

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CAMADA DE CONVERSÃO DE CÉRIO SOBRE AÇO CARBONO REVESTIDO COM CAMADA DE ESTANHO-ZINCO¹

Alexandra da Silva Oliveira²
Luis Morales Palomino³
Hercílio Gomes de Melo⁴
Isolda Costa⁵

Resumo

Neste trabalho a resistência à corrosão de aço baixo carbono revestido com camada de estanho-zinco (Sn-Zn) produzido em escala industrial por dois processos, eletrodeposição e imersão à quente, e, posteriormente, revestido com camada de conversão de cério foi avaliada em solução 0,1 M de NaCl. Os ensaios de avaliação da resistência à corrosão consistiram de medidas de potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão na solução de ensaio, curvas de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram que a camada de conversão de cério apresentou-se promissora como alternativa à substituição dos revestimentos de cromato, causando aumento da impedância de ambos os tipos de amostras, o que representa boas vantagens ambientais. Os resultados também indicaram que o revestimento de Sn-Zn obtido por imersão à quente resulta em maior resistência à corrosão do substrato quando comparado ao obtido por eletrodeposição.

Palavras chaves: cério, estanho, zinco

Abstract

In this work the corrosion resistance of a low carbon steel coated with industrially produced tin-zinc layers, either by electroplating or hot dip immersion, and subsequently coated with a cerium based conversion layer was evaluated in 0.1M NaCl solution. The corrosion resistance was assessed by means of open circuit potential measurements as a function of immersion in the test solution, anodic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the cerium based conversion coating increased the impedance of the Sn-Zn coated steel suggesting it is a potential alternative to chromate layers with significant environmental advantages. The results also showed that the samples with Sn-Zn layer obtained by hot dip immersion and cerium conversion coating presented better corrosion resistance comparatively to the Sn-Zn electroplated sample coated with cerium conversion coating.

Keywords: cerium, tin, zinc

¹ 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – Espírito Santo Brasil

² Modine do Brasil (a.d.oliveira@modine.com.br)

³ Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Química –(luis.palomino@poli.usp.br)

⁴ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP (icosta@ipen.br)

⁵ Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Química –(hgdemelo@usp.br)

1. Introdução

Revestimentos à base de zinco são muito utilizados como proteção anticorrosiva de materiais ferrosos pois possuem bom desempenho na maioria das condições atmosféricas, oferecendo proteção galvânica ao aço nas descontinuidades do revestimento, além de terem um baixo custo se comparado a outros tipos de revestimentos protetores ao metal base [1].

As ligas de aço carbono revestidas com estanho-zinco vêm surgindo como uma alternativa ambientalmente amigável para o atendimento das legislações vigentes e às novas diretrizes internacionais, como a “ELV - End of Life Vehicles” [2], que restringem e/ou proíbem o uso de metais pesados e tóxicos, como o chumbo, cádmio e o cromo hexavalente. Em aplicações que não requerem alta resistência à corrosão, mas que poderão ser tratadas posteriormente por processos de pintura ou camadas passivantes, essas ligas são ideais, pois a presença do zinco na camada permite a aderência com camadas de conversão, como a do cromo trivalente.

Para substituição do cromo trivalente (permitido pelas legislações no lugar do cromo hexavalente), estudos sobre a utilização de molibdatos como agente passivador são encontrados na literatura, principalmente para proteção contra a corrosão do alumínio e suas ligas [3]; mas para substratos com revestimentos de zinco passivado com molibdatos, os resultados mostram desempenho anticorrosivo inferior ao das camadas cromatizadas. Por outro lado, para camadas de estanho, os resultados foram promissores, principalmente porque se observou boa aderência com o filme polimérico aplicado posteriormente [4].

Breslin et al [5] avaliaram a influência das terras-raras como tratamento de passivação contra a dissolução de ligas estanho-zinco (80%Sn-20%Zn). O processo de passivação da liga se deu através da polarização de eletrodos (amostras revestidas com liga Sn-Zn) em solução de $Ce(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ ou $Pr(NO_3)_3$. Para estudo comparativo, o mesmo procedimento foi utilizado para obtenção de amostras revestidas com cromato ($Na_2Cr_2O_7$) e molibdato (Na_2MoO_4). Os resultados revelaram que a camada de conversão de cério proporcionou uma efetiva resistência à corrosão, comparado ao eletrodo sem revestimento.

