

TRATAMENTO QUÍMICO DE OXIDAÇÃO NEGRA À FRIO COM CLORETO FÉRRICO EM PEÇAS DE AÇO CARBONO*

Ana Carolina Brasil da Silva¹

Jéssica Vicente Luiz¹

Gláucia Domingues²

Bruna Brito Freitas²

Resumo

Neste trabalho estudou-se a eficiência do tratamento superficial conhecido como oxidação negra, como forma de proteção contra corrosão. Amostras foram expostas à atmosfera e algumas tiveram simultaneamente à exposição contato sistemático com solução de cloreto de sódio 3% com o objetivo de acelerar o processo corrosivo. Foram utilizadas amostras com três superfícies distintas a fim de comparação, sendo estas sem tratamento de oxidação negra, com tratamento de oxidação negra e com tratamento de oxidação negra e verniz. Os ensaios indicaram que a amostra sem tratamento apresentou maior processo corrosivo, como era o esperado, e que a amostra com tratamento de oxidação negra exposto somente à atmosfera apresenta um valor diferente do esperado podendo estar relacionado à diversos fatores. Além disso, foram realizados ensaios de polarização anódica para as três diferentes condições superficiais estudadas também em solução de cloreto de sódio 3%. Os resultados confirmam os dados obtidos pelo ensaio em campo onde a amostra sem tratamento de oxidação negra possui menor resistência à corrosão.

Palavras-chave: Corrosão; Oxidação Negra; Revestimento.

CHEMICAL TREATMENT OF BLUING WITH COLD FERRIC CHLORIDE IN CARBON STEEL PARTS

Abstract

Corrosion affects several areas in the metal-mechanic sector such as construction, power transmission, telecommunication and general manufacturing processes. This work studied the efficiency of the surface treatment known as bluing as a form of protection against corrosion. Samples were atmospheric exposed and some were simultaneously systematic exposed to a 3% sodium chloride solution in order to accelerate the corrosive process. Samples with three different surface types were used for comparison: one without the bluing treatment, one with bluing treatment and the last with bluing treatment and surface varnished. Tests indicated that the sample without treatment presented a more severe corrosive process, as expected, and that the bluing treated sample atmospheric exposed presented a different value than expected and may be related to several factors. In addition, anodic polarization tests were performed for the three different surface conditions studied in a 3% sodium chloride solution. Results confirmed the field test data in which the sample without the bluing treatment has less corrosion resistance.

Keywords: Corrosion; Bluing; Coating.

¹ *Graduanda/Engenharia metalúrgica, Seção de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.*

² *Mestre em Engenharia Metalúrgica, Curso de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Sabendo da importância que a corrosão tem mundialmente, e que esse fenômeno afeta diversas áreas gerando gastos expressivos, pesquisadores buscam diariamente novas soluções e novas formas de minimizar seus efeitos. A corrosão se trata de um processo de deterioração de materiais que pode gerar perdas significativas [1].

O ambiente marítimo é dos meios corrosivos mais agressivos devido à presença de sais, principalmente NaCl, que aceleram o processo de degradação dos metais fazendo com que as perdas sejam ainda mais acentuadas [2].

Com o intuito de proteger os metais da corrosão, revestimentos superficiais são aplicados formando uma camada que impedem o contato direto entre os metais e o meio corrosivo. Tais revestimentos podem ser metálicos ou não metálicos. Os processos de anodização, eletrodeposição metálica, coberturas com tintas e vernizes são alguns dos processos mais utilizados para essa finalidade [1;2].

A oxidação negra é um revestimento que consiste na criação de um óxido estável na superfície do metal de forma a diminuir os efeitos da corrosão. Em aços, esse óxido se trata da magnetita (Fe_3O_4), que possui aspecto escuro, daí o nome de oxidação negra. O tratamento pode ser feito de duas maneiras, com a solução em temperatura ambiente ou com temperaturas mais elevadas (acima de $140^{\circ}C$), e ao final é aplicado verniz, óleo ou cera, para garantir melhor eficiência do revestimento [3].

