

AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO ELETROGALVANIZADO, PASSIVADO COM CROMO TRIVALENTE E PINTADO SISTEMA ELETROGALVANIZADO – CROMO III – PINTURA¹

Fernanda Martins Queiroz²
 Cecília Inês Elsner³
 Alejandro R. Di Sarli⁴
 Célia Regina Tomachuk⁵
 Isolda Costa⁶

Resumo

A passivação do aço eletrogalvanizado para evitar o processo de corrosão é amplamente conhecida e estudada. Em relação aos tratamentos a base de Cr VI, nas últimas duas décadas, pesquisadores vêm buscando alternativas para substituir estes sais, uma vez que devem ser banidos de acordo com as diretrizes ambientais e industriais. Neste contexto, diversos estudos indicaram novos tratamentos de passivação, especialmente revestimentos de conversão a base de Cr III, que tem mostrado um desempenho compatível com tratamentos baseados em Cr VI. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de corrosão do aço eletrogalvanizado revestido com o tratamento a base de Cr III e um revestimento orgânico. As amostras de aço foram eletrogalvanizadas em um banho zinco alcalino livre de cianeto, em seguida foram imersas em uma solução a base de Cr III e, finalmente, pintadas com três diferentes revestimentos orgânicos. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em NaCl 0,05 M e em Na₂SO₄ 0,1 M, durante o tempo de imersão. Os revestimentos orgânicos foram caracterizados por sua adesão e empolamento. Os resultados mostraram um comportamento semelhante para os três revestimentos e, apesar de uma segunda constante de tempo ter sido observada nos ajustes de EIE, os valores de R_2 indicam uma baixa velocidade de corrosão. O sistema Zn Cr III – revestimento orgânico foi compatível ao sistema Zn Cr VI – revestimento orgânico, para o período de imersão considerado.

Palavras-chave: Passivação; Cromo trivalente; Eletrogalvanizado; Revestimento orgânico.

EVALUATION OF CORROSION PROTECTION OF ELECTROGALVANIZED STEEL, PASSIVATED WITH TRIVALENT CHROME AND PAINTED: ELECTROGALVANIZED – CHROME III – PAINTING

Abstract

The passivation of eletrogalvanized steel to prevent the corrosion process is widely known and studied. Regarding to Cr VI-based treatments, in the last two decades researchers have been trying to find out alternatives to replace these salts once they must be banned in accord to environmental and industrial guidelines. In this context, several studies indicated new passivation treatments, especially Cr III-based conversion coatings, which has shown performance compatible to Cr VI-based treatments. The aim of this work was evaluate the corrosion behavior of eletrogalvanized steel covered with Cr III-based treatment and an organic coating. Steel samples were electroplated in a cyanide-free alkaline zinc bath, then they were immersed in a Cr III-based solution and finally painted with three different organic coatings. EIS measurements were performed in NaCl 0,05 M and Na₂SO₄ 0,1 M, during the immersion time. The organic coatings were characterized by their adherence and blistering. The results showed a similar behavior for the three coatings and, despite a second constant time has been pointed by the EIS fitting, the R_2 values indicated a low corrosion rate. The system Zn-Cr III-organic coating was compatible to the system Zn-Cr VI-organic coating, for the immersion period considered.

Key words: Passivation; Trivalent chromium; Electrogalvanized; Organic coating.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Doutora, Pesquisadora Química da SurTec do Brasil Ltda.

³ Doutora, Investigadora Independente do CONICET no Centro de Investigación y Desarrollo de Tecnología de Pinturas.

⁴ Doutor, Investigador Principal da CIC, Diretor do Centro de Investigación y Desarrollo de Tecnología de Pinturas.

⁵ Pós-doutoranda do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

⁶ Doutora, Pesquisadora do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos de zinco, largamente utilizados na proteção contra a corrosão, são extremamente ativos e, por essa razão, passam pelos chamados tratamentos de conversão, ou passivação, que aumentam sua vida útil.⁽¹⁾

Os tratamentos de conversão à base de sais de cromo hexavalente ainda são permitidos no Brasil, porém diretrizes européias, sempre atentas aos aspectos ecológicos, vêm restringindo sua aplicação e as indústrias fabricantes e usuárias desses processos devem acatar tais restrições.^(2,3) É por esse motivo que atualmente estão surgindo novas formulações de passivantes para camadas de zinco.⁽⁴⁻⁷⁾

Silicatos, silanos e metais de terras raras vêm sendo as alternativas mais estudadas para substituição do cromo hexavalente.⁽⁸⁻¹²⁾ No entanto, ainda são necessários ajustes nas composições e parâmetros de aplicação destes banhos o que limita o uso industrial.

