

Tema: Engenharia de superfície

## ESTUDO DE PARÂMETROS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO NANOCERÂMICOS À BASE DE TITÂNIO E ZIRCÔNIO\*

Maíra de Paula Pereira de Lucena<sup>1</sup>  
Jane Zoppas Ferreira<sup>2</sup>

### Resumo

Revestimentos de conversão nanocerâmicos são obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio, cério entre outros. Esses revestimentos vêm sendo estudados como uma alternativa a outros processos de conversão que possuem inconvenientes ambientais, como a cromatização e a fosfatização. No presente trabalho foram formuladas diferentes soluções a base dos ácidos hexafluorozircônio e hexafluortitânio para a deposição de revestimentos nanocerâmicos sobre substratos de aço galvanizado. O objetivo é mapear os efeitos dos parâmetros de processo de obtenção do revestimento quanto ao desempenho contra corrosão. Os parâmetros estudados foram a concentração, o pH e o tempo de imersão nas soluções formuladas. Para avaliar os revestimentos obtidos foram realizados ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância complexa. Os resultados indicam uma forte interação entre o pH e a concentração dos ácidos em solução e que concentrações mais baixas geram uma proteção mais eficaz. O melhor conjunto de parâmetros foi para menor pH, concentração e tempo de imersão.

**Palavras-chave:** Revestimentos nanocerâmicos; Conversão; Corrosão.

### STUDY OF PROCESS PARAMETERS FOR OBTAINING OF NANO-CERAMIC CONVERSION COATINGS BASED ON TITANIUM AND ZIRCONIUM

#### Abstract

Nano-ceramic conversion coatings are obtained by dipping metal coupons in solutions containing ions such as titanium, zirconium, cerium and others. This kind of coating have been studied as an alternative to conventional conversion coatings that presents environmental risks such as chromatinization and phosphatization. In the present work galvanized steel substrates were dipped in hexafluorozirconic and hexafluortitanic acids based solutions to produce nano-ceramic conversion coatings. The aim of this work is to map the effects of process parameters on the coating corrosion performance. The parameters studied were the concentration, pH and immersion time in the solutions formulated. To evaluate the coatings obtained electrochemical impedance spectroscopy curves were performed. The results indicate a strong interaction between pH and the concentration of acid in solution and that lower concentrations generate more effective protection. The best set of parameters was lower pH, lower concentration and lower immersion time.

**Keywords:** Nano-ceramic coatings; Conversion coatings; Corrosion.

<sup>1</sup> Engenheira de Materiais, Mestranda, Laboratório de Corrosão, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>2</sup> Química, Doutora, Professora, Laboratório de Corrosão, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos de conversão nanocerâmicos vêm sendo estudados como uma alternativa a outros processos de conversão que possuem inconvenientes ambientais, como a cromatização e a fosfatização [1]. Esses revestimentos são obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio, cério entre outros. São considerados revestimentos de conversão, pois reagem com o substrato: os átomos da superfície são atacados pela solução de conversão; sobre as regiões onde ocorrem as reações catódicas há um aumento local do pH, que causa a precipitação dos íons de interesse presentes na solução na forma de óxidos e hidróxidos. Esses revestimentos têm sido chamados de revestimentos nanocerâmicos [2], devido a sua natureza inorgânica e espessura, na ordem de dezenas de nanômetros. Os nanocerâmicos vêm sendo desenvolvidos para ligas de alumínio [3-5], magnésio [6], aços [2] e aços galvanizados [7,8].

O pH do banho de conversão é um dos fatores que interferem na deposição do filme. Ele que controla a espessura da interface de difusão alcalina formada adjacente às áreas catódicas. Quando o pH é muito baixo, a deposição do filme não é efetiva, pois a interface de difusão alcalina é menor [9]. Porém o pH deve ser mantido abaixo do valor limite em que ocorre a precipitação completa dos íons de interesse em solução.

