



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO NANOCERÂMICO COMO ALTERNATIVA AO  
CROMATIZANTE EM ARAMES DE AÇO GALVANIZADO**

Maria Julia Dietrich  
Matrícula 00243763

Professora Orientadora Dra. Jane Zoppas Ferreira  
Coorientador Eng. Msc. João Vinícius Vares

Junho de 2019

À Sônia, ao Martim e à Sofia, pedaços de mim.

## AGRADECIMENTOS

Muitos foram os profissionais e amigos que colaboraram para a conclusão dessa etapa.

Agradeço à minha família, por terem sido as primeiras pessoas a acreditarem no meu potencial e por sempre lembrarem de não me distanciar da minha essência; à minha mãe pelos cuidados de todos os domingos; ao meu pai por todas as caronas e “te cuida na rua”; à minha irmã pelo apoio incondicional.

Aos meus amigos. Às pessoas que estiveram comigo por todo esse tempo. Aos que, comigo, dividiram as experiências, os desesperos e as risadas. Minha sincera gratidão a todos que, de uma forma ou de outra, ao longo desses anos me alegraram com um sorriso ou confortaram com um abraço, fazendo com que eu acreditasse que todo o percurso valeria à pena. Às gurias do handebol. À Bina, à Carol e à Mila.

Aos meus colegas de trabalho, pela paciência e disponibilidade em todos os momentos, ajudando a enriquecer meus conhecimentos diariamente.

À Jane Zoppas Ferreira, minha orientadora, pelas ótimas aulas, pelo apoio, disponibilidade e carinho de sempre.

Ao João Vinícius Vares, meu coorientador, pelas dicas, conhecimento compartilhado e conselhos ao longo desses meses.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de excelência e pelas oportunidades; aos professores do curso de Engenharia de Materiais, pelos aprendizados que a mim oportunizaram.

A todos aqueles que, de algum modo, tiveram alguma participação para conclusão desta etapa, o meu sincero muito obrigada.

“Para ser grande, sê inteiro: nada  
Teu exagera ou excluí.  
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és  
No mínimo que fazes.  
Assim em cada lago a lua toda  
Brilha, porque alta vive”

*(Odes de Ricardo Reis. Fernando Pessoa)*

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....                                 | <b>7</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....                                 | <b>9</b>  |
| <b>RESUMO</b> .....   | <b>10</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                     | <b>11</b> |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....                                      | <b>13</b> |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                          | <b>14</b> |
| 3.1 CORROSÃO .....  | 14        |
| 3.2 REVESTIMENTOS PROTETORES .....                            | 16        |
| <b>3.2.1 Mecanismos de Proteção</b> .....                     | <b>17</b> |
| 3.2.1.1 Proteção por Barreira .....                           | 17        |
| 3.2.1.2 Proteção Anódica .....                                | 18        |
| 3.2.1.3 Proteção Catódica .....                               | 19        |
| 3.3 CORROSÃO EM AÇO ZINCADO .....                             | 19        |
| 3.4 GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE .....                   | 20        |
| 3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ARAMES GALVANIZADOS .....         | 22        |
| 3.6 PASSIVAÇÃO NO AÇO GALVANIZADO .....                       | 24        |
| 3.7 NANOTECNOLOGIA .....                                      | 26        |
| <b>3.7.1 Nanotecnologia em tratamentos superficiais</b> ..... | <b>28</b> |
| <b>3.7.2 Revestimentos Nanocerâmicos</b> .....                | <b>29</b> |
| <b>3.7.3 Obtenção do filme nanocerâmico por imersão</b> ..... | <b>34</b> |
| 3.7.3.1 Influência do tempo de imersão .....                  | 34        |
| 3.7.3.2 Influência do pH do banho .....                       | 35        |
| 3.7.3.3 Influência da concentração .....                      | 37        |
| <b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....                      | <b>39</b> |
| 4.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....                        | 41        |
| 4.2 MÉTODO DE PREPARO DOS CORPOS DE PROVA .....               | 43        |
| 4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO .....                           | 45        |
| 4.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL .....                             | 45        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.5 CÂMARA ÚMIDA.....                                | 45        |
| 4.6 ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X..... | 46        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                | <b>47</b> |
| 5.1 PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO .....                   | 47        |
| <b>5.1.1 Ensaio de câmara úmida .....</b>            | <b>48</b> |
| <b>5.1.2 Caracterização do arame.....</b>            | <b>54</b> |
| 5.2 SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO.....                     | 56        |
| <b>5.2.1 Ensaio de câmara úmida .....</b>            | <b>57</b> |
| <b>5.2.2 FRX.....</b>                                | <b>59</b> |
| <b>6 CONCLUSÃO .....</b>                             | <b>61</b> |
| <b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>      | <b>63</b> |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>               | <b>64</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Proteção anódica do ferro (13).....   | 18 |
| Figura 2. Proteção catódica do aço galvanizado (13). .....  | 19 |
| Figura 3. Etapas do processo de galvanização por imersão a quente (20).....   | 21 |
| Figura 4. Fluxo esquemático da rota de produção de arames de aço em usina siderúrgica semi-integrada (28).....  | 23 |
| Figura 5. Esquema de uma linha contínua de galvanização de arames (30).....   | 24 |
| Figura 6. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia (49).....  | 27 |
| Figura 7. Diagrama de Pourbaix do Zr (62).....  | 32 |
| Figura 8. Mecanismo de formação do filme de conversão de Zr no substrato de Zn (59).....  | 33 |
| Figura 9. Evolução de massa de revestimento de zircônio depositado com o passar do tempo. Adaptado de Droniou <i>et al</i> (63). .....  | 33 |
| Figura 10. Gráfico de polarização de amostras tratadas em diferentes valores de pH da solução (T=30 °C e t=90 s) e amostra não tratada em solução 3,5% em massa de NaCl, a temperatura ambiente (68). .....   | 36 |
| Figura 11. Diagrama de Nyquist para aço laminado tratado com solução de hexafluorzircônio (tempo=90s e T=20°C) em diferentes pHs, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M (68). .....   | 37 |
| Figura 12. Exemplo de corpo de prova de arame galvanizado de 30 cm de comprimento.....  | 39 |
| Figura 13. Esquema da Linha de Galvanização com a representação dos tanques de passivação. ....   | 42 |
| Figura 14. Ilustração da etapa de bobinamento dos arames na linha contínua de galvanização da usina siderúrgica. ....   | 42 |
| Figura 15. Método de preparo dos corpos de prova.....   | 43 |
| Figura 16. Processo de imersão das amostras por elevador de discos. ....  | 44 |
| Figura 17. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com nanocerâmico e com cromatizante hexavalente, com tempo total de ensaio igual a 384h, para as condições referentes à Tabela 5. .... | 49 |
| Figura 18. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com o nanocerâmico comercial   |    |

|  |    |
|--|----|
| ZR 14, com tempo total de ensaio igual a 384h, para as condições referentes à Tabela 5. ....   | 51 |
| Figura 19. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com o nanocerâmico comercial ZR 16, com tempo total de ensaio igual a 384h, para as condições referentes à Tabela 5. ....           | 52 |
| Figura 20. Micrografias de seção transversal das amostras de aço galvanizado sem tratamento (A) e após deposição de camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h (B). Aumento de 500x. Sem ataque.....  | 54 |
| Figura 21. Micrografias de seção longitudinal das amostras de aço galvanizado sem tratamento (A) e após deposição de camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h (B). Aumento de 1000x. Ataque com Nital 2%. ....                            | 55 |
| Figura 22. Imagens da seção longitudinal das amostras de aço galvanizado sem tratamento (A) e após deposição de camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h (B). Aumento de 12x.....   | 56 |
| Figura 23. Amostras de arame de aço galvanizado revestidas com nanocerâmico, após 48h de exposição em câmara úmida. ....   | 57 |
| Figura 24. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com nanocerâmico e de amostras sem tratamento, com tempo total de ensaio igual a 48h, para as condições referentes à Tabela 7. .... | 58 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Estimativa para as taxas de corrosão do aço galvanizado em diversos ambientes (9). .....  | 16 |
| Tabela 2 – Especificação dos conversores comerciais ZR 14 e ZR 16, determinada pelo fabricante.....  | 40 |
| Tabela 3 – Plano de amostragem para o tempo de imersão na solução conversora igual a 30 segundos. ....   | 40 |
| Tabela 4 – Composição química do arame testado (71).....   | 45 |
| Tabela 5 – Parâmetros das soluções em cada condição de imersão. ....   | 48 |
| Tabela 6 – Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida. Intensidade de cores aumentando conforme o aumento do grau de corrosão branca, onde cinza claro indica pouca corrosão branca, preto e negrito indica muita corrosão branca e fundo cinza indica ausência de corrosão branca..... | 52 |
| Tabela 7 – Parâmetros das soluções em cada condição de imersão. ....   | 56 |
| Tabela 8 – Presença de Zr (em ppm) nas amostras revestidas com ZR 14.....  | 60 |