Apesar da grande quantidade de pesquisas em andamento, até o momento nenhum processo de fácil execução encontra-se disponível para substituir completamente as camadas de conversão de cromatos, no que diz respeito à resistência à corrosão, facilidade de aplicação, baixo custo e não agressividade ao meio ambiente. Entre os tratamentos alternativos, camadas de conversão à base de cério têm sido investigadas para substituir as camadas tóxicas à base de cromo hexavalente [6-8].

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão de amostras de aço baixo carbono revestidas com 90%Sn-10%Zn, obtidas por processos distintos e posteriormente submetidas a tratamento de conversão em solução com cério. Após o tratamento em solução de cério, a resistência à corrosão das amostras obtidas foi avaliada em solução 0,1M NaCl utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização anódica. Observações microscópicas também foram realizadas para investigar a superfície das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos, assim como para avaliar as características da camada de cério.

2. Procedimento Experimental

O material utilizado neste trabalho foi o aço baixo carbono revestido com 90%Sn-10%Zn, qualidade comercial, fornecido pela Modine do Brasil, como chapas com dimensões de 100 x 100 x 1,5 mm. Os revestimentos de Sn-Zn foram obtidos por dois processos distintos: amostra A, revestimento obtido por eletrodeposição; amostra B, revestimento obtido por imersão à quente. A tabela 1 apresenta a composição química do substrato de aço estudado.

Tabela 1 – Composição química (% em massa) das ligas estudadas.

Amostras	C	Mn	Si	P	S	Al
Processo A	0,03%	0,19%	0,006%	0,01%	0,006%	0,03 %
Processo B	0,04%	0,22%	0,002%	0,01%	0,01%	---

Para a obtenção da camada de conversão de Ce, os materiais, como recebidos, foram cortados em amostras de 20 x 20 mm. Antes de qualquer procedimento as amostras eram imersas em solução 5% NaOH, durante 5 minutos, e em seguida eram lavadas com água destilada. Após o tratamento para obtenção da camada de conversão de cério, as amostras foram vigorosamente lavadas com água de torneira antes de serem novamente lavadas com água destilada, álcool e acetona, e secas com jato de ar quente. A composição química da solução de tratamento de conversão, previamente otimizada para utilização em substrato de Al [9] é apresentada na Tabela 2. A camada de cério foi obtida por imersão durante 10 minutos na solução de conversão.

Tabela 2 – Composição química da solução de tratamento de conversão

CeCl ₃ (g/L)	H ₂ O ₂ (g/L)	H ₃ BO ₃ (g/L)	Tempo (minutos)
13	0.3	0.02	10

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina, os quais eram posicionados sempre no mesmo lugar relativamente ao eletrodo de trabalho. As células eletroquímicas foram construídas pela fixação da amostra na célula de vidro. A solução eletrolítica utilizada para todos os testes foi 0,1M NaCl naturalmente aerada. Para todos os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato acoplado a um analisador de reposta em frequências (Gamry).

Nas medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a faixa de frequência investigada foi de 10 kHz a 5 mHz utilizando sinal de perturbação com amplitude de 15 mV e a uma taxa de aquisição de 10 pontos por década. Todos os experimentos foram realizados no potencial a circuito aberto (PCA). Após estabilização do potencial foram realizados ensaios de EIE e em seguida foram obtidas as curvas de polarização anódica. As curvas de polarização foram determinadas desde o PCA até um potencial de 0,3 V acima do potencial de corrosão, ou então o ensaio era interrompido quando a corrente total atingia 1mA/cm² a uma velocidade de varredura de 0,5 mV/s.

Observações microscópicas foram feitas para amostras sem e com revestimento de camada de conversão de cério. O equipamento usado para observação microscópica foi um estereoscópio Olympus modelo SZ61.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras

As micrografias mostradas na Figura 1 apresentam alguns aspectos do perfil transversal das amostras revestidas com 90%Sn-10%Zn por eletrodeposição (a) e imersão à quente (b). As imagens apresentadas foram obtidas de uma região previamente selecionada.