Assim, apesar da busca constante por alternativas totalmente isentas de sais de cromo, a utilização do cromo trivalente ainda destaca-se como a melhor opção ao cromo hexavalente e vem sendo continuamente estudada e aperfeiçoada.^(6,7) Esses trabalhos^(6,7) indicam o interesse no mundo científico e tecnológico com relação à melhoria das características das camadas de conversão à base de sais de cromo trivalente, uma vez que as mesmas passaram a ser encaradas como substitutas para as camadas de conversão a base de sais de cromo hexavalente por não serem consideradas tóxicas ao homem e nem ao meio ambiente.

Além do tratamento de passivação, as superfícies zincadas podem receber revestimentos orgânicos, tanto com a finalidade de proteção frente à corrosão quanto estética. Diversos são os estudos que consideram a proteção de superfícies zincadas por revestimentos orgânicos (sistemas duplex),⁽¹³⁻¹⁶⁾ já estudos dos sistemas zinco – camada de conversão – pintura, apresentam-se em menor quantidade,⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ para ambos os casos a principal técnica empregada é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de corrosão de aço eletrolgalvanizado passivado em banho à base de Cr III e pintado com revestimento orgânico por EIE.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os corpos-de-prova (cps) de aço-carbono AISI 1010/1020 foram preparados eletrodepositando uma camada de zinco de aproximadamente 10 µm, a partir de um banho alcalino, comercial, isento de cianeto. Na sequência, parte dos cps foi passivados com banho a base de Cr VI e parte com banho a base de Cr III. A concentração de Cr VI na camada de passivação, obtida do banho a base de Cr III, foi determinada por espectroscopia UV em um espectrofotômetro UV DR Lange Lasa 100, utilizando o kit de análise para cromo LCK 313. Para tal, cps passivados tiveram o Cr VI extraído da camada fervendo peças com área conhecida, em água, por um período de 10 minutos. Ao término desse período, as peças foram removidas, enxaguadas e o extrato teve seu volume reduzido de forma a permitir avolumá-lo para balão de 50 mL. Uma alíquota de 2 mL foi adicionada à solução da cubeta do kit LCK 313 e a leitura de Cr VI foi efetuada no espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm. Para os cálculos foram consideradas a leitura

obtida do espectrofotômetro UV, as áreas das amostras e a diluição do extrato aquoso.

Os revestimentos orgânicos foram preparados a partir de três resinas poliuretânicas, aplicados com pincel e secos ao ar por um período de 24 horas. Em seguida os mesmos foram mantidos em estufa a 80 ± 5 °C, por 2 horas, para cura completa. As medidas de espessura foram efetuadas com o Elcometer 300 e a porosidade foi avaliada conforme ASTM D 5162-08⁽²⁰⁾ com um detector de porosidade Elcometer Holitector aplicando uma voltagem máxima de 2 500 V. A aderência do revestimento foi medida pelo método *tape test* conforme ASTM D 3359-09.⁽²¹⁾ Os ensaios de névoa salina foram realizados conforme ASTM B 117.⁽²²⁾

As medidas eletroquímicas foram obtidas em uma célula convencional, de três eletrodos, obtida pela fixação de um tubo de acrílico sobre a superfície pintada, que definia uma área de $15,9 \text{ cm}^2$, para o eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra eletrodo uma malha de platina-ródio disposta paralelamente à superfície pintada. Os eletrólitos foram cloreto de sódio (NaCl) 0,05 M e sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,1 M. As películas passivas, sem revestimento, também foram avaliadas em meio de cloreto e de sulfato, nas mesmas concentrações, diariamente, até quatro dias de imersão.