A concentração é outro fator importante para a obtenção de um revestimento de qualidade. As soluções mais eficazes em geral são as menos agressivas ao substrato. Isso porque as soluções para conversão de revestimentos nanocerâmicos geralmente contém o ânion fluoreto, que tem um efeito negativo na formação do filme. Em altas concentrações deste ânion o filme desaparece progressivamente [4,9].

O tempo de imersão do substrato influencia a qualidade final da camada depositada: em tempos curtos, em geral menores que 60 s, a camada é heterogênea e apresenta muitas falhas. Após 90 s o recobrimento total ocorre e inicia-se o crescimento da camada. Porém para tempos acima de 300 s, a camada se torna espessa, porosa e pouco aderente, rompendo e não protegendo mais contra corrosão [3,9].

Além dos três fatores citados, a temperatura e a agitação da solução são considerados parâmetros que influenciam a qualidade e capacidade de proteção do revestimento obtido [3,5,10].

No presente trabalho foram formuladas diferentes soluções a base dos ácidos hexafluorozircônio ( $H_2ZrF_6$ ) e hexafluortitânio ( $H_2TiF_6$ ) para a deposição de revestimentos nanocerâmicos sobre substratos de aço galvanizado seguindo um planejamento de experimentos tipo fatorial 2k. O processo experimental desta metodologia consiste em realizar ensaios com cada uma das combinações da matriz experimental, para, em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e assim, poder identificar as condições experimentais que interferem no desempenho do produto ou processo [11]. O objetivo é mapear os efeitos dos parâmetros de processo de obtenção do revestimento quanto ao desempenho contra corrosão. Os parâmetros estudados foram as concentrações dos ácidos, o pH e o tempo de imersão nas soluções formuladas. Para avaliar os revestimentos obtidos foram realizados ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância complexa.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Para realizar o estudo foi utilizado um planejamento fatorial com 4 fatores, cada um deles com dois níveis [11]. Os fatores são as concentrações de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  e  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ , o pH da solução e o tempo de imersão dos corpos de prova em cada solução preparada. Os experimentos foram realizados em duplicata, para obter o erro experimental. Na Tabela 1 constam os fatores e respectivos níveis.

**Tabela 1.** Resumo dos fatores e níveis utilizado no planejamento fatorial

Fatores	Nível baixo	Nível alto
Concentração $\text{H}_2\text{ZrF}_6$	2 mmol/L	6 mmol/L
Concentração $\text{H}_2\text{TiF}_6$	2 mmol/L	6 mmol/L
pH	3,5	4,5
Tempo de imersão	90 s	210 s

Os corpos de prova foram extraídos de uma chapa de aço galvanizado. Os ácidos  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  e  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  foram fornecidos pela Sigma Aldrich. O pH das soluções foi ajustado com hidróxido de amônio.

Antes da imersão nas soluções para obtenção do revestimento, os corpos de prova passaram por uma etapa de desengraxe alcalino (70g/L de Saloclean 667 fornecido por Klintex) entre 65 e 70°C e ativação em solução de ácido nítrico 5 mL/L por 10 s. Para realização dos ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram dispostos como o eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina imersos em um eletrólito de NaCl 0,1 mol/L e pH 5. As medições foram realizadas utilizando o potenciostato AUTOLAB PGSTAT. A área exposta das amostras à solução salina foi mantida constante em 0,63 cm<sup>2</sup>. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas após 1, 2, 6 e 24 h de contato dos corpos de prova com o eletrólito. A frequência foi variada entre 100 kHz e 10 mHz com amplitude de 10 mV a partir do potencial de circuito aberto medido pelo equipamento. As curvas foram obtidas com o auxílio do software FRA e os valores da resistência total [12] desempenhada por cada amostra foram obtidos com o auxílio do software EIS Spectrum Analyser. A análise dos dados coletados foi realizada utilizando o software Minitab 16.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O melhor resultado foi obtido para concentração mais baixa, pH e tempo de imersão de baixos, amostra denominada A. A pior condição obtida também foi para a concentração mais baixa, porém com pH e tempo de imersão altos, amostra denominada B. A Tabela 2 resume as condições testadas que tiveram o melhor e o pior desempenho.