A superfície a receber o tratamento deve estar livre de qualquer resíduo e impureza para que o revestimento seja criado de forma homogênea. A presença desses contaminantes pode levar a formação de zonas de baixa proteção, o que acarretaria a ocorrência de corrosão e a ineficiência da camada protetora [1].

Existem diversas formas de quantificar a taxa com que o material está sofrendo corrosão, tais formas são regulamentada por normas, como a ASTM G46-76, que apresenta os diferentes tipos de pites e a forma de quantificá-los [1], ou a norma ASTM G31 que mede essa taxa em termos de perda de massa para corrosão generalizada. A taxa de corrosão ajuda a prever o tempo de vida útil da peça exposta em ambiente corrosivo e a programar possíveis medidas preventivas, para que não ocorra maiores danos devido à corrosão [4].

Uma das maneiras de se estudar a corrosão de um sistema metal/meio corrosivo em laboratório é fazendo-se as medidas de potencial e de corrente circulantes no sistema a partir do auxílio da técnica eletroquímica de polarização linear. Essa técnica é capaz de registrar dados de potencial e de corrente inerentes ao sistema metal/eletrólito com o intuito de mapear o comportamento de um material frente a um sistema eletroquímico. Para isso utiliza-se mais comumente, células a três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contra eletrodo, que juntos fornecem os dados e tornam possível a leitura das células [5].

O tratamento de Oxidação Negra tem como principal vantagem não alterar o dimensionamento das peças e suas propriedades mecânicas, além de garantir um bom acabamento superficial. Foi comprovado que traz benefícios para elementos rolantes, aumentando sua resistência ao desgaste. Deste modo, este trabalho tem como objetivo estudar a possibilidade da aplicação do tratamento superficial de Oxidação Negra, como forma de proteção à corrosão, em peças expostas ao ambiente marítimo, para serem utilizadas no laboratório de usinagem do CEFET/RJ campus Angra dos Reis.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho, foram cortadas sete amostras de aço baixo carbono como recebidas com tamanho de 4,9cmx4,9cmx0,3cm. Para facilitar o manuseio durante os procedimentos, foi feito um furo de 1mm na parte superior de todas as amostras. Visto a quantidade de peças disponíveis para o trabalho, foram idealizadas duas condições de ensaio: a primeira com as amostras expostas à atmosfera e a segunda também expostas à atmosfera, porém com a aspersão de uma solução de NaCl 3%.

As amostras tiveram que passar por um processo de lixamento para a retirada de um acabamento de tinta recebido anteriormente e para preparar a superfície para o posterior tratamento de oxidação negra. Depois de lixadas, as amostras foram limpas com álcool e uma solução desengordurante, para retirada de possíveis contaminantes.

Para o crescimento da camada de óxido foi utilizada uma solução de cloreto férrico, em uma quantidade de 3:1, sendo 3 de água e 1 de cloreto férrico. As peças foram mergulhadas na solução oxidante durante 25 minutos sendo neutralizadas em seguida com uma solução de bicarbonato de sódio com concentração de 0,047mol/L. Das sete amostras disponíveis quatro receberam o tratamento para obter a camada de óxido negro, onde duas destas quatro receberam também o acabamento superficial de verniz.

Para o ensaio em campo, foram colocadas três amostras para cada uma das duas condições. Destas amostras duas estavam sem revestimento, duas com revestimento e duas com revestimento e acabamento de verniz totalizando seis amostras. O ensaio transcorreu por 20 dias, sendo as amostras da condição mais severa borrifadas dia sim e dia não. Ao final do ensaio, as amostras passaram por uma decapagem ácida com solução de ácido clorídrico 10% para a retirada da oxidação. O cálculo da taxa de corrosão para estes ensaios se baseou na perda de massa, regida pela norma ASTM G31, com a seguinte equação:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)}$$

onde K é uma constante, que foi escolhida em mm/ano, W é a perda de massa em gramas, A é a área da amostra em mm², T é o tempo exposto em ano e D a densidade do material. Para este trabalho K foi escolhido como 8,76x10⁴ (mm/ano) de acordo com a norma ASTM G31, A foi utilizado como 4802 mm² (devido às duas faces da amostra) e D como sendo 0,00787 g.mm⁻³.

