

Revestimento de zircônio obtido pelo método sol-gel para a proteção contra a corrosão do alumínio AA 3003

Larissa Oliveira Berbel¹, Jucimara Kulek de Andrade¹, Isolda Costa², Maico Taras da Cunha¹, Marilei Fátima de Oliveira¹, Paulo Rogério Pinto Rodrigues¹, Everson do Prado Banczek¹
E-mail: edopradobanczek@yahoo.com.br.

¹Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO – Guarapuava – Paraná

²IPEN/CNEN-SP/ Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

RESUMO: Alguns tratamentos de superfícies, como por exemplo, a fosfatização, a cromatização e as nanocerâmicas, entretanto, esses processos que se constituem de compostos de cromo, níquel, ferro, fósforo e manganês, apresentam uma elevada toxicidade, demonstrando a necessidade da busca de processos alternativos e mais eficazes contra a corrosão. O objetivo deste trabalho é a caracterização físico-química de um tratamento de superfícies metálicas a base de cerâmica de zircônia. O substrato metálico utilizado foi o alumínio AA 3003. As camadas de compostos de zircônio foram obtidas por imersão em um sol-gel e o revestimento de referência foi o de cromo trivalente. A caracterização dos sistemas em estudo foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica. Os resultados mostram que o revestimento de zircônio apresentou uma fina camada com maior resistência à corrosão que o metal base não revestido e revestido com cromo trivalente.

Palavras-chave: Revestimento de zircônio, alumínio AA 3003, sol-gel, corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as áreas promissoras para o desenvolvimento da nanotecnologia, estão a produção de energia, a engenharia de meio ambiente, a tecnologia da informação e o tratamento de superfícies metálicas. Geralmente uma cerâmica é um óxido metálico, boreto, carbetto, ou nitreto, ou uma mistura, ou um composto de tais materiais, podendo incluir ânions. No caso das nanocerâmicas, que são cerâmicas com estrutura nanométrica, o interesse está voltado para os óxidos de metais como zircônio, nióbio, titânio e estanho.

Nas indústrias de tratamentos de superfície metálicas, existe uma corrida para o desenvolvimento ou aprimoramento dos processos já existentes, no que tange às propriedades de proteção contra a corrosão ou com relação a exigências ambientais.

Entre os processos de tratamento de superfície desenvolvidos podem ser citados: camadas sol-gel [1], silanos para substituição de cromatos e fosfatos [2], camadas de conversão de cério para substituição de cromatos [3-5], moléculas auto-organizáveis (SAM's) para substituição de cromatos [6] e revestimentos de fosfato em presença de nióbio para a substituição de fosfatos tradicionais [7]. Além da possibilidade destes sistemas, podem ser realizadas combinações com obtenção de sistemas mistos, com a vantagem de obter um pré-tratamento, que apresenta características de ambas as técnicas empregadas.

Apesar das intensas pesquisas desenvolvidas, poucos ou quase nenhum destes processos alternativos citados apresentou comportamento de proteção contra a corrosão semelhante ou melhor que

os tratamentos superficiais existentes e, do ponto de vista ambiental, ainda existem dúvidas com relação à compatibilidade.

Os sistemas cerâmicos/nanocerâmicos empregados como tratamentos de superfícies metálicas, especificamente como pré-tratamentos para pintura ou para proteção contra a corrosão, são relativamente novos, mas os processos industriais modernos a base de nanocerâmicas já são objeto de estudo, entretanto ainda há muito a ser elucidado com relação ao mecanismo de proteção que conferem ao material metálico e com relação à melhoria dos processos. O processo nanocerâmico já existe em nível industrial para o revestimento de alguns materiais como alumínio, ferro, aço carbono e aço zincado [8].

A Henkel do Brasil trouxe para o Brasil em 2004 um produto nanocerâmico para pré-tratamento de metais e, segundo esta empresa, uma das grandes inovações tecnológicas para a indústria mundial [8].