Os espectros de impedância foram obtidos utilizando um analisador de respostas de frequência Solartron FRA 1255 acoplado a um potenciostato Solartron EI 1286, controlado pelo programa Zplot[®]. A varredura de frequência foi de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz com amplitude de 15 mV e 10 pontos por década. Todos os experimentos foram realizados em uma gaiola da Faraday e a temperatura do laboratório era controlada em (23 ± 1) °C.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização das Camadas de Passivação e dos Revestimentos Orgânicos

Tanto para os cps passivados com Cr VI quanto para os cps passivados com Cr III a camada apresentou-se iridescente. A determinação da concentração de Cr VI, na camada obtida com banho a base de Cr III, apresentou como resultado $0,062 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

As camadas de revestimento orgânico foram medidas para todos os cps e apresentaram espessuras de $80 \pm 5 \mu\text{m}$. Para nenhum painel foram detectados poros. A película seca dos revestimentos orgânicos foi caracterizada por medidas de espessura e pela presença de porosidade, visando garantir espessuras equivalentes e ausência de poros o que acarretaria em falha precoce do revestimento e tornaria a comparação inviável.

Durante todo o período de imersão os revestimentos permaneceram intactos. Não houve evidência, durante as observações realizadas à vista desarmada, da presença de corrosão.

Quanto à aderência, os resultados não foram satisfatórios, tanto antes quanto após a imersão, para todos os sistemas.

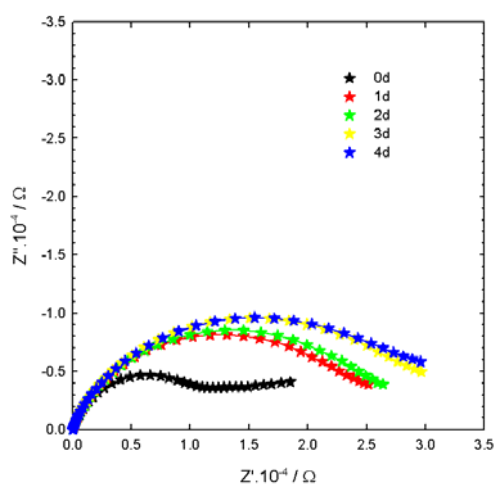
3.2 Caracterização Eletroquímica

A Figura 1 apresenta os diagramas de Nyquist, obtidos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), durante a imersão em meio de cloreto e de sulfato, para os cps eletrozincados e passivados com banhos à base de Cr III e Cr VI, sem pintura.

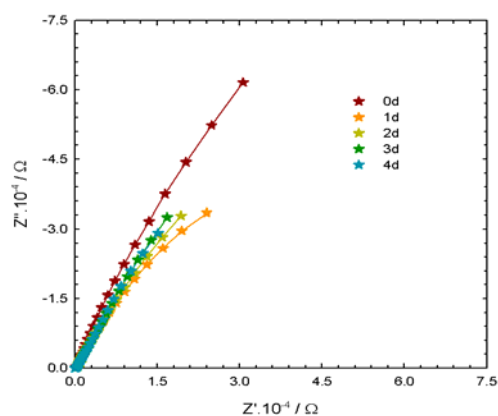
Em meio de cloreto, o Cr VI apresentou valores de impedância superiores aos do Cr III, o que já era esperado, uma vez que, uma das maiores dificuldades em substituir os sais de Cr VI é seu bom desempenho. Para o período estudado, houve uma estabilização das respostas de impedância, nas últimas 48 horas de imersão, em meio de cloreto. Já em meio de sulfato, ambos os passivantes apresentaram a mesma tendência, do início até o terceiro dia de imersão. Do terceiro para o quarto dia a impedância da camada obtida a partir de Cr VI, tende a estabilizar enquanto que daquela obtida a partir de Cr III continua diminuindo. Para todos os casos os valores de impedância foram superiores para o Cr VI.

Os ajustes dos resultados de EIE, para os sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico, foram realizados considerando um circuito equivalente clássico, apresentado na Figura 2.^(18,23)

As Figuras 3 (a-d) e 4 (a-d) e as Figuras 5 (a-d) e 6 (a-d), apresentam a evolução dos parâmetros $\log R_1$, $\log C_1$, $\log R_2$ e $\log C_2$, para os sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico, para as três tintas, em meio de cloreto e em meio de sulfato, respectivamente.



