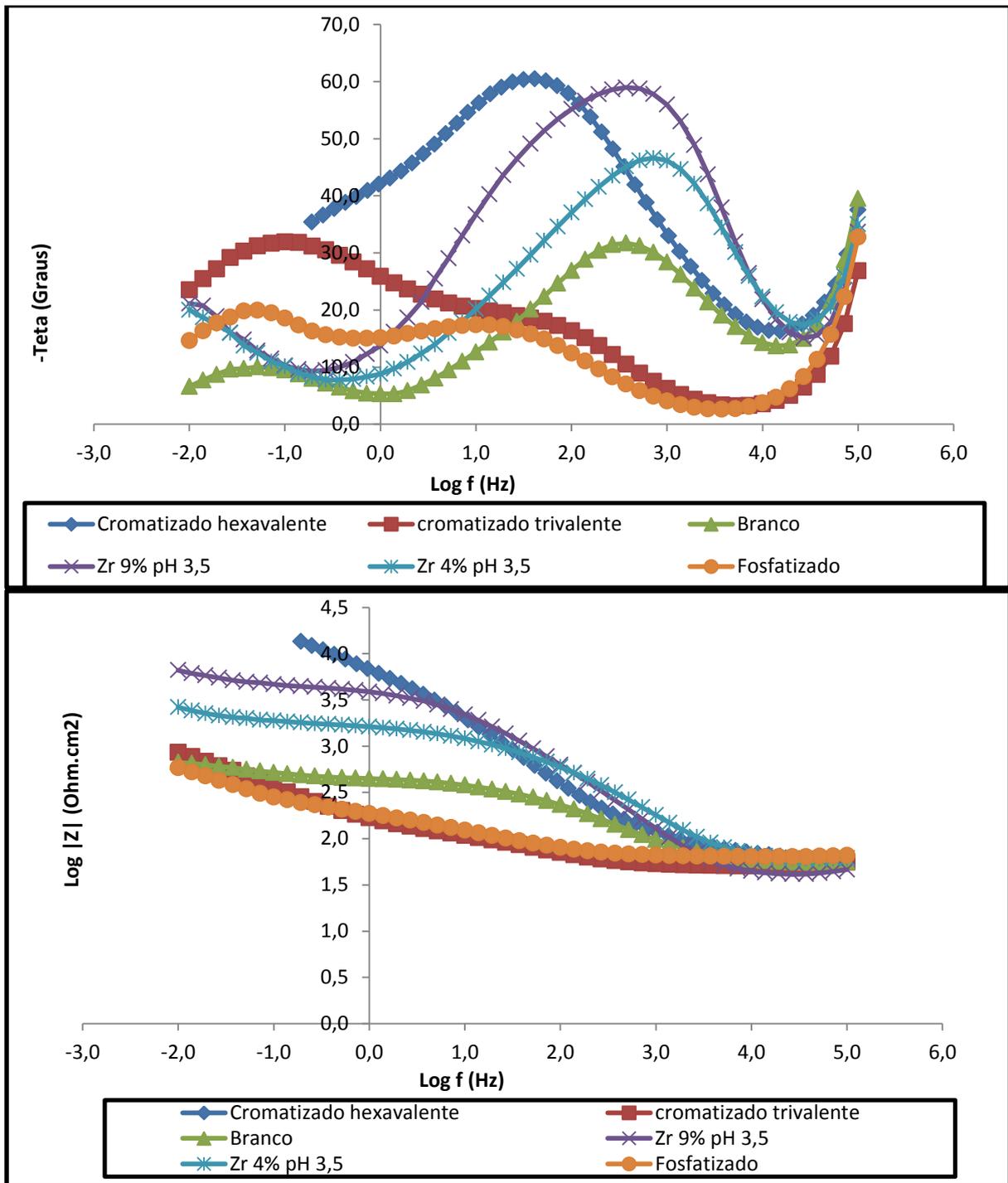


Figura 94. Diagramas de Bode para aço galvanizado nu ou submetido a diferentes pré-tratamentos após 24 horas em contato com eletrólito NaCl 0,1 M.

Na figura 95 observam-se com clareza alguns conceitos argumentados nos diagramas de impedância acima. O cromo hexavalente não perde sua proteção mesmo após 1 hora, e até mesmo aumenta a resistência. Para os demais pré-tratamentos é visualizada uma queda natural e esperada da resistência após 1 hora de ensaio.

Apesar disso o revestimento à base de fosfato apresentou valores muito próximos após 5 minutos e 1 hora. Neste caso, porém já eram visível alguns pontos de produto de corrosão, fato este que influencia na passagem de corrente, causando erro na leitura da impedância.

Um fato que chamou a atenção foi a diferença entre as duas amostras à base de zircônio. Para a concentração de 9% não houve uma queda significativa entre 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo, passando de 48,9 KOhm para 46,1 KOhm, respectivamente. Enquanto isso, para a concentração de Zr 4%, a queda apresentada foi brusca, passando de 31,3 KOhm após 5 minutos para 4,2 KOhm após 1 hora, conforme visualizado na Figura 95.

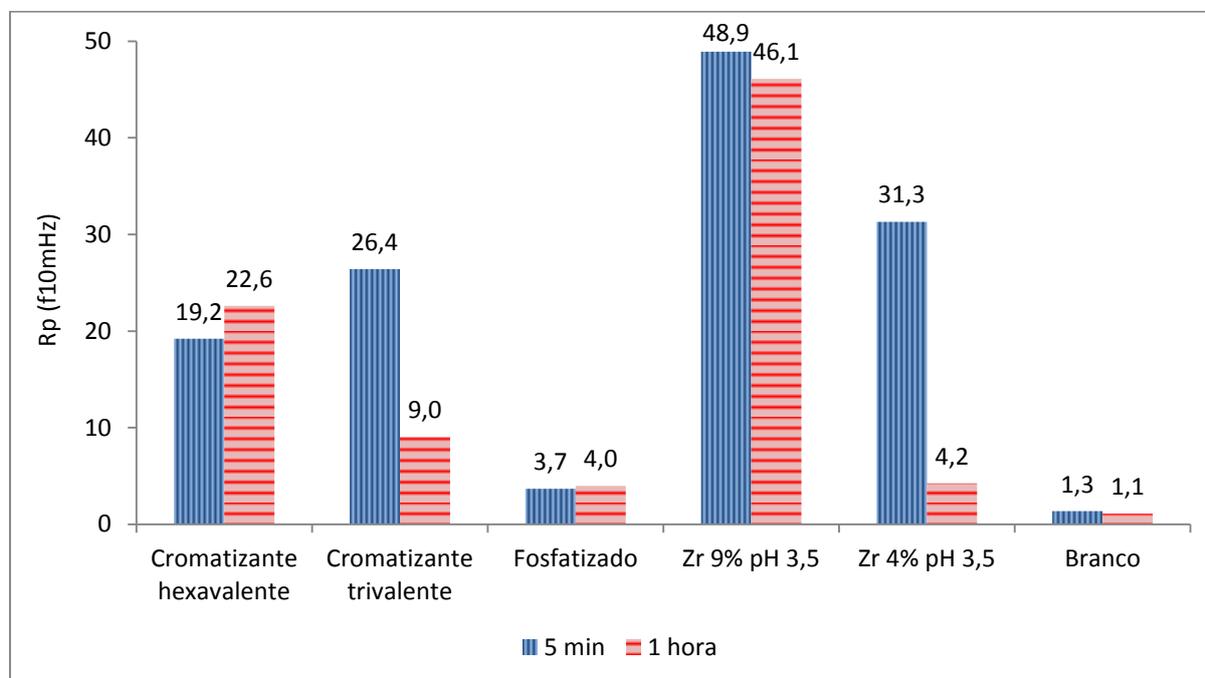


Figura 95. Rp (f10mHz) após 5 minutos e 1 hora em meio corrosivo para diferentes pré-tratamentos.