## RESUMO

A indústria de galvanização por imersão a quente utiliza um processo de passivação a base de cromo hexavalente - altamente tóxico e poluente, representando perigo para seres humanos e outros sistemas biológicos - para formar um filme protetivo e aumentar a resistência à corrosão do revestimento de zinco. Considerando esse problema, tecnologias ambientalmente aceitáveis e livres de cromo vêm sendo desenvolvidas, como, por exemplo, os revestimentos nanocerâmicos. O presente trabalho avalia o revestimento nanocerâmico como alternativa ao cromatizante em arames de aço galvanizado em uma linha contínua de galvanização por imersão a quente de uma usina siderúrgica semi-integrada. Foram analisados três fatores controláveis fundamentais no processo - pH do banho de imersão, tempo de imersão e concentração do ácido hexafluorzircônio na solução -, utilizando dois conversores comerciais distintos. Realizaram-se ensaios de corrosão acelerada para analisar o desempenho do revestimento nanocerâmico, verificar seu comportamento nas diferentes soluções de imersão e comparar ao revestimento com cromo hexavalente utilizado na linha de galvanização. Além disso, realizou-se análise química qualitativa do revestimento a fim de evidenciar a presença de zircônio na superfície do substrato. Como resultado, tem-se que o revestimento nanocerâmico apresenta resistência similar à cromatização hexavalente da linha contínua de galvanização nas primeiras horas de exposição à atmosfera úmida, entretanto, no decorrer do tempo pode haver diminuição das suas propriedades. Além disso, observou-se que camadas mais protetivas são obtidas com tempo de 60 segundos de imersão na solução de conversão. Os revestimentos nanocerâmicos à base de Zr, portanto, promovem a formação de revestimento protetor para os arames de aço galvanizado e, mesmo que proporcionem resistência à corrosão inferior à obtida com cromo hexavalente, podem vir a substituir a cromatização de modo não prejudicial ao meio ambiente.

**Palavras-chave:** corrosão, cromatização, revestimento nanocerâmico, arame galvanizado.

## 1 INTRODUÇÃO

O aço é um material que possui vasto campo de aplicações na indústria e na construção civil, pois apresenta notáveis propriedades, abundância das matérias-primas necessárias à sua produção e preço competitivo. Um problema comum enfrentado pelo aço é a sua deterioração devido à corrosão, o que gera procura por novas técnicas de proteção (1)(2). O zinco como revestimento protetor para o aço carbono – atua como ânodo de sacrifício –, é um dos métodos mais empregados atualmente (3) e é usual que o aço galvanizado passe por um tratamento de passivação para que haja melhoria nas propriedades anticorrosivas (4).

A cromatização do aço galvanizado é realizada para permitir que se forme sobre o revestimento de zinco uma camada passivante, através de solução baseada em cromo hexavalente, que ainda é utilizado devido às suas excelentes propriedades, como o *self-healing* – capacidade de auto reparar os defeitos formados na camada. Entretanto, sabe-se que os íons  $\text{Cr}^{6+}$  são tóxicos e cancerígenos, com complexo tratamento dos resíduos e, por esse motivo, o estudo de alternativas ao seu uso está ocorrendo em todo o mundo (3)(4).

Com o intuito de atender às exigências de mercado em relação à redução do impacto ambiental, o tratamento de superfícies com nanocerâmicos está entre as tecnologias que não utiliza cromo nem outros metais tóxicos, além de possuir baixo consumo de energia quando comparado a outros processos – por trabalhar em temperatura ambiente –, ser apropriado para diferentes metais e gerar resíduos de tratamento simples. O processo de revestimento nanocerâmico utiliza uma solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio ou hexafluorzircônio/titânio para produzir uma camada nanoestruturada de óxido sobre substratos metálicos, isenta de metais tóxicos e componentes orgânicos (5).

O presente trabalho visa avaliar o revestimento nanocerâmico à base de zircônio como alternativa à cromatização em uma linha contínua de galvanização por imersão a quente de uma usina siderúrgica semi-integrada, analisando variáveis que influenciam o processo de conversão de dois diferentes nanocerâmicos comerciais. Também se avalia a proteção oferecida ao aço galvanizado em diferentes condições de concentração de ácido hexafluorzircônio e pH do banho durante o processo de imersão para obtenção do revestimento, com tempo de tratamento padrão e,

posteriormente, para as melhores condições, tempo de tratamento na condição real da linha contínua de galvanização.

O comportamento anticorrosivo foi analisado através de ensaios de corrosão acelerada em câmara úmida. Ensaios de Fluorescência de Raios X (FRX) foram realizados para analisar qualitativamente a composição dos revestimentos depositados na superfície dos substratos e o aspecto superficial do zinco foi avaliado através de microscopia óptica.

Nos próximos capítulos serão descritos o processo de produção das amostras de aço galvanizado – do processo de obtenção do aço até os processos subsequentes para produção dos arames –, além dos fatores que influenciam o processo de revestimento nanocerâmico, como a concentração do ácido na solução, pH do banho e tempo de imersão. A seguir é exposta a metodologia empregada e a discussão dos resultados obtidos em função das condições de imersão utilizadas no revestimento das amostras.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho visa estudar a viabilidade técnica de substituição do cromatizante por um revestimento nanocerâmico à base de zircônio em uma linha contínua de galvanização por imersão a quente de uma usina siderúrgica.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o revestimento nanocerâmico sobre a superfície do arame galvanizado, utilizando dois produtos comerciais diferentes;
- Comparar o tratamento com nanocerâmico e o tratamento com cromatizante hexavalente, quanto à resistência contra a corrosão, utilizando ensaio de exposição à câmara úmida;
- Analisar qualitativamente a composição dos revestimentos depositados na superfície dos substratos através de análises de Fluorescência de Raios X (FRX);
- Avaliar o desempenho de nanocerâmicos comerciais na proteção do aço galvanizado, em diferentes concentrações, pH e tempo de tratamento, incluindo a condição de tempo real da linha de galvanização.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aço é um dos metais mais utilizados mundialmente, devido ao seu baixo custo e boas propriedades mecânicas. Entretanto, é um material que sofre significativamente com a corrosão, gerando constante procura por novas técnicas de proteção. Estima-se que um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão e boa parte desses gastos poderia ser economizada se práticas de manutenção fossem adotadas (1).

#### 3.1 CORROSÃO

Corrosão é a deterioração que sofre um material, geralmente metálico, em decorrência de um ataque químico. A maior parte deste ataque ocorre por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos, afetando as propriedades e o desempenho do material e causando perdas econômicas por troca ou manutenção de equipamentos, além de gastos indiretos com paralizações não previstas (1).

Corrosão é um processo espontâneo, na maior parte dos casos, que transforma constantemente os materiais metálicos deixando-os com um desempenho e durabilidade inferiores ao desejado inicialmente. O processo corrosivo é influenciado por fatores que estão intimamente relacionados com a composição do metal ou liga e com as condições ambientais diversas, por exemplo, pressão, temperatura, esforços mecânicos, agentes corrosivos, etc. (1)(2).

O meio corrosivo é um fator importante no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser, por exemplo, resistente em ambiente severo, mas suscetível à corrosão em ambientes naturais. Processos de corrosão em temperaturas ordinárias quase sempre são reações eletroquímicas com a transferência de elétrons. O mecanismo de corrosão acontece por reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução) ocorrendo simultaneamente, por exemplo, no ferro em presença do cloro:



Na reação chamada de anódica, o elemento cede um ou mais elétrons, enquanto na reação catódica, o elemento recebe estes elétrons que foram cedidos (1).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais diversas atividades, como nas indústrias químicas, petroquímicas, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte e comunicação, na odontologia, na medicina, em esculturas e monumentos (3).

Os prejuízos causados pela corrosão são inúmeros, como queda e paralização de equipamentos, substituições prematuras de máquinas e componentes, necessidade de manutenção preventiva (pintura), superdimensionamento de instalações com implicações no custo, utilização de materiais mais nobres, contaminação de produto, perdas na eficiência dos processos e, além disso, danos ao meio ambiente e responsabilidades perante organismos de controle ambiental. Em relação às propriedades do metal, a corrosão prejudica a resistência mecânica, a condutividade térmica e elétrica, assim como aspectos decorativos em algumas situações (4).

Pesquisadores estimam que a corrosão provoque perdas da ordem de bilhões de dólares nos países industrializados. Segundo a ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão), considerando o PIB brasileiro, foi estimado, com base em estudos, um custo total anual da corrosão de 3% do PIB, um custo direto anual dos meios de combate à corrosão de 1,38% do PIB e que se adotando práticas já conhecidas e adequadas ao controle e combate à corrosão, podem ser economizados anualmente 1% do PIB (6). Estima-se que uma parcela superior a 20% do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão. O controle da corrosão deve ser realizado para evitar desde pequenos reparos até grandes catástrofes.