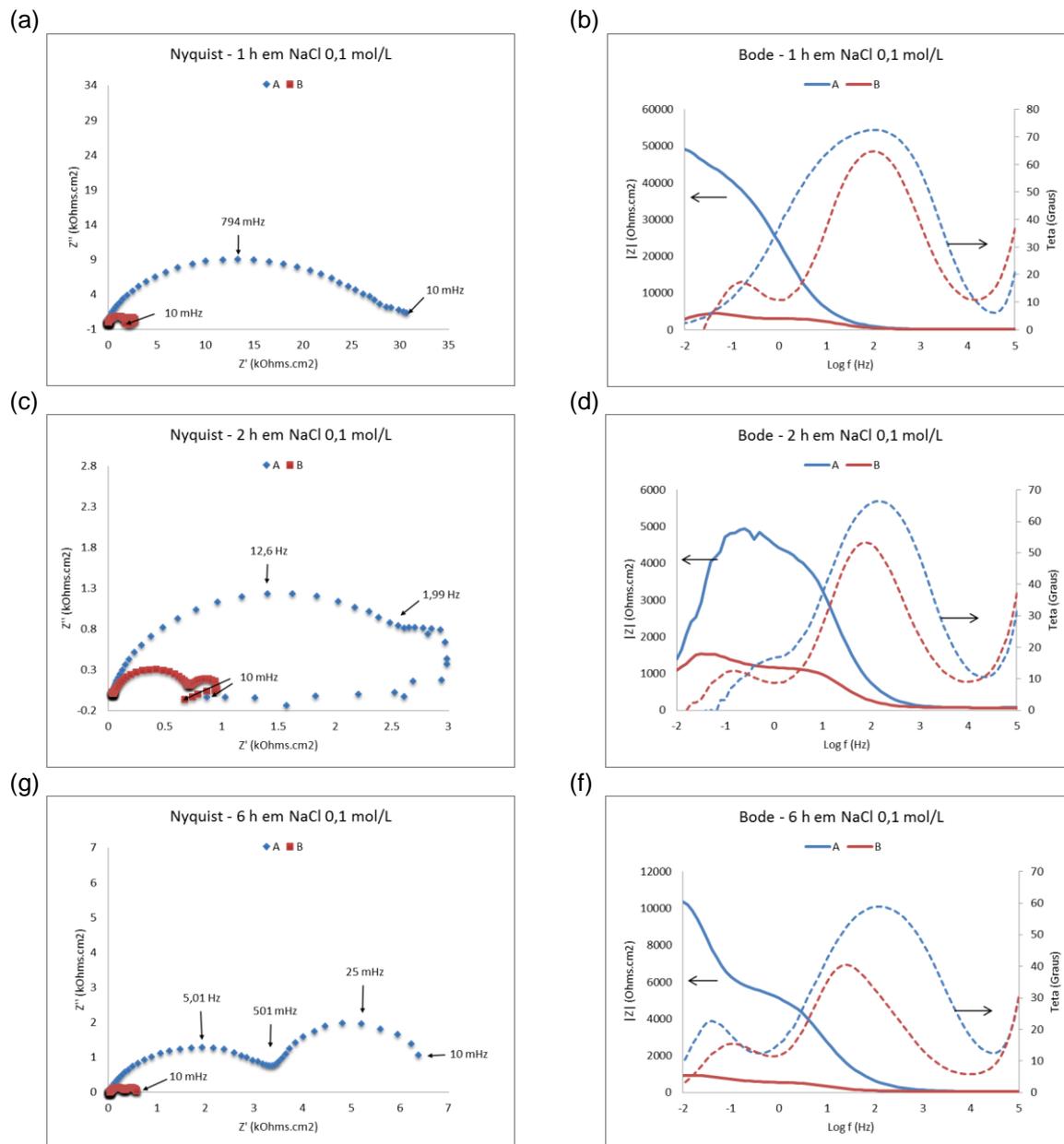
**Tabela 2.** Resumo das condições com melhor e pior desempenhos