O ensaio de polarização foi feito utilizando a solução de NaCl 3% como eletrólito, juntamente com um eletrodo de referência de calomelano e um contra eletrodo de platina. Foram feitas curvas de polarização anódica, com as amostras sendo varridas na faixa de potenciais de -0,3 V a 0,3 V do potencial à circuito aberto. Neste ensaio também foram analisadas três amostras em condições superfícies tais como ensaiadas em campo, sendo elas sem revestimento, com revestimento e com revestimento mais o acabamento de verniz.

2.2 Resultados e Discussão

Com o intuito de analisar a eficiência da camada do óxido negro que foi depositada nas amostras de aço de baixo carbono, foram realizadas duas condições de ensaio, onde ambas as amostras foram expostas à atmosfera e estão apresentadas na Figura 1.

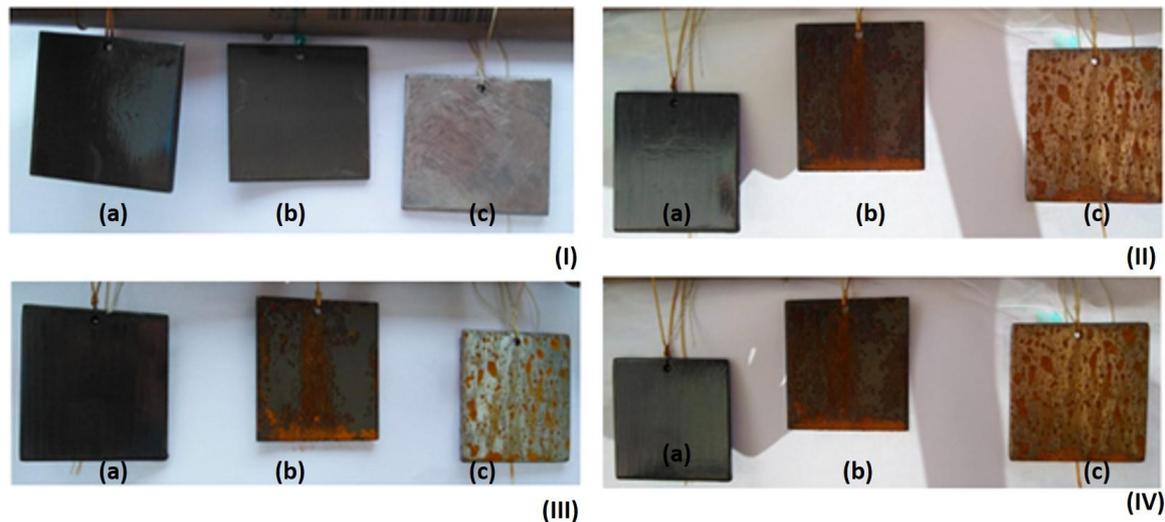


Figura 1. Imagens referentes ao ensaio realizado à atmosfera, sendo (I) no dia zero, (II) quinto, (III) décimo e (IV) décimo quinto dia de ensaio. As amostras estão dispostas da esquerda para a direita do seguinte modo: (a) tratamento de oxidação negra mais verniz, (b) tratamento de oxidação negra sem verniz e (c) sem tratamento de oxidação negra.

A Figura 1 mostra a evolução do aspecto superficial das amostras durante o tempo de exposição na atmosfera no decorrer do ensaio. As amostras sem tratamento e com tratamento de oxidação negra foram sofrendo corrosão ao longo dos dias, mas a amostra com tratamento e verniz permaneceu sem alteração alguma ao longo dos dias.

Outra condição de ensaio estabelecida às amostras expostas à atmosfera, foi a aplicação de uma solução de cloreto de sódio 3% borrifada nas amostras, no mesmo intervalo de tempo de 20 dias. As imagens deste ensaio estão apresentadas na Figura 2.

Com base na Figura 2, observa-se que a corrosão foi ocorrendo gradativamente no material nas condições sem tratamento e com tratamento de oxidação negra, onde é possível ver o óxido de hematita (Fe_2O_3) já no quinto dia. A Figura 3 mostra um comparativo entre as duas atmosferas impostas no vigésimo dia.