(a) base Cr III imerso em NaCl 0,05 M



(b) base Cr VI imerso em NaCl 0,05 M

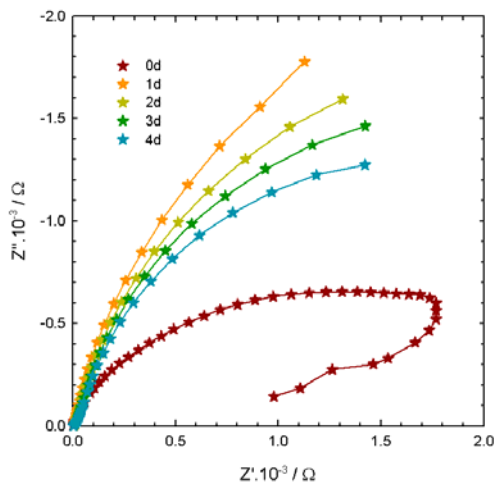
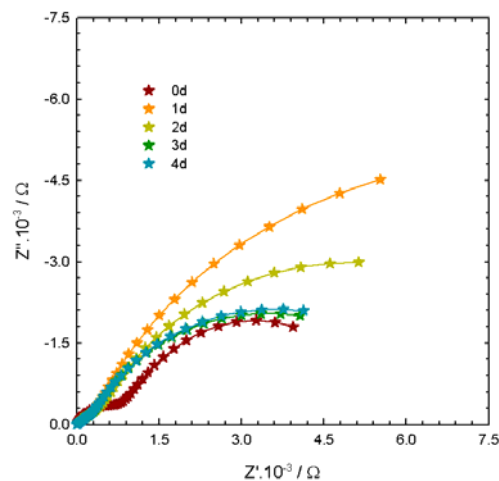
(c) base Cr III imerso em Na_2SO_4 0,1 M(d) base Cr VI imerso em Na_2SO_4 0,1 M

Figura 1. Diagramas de Nyquist para as superfícies eletrozincadas: (a) e (c) passivadas com banho a base de Cr III; (b) e (d) passivados com banho a base de Cr VI.

Os resultados apresentados nas Figuras de 3 a 6 mostram pouca variação entre os revestimentos, independente do meio em que os cps foram imersos e do passivante utilizado.

Os ajustes dos dados de EIE indicaram uma segunda constante de tempo, R_2 , para todos os sistemas, com valores da ordem de 10^8 e $10^9 \Omega\text{cm}^2$.

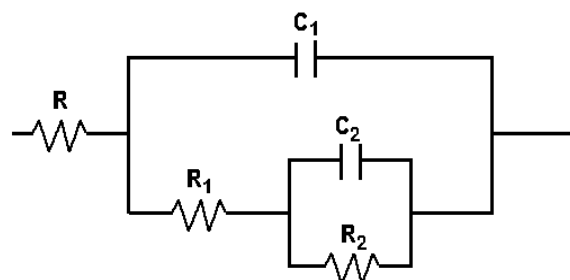


Figura 2. Circuito equivalente clássico para ajuste de resultados de EIS de revestimentos.^(18,23)