5.4.3) Polarização potenciodinâmica

Para avaliar o E_{corr} e a I_{corr} das amostras com camadas de conversão em diferentes pré-tratamentos, foram tomadas as respectivas curvas de polarização em solução de NaCl 0,1 M com taxa de varredura de 0,2 mV/s. As amostras foram condicionadas no eletrólito por 5 minutos antes da polarização. As curvas de polarização para os diferentes sistemas podem ser observadas na figura 96. É

possível observar a diferença entre os E_{corr} para cada amostra. Estes valores, mais a I_{corr} estão especificados na tabela 38.

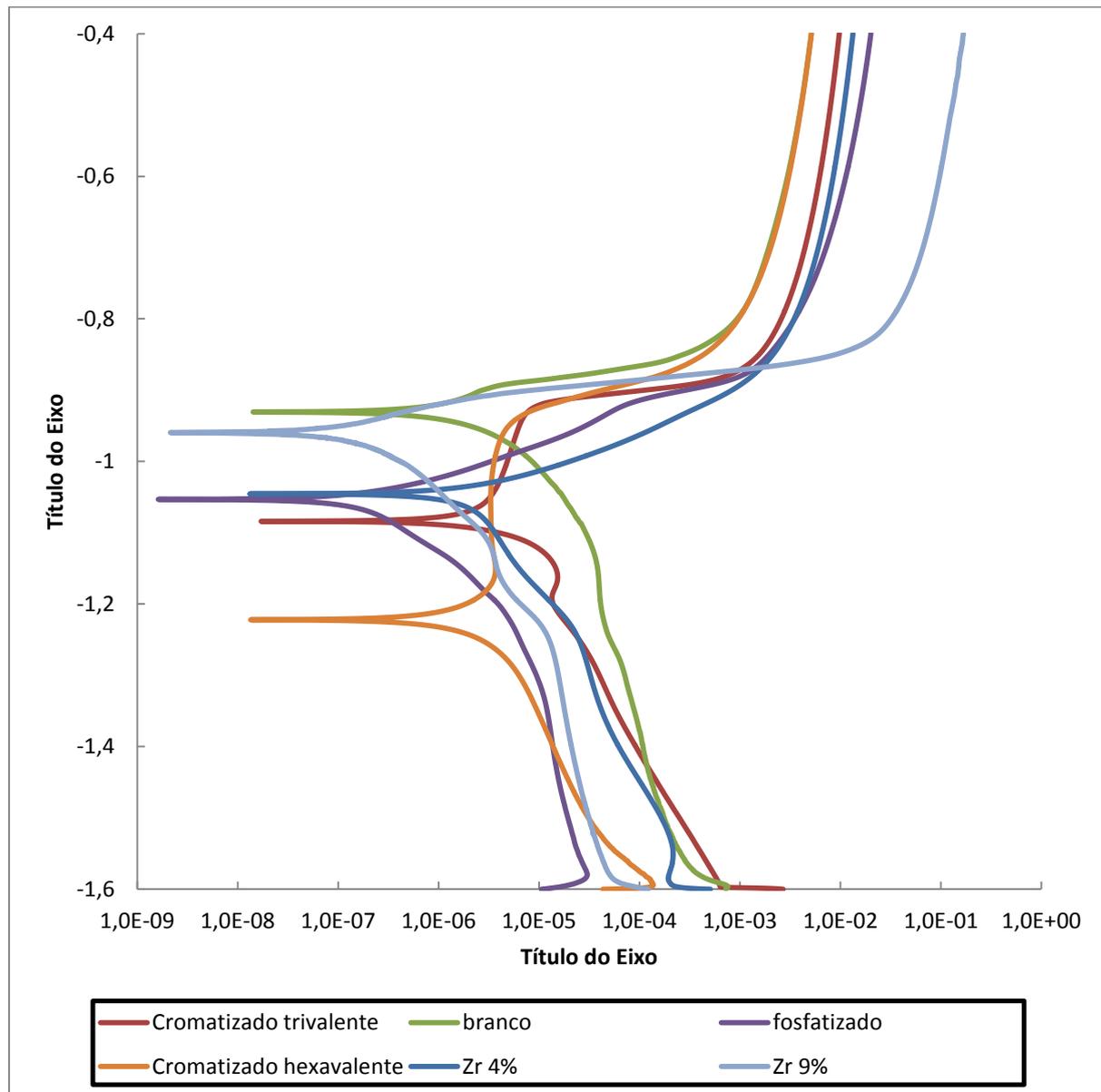


Figura 96. Curvas de polarização para os diferentes pré-tratamentos em NaCl 0,1M

O potencial de corrosão E_{corr} para uma amostra sem pré-tratamento (Branco) apresenta um valor de -0,947V e uma taxa de corrosão I_{corr} na ordem de $8,55E-6$ A/cm². Tal situação é considerada um padrão perante os demais ensaios realizados. Os revestimentos à base de cromo (trivalente e hexavalente) apresentaram potenciais mais ativos em relação ao branco, com -1,185V e -1,222V respectivamente. A amostra de cromo hexavalente apesar de possuir um potencial

mais ativo que o branco, apresenta uma I_{corr} na ordem de $8,8E-7$ A/cm², ou seja, a menor taxa entre as amostras analisadas.

Em sentido contrário, a amostra de cromo trivalente mesmo com um potencial altamente ativo em relação ao branco, também apresenta uma taxa de corrosão elevada, a mais alta entre as amostras ensaiadas, estando na mesma ordem que a amostra sem pré-tratamento.

As amostras que utilizaram uma solução à base de ácido hexafluorzircônio e a amostra fosfatizada tiveram um desempenho mais consistente. Para tais amostras, o potencial de corrosão E_{corr} sofreu uma variação mais amena quando comparado à amostra padrão. A amostra de Zr 9% obteve um potencial muito similar a amostra de aço galvanizado sem revestimento, porém a taxa de corrosão I_{corr} ficou menor, apresentando uma taxa de $1,824E-7$ A/cm², sendo esta a menor taxa de corrosão após a amostra à base de cromo VI.

Tabela 38. Dados extraídos das curvas de polarização através das retas de Tafel para diferentes revestimentos.

Pré-tratamento	$E_{corr}(V)$	$R_p(K\Omega m)$	$I_{corr} (A/cm^2)$
Cromo hexavalente	-1,22	2,7E3	8,8E-7
Cromo trivalente	-1,18	8,1E3	1,0E-6
Fosfatizado	-1,04	7,6E3	2,4E-7
Branco	-0,95	9,3E2	8,5E-6
Zr 4%	-1,06	1,9E4	1,0E-7
Zr 9%	-0,95	1,1E4	1,8E-7

Em geral, quanto mais negativo o E_{corr} , mais ativa e maior corrosão da superfície. Do mesmo modo, uma diminuição da densidade de corrente de corrosão é também observada. Estas observações sugerem que a formação de uma película protetora sobre a superfície de substratos. Amostra à base de cromo trivalente com uma taxa de corrosão muito similar a amostra sem revestimento pode indicar que

existe a degradação ou a falha da película protetora. Fissuras na camada de conversão ocorreram como resultado do processo. (73)

5.4.4) Névoa salina

Todas as peças foram pintadas antes do ensaio e as bordas foram isoladas com parafina para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Para o ensaio de salt-spray e de migração foi utilizada uma tinta nitrocelulose, indicada para uso em aço galvanizado.