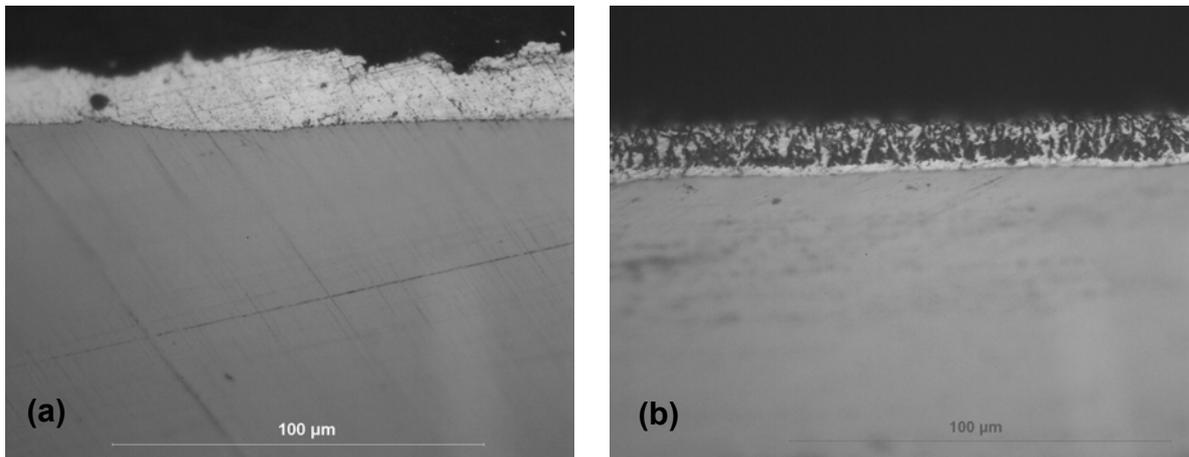


Figura 1 – Micrografia do perfil das amostras estudadas: aço com revestimento de Sn-Zn obtido por eletrodeposição (a); por imersão à quente (b).

Os resultados mostram que embora a composição química da camada de Sn-Zn seja a mesma para ambas as amostras (90-10) %, com espessura entre 6 e 8 µm, o aspecto visual das duas camadas é diferente. Isto dá-se possivelmente devido ao processo de formação da camada de revestimento por imersão a quente, que resulta na interdifusão de elementos do substrato (aço) para o revestimento e do banho para o substrato, com formação de fases intermetálicas, o que não ocorre no processo de eletrodeposição. A comparação do aspecto dos cortes mostra que a camada obtida por imersão à quente parece apresentar espessura mais uniforme.

Após o término do ensaio de corrosão, constatou-se que a camada de conversão sobre a amostra revestida com Sn-Zn obtido por eletrodeposição apresentou uma coloração amarela mais intensa e maior aderência, em comparação com a camada formada pelo processo de imersão a quente.

As Figuras 2 (a) e (b) mostram a superfície de uma amostra apenas com revestimento de Sn-Zn (a), e outra recoberta com Sn-Zn e camada de conversão de cério (b). É possível verificar a alteração na coloração da superfície em comparação à superfície revestida somente com Sn-Zn, a qual adquire uma coloração amarelada típica dos revestimentos de Ce.