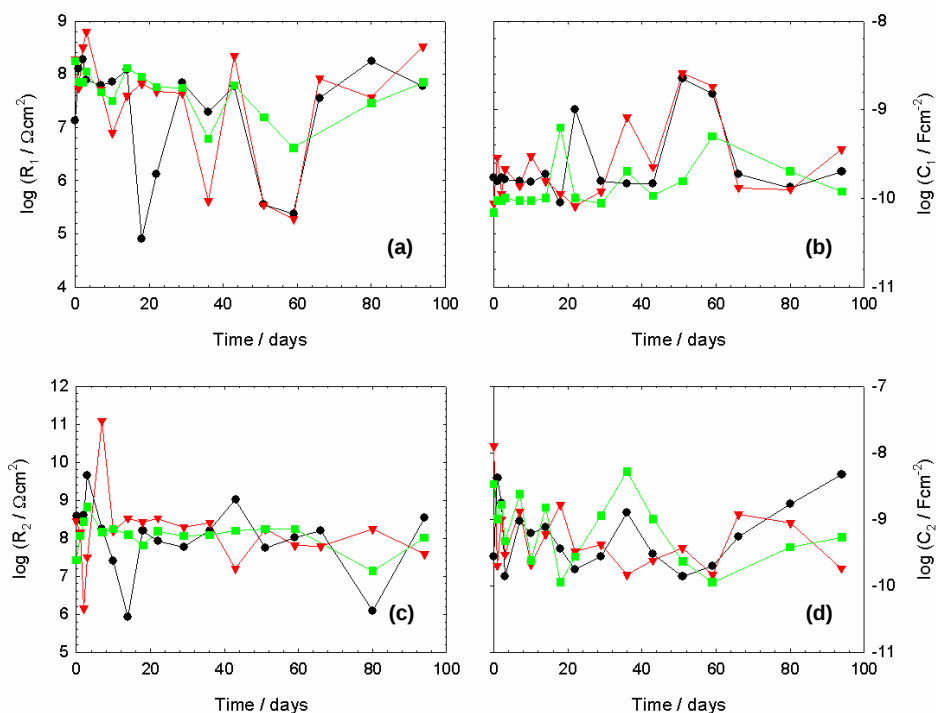


Figura 3. Evolução dos parâmetros: (a) $\log R_1$, (b) $\log C_1$, (c) $\log R_2$ e (d) $\log C_2$, para o sistema Zn-Cr III-revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução de NaCl 0,05 M.

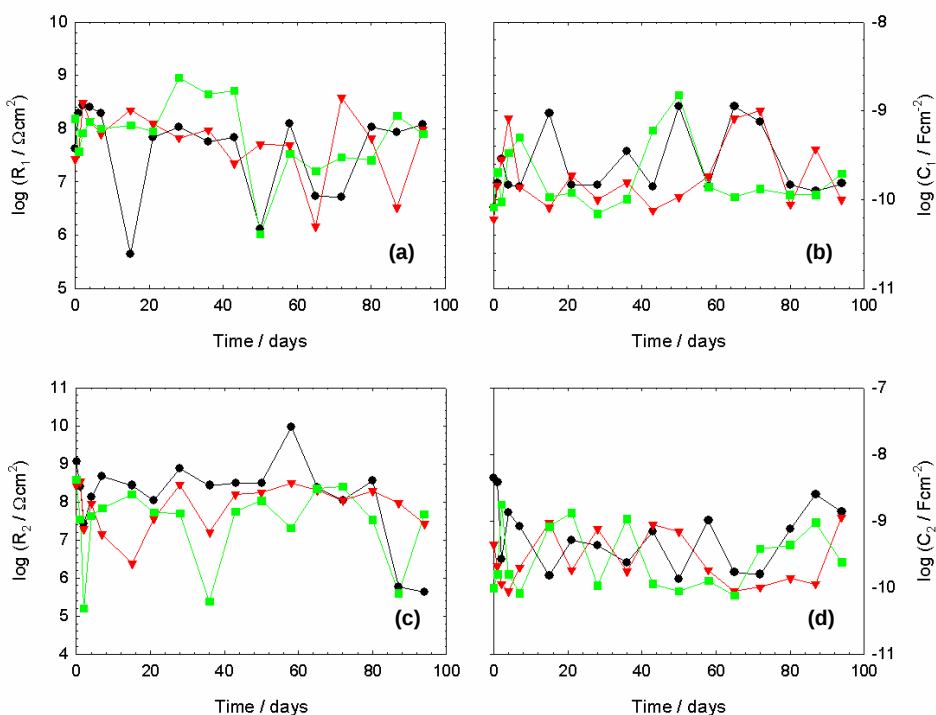


Figura 4. Evolução dos parâmetros: (a) $\log R_1$, (b) $\log C_1$, (c) $\log R_2$ e (d) $\log C_2$, para o sistema Zn-Cr III-revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução de Na_2SO_4 0,10 M.