Fatores/Condição testada	Melhor (A)	Pior (B)
Concentração $\text{H}_2\text{ZrF}_6$	2 mmol/L	2 mmol/L
Concentração $\text{H}_2\text{TiF}_6$	2 mmol/L	2 mmol/L
pH	3,5	4,5
Tempo de imersão	90 s	210 s

Nas Figuras 1 e 2, são apresentados os gráficos Nyquist e Bode para os ensaios de EIS das amostras que tiveram o melhor e o pior desempenho. Observa-se na Figura 1 (a) e (c) comportamento pseudo indutivo nas duas primeiras horas de exposição ao

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

meio corrosivo [13], que se deve provavelmente às reações de dissolução do Zn [14].



**Figura 1.** Gráficos de Nyquist e Bode, respectivamente, para as amostras A e B em: 1 h (a) e (b), 2 h (c) e (d), 6 h (e) e (f)

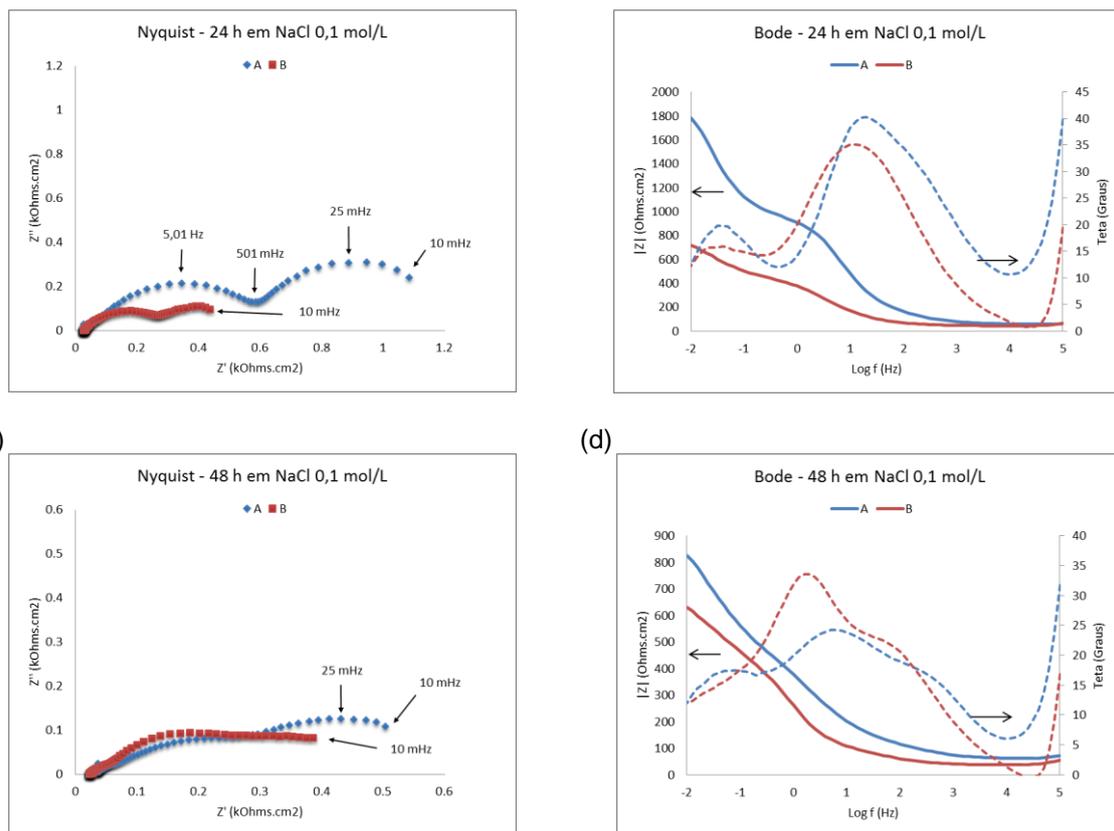
O revestimento nanocerâmico apresenta fissuras [2,15,16] que permitem o contato do eletrólito com o substrato e, por consequência, que tais reações ocorram. Após 6 h de contato com o eletrólito - Figura 1 (e), o comportamento pseudo indutivo desaparece e os sistemas entram em um regime de equilíbrio dinâmico [17]. É notável a diferença entre as resistências apresentadas pelas duas amostras.