O método mais comum de proteção à corrosão é através da aplicação de uma camada protetora no metal, que evita o contato do mesmo com o meio corrosivo. A proteção pode ser por barreira, anódica ou catódica. No caso do aço carbono, é muito empregado o revestimento de zinco para proteção catódica, transformando-o no nomeado aço galvanizado (4)(7).

Gentil faz a consideração de que a corrosão tem seu avanço em paralelo ao crescimento tecnológico, alertando para a importância da sua prevenção e combate (1). Segundo Ramanathan, muitos países ainda favorecem o uso de materiais mais

baratos, desconsiderando as perdas devidas à corrosão, ao invés de utilizarem medidas de proteção. Desta forma, a ocasião é apropriada para se olhar a corrosão e os diferentes métodos de prevenção e controle com maior profundidade e seriedade. Se forem postos em prática os conhecimentos sobre o tema, grande parte destas perdas podem ser evitadas (1)(8).

### 3.2 REVESTIMENTOS PROTETORES

Os revestimentos protetores são películas formadas sobre a superfície metálica e que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a deterioração da mesma pela ação do meio (1). O tempo de proteção dado por um revestimento depende da natureza química, das forças de adesão, da espessura, do mecanismo de proteção e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película (4).

Diversos fatores devem ser analisados antes de se proceder à seleção do sistema de revestimento, por exemplo, o custo inicial de aplicação por peça; a vida do revestimento antes de qualquer manutenção; o custo da manutenção; e os custos da paralisação para se efetuar a manutenção (1). A galvanização, por exemplo, é um método que consiste na superposição de um metal menos nobre, neste caso o zinco, sobre o metal que será protegido (4). Na Tabela 1 apresenta-se uma estimativa para as taxas de corrosão do aço galvanizado, que podem variar dependendo das condições ambientais específicas. Pode-se perceber que em atmosfera industrial a taxa de corrosão do aço galvanizado aumenta consideravelmente – em relação às atmosferas marinha, rural e árida.

Tabela 1 – Estimativa para as taxas de corrosão do aço galvanizado em diversos ambientes (9).

| <b>Atmosfera</b> | <b>Penetração Média (<math>\mu\text{m}/\text{ano}</math>)</b> |
|------------------|---|
| Árida            | 0,2   |
| Rural            | 1,1   |
| Marinha          | 1,5   |
| Industrial       | 6,3   |



### 3.2.1 Mecanismos de Proteção

Para proteger a peça metálica e evitar ou retardar o processo de corrosão, pode-se utilizar inibidores de corrosão no meio ou modificar a superfície metálica. Os inibidores são substâncias inorgânicas ou orgânicas que, adicionadas ao meio corrosivo, objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam elas na fase gasosa, aquosa ou oleosa (10)(11).

No caso de modificação superficial, os revestimentos protetores atuam basicamente por três mecanismos: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica (1).

#### 3.2.1.1 Proteção por Barreira

Esse mecanismo consiste em formar uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo. O processo pode ser natural, artificial ou simultâneo e é o mecanismo mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos (1).

A utilização de revestimentos de barreira metálicos ou orgânicos em ambiente agressivo é um método amplamente utilizado de proteção de materiais. São três classes gerais de revestimentos: inorgânicos, orgânicos e metálicos. No entanto, os revestimentos de proteção muitas vezes podem combinar mais do que um tipo de revestimento e devem sempre apresentar alto grau de aderência ao substrato (1).

Revestimentos orgânicos, como as tintas, resinas e vernizes, por exemplo, além de fornecerem proteção com a criação de uma barreira física entre o metal e o ambiente, podem também conter inibidores ou outros aditivos para dificultar processos de corrosão (10).

Revestimentos inorgânicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos não metálicos depositados na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Entre os mais usados pode-se citar: esmaltes vítreos, porcelanas e óxidos, obtidos através de processos de anodização, fosfatização e cromatização, por exemplo. Dentre os revestimentos inorgânicos, tem-se os chamados de revestimentos de conversão, assim nomeados devido à forma como são obtidos e normalmente são porosos, necessitando um tratamento posterior.

Os revestimentos metálicos proporcionam uma proteção por barreira entre o substrato metálico e o ambiente. Além disso, é comum alguns revestimentos metálicos (por exemplo, o zinco) proporcionarem proteção catódica quando ocorre alguma falha

no mesmo (1). Eles são produzidos usando uma variedade de técnicas, incluindo imersão a quente, eletrodeposição, aspersão térmica, deposição de vapor, entre outros. O método mais utilizado para a proteção contra a corrosão do aço é a galvanização, que envolve o revestimento do aço carbono por zinco (10).

### 3.2.1.2 Proteção Anódica

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora nos materiais metálicos, por aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica, que possibilita a passivação do material. Entre as condições necessárias para a aplicação da proteção anódica, deve ser destacada a necessidade do material metálico apresentar a transição ativo/passivo no meio corrosivo em que vai ser utilizado e a passivação e manutenção da passivação de todas as partes expostas, visto que se qualquer parte metálica não for passivada, tem-se pequena área anódica ativa para grande área catódica passiva, com conseqüente ataque localizado de grande intensidade (1).

A aplicação da proteção anódica faz com que a dissolução do filme seja impossível e, quando ocorre qualquer falha no mesmo, ele é automaticamente reparado pela formação de nova película protetora. O êxito desse sistema vai depender do controle do potencial, visto que um potencial não adequado (muito alto) pode ocasionar dissolução do material (1). A anodização permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, impedindo a continuidade da corrosão. Também pode ser considerada como proteção anódica a técnica de revestir o metal com outro metal mais nobre, por exemplo, proteção do aço por cromo (mais nobre que o aço) (12). Esse tipo de proteção requer grande cuidado, uma vez que uma falha no revestimento provocará corrosão severa no substrato como é mostrado na Figura 1. Neste caso, o revestimento de cromo está protegendo anodicamente o ferro pela formação do óxido.

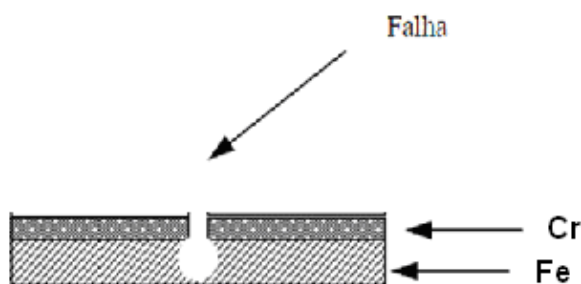


Figura 1. Proteção anódica do ferro (13).

### 3.2.1.3 Proteção Catódica

A proteção catódica transforma a estrutura metálica que se deseja proteger em uma pilha artificial, evitando que a estrutura se deteriore. É baseada na injeção de corrente elétrica por meio de duas técnicas: a proteção por anodos galvânicos (espontânea) e a proteção por corrente impressa (não espontânea) (14). Esta técnica é usada em diferentes áreas industriais, por exemplo, para combater a corrosão de instalações metálicas enterradas, submersas e em embarcações (1).

No caso de revestimentos, a proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. Na Figura 2 visualiza-se o sistema de proteção catódica do aço galvanizado. Caso ocorra uma falha neste material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como ânodo, enquanto o ferro atua como cátodo (13).

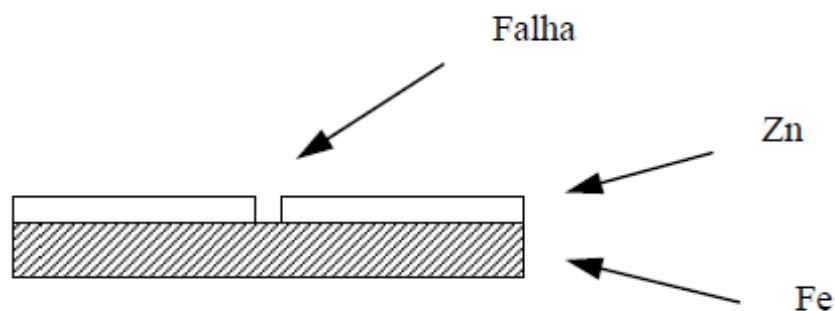


Figura 2. Proteção catódica do aço galvanizado (13).

### 3.3 CORROSÃO EM AÇO ZINCADO

O zinco é muito utilizado em revestimentos e é empregado no aço galvanizado ou eletrodepositado, já que é um metal de fácil aplicação. A partir de cálculos termodinâmicos e de medidas de potencial de eletrodo, tem-se que o zinco é um metal bastante reativo, com uma tendência apreciável para corroer. Na prática, o zinco se sacrifica sofrendo corrosão e protegendo o metal base (4).