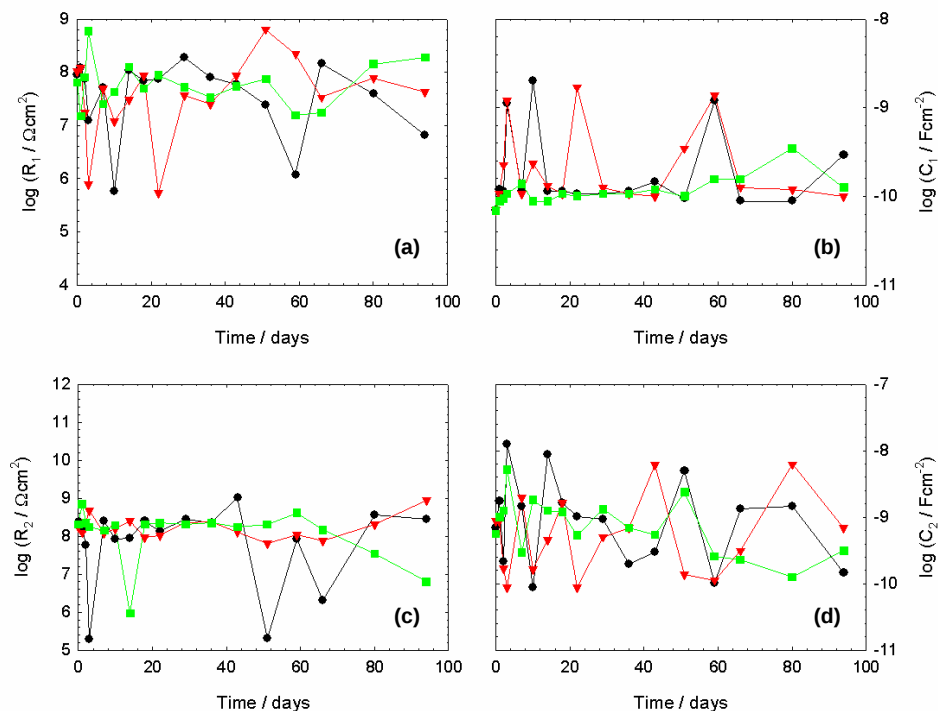


Figura 5. Evolução dos parâmetros: (a) $\log R_1$, (b) $\log C_1$, (c) $\log R_2$ e (d) $\log C_2$, para o sistema Zn-Cr VI-revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução de NaCl 0,05 M.

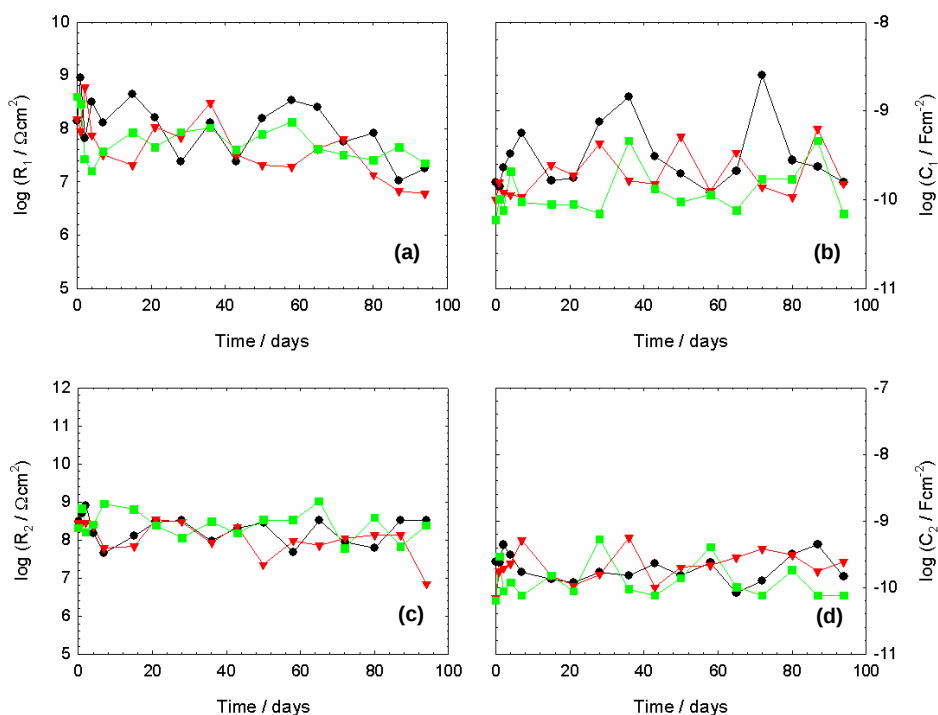


Figura 6. Evolução dos parâmetros: (a) $\log R_1$, (b) $\log C_1$, (c) $\log R_2$ e (d) $\log C_2$, para o sistema Zn-Cr VI-revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução de Na₂SO₄ 0,10 M.