Após 24 h em contato com a solução salina – Figura 2 (a) e (b), o desempenho da amostra A cai significativamente, se aproximando ao desempenho da amostra B. Em 48 h – Figura 2 (c) e (d), o desempenho é praticamente igual.

(a)

(b)

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 2.** Gráficos de Nyquist e Bode, respectivamente, para as amostras A e B em: 24 h (a) e (b), 48 h (c) e (d)

Para a realização do estudo estatístico foram utilizadas as informações obtidas com EIS após 6h de contato com a solução salina, pois nessa situação os sistemas já se encontravam em equilíbrio [17] e ainda apresentavam comportamentos suficientemente distintos entre si [11].

A Tabela 3 apresenta análise de variância (ANOVA) realizada no estudo fatorial. Utilizando o valor P [11], verifica-se que as interações de segunda e terceira ordem são significativas (valor  $P < 0,05$ ), e praticamente sem efeitos principais dos fatores atuando sobre a resposta do sistema.

A Figura 3 apresenta as interações entre fatores e a resposta do sistema. Observa-se que o aumento do pH reduz a resistência do sistema quando aplicado nas concentrações mais baixas, mas ele aumenta um pouco a resistência em concentrações mais altas. Esse comportamento é esperado a medida que um aumento de pH reduz o número de íons em solução para a formação da camada sobre a superfície do substrato. Isso pode ser visualizado na Figura 4 gerada pelo software Hydra Medusa, que exemplifica o comportamento da concentração das espécies formadas por Zr e Ti em função do pH (a concentração utilizada nos gráficos é diferente das apresentadas nos estudo fatorial). Em concentrações mais altas, mesmo com parte dos íons já precipitados existe ainda uma quantidade suficiente para a deposição da camada. Além disso, em um pH mais alto a solução é menos agressiva, o que provavelmente contrapõe o ataque potencializado por uma maior quantidade de íons flúor nas soluções com maior concentração [5].

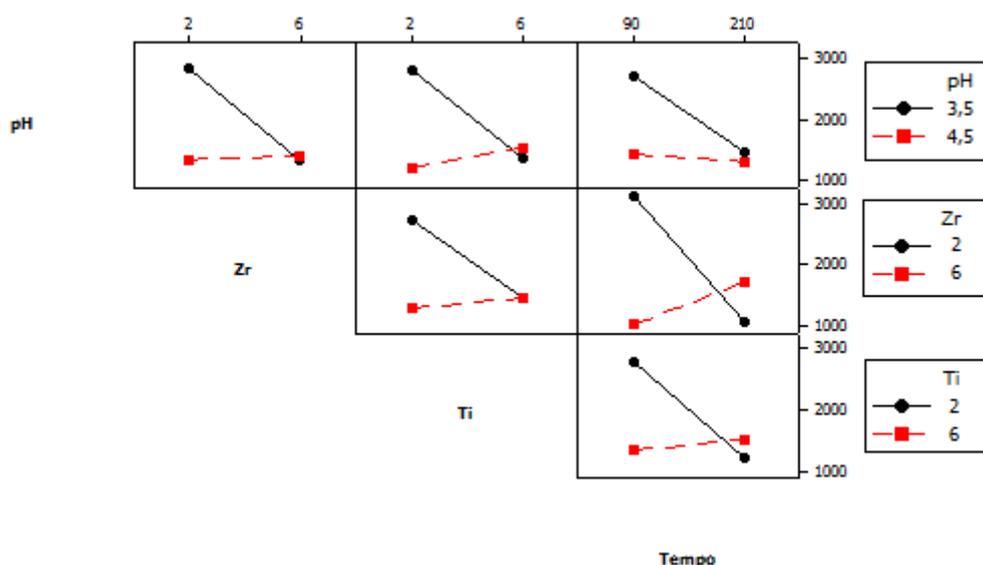
**Tabela 3.** ANOVA dos valores de resistência total (EIS) desempenhados pelas amostras após 6 h de contato com o eletrólito