Já o ensaio de aderência foi realizado utilizando uma tinta esmalte sintética, não sendo muito indicada para uso em materiais galvanizados, porém para o nosso estudo foi útil, pois foi possível verificar diferenças entre as amostras, o que não foi possível utilizando tinta nitrocelulose. Os melhores resultados foram para as amostras de Zr 4%, Zr 9% e o fosfatizado que mesmo após 456 horas de ensaio não apresentaram bolhas, nem corrosão na superfície. Os piores resultados foram obtidos para a amostra de cromo trivalente e a amostra branca, que após 360 horas de ensaio já começaram a apresentaram bolhas de grau 2 na superfície.

O pré-tratamento usual que antecede uma pintura em galvanizado é a fosfatização. Esse resultado mostra um desempenho idêntico das amostras com nanocerâmico.

Tabela 39. Ensaio de névoa salina para diferentes revestimentos após 456 horas de exposição.

Amostra Tempo	Cromo hexavalente	Cromo Trivalente	Fosfatizado	Branco	Zr 4% pH 3,5	Zr 9% pH 3,5
24 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
216 horas	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0	F0,T0,D0
360 horas	F0,TO,D0	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T0,D0
408 horas	F0,TO,D0	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T0,D0
456 horas	F0,T2,D2	F0,T2,D2	F0,T0,D0	F0,T2,D3	F0,T0,D0	F0,T0,D0

A avaliação do ensaio de migração subcutânea em amostras tratadas com diferentes pré-tratamentos está apresentado na tabela 39. 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.

A migração para o revestimento de cromo hexavalente teve o melhor resultado com um destacamento de 2,0 mm na média. Em seguida os melhores resultados foram obtidos pelas amostras que utilizam o revestimento à base de zircônio em estudo. O destacamento foi maior para a amostra fosfatizada com 5,0 mm e para a amostra branca sem revestimento, que obteve um destacamento de 7,0 mm. A figura 97 apresenta as amostras ensaiadas.

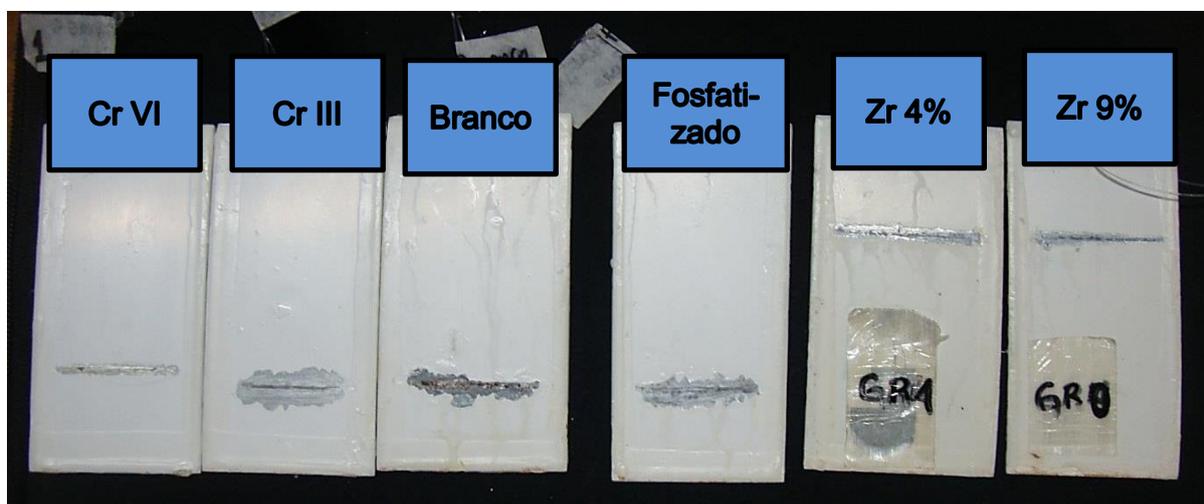


Figura 97. Imagem das amostras após 456 horas de ensaio de migração e névoa salina para diferentes pré-tratamentos.

Tabela 40. Resultados do teste de migração com duração de 456 horas, para amostras tratadas à base de hexafluorzircônio em diferentes pré-tratamentos. (ASTM D1654).

Pré-tratamento	Migração (mm)
Cromo hexavalente	2,0
Cromo trivalente	4,0
Branco	7,0
Fosfatizado	5,0
Zr 4%/pH 3,5	3,5
Zr 9%/pH 3,5	3,0

A aderência foi realizada em outro corpo de prova, utilizando tinta esmalte sintética. Como era de se esperar, a amostra com fosfato apresentou a máxima aderência. Os resultados são apresentados na tabela 41 e nas amostras na figura 98.

Tabela 41. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes concentrações em solução de conversão conforme a norma NBR 11003.

Pré-tratamento	Aderência
Cromo hexavalente	GR1
Cromo trivalente	GR3
Branco	GR4
Fosfatizado	GR0
Zr 4%/pH 3,5	GR1
Zr 9%/pH 3,5	GR0

O cromo trivalente que surge como uma opção ambientalmente mais correta para substituição do cromo hexavalente apresentou uma aderência muito baixa da tinta, ou seja, o pré-tratamento não teve sua atuação eficaz como camada intermediária que proporciona adesão entre o substrato e a tinta. As amostras com melhor desempenho a partir de ácido hexafluorzircônio apresentaram resultados similares ao processo de fosfatização. A amostra que utiliza concentração de 9% apresentou aderência máxima, logo não houve destacamento da camada de tinta e o pré-tratamento teve sua função desempenhada com eficiência.

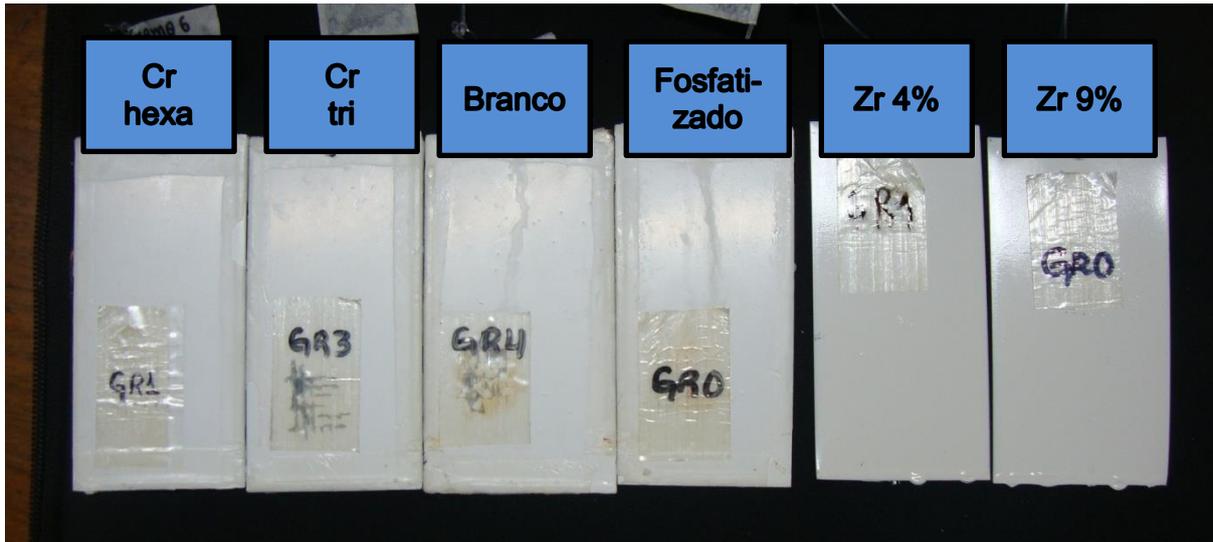


Figura 98. Amostras de diferentes revestimentos após o ensaio de aderência.