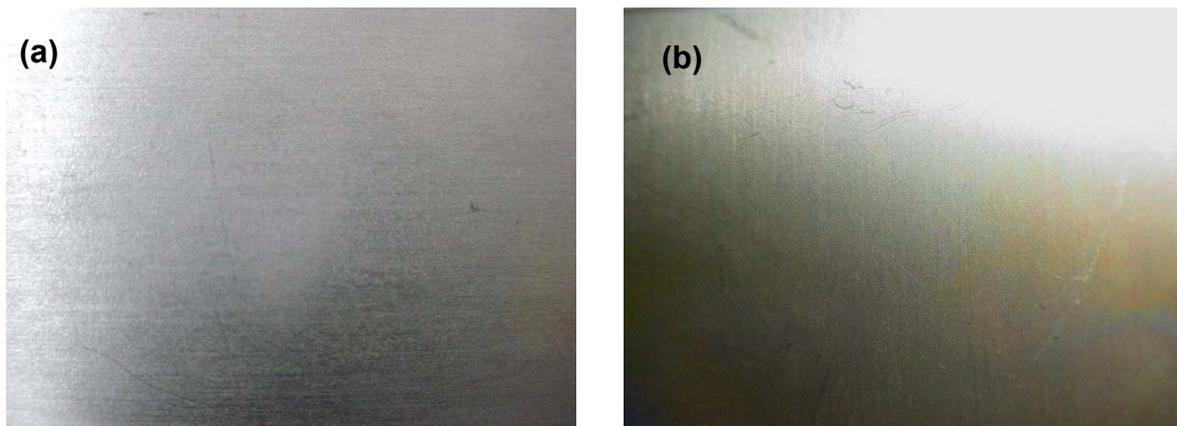


Figura 2 – Superfície das amostras: aço revestido com 90%Sn-10%Zn (a); aço revestido com 90%Sn-10%Zn mais camada de conversão de cério (b).

3.2 Medidas de potencial a circuito aberto

O potencial a circuito aberto das amostras com revestimento de Sn-Zn obtido seja por eletrodeposição ou por imersão a quente, com ou sem camada de conversão de cério, foi monitorado em solução de NaCl 0,1 M por 50 minutos (Figura 3). Como mostra a Figura, ao final deste período, o potencial de todas amostras encontrava-se bastante estável. Os potenciais de estabilização, todavia, foram altamente dependentes do tipo de revestimento testado, e a adição da camada de Ce causou um aumento do potencial de circuito aberto em aproximadamente 100 mV, independentemente do processo de obtenção da camada Sn-Zn.

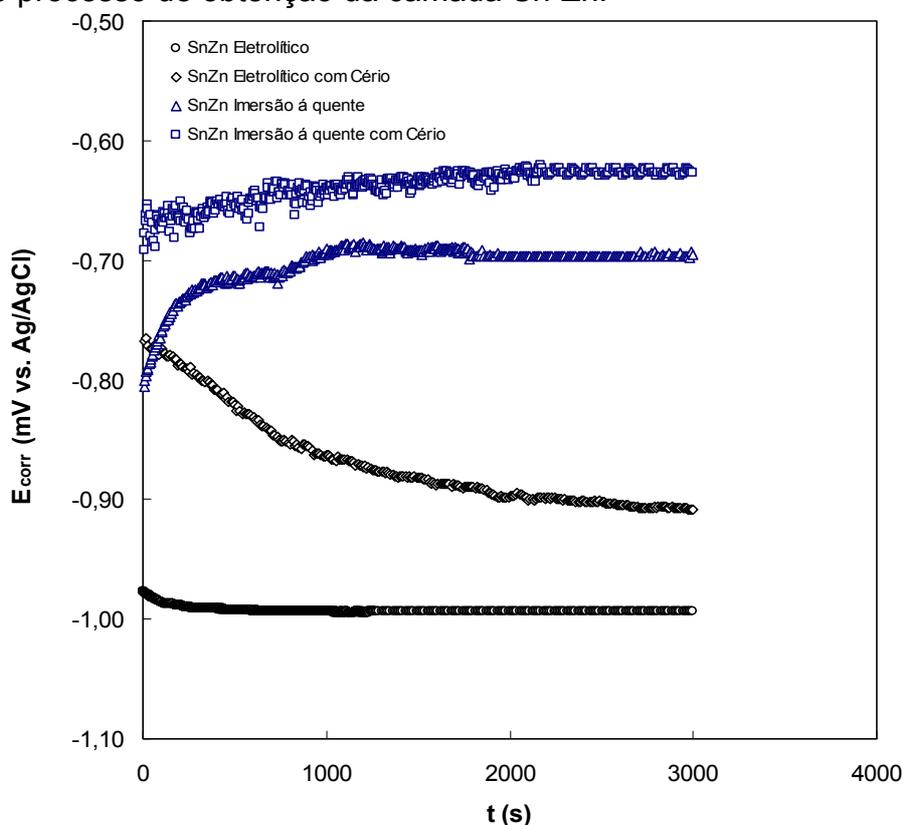


Figura 3 – Variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão de amostras de aço carbono com vários tipos de revestimentos em solução 0.1 M NaCl.