4 DISCUSSÃO

A baixa aderência apresentada pelos revestimentos é bastante comum em sistemas poliuretânicos aplicados sobre os substratos em estudo. Estes revestimentos protegem basicamente pelo efeito barreira, que é muito bom, e compensa a baixa



aderência conferindo alta proteção quando presentes. Assim, não foi possível considerar que as camadas de conversão tenham conferido melhora na aderência dos revestimentos.

No que se refere ao estudo dos passivantes imersos em cloreto, sem revestimento orgânico, apesar de os resultados terem sido superiores para as camadas zincadas que receberam Cr VI, estes permitem inferir que, para tempos maiores de imersão, o comportamento da camada de Cr VI se assemelharia ao que foi observado para o Cr III, os processos envolvidos seriam os mesmos porém as velocidades com que ocorrem nas camadas a base de Cr III seriam muito maiores. Observa-se, em ambos os casos, um aumento da impedância do segundo para o terceiro dia e do terceiro para o quarto dia de imersão, que pode estar associado à formação de produtos de corrosão que permanecem aderidos sobre a superfície ou à propriedade de *self-healing* dos revestimentos, como reportado por Ferrari e colaboradores ⁽¹⁾ que observaram essa propriedade tanto para a camada obtida de um banho à base de Cr VI quanto para obtida de um banho à base de Cr III. Quanto à estabilização das respostas de impedância nas últimas 48 horas de imersão em meio de cloreto, seriam necessários períodos maiores para verificar a tendência do comportamento de ambas as camadas.

Diferente do que foi observado em meio de cloreto, para as análises em meio de sulfato ocorreu a estabilização da impedância da camada obtida do banho a base de Cr VI, do terceiro para o quarto dia de imersão, enquanto que, para a camada obtida do banho a base de Cr III a impedância continuou caindo. Isso pode ser explicado se considerarmos que o meio de sulfato é menos agressivo que o meio de cloreto o que pode ter permitido observar que o processo de *self-healing* da camada obtida de banho a base de Cr III ocorre mais lentamente que para a camada obtida de banho a base de Cr VI uma vez que, para o estudo em meio de cloreto os resultados indicaram que este processo pode ter ocorrido para os dois passivantes. A agressividade do meio de cloreto pode ter acelerado os processos na camada obtida do banho a base de Cr III. Para um estudo mais detalhado que dê suporte a essa análise, novos ensaios em meio de sulfato devem ser realizados. Também deve ser considerado para meio de sulfato ensaios de EIE em períodos mais longos de imersão. Para estudo mais detalhado da evolução do sistema em meio de cloreto, em intervalos inferiores a 24 horas podem ser considerados.

Considerando as discussões referentes ao comportamento dos passivantes, nos dois meios em estudo, e as respostas de EIE dos sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico, para as três tintas, fica evidente que, para o tempo de imersão considerado, o comportamento foi regido pelo revestimento orgânico que, apesar da baixa aderência, já discutida, ofereceu um importante efeito barreira mantido durante todo o período de imersão, sem apresentar empolamento nem corrosão nas inspeções visuais. É importante destacar que, apesar do aparecimento de uma segunda constante de tempo (R_2) durante o ajuste dos resultados de EIE, esta era da ordem de 10^8 e $10^9 \Omega\text{cm}^2$, indicando velocidades de corrosão muito baixas.

As respostas semelhantes para as três tintas justifica-se pelos espectros de infravermelho (não apresentados), das resinas poliuretânicas utilizadas nas formulações que não indicaram muitas diferenças entre as mesmas.

5 CONCLUSÃO

Os resultados e discussões aqui apresentados permitem concluir que:



- as camadas obtidas sobre aço eletrogalvanizado, a partir dos banhos a base de Cr III, podem apresentar maiores informações sobre o seu comportamento de EIE, considerando tempos mais longos em meio de sulfato ou ainda tempos mais curtos em meio de cloreto para avaliar a velocidade dos processos envolvidos. Já para verificar a estabilização das camadas seriam necessários tempos de imersão mais longos em ambos os meios.
- no tempo de imersão considerado para os sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico não foram observados efeitos significativos nem da camada de pintura nem da película passiva, deve-se dar continuidade ao estudo de forma a avaliar por períodos mais longos o comportamento desses sistemas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro do governo brasileiro e argentino por meio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (MINCyT), processo 158/09 (Brasil) e BR/08/04 (Argentina).