5.4.5) Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 99 é mostrado o aspecto superficial do aço galvanizado. Através do EDS é detectado a presença de zinco como esperado, porém na região 1 há a presença de ferro, indicando que o tratamento de galvanização por imersão não foi totalmente homogêneo, deixando aflorar algum intermetálico Zn-Fe na superfície.

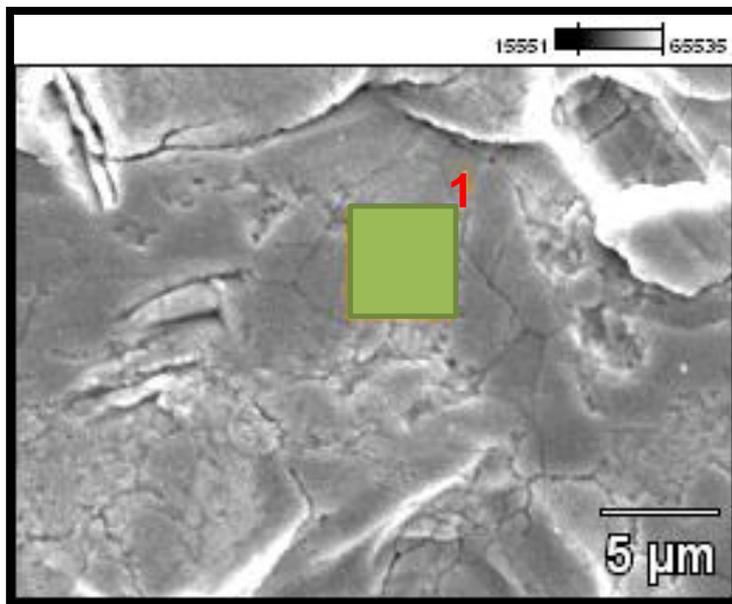


Figura 99. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado sem pré-tratamento.

Tabela 42. EDS registrado nas regiões 1 e 2 referenciados na tabela 99.

	Fe	Zn
Região 1	1.84	98.16

Para a peça que sofreu o pré-tratamento da fosfatização (Figura 100) há a formação da camada de fosfato na forma de agulhas, como esperado em aço galvanizado. A camada formada é espessa na ordem de micrômetros e está bem distribuída pela superfície. Percebem-se também os sulcos formados que são importantes para garantir a adesão quando atuam como camada intermediária.

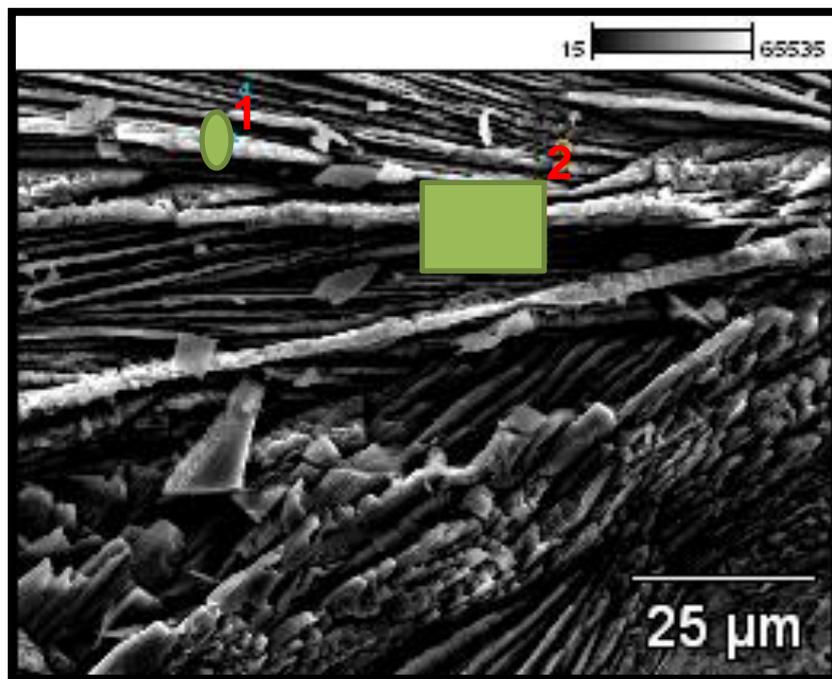


Figura 100. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução de fosfato de zinco.

O espectro de EDS detectou a presença de grande quantidade de fósforo. Como o processo de fosfatização utilizado era base zinco, no EDS a presença de zinco pode ser tanto referente ao fosfato de zinco quanto ao zinco do próprio substrato galvanizado.

Tabela 43. EDS registrado nas regiões 1 e 2 referenciados na figura 100 acima. (fosfatizado)

	O	P	Fe	Zn
Ponto 1	1.85	23.59	2.06	72.50
Região 2	2.87	15.16	2.06	79.91

Para o cromo hexavalente (Figura 101), a superfície mostrada apresenta uma coloração levemente amarelada em alguns pontos, enquanto em outras regiões a superfície aparentemente parece não ter recebido nenhum depósito. Na imagem de MEV é possível ver os contornos de grão do aço galvanizado.

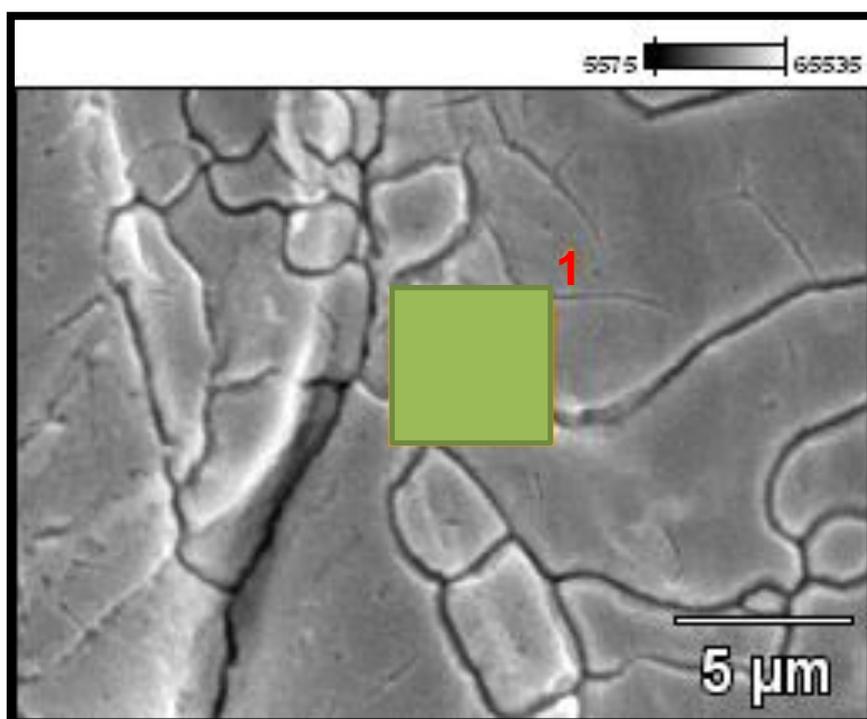


Figura 101. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução de cromatizante hexavalente.