Fonte	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
-------	-----	----	----	---------	---------

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

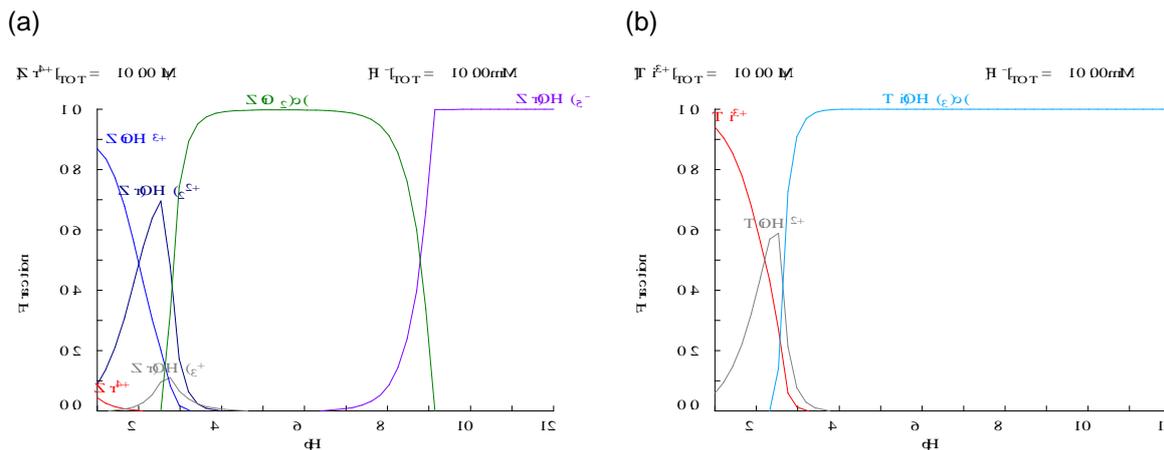
Efeitos Principais	4	15217328	3804332	3.79	0.022
pH	1	4326211	4326211	4.32	0.053
Zr	1	4301244	4301244	4.29	0.054
Ti	1	2672672	2672672	2.67	0.121
Tempo	1	3917201	3917201	3.91	0.065
Interações de segunda ordem	6	40276324	6712721	6.70	0.001
pH*Zr	1	4997541	4997541	4.99	0.039
pH*Ti	1	6703291	6703291	6.69	0.019
pH*Tempo	1	2659971	2659971	2.65	0.122
Zr*Ti	1	4348300	4348300	4.34	0.053
Zr*Tempo	1	15379058	15379058	15.34	0.001
Ti*Tempo	1	6188162	6188162	6.17	0.024
Interações de terceira ordem	4	41393593	10348398	10.32	0.000
pH*Zr*Ti	1	13679065	13679065	13.65	0.002
pH*Zr*Tempo	1	5990991	5990991	5.98	0.026
pH*Ti*Tempo	1	13079055	13079055	13.05	0.002
Zr*Ti*Tempo	1	8644482	8644482	8.62	0.009
Erro Residual	17	17042388	1002493		
Erro Puro	16	9136112	571007		
Total	31	113929633			

O pH e o tempo possuem pouca interação entre si isoladamente, o que pode ser observado pelo valor P superior a 0,05 apresentado na Tabela 3 (pH\*Tempo). Já para as interações entre as concentrações dos ácidos e o tempo de imersão há um comportamento interessante (Valor P < 0,05): para baixas concentrações um tempo menor de imersão é melhor, já para concentrações mais altas, onde se esperaria uma solução mais agressiva e que necessitaria de menor tempo para se formar, um tempo maior de imersão gera um filme com maior resistência. Ainda não é possível explicar o porque desse resultado.