REFERÊNCIAS

- 1 FERRARI, J. V.; TOMACHUK, C. R.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A. R.; MONTEMOR, M. F.; COSTA, I.; MELO, H. G. DE Effects of Cr III and Cr VI passivating treatments on the corrosion resistance of galvanized steel. In: Eurocorr 2009, 2009, Nice. Eurocorr 2009 - CD ROOM, p. 1-12, 2009.
- 2 SCHNEIDER, M.; LOHRENGEL, M.M.; ROSENKRANZ, C. SCHREIBER, A.; KOCK, E.; BENEKE, M., In: Anais do 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Bonn, Alemanha, p. 247-252, 2003.
- 3 ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD, -LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 351, n. 14-15, p. 1307-1311, mayo. 2005.
- 4 FOSSE, D.; MALLE, P.; SEURIN, P., Toward a Chromium Free Passivation of Tinplate. In: Anais do 7th International Tinplate Conference, Amsterdam, Holanda, 2000.
- 5 BERGER, R.; BEXEL, U.; GREHK, M; HORNSTROM, S-E. A comparative study of corrosion protective of chromium and chromium free passivation methods. Surface & Coatings Technology, v. 202, p. 391-397, 2007.
- 6 TOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; DI SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel. JCT Research, v. 7, n. 4, p. 493-502, 2010.
- 7 TOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; DI SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media. Materials Chemistry and Physics, v. 119, p. 19-29, 2010.
- 8 KONG G.; LU J.; WU, H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. Journal of Rare Earths, v. 27, n.1, p.164-168, feb. 2009.
- 9 MONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S. Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanized steel substrates. Progress in Inorganic Coatings, v. 63, p. 330-337, 2008.
- 10 YUAN, M.; LU, J.; KONG, G. Effect of SiO₂:Na₂O molar ration of silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings. Surface & Coatings Technology, v. 204, p.1229-123, 2010.

- 11 PHANI, A.R.; GAMMEL, F.J.; HACK, T.; HAEFKE, H. Enhanced corrosion resistance by sol-gel based ZrO_2 - CeO_2 coatings on magnesium alloys. *Materials and Corrosion*, v. 56, n. 2, p. 77-82, 2005.
- 12 PALOMINO, L.E.M.; AOKI, I. V.; DE MELO, H.G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 5943-5953, 2006.
- 13 CABANELAS, I.; COLLAZO, A.; IZQUIERDO, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, C. Influence of galvanized surface state on the duplex systems behavior. *Corrosion Science*, v. 49, p. 1816-1832, 2007.
- 14 EDAVAN, R. P.; KOPINSK, R. Corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2429-2442, 2009.
- 15 COLLAZO, A.; IZQUIERDO, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, C. Surface treatment of carbon steel substrates to prevent cathodic delamination. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7513-7518, 2007.
- 16 KOULOMBI, N.; TSANGARIS, G. M.; MANI, S.; GIVALOS, L. Anticorrosive performance of duplex systems on steel surfaces. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 47, n. 3, p. 156-171, 2000.
- 17 RAEISSI, K.; TOROGHINEJAD, M. R. The effect of chromated and organic layers on corrosion resistance of galvanized steel sheets. *Progress in Inorganic Coatings*, v. 62, p. 61-64, 2008.
- 18 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; BONORA, P. L. EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Inorganic Coatings*, v. 52, p. 271-279, 2005.
- 19 KOSZEGI, S.; DENES, E. Paintability of traditional and chromium (VI)-free conversion layers on galvanized steels. *Materials Science Forum*, v. 589, p. 415-420, june, 2008.
- 20 ASTM 5162-08 Standard Practice for Discontinuity (Holiday) Testing of Nonconductive Protective Coating on Metallic Substrates. (2008) 5 p.
- 21 ASTM D 3359-09e2 Standard Methods for Measuring Adhesion by tape test. (2009) 8 p.
- 22 ASTM B 117-09 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. (2009) 10 p.
- 23 BEAUNIER, L.; EPELBOIN, I.; LESTRADE, J.C.; TAKENOUTI, H. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. *Surface Technology*, v. 4, p. 237-254, 1976.