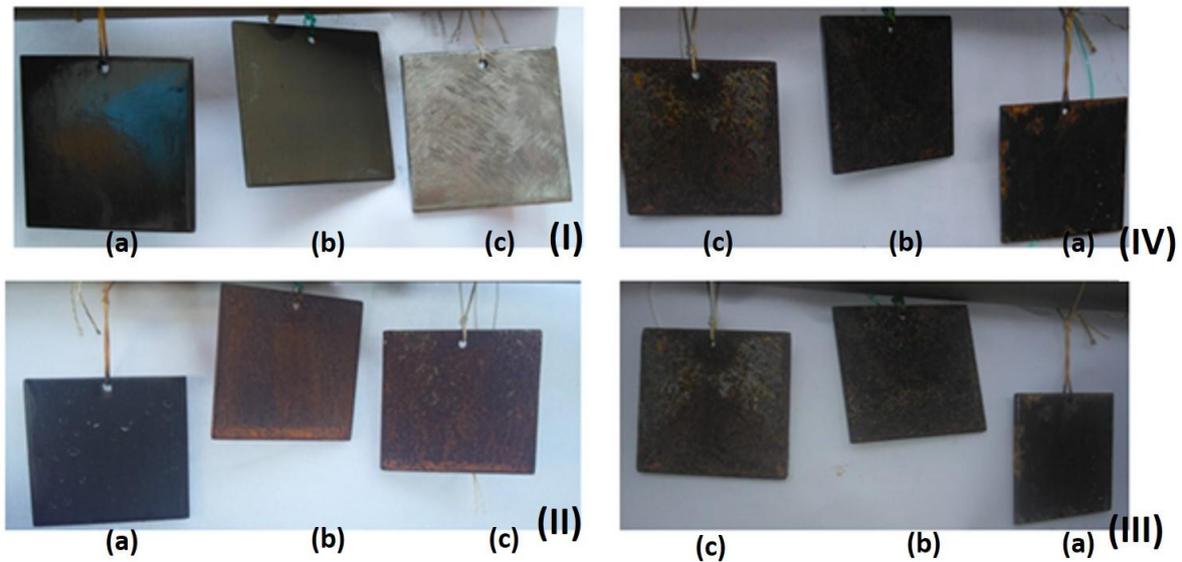


Figura 2. Imagens referentes ao ensaio realizado à atmosfera e com aplicação de solução de cloreto de sódio 3%, sendo (I) no dia zero, (II) quinto, (III) décimo e (IV) décimo quinto dia de ensaio. As amostras estão dispostas da esquerda para a direita do seguinte modo: (a) tratamento de oxidação negra mais verniz, (b) tratamento de oxidação negra sem verniz e (c) sem tratamento de oxidação negra.