O novo processo é constituído por um composto químico à base de fluorzircônio que produz uma camada de óxidos de zircônio nanocerâmico nos substratos metálicos, aumentando a resistência à corrosão em superfícies de metal pintado. Sendo um pré-tratamento reativo, o produto foi especialmente criado para ser utilizado em aço comum, zincados e alumínio e não possuem metais pesados na sua constituição, tampouco componentes orgânicos (VOC). Este fator é importantíssimo ao meio-ambiente e aos custos de pós-tratamento destes metais [8].

Além do zircônio, outros metais como o nióbio, titânio, estanho podem ser utilizados como fontes de nanocerâmicas para proteção contra a corrosão de substratos metálicos.

A Nanotecnologia está deixando para trás as promessas está ajudando a colocar no mercado produtos inovadores e facilitando os métodos de fabricação de outros tantos. Entretanto, novos estudos devem ser realizados no intuito de aprimorar os processos nanocerâmicos já existentes, seja do ponto de vista das etapas do processo, ou da busca de novos materiais de partida para a obtenção de materiais com características e aplicações desejáveis. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um novo tratamento para superfícies metálicas a base de compostos cerâmicos de alumínio com maior resistência à corrosão.

2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

2.1. Preparação das amostras de alumínio AA 2024-T3

A superfície da liga de alumínio AA 3003, utilizada neste estudo foi lixada seqüencialmente com lixas de SiC de #600 e #1200, desengraxada com etanol e água em um sonicador e secada com ar aquecido.

2.2. Obtenção do filme alumínio

A formação do filme de zircônio sobre a superfície da liga de alumínio AA 3003 foi realizada por imersão das amostras em um sol gel utilizando o método Pechini.

2.3. Caracterização eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma solução naturalmente de Na_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ com $\text{pH} = 4$, ajustado com solução tampão de biftalato de potássio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e hidróxido de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Um arranjo experimental de três eletrodos, constituído por um fio de platina como contra eletrodo e eletrodo sulfato mercurioso $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (ESM) como referência e o eletrodo preparado com a liga de alumínio AA 3003 como eletrodo de trabalho foi utilizado. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um analisador de resposta em frequências (Gamry modelo EIS 300®), acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300® e consistiram de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica anódica.

Os diagramas de impedância foram obtidos na faixa de 10 kHz a 10 mHz , com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) e com uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. As curvas de polarização potenciodinâmica anódicas foram obtidas após o ensaio de EIE, com velocidade de 1 mVs^{-1} .

2.4. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície do alumínio foi investigada por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio da Philips modelo XL30.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

3.1. Microscopia eletrônica de varredura

A superfície da liga de alumínio AA 3003 foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas em diferentes regiões da superfície, e os resultados são apresentados na Figura 1.

Observa-se a presença de grande quantidade de precipitados característicos desta liga de alumínio (Figura 1(A)). O tratamento da liga de alumínio com zircônio alterou a morfologia da superfície da liga de alumínio como pode ser visto por meio da Figura 1 (B). O revestimento de zircônio apresenta morfologia irregular em formato de placas que não recobrem totalmente a superfície metálica.

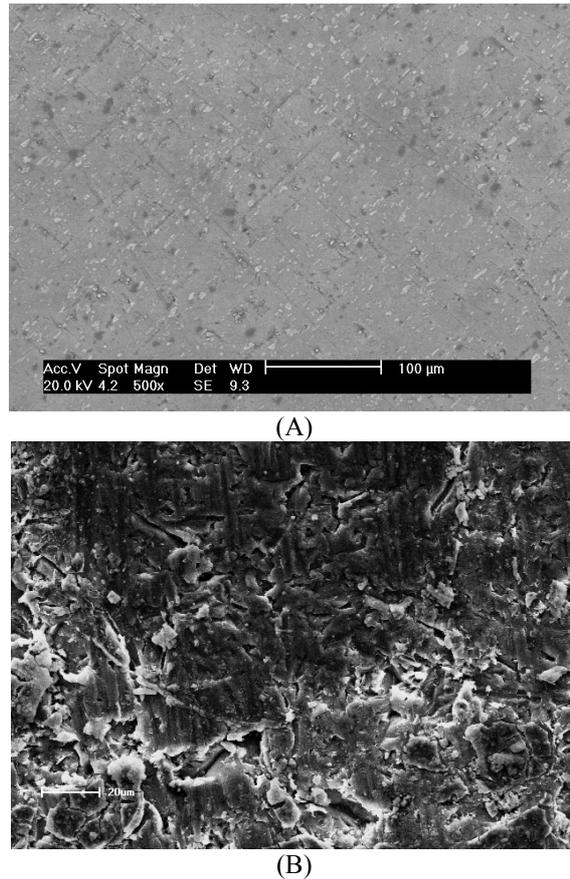


Figura 1. Micrografias da liga de alumínio (A) AA 3003 sem tratamento e tratada com (B) zircônio.