O espectro de EDS para a amostra detectou aproximadamente 5% de cromo na região 1. Ainda foi detectada a presença de ferro, indicando que a camada galvanizada pode não ter sido homogênea.

Nas outras regiões analisadas pela amostra o mesmo resultado foi encontrado, onde o EDS apresentava cromo (faixa variando entre 4,5 e 7%) e zinco.

Tabela 44. EDS registrado na região 1 na figura 101 acima. (cromo hexavalente)

	Cr	Fe	Zn
Ponto 1	5.04	1.51	93.45

O cromatizante trivalente (Figura 102), já é considerado um substituto natural do cromatizante hexavalente. Entretanto as propriedades não são as mesmas. Através da microscopia eletrônica de varredura, não se percebe uma diferença significativa entre o cromo trivalente e o hexavalente.

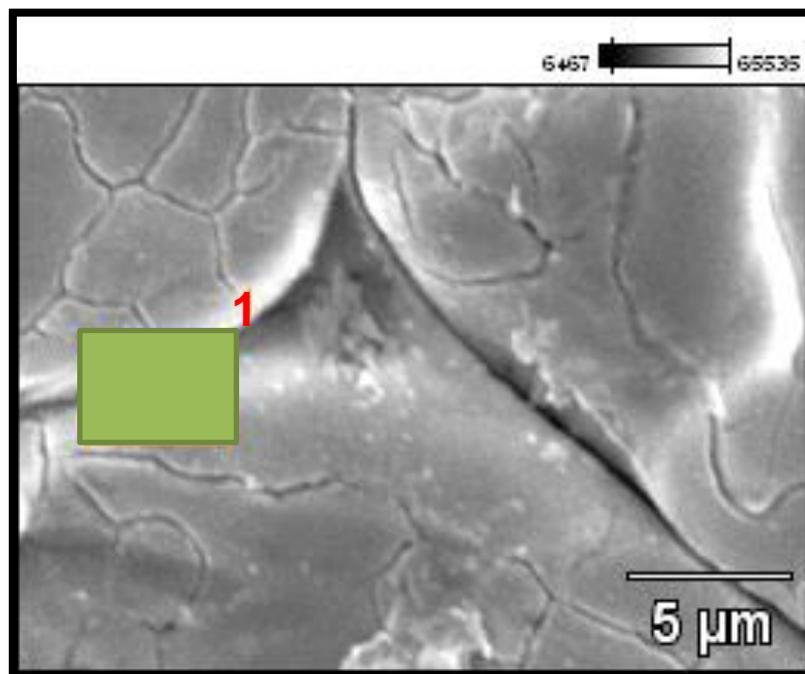


Figura 102. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução de cromatizante trivalente.

Na análise elementar, há uma queda na quantidade de cromo depositado na superfície. A região analisada apresenta 3,6% de cromo. O cromo trivalente apresenta cobalto na sua composição, porém tal elemento não foi identificado na análise de EDS. Em outras regiões analisadas da amostra, a presença de cromo foi muito similar, apresentando-se na faixa entre 2 e 4%.

Tabela 45. EDS registrado na região 1 referenciada na figura 102. (cromo trivalente)

	Cr	Zn
Região 1	3,60	96,40

A análise para o revestimento nanocerâmico com parâmetros considerados ideais é mostrada na figura 103. A amostra foi obtida através de uma solução de conversão 4% e pH 3,5.

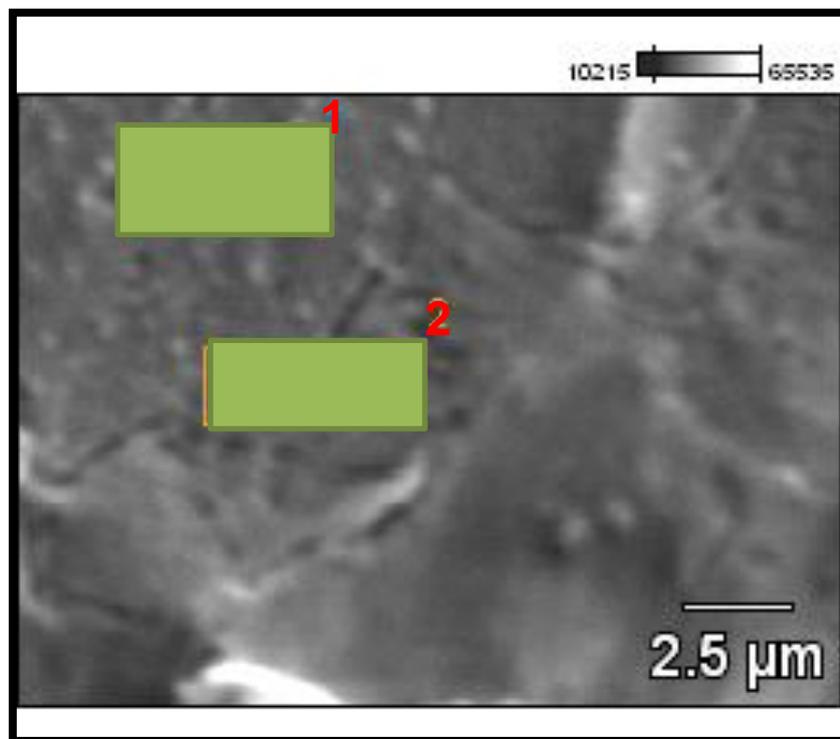


Figura 103. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à base de H_2ZrF_6 4% (pH 3,5 e tempo de imersão 2 minutos)

Da mesma forma, foi realizado uma análise para o mesmo pH, porém concentração de 9%. Conforme visto anteriormente, utilizando tais parâmetros, é possível atingir um excelente desempenho protetor ao substrato de aço galvanizado.

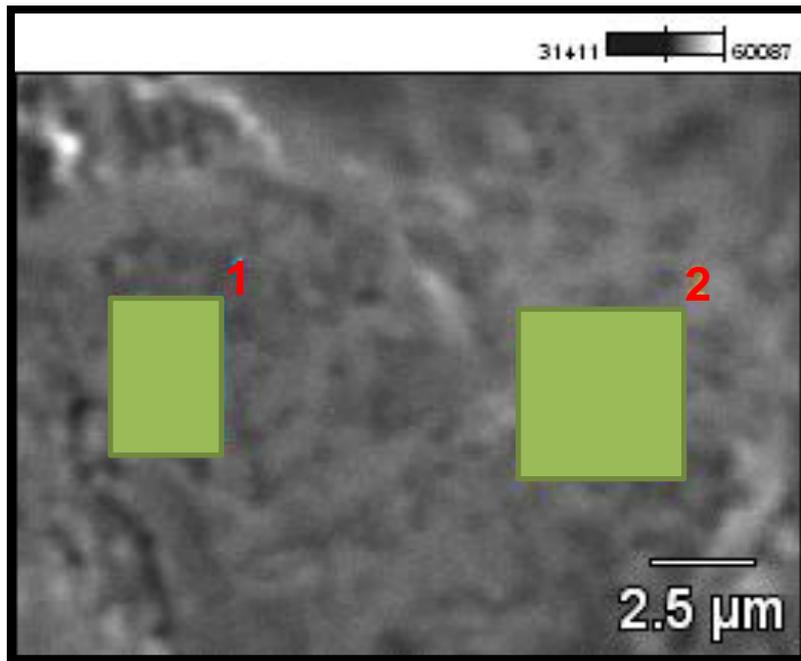


Figura 104. Imagem de MEV da superfície de aço galvanizado tratado em solução à H₂ZrF₆ 4% (pH 3,5 e tempo de imersão 2 minutos).

CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Através deste trabalho foi possível confirmar que o aço galvanizado tem superfície irregular e isso afeta a deposição do revestimento nanocerâmico.

Se o zinco superficial for homogêneo, a camada de óxido de zircônio tende a ser mais uniforme.

Comercialmente, a espessura do galvanizado é definida por raspagem mecânica, o que pode provocar a ruptura parcial de zinco e isso faz aflorar o intermetálico Zn-Fe, originando heterogeneidades.

O cromo hexavalente ainda apresenta uma superioridade em relação aos demais revestimentos, devido ao fato de perder suas propriedades mais lentamente com o tempo.

6) CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos foi possível constatar que os revestimentos nanocerâmicos apresentaram resultados excelentes, de modo à num futuro próximo vir a substituir pré-tratamentos comerciais com eficiência e de modo ambientalmente correto.

A análise da influência do pH no desempenho de um banho de conversão indicou o pH 3,5 como o de melhor desempenho. Entretanto de modo geral, uma faixa de pH de 3,5 - 4,5 apresentou desempenho satisfatório, tanto em ensaios de aderência, como de migração e ensaios eletroquímicos.

Na variação do tempo de imersão o melhor resultado foi para tempo de 90 e 120 segundos que obtiveram excelentes resultados nos ensaios realizados. Tempos muito maiores do que 120 s de imersão na solução de conversão, apesar de aumentarem a camada de revestimento, acabam sendo prejudiciais aos ensaios de adesão entre o substrato e a tinta devido à fissuras que surgem na camada formada.

Quando se avaliou a influência da concentração de ácido hexafluorzircônio no banho, constatou-se que concentrações maiores que 9% são mais agressivas, possivelmente devido aos íons de flúor presentes no banho. Através dos ensaios constata-se que concentrações entre 4 e 9 % apresentam os melhores resultados em termos de resistência e ensaios de aderência e migração.

Quando se avalia o desempenho do revestimento nanocerâmico frente a outros processo tradicionais, percebe-se o quão promissor é este revestimento de conversão. O nanocerâmico alcança resultados similares e até superiores em relação ao fosfatizado e ao cromo trivalente. Quando se compara com a cromatização hexavalente, o nanocerâmico ainda necessita de um desempenho melhor para fazer frente ao cromatizado hexavalente, uma vez que este pré-tratamento apresentar o fenômeno de *self healling* que mantém as propriedades após longos tempos.

Sugestões para trabalhos futuros:

Avaliar o efeito da temperatura no processo, realizando a aplicação do revestimento nanocerâmico em temperaturas maiores.

Estudar o mecanismo de formação da camada para elucidar o porquê das camadas mais espessas (ou mais resistentes) prejudicarem a aderência da pintura.

Avaliar a influência da microestrutura do substrato através de análises micrográficas.

Avaliar as mudanças no desempenho do revestimento quando utilizado em outros substratos, como zinco puro, galvalume e zinco por eletrodeposição.

7) REFERÊNCIAS

1. **ICZ, Instituto de metais não ferrosos.** Guia da Galvanização. São Paulo : s.n., 2012.
2. **Verdier, S.; Laak, N. Van Der; Dalard, F.; Metson, J.; Delalande, S.** An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. Surface & coatings Technology. 2006, Vols. 200 p. 2955 – 2964.
- 3 **Yu, H.; Chen, B.; Shi, X.C.; Wu, H.Y.; Li, B.** The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. Thin Solid Films. 2010, Vols. v.518 p.7541–7544 .
4. **Ardelean H.; Frateur, I.; Marcus, P.** Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. . Corrosion Science. 2008, Vols. v. 50 1907–1918.
5. **Zaro G.; Abreu, T.M. de; Ferreira, J. Z.** Uso de revestimento de conversão à base de zircônio em substituição ambientalmente correta aos processos de cromatização e fosfatização. FIEMA, Bento Gonçalves : s.n., 2012.
6. **Santos, F.R.S. et al.** Estudo comparativo entre o processo de cromatização hexavalente e trivalente. VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba.
7. **Moraes, J. dos Anjos et al.** Estudo do pré-tratamento de aço carbono com produto a base de óxido de zircônio. Porto Alegre : VII Simpósio Internacional de qualidade ambiental, 2010.
8. **Zaro, G. e Ferreira, J. Z.** Revestimento de conversão à base de zircônio como pré-tratamento em aço galvanizado. XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica. Bento Gonçalves : s.n., 2011.
9. **Gentil, V.** Corrosão. Rio de Janeiro : LTC, 2005. 4ªed.
10. **Bardal, E.** Corrosion and protection. Londres : Springer-Verlag, 2004.

11. **Pimenta, G.S.** Curso de técnicas de monitoração da corrosão. INTERCORR 2012. Salvador : s.n., 2012.
12. **Roberge, P.R.** Corrosion Engineering, Principles and Practice. EUA : McGraw-Hill eBooks, 2008.
13. **Callister, W.D.** Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. s.l. : LTC, 2000.
14. **Gomes, L.P.** Sistemas de proteção catódica. Rio de Janeiro : Instalações e Engenharia de Corrosã, 1995.
15. **Capiotto, N.** Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo : s.n., 2006.
16. **Asgari, H.; Toroghinejad, M.R. e Golozar, M.A.** Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. Current Applied Physics . 2009, Vols. 9 p.59–66.
17. **Tsai, C.; Liu, J.S.; Chen, P.L.; Lin, C.S.** A roll coating tungstate passivation treatment for hot-dip galvanized sheet steel. Surface & Coatings Technology . 2011, Vols. 205 p. 5124–5129.
18. **Hoch, R.** Manual de Pintura Industrial e elementos de pintura imobiliária profissional. Rio de Janeiro : s.n., 2006.
19. **Panossian, Z.** Curso de Fosfatização de metais ferrosos. São Paulo : ABM, 2004.
20. **De Bem, P.T.** Minimização do efluente gerado em pre-tratamento de pintura automotiva. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR. . Curitiba : s.n., 2008.
21. **Gnecco, C. ; Mariano, R. ;Fernandes, F.** Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro : IBS/SBCA, 2003.
22. **Narayanan, T.S.N.** Review, surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A. Rev.Adv.Mater.Sci. 2005, Vols. 9 p.130-177.