O revestimento de zinco, quando danificado, funciona como proteção catódica e prolonga a vida útil do substrato, que depende da espessura da camada de zinco e da extensão da área exposta. Se considerarmos o revestimento galvanizado por imersão a quente em uma estrutura de aço que foi arranhada acidentalmente durante o descarregamento, a umidade da atmosfera criará uma célula eletrolítica entre o

revestimento de zinco e o aço exposto pelo risco. O zinco então corrói preferencialmente ao aço, que permanece protegido (1)(4).

Óxido de zinco é o produto de corrosão inicial do zinco em atmosfera relativamente seca e é formado pela reação entre o zinco e o oxigênio presente na atmosfera. Na presença de umidade, este produto é convertido em hidróxido de zinco. O hidróxido de zinco e o óxido de zinco ainda reagem com o dióxido de carbono presente no ar para formar carbonato de zinco, que é aderente e relativamente insolúvel, sendo o principal responsável pela excelente proteção anticorrosiva proporcionada pelo revestimento galvanizado. O filme de carbonato de zinco se forma razoavelmente rápido e a taxa de crescimento diminui com o tempo (4).

Quando o acesso de dióxido de carbono atmosférico na superfície galvanizada é restrito, o filme de carbonato de zinco protetivo não se forma. Ao invés dele, um depósito branco composto essencialmente de uma mistura de óxido de zinco e hidróxido de zinco é formado. Este depósito branco é chamado de corrosão branca. As manchas brancas raramente causam danos permanentes, mas se consideradas indesejáveis do ponto de vista estético podem ser removidas por escovação, utilizando uma escova de cerdas rígidas, ou por tratamento com um ácido fraco seguido por lavagem e secagem (15)(16).

Os revestimentos galvanizados por imersão a quente possuem uma camada externa de zinco puro, formado durante a extração da peça do banho de zinco fundido, e é esta camada que proporciona longa duração deste filme protetivo, juntamente com o óxido, sendo proporcional à espessura total da camada (17).

### 3.4 GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE

O revestimento de zinco é um dos mais eficazes para proteção contra corrosão do aço. Em todo o mundo, o uso de zinco para galvanização é estimado em mais de  $10^6$  toneladas ao ano, constituindo quase metade da produção mundial deste metal (18)(19). Além de ser um dos métodos mais utilizados para a prevenção da corrosão, proporciona pouca geração de resíduos e um consumo energético baixo, sendo ecologicamente favorável ao meio ambiente. A espessura dos eletrodepositados é consideravelmente inferior à obtida pelo processo de imersão a quente (10)(20).

O processo de galvanização por imersão a quente pode ser dividido em quatro etapas básicas, conforme ilustrado na Figura 3.



Figura 3. Etapas do processo de galvanização por imersão a quente (20).

Antes do processo de imersão em banho de zinco líquido, o material a ser galvanizado deve ser limpo, a fim de eliminar qualquer óxido e outras sujidades da superfície que possam reagir com o zinco. A etapa de limpeza é dividida em desengraxe, a fim de remover óleos e graxas, e decapagem ácida, para a remoção de óxidos presentes na superfície. Pode ser utilizada decapagem mecânica antes das etapas de desengraxe e decapagem, para remoção de outros elementos estranhos não removíveis por estes processos (21). Posteriormente à decapagem é realizada lavagem em água corrente com o objetivo de remover partículas e resíduos ácidos, evitando-se a contaminação dos próximos banhos (22).

O processo de fluxagem consiste em colocar o material em contato com uma camada de sal de fluxo fundido, formando uma película fina que dissolve os traços de sais e de óxido de ferro persistentes na superfície do aço. No momento da imersão das peças no zinco a película de fluxo sublima-se e leva consigo as impurezas dissolvidas no banho (23). Normalmente são utilizados banhos de sais duplos de cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ), em concentrações variáveis entre 5 a 30% e temperaturas de 65 a 100 °C (21).

A etapa de galvanização consiste na imersão do material em uma cuba de zinco fundido a temperatura usualmente entre 445 e 460 °C, onde o ferro reage com o zinco formando as camadas que compõem o revestimento (21). O zinco utilizado em banhos de galvanização é preferencialmente o de tipo *High Grade* ou *Intermediate*, da ASTM (conforme NBR 7013 (24)), com baixos teores de chumbo (0,05 a 0,30%) (17). No substrato de aço, formam-se camadas de ligas ferro-zinco sobrepostas e a camada mais externa é praticamente de zinco puro. Cada camada de liga ferro-zinco é uma fase diferente formada, em função da interdifusão do zinco e do ferro, proporcionada pela alta temperatura do banho. Assim, forma-se um gradiente de composição, onde as fases mais próximas ao substrato de aço são ligas mais ricas em ferro e as mais externas, ligas mais pobres em ferro (25). O tempo de imersão influencia diretamente a espessura da camada – quanto maior o tempo de imersão, mais espessa é a camada, até determinado limite, em que a mesma se torna estável (26)(27).

### 3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ARAMES GALVANIZADOS

As aplicações possíveis para arames de aço são as mais diversas, podendo ter emprego na indústria mecânica, da construção civil e na agropecuária. Essa diversidade de usos e aplicações se deve, principalmente, à enorme variedade dimensional e de propriedades mecânicas que se pode obter nos arames. Os arames destinados ao setor agropecuário são, em sua maior parte, galvanizados e de alta resistência mecânica. As principais aplicações dos arames de aço galvanizados são para a fabricação de pregos, parafusos, rebites, cercas – lisas ou farpadas – e telas, além de suportes, correntes, molas para colchões e autopeças (28).

A fabricação de arames pode se dar em usinas siderúrgicas (desde a produção do aço) ou em unidades que realizam apenas a etapa de conformação mecânica. O processo em uma usina siderúrgica tem início pela obtenção do aço, que é laminado em fio-máquina, produto intermediário, e segue para o processo de trefilação, dando origem aos fios de aço. Na Figura 4 é apresentado um fluxo esquemático dos estágios da produção de arames em uma usina siderúrgica semi-integrada (28).

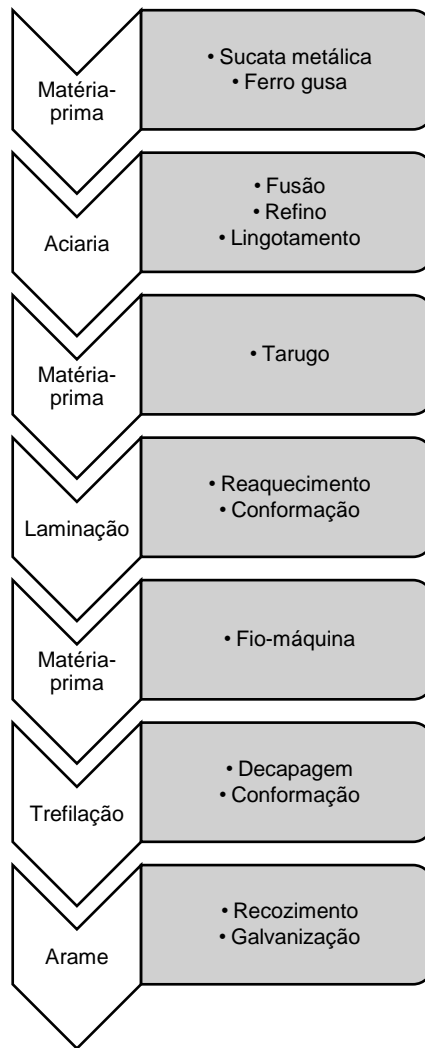


Figura 4. Fluxo esquemático da rota de produção de arames de aço em usina siderúrgica semi-integrada (28).

O processo de galvanização por imersão a quente pode ser realizado por batelada ou de modo contínuo. O processo por batelada é realizado quando deseja-se revestir peças grandes e espessas, sendo a peça imersa no tanque de zinco fundido e retirada sequencialmente. O processo contínuo é utilizado para revestir chapas, arames e tubos, e consiste em uma sequência de banhos dispostos em linha, onde o arame é tracionado por uma de suas extremidades promovendo sua passagem através de diferentes banhos. A etapa de galvanização se dá pela imersão do material em uma cuba de Zn fundido, onde o Fe reage com o Zn, formando as camadas intermetálicas que compõem o revestimento (29). Na Figura 5 é possível observar todas as etapas do processo de galvanização por imersão a quente de uma linha contínua de galvanização de arames (30).