3.2. Caracterização eletroquímica

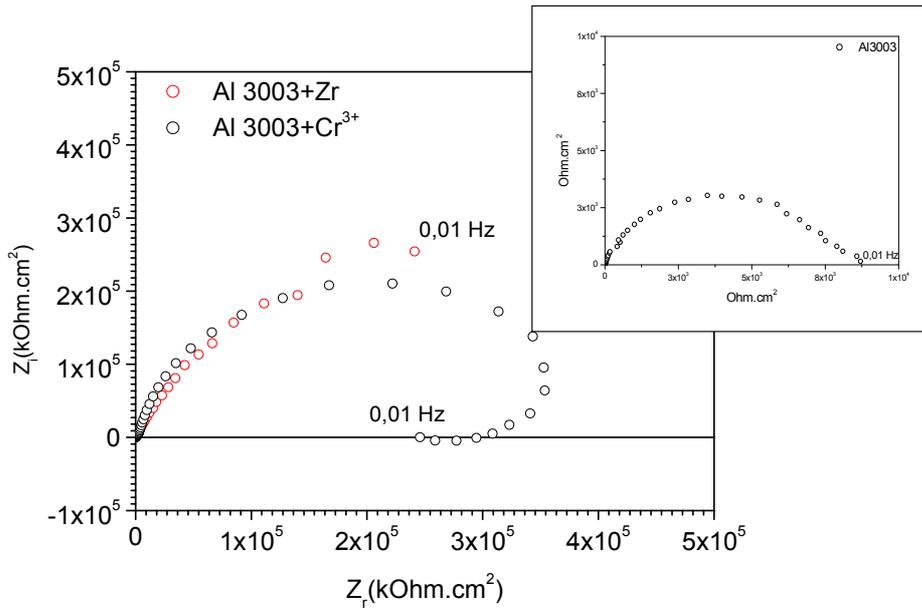
3.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Após a estabilização do potencial de circuito aberto, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para avaliar a resistência à corrosão, em condições estacionárias, das amostras de alumínio não tratadas e tratadas com zircônio.

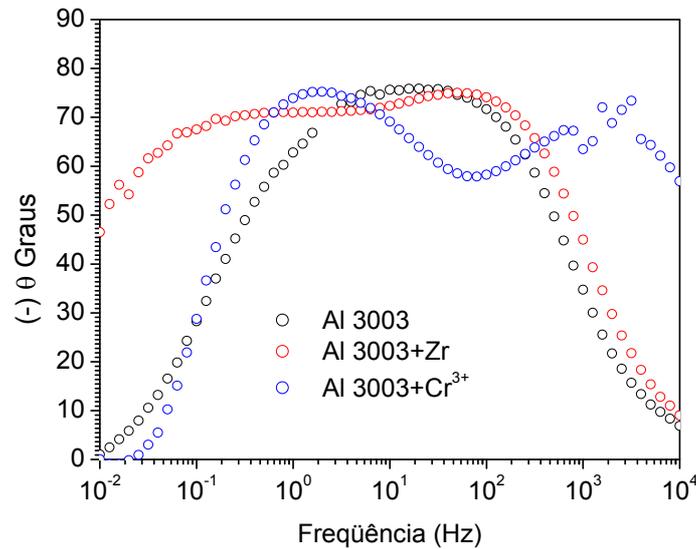
Na Figura 2, são apresentados os diagramas de impedância obtidos em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}= 4$, para amostras da liga AA 3003 sem e com o tratamento com zircônio.