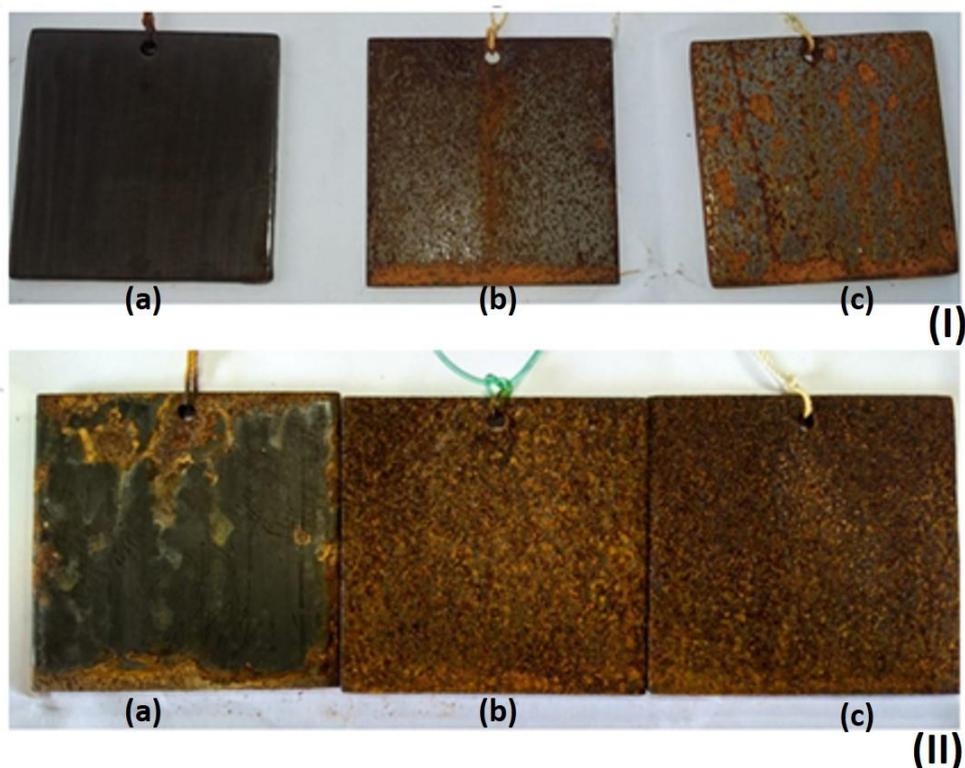


Figura 3. Imagens referentes ao comparativo entre os ensaios realizados à atmosfera (I) e à atmosfera com aplicação de solução de NaCl 3% no vigésimo dia. As amostras estão dispostas da esquerda para a direita do seguinte modo: (a) tratamento de oxidação negra mais verniz, (b) tratamento de oxidação negra sem verniz e (c) sem tratamento de oxidação negra.

Na Figura 3 é possível observar que a amostra imposta somente à atmosfera e com tratamento de oxidação negra e verniz não sofreu corrosão, ou seja, a amostra permaneceu sem a presença de hematita. Já a amostra com tratamento e verniz que ficou à atmosfera e foi borrifada da solução de cloreto de sódio apresentou corrosão. A finalidade dos ensaios foi o cálculo da perda de massa das amostras expostas às duas condições para saber a taxa de corrosão, que indica o quanto de massa o material irá perder durante um intervalo de tempo. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. A massa inicial é referente ao peso antes da exposição e a massa final ao peso após a exposição.

De acordo com os resultados da Tabela 1, nota-se que no ensaio em atmosfera, a amostra que apresentou maior perda de massa foi a com tratamento. Esperava-se que o revestimento garantisse ao material maior proteção devido a camada de óxido criada, porém em estudos realizados por [3] a camada de óxido era sempre seguida de um acabamento superficial, tais como, verniz, cera ou óleo, que garantiam maior aderência do tratamento à superfície do aço, sendo assim, este resultado pode ter sido devido a não realização do acabamento superficial, ou contaminantes que não foram retirados durante a limpeza.

Tabela 1. Cálculo de perda de massa das amostras de ensaio em campo.

Condição do ambiente	Estado superficial da amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda (g)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
À atmosfera	Sem tratamento	58,4855	58,4329	0,0526	$2,2 \cdot 10^3$
	Com tratamento	56,9784	56,9106	0,0678	$2,8 \cdot 10^3$
	Com tratamento e verniz	57,1271	57,1271	0	0
À atmosfera e solução 3% NaCl	Sem tratamento	60,168	59,8995	0,2685	$11,3 \cdot 10^3$
	Com tratamento	53,3476	53,1954	0,1522	$6,4 \cdot 10^3$
	Com tratamento e verniz	57,1524	57,1269	0,0255	$1,07 \cdot 10^3$

De acordo com os resultados da Tabela 1, nota-se que no ensaio em atmosfera, a amostra que apresentou maior perda de massa foi a com tratamento. Esperava-se que o revestimento garantisse ao material maior proteção devido a camada de óxido criada, porém em estudos realizados por [3] a camada de óxido era sempre seguida de um acabamento superficial, tais como, verniz, cera ou óleo, que garantiam maior aderência do tratamento à superfície do aço, sendo assim, este resultado pode ter sido devido a não realização do acabamento superficial, ou contaminantes que não foram retirados durante a limpeza.

Das amostras que foram colocadas à atmosfera e foram borrifadas com a solução de cloreto de sódio 3%, a que apresentou a menor taxa de corrosão foi a amostra com revestimento e verniz, enquanto a sem revestimento mostrou a maior taxa de corrosão, como já era esperado. A discrepância entre os dados das amostras com

tratamento nas duas condições, pode ser devida a fenômenos climáticos e pela própria rugosidade da superfície das amostras [7] que é um fator importante para a boa aderência da camada.