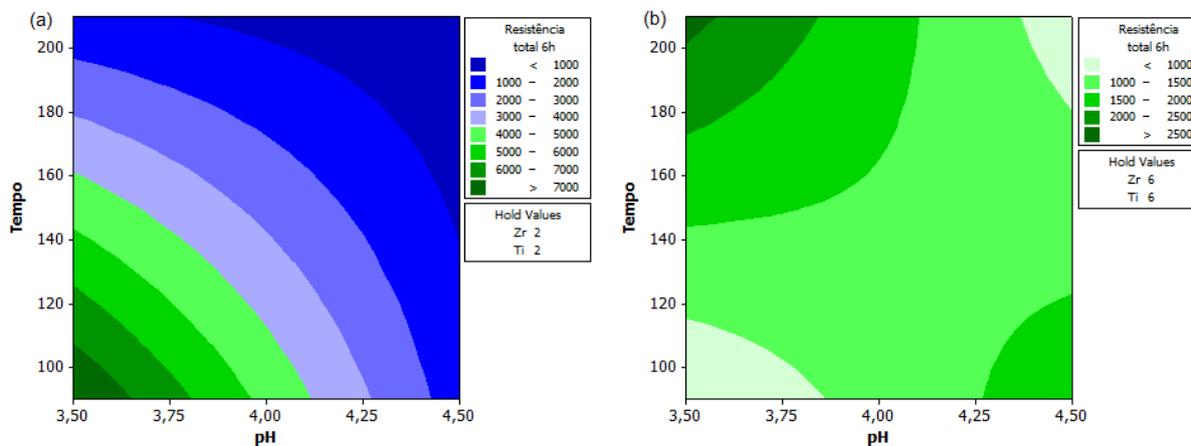
**Figura 3.** Gráficos de interação entre os fatores concentração de  $H_2ZrF_6$ , concentração de  $H_2TiF_6$ , pH e tempo de imersão

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 4.** Concentração de espécies químicas em função do pH para Zr (a) e Ti (b) gerado pelo software Hydra Medusa

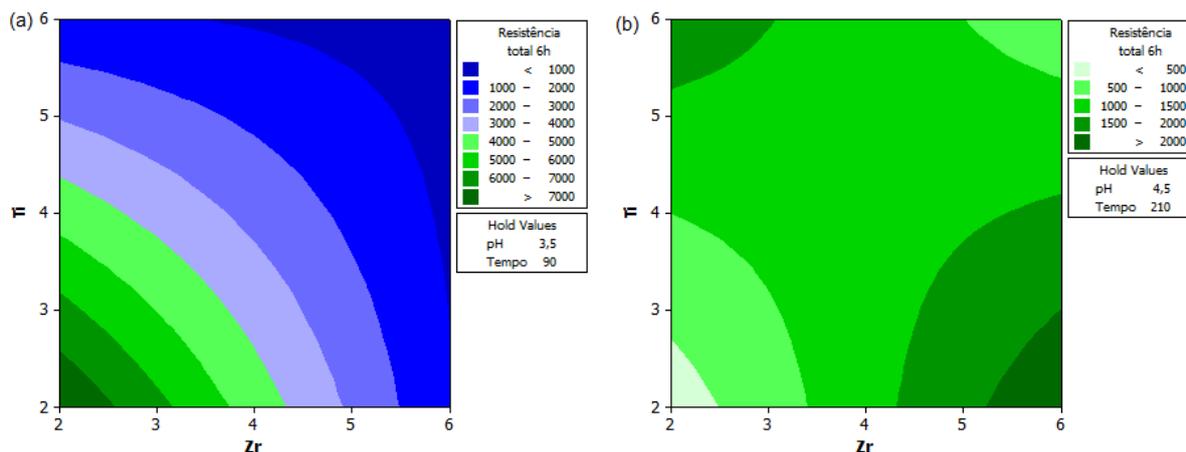
As Figuras 5 e 6 mostram os resultados do experimento fatorial em gráficos de contorno, o que facilita a visualização das considerações feitas anteriormente. Na Figura 5 (a) temos o gráfico de contorno variando-se o pH e o Tempo e fixando-se as concentrações dos ácidos nos valores mínimos. Na Figura 5 (b) os valores da concentração dos ácidos são fixados nos valores máximos. É interessante observar a formação de uma cela para este último, com os máximos para o maior tempo e menor pH e na diagonal oposta, menor tempo e maior pH.