A Figura 3 mostra valores bem mais nobres para as amostras de aço com camada de Sn-Zn obtidas por imersão a quente em comparação às obtidas por eletrodeposição. Conforme mencionado previamente, o processo de imersão à quente favorece a interdifusão de espécies do banho para o substrato e do substrato para o revestimento. A presença de ferro do substrato na camada obtida por imersão poderia ser a causa dos valores mais positivos de potencial associados a estas amostras. A Figura 3 mostra também que o deslocamento do PCA para estas amostras se dá na direção de valores menos negativos. Isto pode ser explicado pela dissolução preferencial do zinco na camada causando o enriquecimento da superfície em elementos mais nobres, como o Fe, com o tempo de imersão. O revestimento com camada de cério sobre este último tipo de camada Sn-Zn, causou um aumento nos valores de PCA da ordem de 100 mV. Por outro lado, a diminuição com o tempo de ensaio do potencial de circuito aberto para as amostras revestidas por eletrodeposição pode ser atribuída, eventualmente, a uma diferença de atividade entre o Sn e o Zn da camada.

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As Figuras 4 e 5 mostram resultados de EIE na forma de diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente, para amostras com e sem camada de cério. Todos os diagramas foram obtidos após 50 minutos de imersão na solução eletrolítica de NaCl 0,1M. O efeito benéfico da camada de cério na resistência à corrosão do aço carbono revestido com camada Sn-Zn obtida por eletrodeposição é claramente evidente na Figura 4.

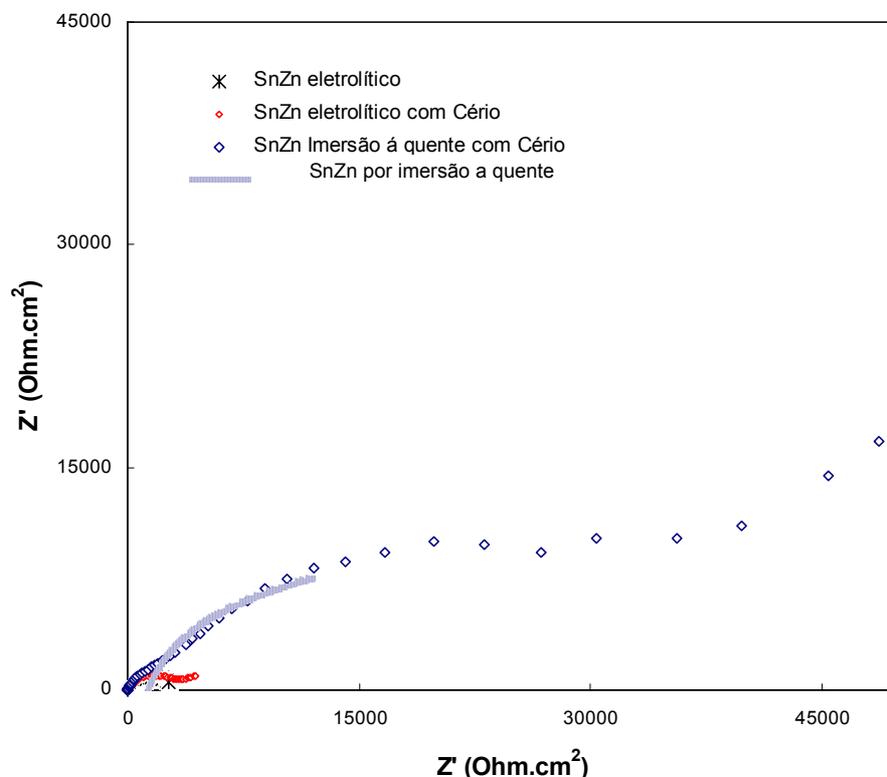


Figura 4 – Diagramas de Nyquist obtidos para amostras de aço com revestimento de Sn-Zn obtido por imersão a quente e por eletrodeposição, ambas com e sem a camada de cério.