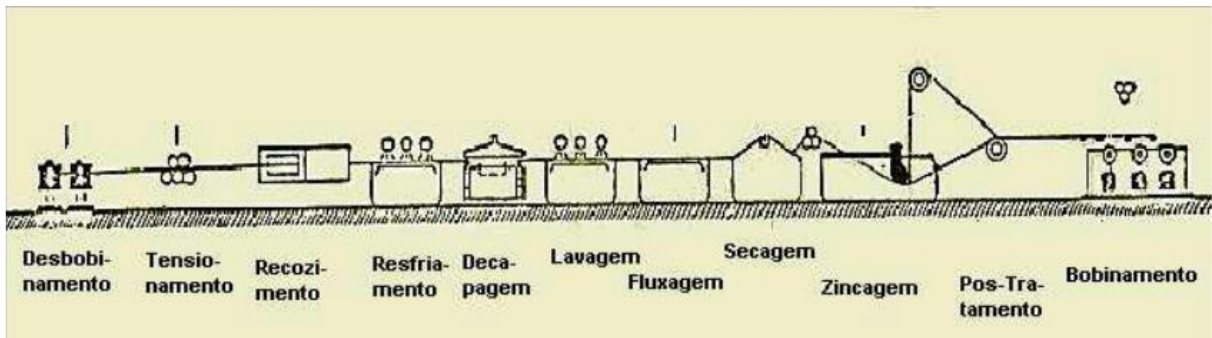


Figura 5. Esquema de uma linha contínua de galvanização de arames (30).

Após a galvanização é necessária a passivação da superfície. Dentre os métodos de passivação, a cromatização é o mais utilizado, com o objetivo de retardar o início da oxidação do zinco. Depois de raspado, resfriado e passivado o material galvanizado está pronto para posterior estocagem e disponibilização para uso (30).

### 3.6 PASSIVAÇÃO NO AÇO GALVANIZADO

Quando o zinco do aço galvanizado corrói na presença de um eletrólito, ocorrem diversas reações químicas que o transformam em outros compostos químicos. Inicialmente com a presença do ar, o zinco forma, através de reação com o oxigênio, uma camada fina de óxido. Com o tempo, o óxido em contato com a umidade do ar forma uma camada de hidróxido de zinco e este hidróxido, ao entrar em contato com o dióxido de carbono do ar, forma o produto final de corrosão do zinco, o carbonato de zinco – filme estável, fino, compacto, aderente e insolúvel –, conforme reações abaixo. Este carbonato de zinco formado é o principal responsável pela propriedade protetiva oferecida pelo galvanizado e protege o zinco do meio ambiente agressor, causando uma barreira entre eles. Essa camada é chamada de passivação e reduz drasticamente o nível de corrosão no aço galvanizado (31).



Esta proteção, mesmo não impedindo totalmente a corrosão do aço galvanizado, consegue reduzir em até dez vezes sua taxa de corrosão. Porém enquanto estas peças estão em estoque, armazenagem ou transporte, se houver formação de produto de corrosão através de óxido e hidróxido de zinco, provavelmente a passivação não será possível, visto que o filme protetor de carbonato



de zinco não irá se formar – não há livre circulação de dióxido de carbono entre as peças. Como o produto de corrosão do hidróxido de zinco é altamente reativo e não necessita de dióxido de carbono ou circulação de ar para perpetuar, causará corrosão rapidamente (31).

Para aumentar a resistência à corrosão do aço galvanizado é comum o uso de soluções cromatizantes. Aplicam-se camadas de conversão química sobre a superfície do zinco conferindo-lhe assim uma maior resistência (32).

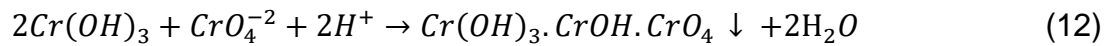
Na cromatização, as camadas de conversão se formam por um processo químico onde o revestimento resultante é produzido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Os filmes de cromato, na sua maioria, são macios e gelatinosos assim que formados e, uma vez secos, eles lentamente se tornam mais duros e hidrofóbicos, menos solúveis e mais resistentes à abrasão com o envelhecimento. Estes oferecem excelente resistência à corrosão devido à barreira física que o revestimento inorgânico oferece e ao efeito inibidor de corrosão do cromo hexavalente e/ou trivalente presente no filme (33)(34). A passivação através do banho de cromo pode conferir ao aço galvanizado um aspecto amarelado, dependendo da concentração da solução e do tempo de imersão (35). A formação da camada ocorre primeiramente pelo ataque ao zinco através do cátion de hidrogênio, de acordo com as reações abaixo.



Na etapa seguinte o gás hidrogênio reduz o cromo hexavalente a trivalente, de acordo com as seguintes reações:



Com isso, na interface zinco com a solução irá ocorrer um aumento de pH devido ao ataque do zinco, a precipitação de hidróxido de cromo trivalente de maneira gelatinosa devido ao aumento de pH, e, conseqüentemente, os sais de cromo hexavalente irão se incorporar nos compostos gelatinosos de cromo trivalente precipitados (36).



Estudos indicam que o cromo hexavalente ( $Cr^{+6}$ ) presente no filme possibilita a reparação de defeitos e trincas das camadas do revestimento através de passivação da superfície exposta, processo conhecido como *self-healing* (4). Por estes motivos a cromatização é ainda muito usada nas indústrias, devido à sua alta eficiência. Durante muitos anos a aplicação de inibidores de corrosão a base de cromo hexavalente teve larga aplicação no mercado. Contudo, os compostos de  $Cr^{+6}$  são considerados agentes mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos, fatores que vêm restringido o seu uso.

Um dos substitutos ao  $Cr^{+6}$  na composição de cromatizantes é o cromo trivalente ( $Cr^{+3}$ ) (32)(37), que é uma espécie intermediária no processo de cromatização hexavalente e forma a camada de óxido crômico sobre a superfície metálica (38). Este possui toxicidade muito inferior ao hexavalente e é metabolizado pelo organismo humano (39).

Atualmente, os tratamentos que possuem como base o cromo hexavalente e trivalente são os mais utilizados. Entretanto estes íons, por serem cancerígenos e tóxicos, incentivam a procura de metodologias alternativas (40)(41). Como exemplo de processo tecnológico que está sendo estudado com o objetivo de substituir a cromatização está a nanotecnologia empregada com nanocerâmicos com composição à base de zircônia e/ou titânio (42), que possui menor consumo de energia, é um processo adequado para diversos metais, apresenta tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, boa promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato e gera menos resíduos sólidos (43)(44)(45). Os revestimentos nanocerâmicos também são estudados atuando em conjunto a materiais não metálicos que apresentam propriedades anticorrosivas, por exemplo os taninos (46)(47).

### 3.7 NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos. A ideia de utilizar estruturas atômicas construídas átomo a átomo foi proposta

por Richard Feynman em um famoso discurso em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física na Universidade da Califórnia. Feynman sugeriu meios para desenvolver a habilidade de manipular átomos e moléculas. Sua apresentação se tornou um artigo científico clássico no século XX, chamado “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”. Ele exibiu uma nova visão tecnológica de extrema miniaturização muitos anos antes da palavra “chip” surgir no nosso vocabulário. Alguns anos mais tarde (anos 80), novas descobertas surgiram na fabricação de nano-objetos, provando que a visão do pesquisador fazia sentido. Antes, nos anos 30, Arthur Von Hippel já tinha tido ideias semelhantes (48)(49)(50).

O desenvolvimento da nanociência apresenta alguns fatos históricos importantes como o desenvolvimento da microscopia eletrônica de varredura (1931) e de tunelamento (1981), a descoberta das moléculas de fulereno (1985) e nanotubos de carbono (1991). O grande impulso da nanotecnologia veio a partir do lançamento do livro “*Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology*” e da tese de doutorado realizados pelo professor K. Eric Drexler do *Massachusetts Institute of Technology – MIT*. A Figura 6 mostra a cronologia dos fatos da Nanociência (49).

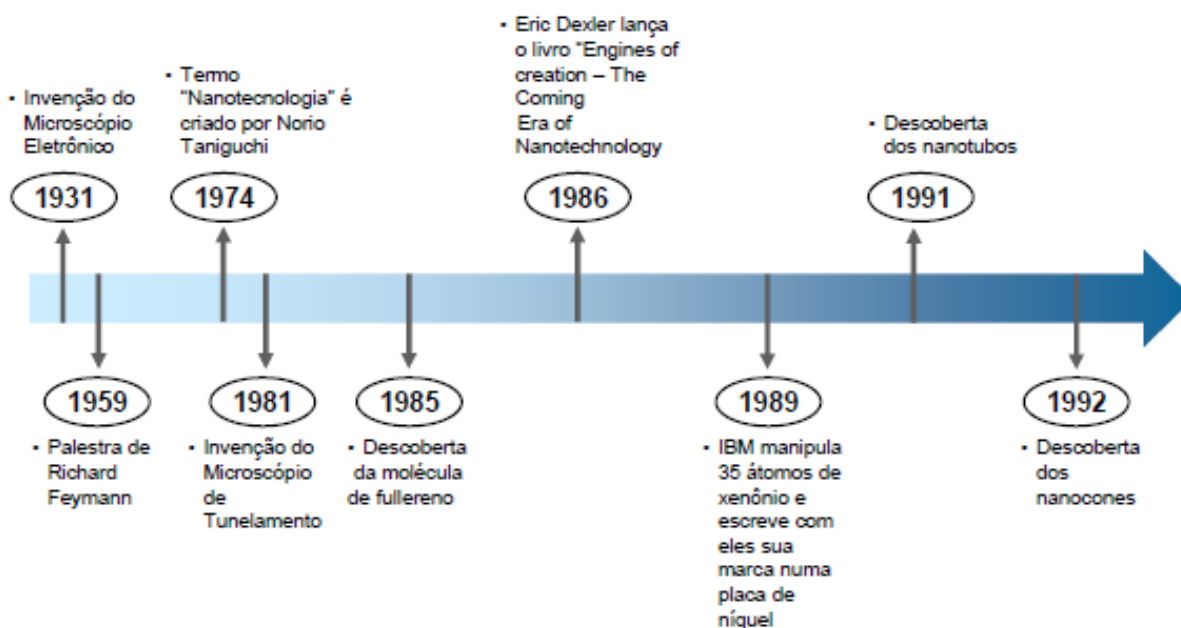


Figura 6. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia (49).