Como este tratamento oferece uma proteção moderada à corrosão do aço, quando expostos em atmosferas com níveis de salinidade elevadas perdem sua eficiência, deixando de oferecer proteção adequada, o que pode ser comprovado pelas taxas de corrosão mais elevadas observadas nas amostras na condição em atmosfera e borrifada com solução de NaCl 3%. Porém, apesar do tratamento apresentar baixa proteção, quando finalizada com o acabamento de verniz e submetida à atmosfera sem a aceleração apresentou corrosão nula, ou seja, dentro do limite de tempo em que foi exposta não sofreu corrosão. Este é um ponto positivo para a implementação do tratamento de proteção nas dependências da instituição.

Para atestar os resultados obtidos em campo, foram feitas análises de polarização anódica das amostras com os mesmos estados superficiais apresentados na Tabela 1, sendo utilizado uma solução de NaCl 3% como eletrólito. Foram feitas três réplicas de cada tratamento e a média dos resultados para as superfícies sem tratamento, com tratamento e com tratamento e verniz estão apresentados na Figura 4.

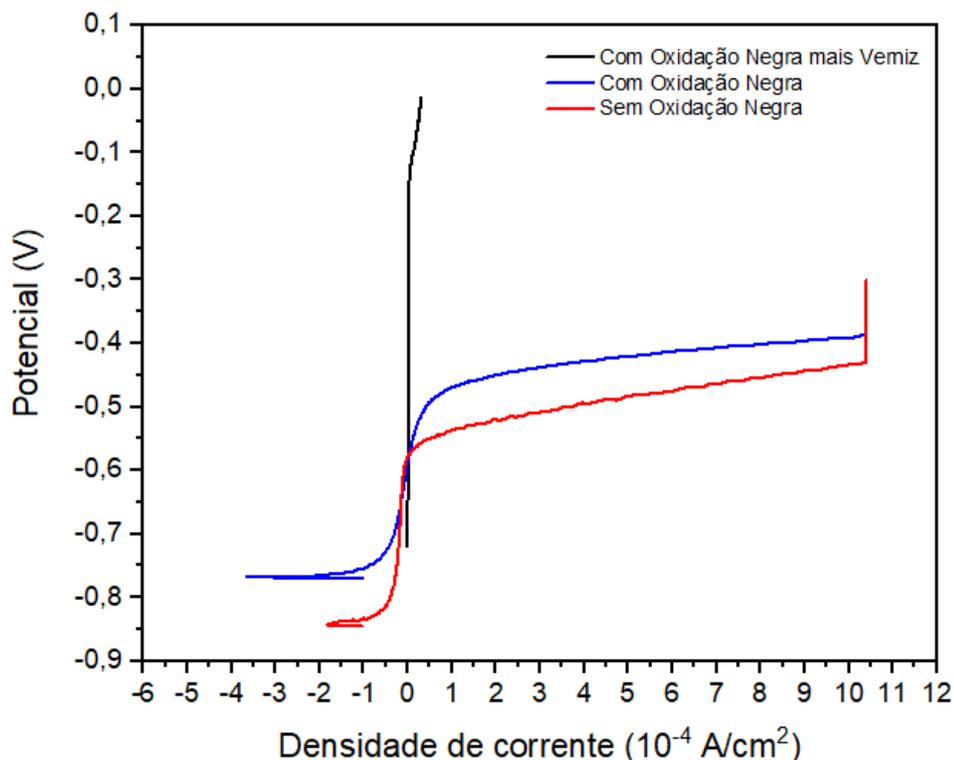


Figura 4. Gráfico com as curvas médias de polarização anódica de aço baixo carbono sem tratamento superficial, com tratamento e com tratamento de oxidação negra e verniz em solução NaCl 3%.

A Figura 4 mostra as curvas de polarização obtidas para as amostras sem tratamento de oxidação negra (em vermelho), com tratamento de oxidação negra (em azul) e com o tratamento de oxidação negra mais verniz (em preto). Devido ao comportamento demasiadamente distinto da curva da amostra com oxidação negra mais verniz, não foi possível fazer um comparativo entre as curvas, podendo ser um dos motivos de tal discrepância devido ao acabamento de verniz. Deste modo o foco

da análise foi dado às curvas das amostras com e sem tratamento de oxidação negra.