Os diagramas de Nyquist, Figura 2(A), mostram arcos capacitivos achatados, para a liga de alumínio com e sem tratamento com zircônio, com maiores valores de impedância associados à amostra tratada, que é atribuído a superfície da liga revestida que está parcialmente coberta o que altera a resposta de impedância. Os diagramas de ângulo de fase de Bode para ambas as amostras, tratada e não tratada, Figura 3(b), mostram elevados ângulos de fase em uma larga faixa de frequências, sugerem a presença de um ombro nas amostras não tratadas e uma separação mais clara entre duas constantes de tempo para a amostra tratada com zircônio que evidencia a contribuição do tratamento de superfície de zircônio. A indicação de um ombro em frequências entre 1 kHz e 100 Hz, nas amostras não tratadas deve-se provavelmente ao óxido de alumínio superficial. Em frequências entre 10 e 1 Hz, uma segunda constante de tempo é observada e pode ser atribuída aos processos de transferência de carga em paralelo com o carregamento da dupla camada.

Na liga tratada, duas constantes de tempo são mais claramente separadas, a constante em mais altas frequências (100 Hz) é atribuída à camada de zircônio depositada sobre a superfície do metal base. Uma segunda constante de tempo pode ser observada em frequências entre 0,1 e 0,01 Hz e atribuída aos processos de transferência de carga. Observa-se que esta constante está deslocada para valores de frequência menores quando comparada a mesma constante para a amostra não revestida. Tal deslocamento indica um retardamento do processo corrosivo sugerindo que o revestimento da superfície com zircônio aumenta a resistência à corrosão.



(A)



(B)

Figura 2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio AA 3003 em solução $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=4$ sem e com tratamento de zircônio: (A) Nyquist e (B) de ângulo de fase de Bode.

3.2.2. Polarização potenciodinâmica anódica

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas para a amostra de alumínio tratada e não tratada com zircônio. Os resultados mostram que houve um deslocamento do potencial de corrosão para as amostras tratadas com alumínio para valores mais positivos sugerindo um comportamento mais nobre da superfície metálica.

Menores densidades de corrente foram medidas para as amostras tratadas com alumínio quando comparadas com as taxas medidas para a amostra não tratada sugerindo uma maior proteção contra a corrosão do alumínio AA 2024 promovida pelo filme de zircônio.

Um comportamento passivo e uma maior estabilidade foram observados para as amostras revestidas, pois densidades de corrente da ordem de 10^{-6} A/cm² foram medidas. Uma resposta semelhante foi observada para os dois revestimentos, pois densidades de corrente da mesma ordem de grandeza foram medidas para as amostras tratadas com zircônio ou cromo.

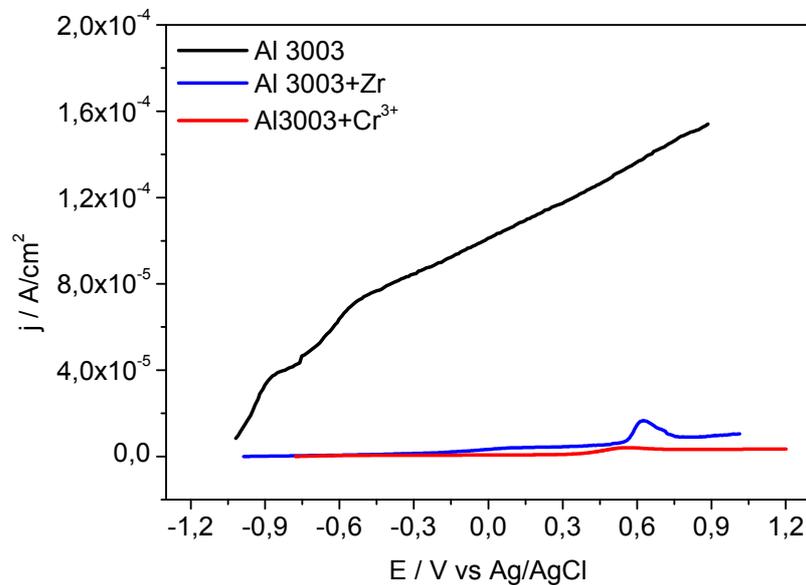


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas para a liga de alumínio AA 3003 em solução $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH=4, sem e com tratamento de zircônio.