Na escala nanométrica o material passa a se comportar com base na física quântica e difere em vários pontos da física clássica. Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à miniaturização em nanopartículas, mantendo a composição química. Reações

químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, visto que partículas nanométricas apresentam área de contato muito maior. Trabalhar com a matéria na escala atômica abre um horizonte de inovações e dentre elas estão o controle das características desejáveis; otimização do uso de recursos; redução do impacto ambiental, entre outros (49).

A nanotecnologia, ainda que em fase de desenvolvimento, já oferece ao mercado diversos produtos inovadores e eficientes, como vidros para automóveis, óculos de sol, equipamentos esportivos, protetores solar e cosméticos, tecidos, televisores, chips, memórias para computadores, entre outros. O Brasil possui muita iniciativa de pesquisa, mas carece de empresas dispostas a investir e comercializar produtos nanotecnológicos (49).

Entretanto, o desenvolvimento da nanotecnologia esbarra em aspectos sociais e ambientais que levantam muitas discussões e questionamentos. Dentre as discussões estão presentes questões sobre a toxicidade e o impacto ambiental causado pelo uso dos nanomateriais e os potenciais efeitos disso na economia global. Todas essas questões erguem a necessidade de uma regulamentação sobre nanotecnologia, fazendo com que ela ainda esteja em desenvolvimento (51).

### **3.7.1 Nanotecnologia em tratamentos superficiais**

A nanotecnologia tem sido usada em processos de tratamentos superficiais e é ambientalmente favorável em comparação com o processo de cromatização, por exemplo. Possui características interessantíssimas como a ausência de metais tóxicos (Ni, Cr) e redução de lodo gerado nos processos, além de ser interessante por requerer menos estágios no processo, que são realizados à temperatura ambiente (52).

Entre os principais usuários desse processo estão as empresas fabricantes de eletrodomésticos, de construção civil e automobilística. Em poucos anos a fosfatização e a cromatização poderão ser completamente substituídas por processos que usam nanotecnologia, especialmente os revestimentos nanocerâmicos e silanos, que têm dupla finalidade de proteção – protegem os metais e o meio ambiente (53). O desenvolvimento deste tipo de tratamento está em fase inicial, sendo que seu êxito depende da possibilidade de controle das variáveis de produção e estabilidade do

processo, assim como a garantia de que as propriedades provenientes do tratamento de superfície sejam constantes (53)(54).

Devido às restrições ambientais impostas pela legislação, a indústria automobilística tem buscado novas tecnologias alternativas referentes à sua linha de pintura, visando a geração de menores quantidades de resíduos e reduções significativas do uso de recursos naturais. A nanotecnologia aparece neste contexto, como uma alternativa, através da aplicação de um filme nanométrico de material cerâmico sobre substratos metálicos, isentos de metais tóxicos e componentes orgânicos. Pode-se dividir a tecnologia de revestimentos nanocerâmicos em dois grupos: o primeiro utiliza produtos à base de oxilanos, formando sobre o substrato uma nanocamada inorgânica que necessita de posterior etapa de cura; o segundo é baseado em oxifluoreto de zircônio e forma uma camada de conversão óxido metálico/oxifluoreto de zircônio, que não necessita de cura (55).

### **3.7.2 Revestimentos Nanocerâmicos**

Os tratamentos superficiais que utilizam nanocerâmicos foram descobertos recentemente para substituir os processos convencionais que utilizavam fosfatos e cromato. É uma alternativa ecológica, econômica e baseada em uma combinação de nanoestrutura de cerâmica, do tipo óxido metálico, com metais como zircônio e/ou titânio. O processo que utiliza nanocerâmicos está livre de metais tóxicos e tem como característica a fina camada formada sobre o substrato (55)(56). Entretanto, diferente da camada cromatizada que se autorepara, os filmes nanocerâmicos não são capazes de restaurar sua camada protetora após se danificar ou sofrer um ataque corrosivo. Em contrapartida, pode ocorrer o fenômeno de preenchimento de fissuras devido à formação de produtos de corrosão dentro dos defeitos do filme, provocando uma estabilização parcial do mesmo (57).

Os revestimentos nanocerâmicos são revestimentos de conversão formados por imersão de um componente em banho químico e consequente reação do substrato metálico com os componentes do banho para formar uma camada que reveste a superfície. Essas camadas fornecem proteção contra corrosão, agindo como barreira ao meio ambiente ou liberando espécies inibidoras de corrosão (56). As principais vantagens desse revestimento é que são diluídos e utilizam como base metais não tóxicos, como o Cu, Mn, Mo, Nd, Nb, Ti e Zr, ou a combinação deles (57).

Os processos de conversão e deposição desses banhos são rápidos, contêm pouca ou nenhuma quantidade de metais tóxicos e os revestimentos obtidos são finos e geralmente incolores. Entre 2005 e 2015, o estudo de revestimentos de conversão a base de zircônio e titânio sobre o aço galvanizado foi intensificado e nos últimos anos o foco está direcionado à proteção de aços, apesar de inicialmente serem majoritariamente obtidos sobre substratos de alumínio (56).

Um banho típico de conversão de Zr ou Ti contém ácido hexafluorzircônio ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) e/ou ácido hexafluortitânio ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ) e podem ser adicionados ácidos para ajuste de pH (geralmente ácidos fosfóricos, mas também podem ser adicionados ácido bórico ou nítrico). Em alguns casos são adicionados NaF, KF ou HF para intensificar a ativação, visto que os íons fluoretos atacam a superfície mais fortemente do que os íons hexaflúor. Os banhos de conversão podem conter aditivos orgânicos – para aumentar a adesão de revestimentos orgânicos –, surfactantes ou aditivos inorgânicos, visando acelerar a cinética de formação, alterar a estrutura ou adicionar alguma característica ao revestimento (56).

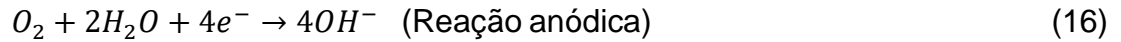
Os benefícios da utilização desta tecnologia estão no âmbito ambiental, econômico e social. Em termos ambientais a nova conversão é isenta de metais tóxicos, proporciona redução significativa de lodos e limpeza e o banho não precisa ser descartado, somente ajustado para manutenção da concentração. Na questão econômica pode-se ressaltar que o processo ocorre em temperatura ambiente, baixo tempo de tratamento, redução no custo de tratamento de efluentes e baixo investimento inicial. Em termos sociais podem-se levar em consideração os aspectos anteriores como significativos para toda a sociedade (55).

Zircônio é um material com alta resistência mecânica, resistência à temperatura e estabilidade química, usado em lâminas de turbinas, revestimentos ópticos com alta transparência e índice de refração, além de revestimentos anti-corrosão. Vários autores citam o processo de deposição por spray em pirólise como sendo o mais utilizado, por apresentar baixo custo e possibilidade de trabalho a temperatura ambiente (58).

No processo químico de obtenção de revestimento a base de zircônio, a formação do filme ocorre mediante a ativação da superfície metálica. O zinco e o ferro têm grande solubilidade e dissolvem-se, formando íons, conforme as reações a seguir (56).



O processo de dissolução do ferro e do zinco é associado à redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio:



Os íons fluoretos livres permitem a formação do filme nanocerâmico ao se dissolver e/ou reduzir a camada de óxido natural do substrato. Com este ataque ocorre a dissolução do metal e assim a formação de complexos entre ele e o fluoreto. A camada de conversão inicia sua deposição em regiões catódicas, especialmente quando há a presença de intermetálicos. O filme apresenta progressivamente um crescimento lateral na região em torno dos intermetálicos, cobrindo toda a superfície (60).

Para que a reação de conversão ocorra é necessário que o pH da solução esteja próximo ao pH de precipitação do revestimento e esteja em um pH propício para que o substrato oxide. Como a reação de deposição depende da reação na superfície e como cada material reage diferente em determinado pH, a velocidade de deposição se torna dependente do metal base (61).