23. **Flis, J.; Tobiyama, Y.; Mochizuki, K.; Shiga, C.** Characterisation of phosphate coatings on zinc, zinc-nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions. *Corrosion Science*. 1997, Vols. 39 p.1757-1770.
24. **Bustamante, G.; Fabri-Miranda, F.J.; Margarit, I.C.P.; Mattos, O.R.** Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel. *Progress in Organic Coatings*. 2003, Vols. 46 p. 84-90.
25. **Pannossian, Z. ;Santos, C.A.L. dos.** Alguns parâmetros para a caracterização das camadas fosfatizadas: rugosidade, aderência e massa de fosfato. Rio de Janeiro : ABRACO, 2011, *Corrosão & Proteção*, Vol. 36.
26. **Panossian, Z.; Santos, C.A.L.dos ; Filho, A.F.; Leite, E.** Camadas fosfatizadas: estudo da porosidade.. São Paulo : Aporte Editorial Ltda., 2011, *Corrosão & Proteção*, Vol. 38.
27. **Silva, S. D.** Pintura Industrial em pó. WEG Indústrias S.A. - Tintas. 2009.
28. **Weng, D.; Wang, R.; Zhang, G.** Environmental Impact of Zinc Phosphating in Surface Treatment of Metals . *METAL FINISHING* . 1998, Vols. p. 54 - 57.
29. **Duarte, R.R. ; Junior, D.R.P.** Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: estudo de caso. São Paulo : s.n., 2001.
30. **Simas, R.** Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR. . Curitiba : s.n., 2007.
31. **Tocchetto, M.R.L.** Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. . Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, UFRGS. . Porto Alegre : s.n., 2004.
32. **Altafin, V.L.; Polonio, W.; Medeiros, G.A.; Brandão, M.F.; Zuin, F.; Buscarato, E.A.; Menezes, M.O.** Utilização de lodo da fosfatização na produção de mudas de espécies nativas... Espírito Santo do Pinhal : s.n., 2004, Vol. 1 .
33. **Wen, N.T.; Lin, C.S.; Bai, C.Y.; Ge, M.D.** Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels. *Surface & Coatings Technology* . 2008, Vols. 203 p.317–323.

34. **Rosa, L. De; Monetta, T.; Bellucci, F.; Mitton, D.B.; Atienza, A.; Sinagra, C.** The effect of a conversion layer and organic coating on the electrochemical behavior of 8006 and 8079 aluminum alloys. *Progress in Organic Coatings* . 2002, Vols. 44 p.153–160.
35. **Lunder, O.; Walmsley, J.C.; Mack, P.; Nisancioglu, K.** Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium. *Corrosion Science*. 2005, Vols. 47 p.1604–1624.
36. **Yu, H.C.; Chen, B.Z.; Shi, X.C.; Wu, H.Y.; Li, B.**EIS investigation of the deposition of trivalent chromium coatings on Al 6063 alloy. *J Appl Electrochemical*. 2009, Vols. 39 p.303–309.
37. **Ramezanzadeh, B.; Attar, M.M.; Farzam, M.** Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surface & Coatings Technology* . 2010, Vols. 205 p. 874–884.
38. **Barbucci, A.; Delucchi, M. ;Cerisola, G.** Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets. *Progress in Organic Coatings*. 1998, Vols. 33 p.131–138.
39. **Chidambaram, D.; Clayton, C.R.; Halada, G.P.** The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys. *Electrochimica Acta*. 2006, Vols. 51 p.2862–2871.
40. **Nanotecnologia.** Instituto inovação. [Online] 2005. http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf..
41. **Soares, J.P.** A nanotecnologia e os impactos ambientais. [Online] [Acessado em: 27 de novembro de 2012.] <http://www.cpd1.ufmt.br/gpea/pub/jpsoares-nano.pdf>.
42. **Pohlmann, A.R.; Petter, C.O.; Balzaretto, N. M.; Guterres, S.S.** Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. Porto Alegre : UFRGS, 2008.
43. **Saji, V.S.;Thomas, J.** Nanomaterials for corrosion control. *CURRENT SCIENCE*. 2007, Vol. 92 .

44. **Adhikari, S.; Unocic, K.A.; Zhai, Y.; Frankel, G.S.; Zimmerman, J.; Fristad, W.** Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochimica Acta*. 2011, Vol. 56 p.1912 - 1924
45. **Droniou, P.; Fristad, W.E.** Nanoceramic-based Conversion Coating. *Organic Finishing*. 2005.
46. **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*. 2002, Vols. 153 p.72–78.
47. **Pires, P. A.** Uso de fluorcomplexos de Zircônio e Titânio como alternativa aos processos de fosfatização. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície. 2012.
48. **Fedrizzi, L. et al.** The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol–gel zirconia films. *Electrochimica Acta*. 2001, Vols. 46 p.3715–3724.
49. **Silva, R.S.** Binder a base de polianilina para proteção anódica de aço. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. Porto Alegre :UFRGS, 2011.
50. **Li, Q.; Zhong, X.; Hu, J.; Kang, W.** Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings* . 2008, Vols. 63 p.222–227.
51. **Gusmano, G.; Montesperelli, G.; Rapone, M.; Padeletti, G.; Cusmà, A.; Kaciulis, S.; Mezzi, A.; Maggio, R. Di.** Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vols. 201 p.5822–5828.
52. **Zurlini, P.; Lorenzi, A.; Alfieri, I.; Gnappi, G.; Montenero, A.; Senin, N.; Groppetti, R.; Fabbri, P.** Titanium and zirconium hard coatings on glass substrates prepared by the sol–gel method. *Thin Solid Films*. 2009, Vols. 517 P.5881–5887.
53. **Ugas-Carrión, R.; Sittner, F.; Ochs, C.J.; Flege, S.; Ensinger, W.** Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures. *Thin Solid Films* . 2009, Vols. 517 p.1967–1969.

54. **Smit, M.A.; Hunter, J.A.; Sharman, J.D.B.; Scamans, G.M.; Sykes, J.M.** Effects of thermal and mechanical treatments on a titanium-based conversion coating for aluminium alloys. *Corrosion Science*. 2004, Vols. 46 p.1713–1727.
55. **Yao, Z.; Xu, Y.; Liu, Y.; Wang, D.; Jiang, Z.; Wang, F.** Structure and corrosion resistance of ZrO₂ ceramic coatings on AZ91D Mg alloys by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, Vols. 509 p.8469– 8474.
56. **Yao, Z.; Gao, H.; Jiang, Z.; Wang, F.** Structure and Properties of ZrO₂ Ceramic Coatings on AZ91D Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, Vols. 91 p.555–558.
57. **Romero, R.; Martin, F.; Ramos-Barrado, J.R.; Leinen, D.** Study of different inorganic oxide thin films as barrier coatings against the corrosion of galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vols. 204 p.2060–2063.
58. **Romero, R.; Ibáñez, R. López; Martín, F.; Ramos-Barrado, J.R.; Leinen, D.** Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*. 2006, Vols. 200 p.6606–6610.
59. **Stromberg, C.; Thissen, P.; Klueppel, I.; Fink, N.; Grundmeier, G.** Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta* . 2006, Vols. 52 p.804–815.
60. **Chen, X.; Li, G.; Lian, J.; Jiang, Q.** Study of the formation and growth of tannic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Surface & Coatings Technology* . 2009, Vols. 204 p.736–747.
61. **Tanem, B.S.; O.Lunder; A.Borg; J.Mardalen.** AFM adhesion force measurements on conversion-coated EN AW-6082-T6 aluminium. *International Journal of Adhesion & Adhesives* . 2009, Vols. 29 p.471–477.
62. **Ugas-Carrión, R.; Sittner, F.; Yekehtaz, M.; Flege, S.; Brötz, J.; Ensinger, W.** Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films. *Surface & Coatings Technology* . 2010, Vols. 204 p.2064–2067.