4. CONCLUSÕES

As micrografias obtidas por MEV mostraram que a formação da camada de alumínio sobre a superfície da liga de alumínio recobre de forma irregular o substrato metálico.

Os resultados eletroquímicos mostraram que o tratamento com alumínio aumenta a resistência contra a corrosão da liga de alumínio AA 3003, e essa proteção persiste mesmo após polarização em uma larga faixa de potenciais, o que indica uma forte interação entre o óxido de alumínio e o revestimento de alumínio.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, a CAPES, ao GPEL-UNICENTRO, SEBRAE-PR (projeto PAPPE), FINEP.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Voevodin, N. N., Grebush, N. T., Soto, W. S., Kasten, L. S., Grant, J. T., Arnold, F. E., Donley, M. S. *Progres in Organic Coatings*, 41 (2001), 287-293.
- [2] Trabelsi, W., Dhouibi, L., Triki, E., Ferreira, M. G. S., Montemor, M. F., *Surface and Coatings Technology*, 192, (2005), 284-290.
- [3] Hinton, B. R., Arnot, D. R., Ryan, N. E. *Metals Forum*, 7, (1984), 211-217.
- [4] Xingwen, Y., Chunan, C., Zhiming, Y., Derui, Z., Zhongda, Y. *Materials Science and Engineering A*, 284, (2000), 56-63.
- [5] Campestrini, P., Van Westing, E. P. M., De Wit, J. H. W., *Electrochimica Acta*, 46, (2001), 2631-2647.
- [6] F.M., Reis, Melo, H.G., Costa, I. *Electrochimica Acta*, 51, 2006, 1780-1788.
- [7] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2008–2014.
- [8] Henkel ushers in a new era in pre-paint treatment. Disponível em: <http://www.voyle.net/Nano%20Coatings/Coatings%202005-0002.htm>. Acesso em: 20 fev. 2012.

7. DETALHES DOS AUTORES

| | |
|--|---|
|  <p>Jucimara Kulek de Andrade¹</p> | <p>Graduada em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (2012).</p> |
|--|---|

| | |
|--|---|
|  <p>Larissa Oliveira Berbel¹</p> | <p>Graduada em Química pela Universidade Estadual do Centro Oeste.</p> |
|  <p>Isolda Costa</p> | <p>Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (1981), mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais pela Universidade de São Paulo (1986) - IPEN e doutorado pela University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) - Corrosion and Protection Centre (1991). Atua em pesquisas na área de corrosão do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares desde 1984 e desde 1992 orienta alunos de graduação (iniciação científica) e pós-graduação neste tema. Os temas de interesse de pesquisa são corrosão e proteção de materiais metálicos.</p> |
|  <p>Maico Taras da Cunha</p> | <p>Possui graduação em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (2000) e mestrado em Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo (2003). Doutorando em Química no programa de associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO.</p> |
|  <p>Marilei de Fátima Oliveira</p> | <p>Possui graduação em Química Licenciatura e Bacharelado pela Universidade Estadual do Centro Oeste (2001). Especialização em Físico química (2003), Mestre pela Universidade Estadual do Centro Oeste (2008), atuando principalmente nos seguintes temas: Tratamento de Superfícies, sistemas de fosfatização. Doutorado em andamento - Fase de conclusão</p> |
|  <p>Everson do Prado Banczek</p> | <p>Possui Doutorado em Ciências pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, autarquia associada à Universidade de São Paulo - USP (2008) e graduação em Química Licenciatura e Bacharelado pela Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO (2005). Tem experiência na área de Química, atuando principalmente nos seguintes temas: Química, eletroquímica, corrosão, ensino de química, tratamentos para superfícies metálicas, inibidores de corrosão e nanocerâmicas.</p> |



Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

Graduado em Bacharel e licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Londrina (1988), mestre em Química (Físico-Química) pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP) desde 1993, Doutor em Química (Físico-Química) pelo IQ-USP em 1997. Atualmente é Professor Associado da Universidade Estadual do Centro Oeste (PR), orientador de Mestrado e Doutorado, com atividades administrativas: Diretor da Agência de Inovação - NOVATEC / UNICENTRO e Bolsista Produtividade do CNPq – Desenvol. Tecnol. e Ext. Inovadora .