Analisando as curvas para as amostras com e sem tratamento de oxidação negra para um mesmo valor de densidade de corrente (próximo a zero), é possível notar que a curva para a amostra sem tratamento (em vermelho) apresentou menor valor de potencial, isto sugere que esta amostra tenha uma maior propensão a corrosão comparada a amostra com tratamento de oxidação negra.

Comparando o ensaio realizado em campo para as amostras com tratamento de oxidação negra e sem tratamento de oxidação negra e o ensaio em laboratório, com o auxílio do potenciostato, pode-se observar um comportamento similar ao obtido com a amostra em atmosfera e sendo aplicada uma solução de cloreto de sódio 3%, onde os resultados indicam que a amostra sem tratamento de oxidação tem maior tendência a corrosão quando comparada com a amostra com tratamento de oxidação negra, confirmando os resultados.

3 CONCLUSÃO

Conclui-se que das amostras sem tratamento, a que foi exposta a condição em atmosfera e borrifada com a solução de NaCl 3%, foi a que apresentou a maior taxa de corrosão, como era o esperado, devido ao aumento da agressividade imposta, o que mostra que ambientes com maior nível de salinidade são mais severos e que há maior perda de massa do material.

Das amostras com tratamento, considerando que estas deveriam ter uma taxa intermediária de corrosão comparadas com as demais, houve uma discrepância no ensaio da condição exposta somente à atmosfera, podendo estar ligado a fenômenos climáticos, ou a pouca aderência superficial da camada em razão da rugosidade, ou alguma falha durante os procedimentos de limpeza, ocorrendo a permanência de contaminantes. Já na condição mais severa (borrifada com solução de NaCl 3%) a amostra com tratamento se comportou como o esperado, apresentando uma proteção moderada à corrosão.

As amostras que obtiveram melhores resultados foram as que receberam um acabamento de verniz, com destaque para a amostra à atmosfera que não apresentou uma taxa de corrosão no intervalo de dias em que o ensaio estava em andamento. Tendo em vista que o objetivo do trabalho era estudar possíveis aplicações deste tratamento em peças do laboratório de usinagem do Cefet/RJ campus Angra dos Reis, com este resultado pode-se concluir que sua aplicação é viável.

Os ensaios de polarização linear, confirmaram os resultados obtidos em campo para as amostras que foram borrifadas com solução de cloreto de sódio 3%, onde a amostra sem tratamento de oxidação negra apresenta uma menor resistência à corrosão quando comparada com a amostra com tratamento de oxidação negra. Em referência a amostra com tratamento de oxidação negra mais verniz, devido ao comportamento extremamente distinto de sua curva de polarização, não foi possível fazer um comparativo com as demais amostras, podendo tal comportamento ser devido a camada de verniz.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca *campus* Angra dos Reis pelo apoio e infraestrutura

necessária para a realização do trabalho. E em especial ao professor Rafael Oliveira Santos, responsável pelo laboratório de usinagem, pelo suporte prestado.

REFERÊNCIAS

- 1 Gentil, V. Corrosão. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC; 2011.
- 2 Ramanathan, L. V. Corrosão e seu controle. São Paulo: Editora Hemus, 2004.
- 3 Farrel, R. W. Blackening of ferrous metals. Met. Finish., 2007.
- 4 NACE International/ ASTM International 2017 – TM169/G31-12a.
- 5 Bard, J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and aplicações, 2ª edição. New York: Wiley, 2001.
- 6 Sanitá, W. R. V; Crespo, G. S; *et al.* Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex uns j92205 comparativamente ao aço inoxidável super-duplex uns j93404, ambos no estado fundido e solubilizado. Departamento de física e química. São Paulo. 2014.
- 7 Gnecco, C.; Fragata, F. Perfil de rugosidade de superfícies de aço-carbono x espessura de tintas e de esquemas de pintura – um tema importante para ser debatido. II SBPA – Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva, Rio de Janeiro, 2014.