63. **Fedrizzi, L.; Deflorian, F.; Bonora, P. L.** Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. *Electrochimica Acta*. 1997, Vols. 42, No. 6, p. 969-978.
64. **Deck, P.D.; Moon, M. ; Sujdak, R.J.** Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. *Progress in Organic Coatings*. 1998, Vols. 34 p.39–48.
65. **Wang, S.H., Liu, C.S. e Shan, F.J.** Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 aluminium alloy. *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*. 2008, Vols. 21 No.4 p.269-274 .
66. **Wang, S.; Liu, C.; Shan, F.** Structural investigation of the zirconium-titanium based amino trimethylene phosphonate hybrid coating on aluminum alloy. *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*. 2009, Vols. 22 No.3 p.161-166.
67. **Surviliene, S.; Lisowska-Oleksiak, A; Cesuniene, A.** Effect of ZrO₂ on corrosion behaviour of chromium coatings. *Corrosion Science*. 2008, Vols. 50 p.338–344.
68. **Puomi, P.; Fagerholm, H.M.; Rosenholm, J.B.; Jyrka, K.** Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology* . 1999, Vols. 115 p.70–78.
69. **Wilcox, G. D.; Gabe, D. R.; Warwick, M.E.** Chemical molybdate conversion treatments for zinc. *Metal Finishing*. 1998, Vols. 86, n.9,p.71–71.
70. **Taheri, P.; Lill, K.; Wit, J.H.W. de; Mol, J.M.C.; Terryn, H..** Effects of Zinc Surface Acid-Based Properties on Formation Mechanisms and Interfacial Bonding Properties of Zirconium-Based Conversion Layers. *J. Phys. Chem. C* . 2012, Vol. 116 p.8426–8436.
71. **Andreatta, F.; Turco, A.; Graeve, I. de; Terryn, H.; Wit, J.H.W de; Fedrizzi, L.** SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology* . 2007, Vols. 201 p.7668–7685.

72. **Reis, F.M. ; Grecco, J.C.** Atualização do uso de nanotecnologia como tratamento superficial prévio a pintura no mercado. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície. 2012.
73. **Mohammadloo, H.E.; Sarabi, A.A.; Alvani, A.A.S.; Sameie, H.; Salimi, R.** Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*. 2012 Vol. 206, p.4132–4139
74. **Tsai, Y.; Hou, K.; Bai, C.; Lee, J.; Ger, M.** The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. *Thin Solid Films* . 2010, Vols. 518 p.7541–7544.
75. **Zhu, L.; Yang, F.; Ding, N.** Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversion solution. *Surface & Coatings Technology* . 2007, Vols. 201 p.7829–7834.
76. **Szczygieł, B.; Winiarski, J. ; Tylus, W.** Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc. *Materials Chemistry and Physics* . 2011, Vols. 129 p.1126– 1131.
77. **Dos Anjos, J.** Estudo do comportamento do revestimento de conversão a base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono. Dissertação de Mestrado.UFRGS. Porto Alegre : s.n., 2011.
78. **Lunder, O.; Simensena, C.; Yub, Y.; Nisancioglu, K.** Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology* . 2004, Vols. 184 p.278–290.
79. **Lunder, O.; Lapiquea, F.; Johnsenb, B.; Nisancioglu, K.** Effect of pre-treatment on the durability of epoxy-bonded AA6060 aluminium joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* . 2004, Vols. 24 p.107–117.
80. **Moore, R. ; Dunham, B.** Zirconation: The future of coating pretreatment process. *Metal Finishing*. 2008, Vols. p 46-55.
81. **Verdier, S.; Laak, N. Van Der; Dalard, F.; Metson, J.; Delalande, S.** Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy

surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. Surf. Interface Anal. . 2005, Vols. 37 p.509–516.

82. **Hamdy, A.S. ; Farahat, M.** Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. Surface & Coatings Technology. 2010, Vols. 204 p.2834–2840.

83. **Hosseini, M.; Ashassi-Sorkhabi, H.; Ghiasvan, H.A.Y.** Corrosion Protection of Electro-Galvanized Steel by Gmen Conversion Coatings. Journal of rare earths. 2007, Vols. 25 p.537 - 543.

84. **Oliveira, M. de; Santos, W. I. A.; Ferreira-Jr, J. M.; Tomachuk, C. R.; Costa, I.** Avaliação de camadas de conversão de cério como alternativa para substituição da cromatização sobre aço eletrogalvanizado. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície. São Paulo : s.n., 2012.

85. **Heller, D.K. ; Fahrenholtz, W.G. ; O’Keefe, M.J.** The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3. Corrosion Science. 2010, Vols. 52 p.360–368.

86. **Gabbardo, A.D, Ferreira, J.Z.** Revestimento Silano BTSE com adição de inibidores (Ce e La) para substituição da cromatização em aço galvanizado. Trabalho de conclusão de curso Engenharia de Materiais. Porto Alegre : s.n., 2011.

87. **Oliveira, M.F.** Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço carbono por meio de técnicas eletroquímicas. Tese de Doutorado da Universidade Politécnica. São Paulo : s.n., 2006.

88. **Ramos, J.T.** Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço carbono. Dissertação de Mestrado. PPGEM- UFRGS. Porto Alegre : s.n., 2009.

89. **Zheludkevich, M.L.; Serra, R.; Montemorb, M.F.; Yasakau, K.A.; Salvado, I.M. Miranda; Ferreira, M.G.S.** Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance. Electrochimica Acta . 2005, Vols. 51 p.208–217.

90. **Trabelsi, W.; Trikia, E.; Dhouibi, L.; Ferreira, M.G.S.; M.L. Zheludkevich M.F. Montemorb, T.** The use of pre-treatments based on doped silane solutions for

improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. *Surface & Coatings Technology* . 2006, Vols. 200 p.4240– 4250.

91. **Cabral, A.M.; Trabelsi, W.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S.** The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $Ce(NO_3)_3$. *Corrosion Science* . 2006, Vols. 48 p.3740–3758.

92. **Chico, B.; Galvan, J.C.; Fuente, D. de la; Morcillo, M.** Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates. *Progress in Organic Coatings* . 2007, Vols. 60 p.45–53.

93. **Behzadnasab, M.; Mirabedini, S.M.; Kabiri, K.; Jamali, S.** Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO_2 nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*. 2011, Vols. 53 p.89–98.

94. **Junqueira, D.; Zaro, G; Anjos, J.; Menezes, T.L., Ferreira J.Z.** Estudo da associação do revestimento de conversão à base de óxido de zircônio com silano sobre aço carbono. INTERCORR. Salvador : ABRACO, 2012.

95. [Online] [Acessado em: 14 de Junho de 2013.] http://www.csn.com.br/irj/go/km/docs/csn_documentos/CSN/CATALOGO_ZINCADO.pdf.

96. **Wolyneq, S.** Técnicas Eletroquímicas de Corrosão. São Paulo : Editora da USP, 2003.

97. NBR 8094. Material metálico revestido e não revestido- corrosão por exposição à névoa salina. 1983.

98. NBR 8754 Corpos-de-prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos . 1985.

99. NBR 11003 - Tintas - Determinação de aderência. 2009.

100. **Moraes, J.A.; Zopas-Ferreira, J. e Meneguzzi, A.** Pré-revestimento de conversão à base de hexafluorzirconato. *Corrosão e Proteção*, 2013, Vols. 46, p. 30-33.