**Figura 5.** Gráficos de contornos variando as concentrações de e fixando: 2 mmol/L de  $H_2ZrF_6$  e 2 mmol/L de  $H_2TiF_6$  (a); 6 mmol/L de  $H_2ZrF_6$  e 6 mmol/L de  $H_2TiF_6$  (b)

Na Figura 6 as concentrações dos ácidos foram variadas, o pH e o tempo foram fixados nos valores mínimos em (a) e nos valores máximos em (b). A mesma mudança de comportamento para uma cela é observada em (b).

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 6.** Gráficos de contornos variando as concentrações de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> e H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> e fixando: pH 3,5 e Tempo 90 s (a); pH 4,5 e Tempo 210 (b)

## 4 CONCLUSÃO

A amostra que obteve o melhor desempenho frente à corrosão foi a amostra feita com a solução com a menor concentração dos ácidos hexafluorotântio e hexafluorozircônio, pH 3,5 e tempo de imersão de 90 s. As interações de terceira ordem entre os fatores são significativas, assim para o controle de processo todas as variáveis estudadas precisam ser corretamente ajustadas para um desempenho ótimo do revestimento.

## Agradecimentos

Agradeço à equipe do LACOR pela estrutura e agregação de conhecimento nas discussões sobre o tema, ao PPGE3M, à UFRGS e ao CAPES, financiador da bolsa de mestrado acadêmico.

## REFERÊNCIAS

- 1 Fedrizzi L, Deflorian F, Bonora PL, Pasini E. EIS study of environmentally friendly coil coating performances. *Progress in Organic Coatings*. 1996, 29: 89-96.
- 2 Mohammadloo HE, Sarabi AA, Alvani AAS, Sameie H, Salimi R. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, 2012; 206: 4132-4139.
- 3 Andreatta F, Turco A, Graeve I, Terryn H, Wit JHW, Fedrizzi L. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2007, 201:7668-7685.
- 4 Fedrizzi L, Deflorian F, Bonora PL. Corrosion behaviour of fluoritanate pretreated and painted aluminium sheets. *Electrochimica Acta*. 1997,42: 969-978.
- 5 Nordlien JH, Walmsleya JC, Østerbergb H, Nisancioglu K. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology*. 2002;153:72-78.
- 6 Hamdy ASE, Farahat M. Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2010;204:2834-2840.
- 7 Stromberg C, Thissen P, Klueppel I, Fink N, Grundemeier G. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta*, 2006; 52: 804 – 815.

\* *Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

- 8 Deck PD, Moon M, Sujdak RJ. Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. *Progress in Organic Coatings*, 1998; 34: 39-48.
- 9 Lunder O, Simensen C, Yu Y, Nisancioglu K. Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 2004; 184: 278-290.
- 10 Verdier S, Laakb N, Dalarda F, Metsonc 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; 200: 2955-2964.
- 11 Montgomery DC. *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Son, 2001.
- 12 Wolynec S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- 13 Epelboin I, Keddam M, Takenouti H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1972; 2: 71-79.
- 14 Giménez-Romero D, García-Jareño JJ, Vicente F. EQCM and EIS studies of  $Zn_{aq}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn^0$  electrochemical reaction in moderated acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003, 558: 25-33.
- 15 Pareja RR, Ibáñez RL, Martín F, Ramos-Barrado JR, Leinen D. Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006; 200; 6606- 6610.
- 16 Tsai YT, Hou KH, Bai CY, Lee JL, Ger MD. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. *Thin Solid Films*, 2010; 518: 7541-7544.
- 17 Paussa L, Andreatta F, Aldighieri P, Fedrizzi L. Critical aspects in the electrochemical study of unstable coated metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2010; 69:225-234.

---

\* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*