A análise dos diagramas de ângulo de fases de Bode (Figura 5) mostra um deslocamento do ângulo de fases em altas frequências para frequências maiores quando na presença das camadas de conversão de Ce. Esta região do espectro está associada à presença das diferentes camadas protetoras. No caso das amostras não revestidas com a camada de Ce, os baixos valores de ângulo de fases indicam uma intensa atividade corrosiva, principalmente quando consideramos o fato de que não são formadas camadas de óxido espessas sobre a superfície. Por outro lado, quando a camada de conversão de Ce (que é uma camada de óxido) está presente sobre a superfície, o deslocamento do ângulo de fases para frequências mais elevadas indica um caráter mais protetor da camada de conversão. O caráter capacitivo mais acentuado do diagrama obtido com a amostra revestida por imersão à quente e posteriormente tratada com a camada de conversão de Ce indica que a mesma é mais protetora que as demais.

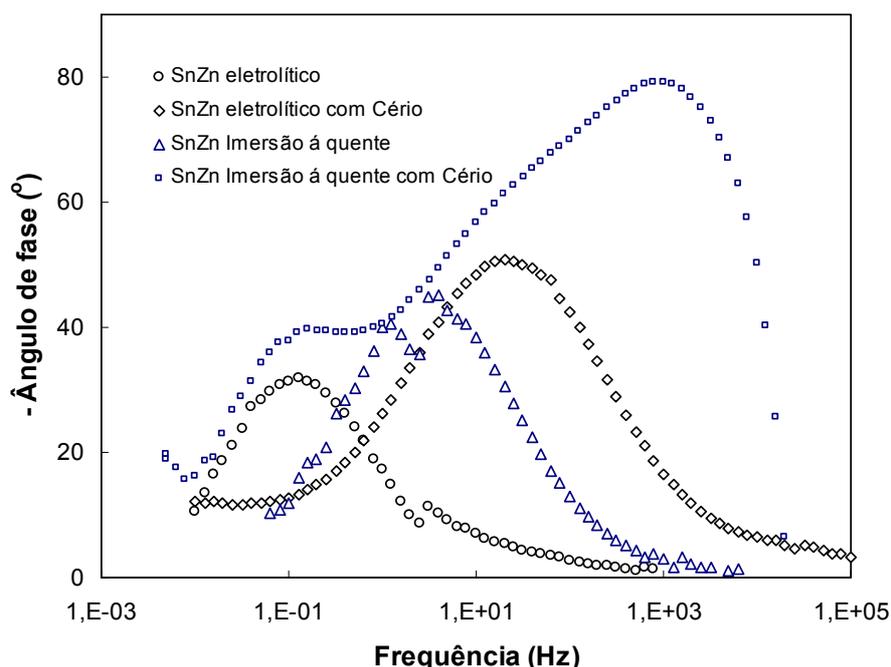


Figura 5 – Diagramas de Bode, ângulo de fases, para amostras ensaiadas em solução de NaCl 0,1M.

3.4 Curvas de Polarização Anódica

A Figura 6 apresenta as curvas de polarização anódica obtidas imediatamente após o término dos experimentos de impedância cujos resultados são apresentados nas Figuras 4 e 5. É possível observar que o tratamento de revestimento com camada de conversão de cério causou diminuição significativa na densidade de corrente de corrosão, para baixas sobretensões, comprovando o efeito benéfico desta camada na resistência à corrosão do aço revestido com camada de Sn-Zn, seja obtida por eletrodeposição ou por imersão a quente. As curvas de polarização obtidas para as amostras revestidas com camadas de conversão apresentam correntes e formas equivalentes, principalmente na região de baixas sobretensões, indicando mecanismos de proteção equivalentes para a camada de conversão de Ce, independentemente do processo de obtenção da camada Sn-Zn.