A Figura 7 é o diagrama de Pourbaix do Zr e pode-se perceber que a região aproximadamente entre o pH 4 e o pH 13 é a região de estabilidade do ZrO<sub>2</sub> (62).

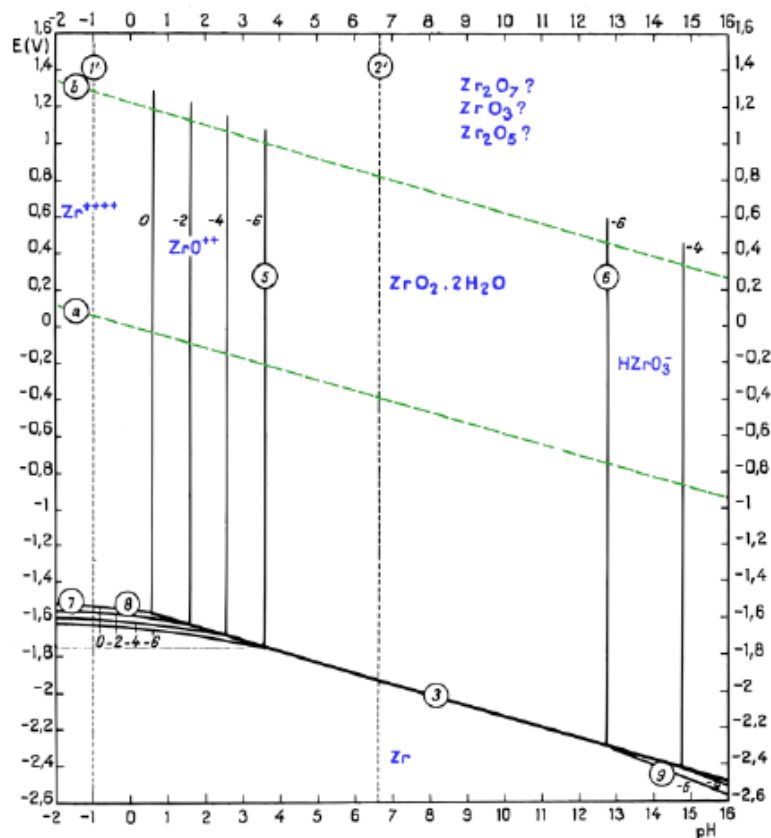


Figura 7. Diagrama de Pourbaix do Zr (62).

Assim, com a reação do zinco consumindo o H<sup>+</sup> da solução de conversão próximo a superfície, o pH local se eleva próximo aos centros ativos (partículas intermetálicas) possibilitando a precipitação do revestimento, conforme as reações 19 e 20. Devido à grande proporção ânodo-cátodo, a razão de matriz atacada por unidade de área é pequena.



A Figura 8 exemplifica o processo de formação da camada nanocerâmica a base de Zr em um substrato de Zn. Do lado esquerdo, tem-se a reação de oxidação do Zn metálico quando em contato com a solução ácida. Na reação no centro da Figura 8, o Zn<sup>+2</sup> é dissolvido na solução e os elétrons liberados nesta reação são consumidos pelo H<sup>+</sup>, gerando H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O (no caso de solução aerada). A direita, representa-se a elevação do pH causada pelo consumo de H<sup>+</sup>, que favorece a reação de precipitação de ZrO<sub>2</sub> (59).



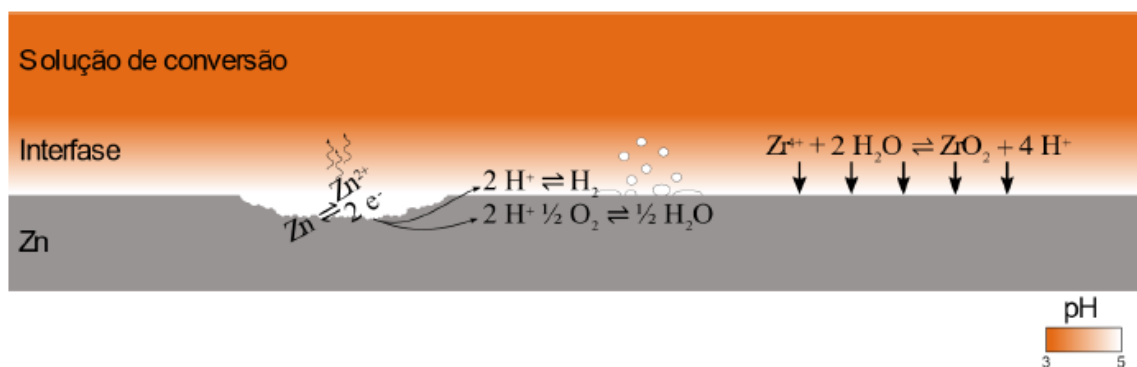


Figura 8. Mecanismo de formação do filme de conversão de Zr no substrato de Zn (59).

O revestimento nanocerâmico é produzido em pouco tempo, sendo que o depósito de óxidos metálicos atinge um pico nos primeiros 30 segundos e após segue um comportamento praticamente constante (61). A Figura 9 mostra a evolução da massa de revestimento em relação ao tempo (63).

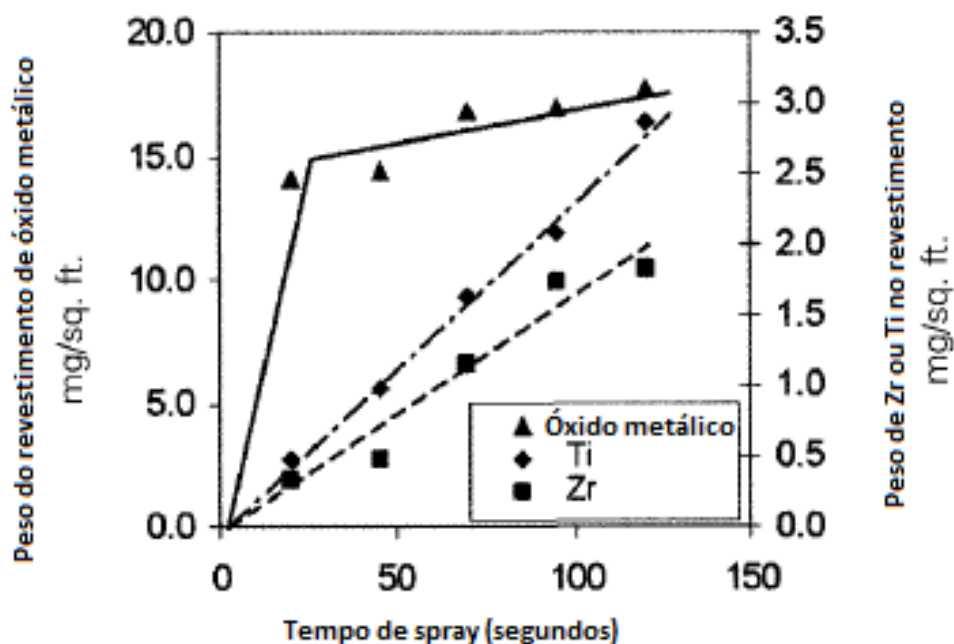


Figura 9. Evolução de massa de revestimento de zircônio depositado com o passar do tempo.

Adaptado de Droniou *et al* (63).

A camada de conversão nanocerâmica é obtida a partir de várias etapas. O processo inicia na etapa de desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem usando água deionizada, com posterior

secagem ao ar quente. O uso dessa última lavagem não resulta em perda de revestimento (61).

Muitas pesquisas vêm sendo feitas na área de revestimentos nanocerâmicos, o que pode ser confirmado na publicação de Milosev e Frankel (56), que fornece uma revisão bem atual sobre o tema.

### **3.7.3 Obtenção do filme nanocerâmico por imersão**

Variadas técnicas são utilizadas para obter um revestimento nanocerâmico. Entre as principais pode-se citar imersão em solução aquosa e método sol-gel (*dip coating* ou *spray coating*). O método sol-gel é um dos métodos mais utilizados em pesquisas – pela boa reprodutibilidade do revestimento –, entretanto apresenta uma vida útil curta, enquanto o método de imersão é mais simples e barato, apesar de necessitar de um tanque grande o suficiente para imersão completa da peça e utilizar grandes volumes de solução conversora (56)(59).

No método de obtenção por imersão obtém-se o revestimento nanocerâmico a partir de ácidos hexafluorzircônio e/ou hexafluortitânio. O processo de conversão gera uma camada amorfa e inorgânica que consiste principalmente de óxidos dos íons zircônio ou titânio. Durante a imersão, a camada de óxido na superfície do metal é dissolvida. Como resultado, os íons na vizinhança da superfície iniciam o crescimento do revestimento de conversão e o óxido de metal nativo é substituído por um filme inorgânico, composto de ânions e cátions da solução de conversão (64).