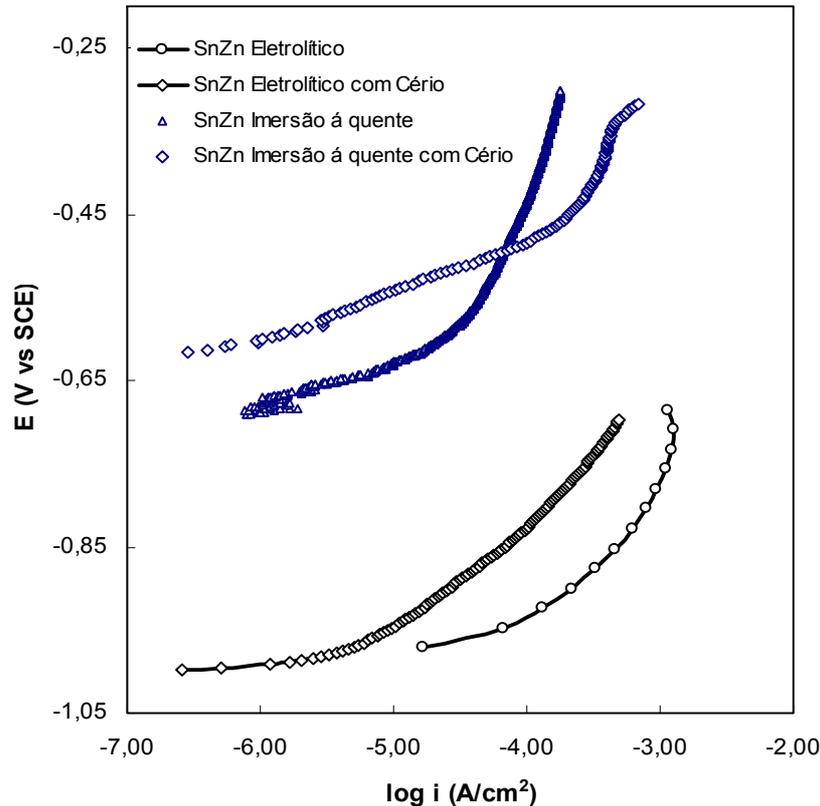


Figura 6 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, em solução 0,1M NaCl, para aço carbono revestido com 90%Sn-10%Zn, por eletrodeposição ou imersão a quente, com e sem camada de cério.

4. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

A camada de conversão de cério apresentou boa aderência sobre as camadas de Sn-Zn obtidas seja por eletrodeposição ou por imersão a quente e resultou em aumento da impedância em comparação às amostras testadas sem revestimento de conversão de Ce. Os resultados de polarização anódica e as medidas de potencial a circuito aberto apoiaram os de EIE, indicando que a camada de conversão de cério resulta em aumento na resistência à corrosão do aço carbono revestido com camada de Sn-Zn. A comparação dos resultados dos aços com os dois tipos de camada Sn-Zn, obtidas por eletrodeposição ou por imersão a quente, sugere que melhores propriedades de resistência à corrosão são associadas a este último tipo de revestimento.

5. Referências

- [1] TOWSEND, H.E. "Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles", *Materials. Performance*, 30, 60-65, 1991.
- [2] End-of-Life Vehicle Directive. Official Journal of the European Communities. DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. Disponível em http://europa.eu.int/lex/pri/en/oj/dat/2000/l_269/l_26920001021en00340042.pdf. Último acesso em 01/03/2007.
- [3] DABALÁ, M.; ARMEALO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. *Applied Surface Science*, v.172, p.312-22, 2001.
- [4] HUGHES, A. E.; TAYLOR, R. J.; HINTON, B. R. W.; Wilson, L. XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings. *Surface and Interface Analysis*, v.23, n.7-8, p.540-50, 1995a.
- [5] BRESLIN, C.B., GEARY, M. The Influence of Rare Earth Metal Passivation Treatments on the Dissolution of Sn/Zn Coatings. *Corrosion*, **54** (1998) 964.
- [6] ZUMELZU, E., CABEZAS, C., VERA, A. Scanning electron microscopy analysis of corrosion degradation on tinfoil substrates. *Scanning*, **25** (2003) 34.
- [7] FOUSSE, D., MALLE, P., SEURIN, P., *Anais do 7th Intern. Tinplate Conference*, Amsterdam, Holanda (2000).
- [8] BIBBER, J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings-Part II: Zinc Metal Finishing, **100** (2002) 98.
- [9] PALOMINO, L. E. M; TOMAZELLI, M; AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Utilização de projeto fatorial de experimentos para a otimização da composição de solução de conversão de cério a ser aplicada sobre a liga de alumínio 2024-T3. In COTEQ, Conferencia Sobre Tecnologia de Equipamentos, 2005 Salvador-Bahia. *Anais do COTEQ*, Trabalho 027.