#### **3.7.3.1 Influência do tempo de imersão**

O tempo de imersão é um dos principais fatores que influencia consideravelmente a qualidade da camada nanocerâmica depositada e, conseqüentemente, a proteção contra a corrosão. Tsai *et al.* trabalharam com um substrato de aço eletro galvanizado tratado com uma solução a base de titânio e verificaram, utilizando impedância eletroquímica, que no tempo de 300s de imersão a camada formada possui as melhores propriedades de barreira. Também foi certificada esta condição ótima utilizando o potencial de circuito aberto do substrato em contato com a solução de conversão, onde se verifica o potencial mais nobre neste intervalo de tempo (65).

Do mesmo modo, Zaro concluiu que o tempo de imersão afeta diretamente as propriedades do revestimento formado a partir de hexafluorzircônio sobre aço galvanizado. Utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, identificou que a baixa resistência inicial é devido a uma camada não uniforme formada em tempos curtos e que para tempos muito longos a resistência à corrosão decresce. O autor obteve como tempo de imersão ideal 90 a 120 segundos ao analisar os dados de polarização eletrostática e névoa salina (54).

De acordo com Milosev *et al.*, o efeito do tempo de imersão foi investigado em numerosas pesquisas para obter parâmetros ótimos em termos de morfologia, composição, espessura e resistência a corrosão do revestimento nanocerâmico. Em diversos estudos o tempo de imersão variou de menos de 3 minutos até tempos de imersão mais longos (até 25 minutos) em caso de banhos não contendo F<sup>-</sup>. No geral, o maior tempo de imersão produziu camadas de conversão mais uniformes e espessas (56). Em alguns estudos percebeu-se que, embora os revestimentos fossem mais espessos com maiores tempos de imersão, rachaduras apareceram, provavelmente como resultado de tensões internas geradas à medida que a camada secava (54)(64)(66)(67).

### 3.7.3.2 Influência do pH do banho

O pH é uma variável que interfere diretamente na deposição do filme, controlando a espessura da interface de difusão alcalina adjacente às áreas catódicas. No ano de 2014, Mohammadloo *et. al.* realizaram estudos para um revestimento a base de hexafluorzircônio sobre uma chapa de aço laminado a frio, verificando que a menor densidade de corrente de corrosão ocorreu para uma amostra preparada com pH 4,5, seguido pela amostra com pH 3,5 e logo pH 5,5. Os autores concluíram que existe um pH ótimo para realizar a deposição, conforme a Figura 10 (68).

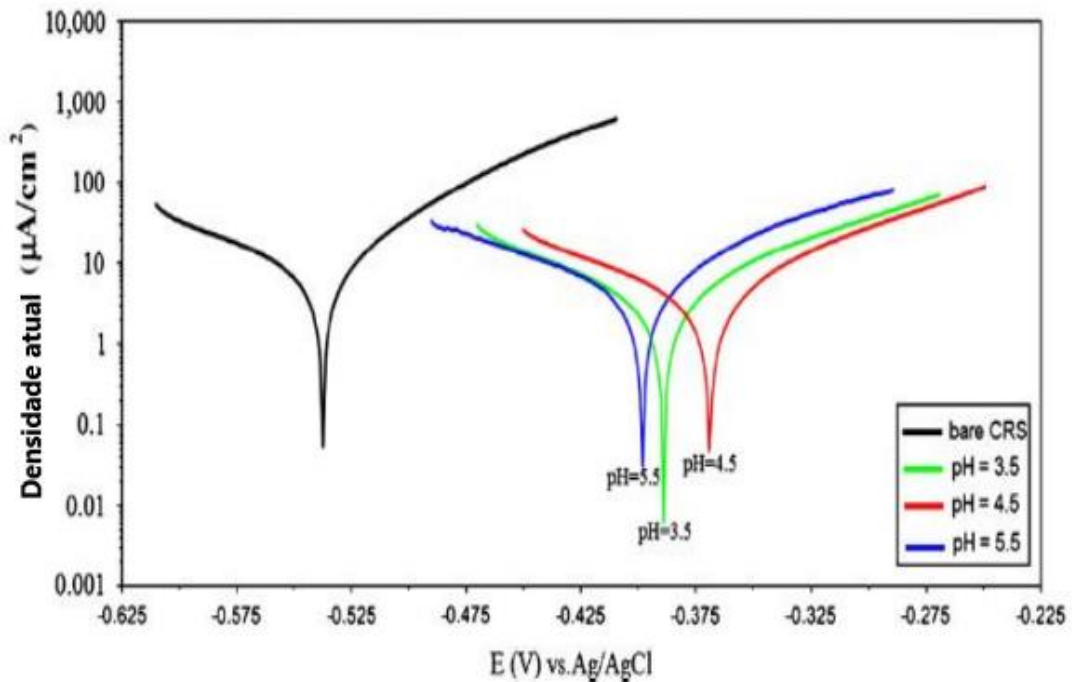


Figura 10. Gráfico de polarização de amostras tratadas em diferentes valores de pH da solução ( $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t=90\text{ s}$ ) e amostra não tratada em solução 3,5% em massa de NaCl, a temperatura ambiente (68).

O pH do banho afeta fortemente a uniformidade do revestimento formado durante a conversão e as propriedades do mesmo. O pH igual a 4,0 foi usado em diversos estudos, segundo Milosev *et al.* (56). Esse valor de pH está relacionado com o pH de precipitação do  $\text{ZrO}_2$ . De acordo com o trabalho de Mousavifard *et al.*, pH abaixo desse valor apresenta velocidade de dissolução da camada maior do que a velocidade de precipitação do óxido de zircônio. Para valores elevados de pH, pode ocorrer precipitação com uma velocidade muito rápida e formação do revestimento em sítios e não de forma uniforme. O autor obtém como faixa ideal pH entre 3,8 e 4,5 (67). Zaro utilizou técnicas de névoa salina e polarização potencioestática para avaliar o melhor pH de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre o aço galvanizado e encontrou a faixa de 3 a 4,5 (69).

Mohammadloo publicou um trabalho em 2014, onde investigou o efeito de quatro parâmetros práticos (temperatura de deposição, tempo, pH do banho e concentração de Zr) sobre um substrato de aço laminado com revestimento de conversão de zircônio. Na Figura 11 observa-se o comportamento de filmes obtidos em diversos pH da solução de hexafluorzircônio. Na faixa de pH 3,5 ocorre principalmente a dissolução e desenvolvimento da corrosão. No pH 5,5 há

precipitação de Zr, já a faixa de pH 4,0 é considerada a região de equilíbrio dinâmico, onde ocorre o processo de formação dominante (68).

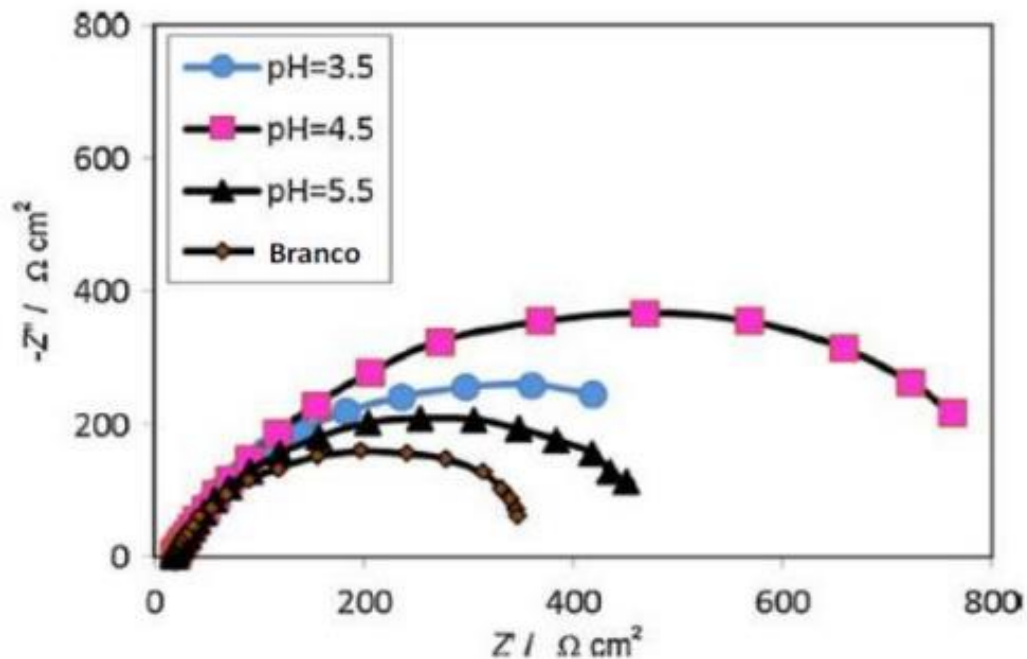


Figura 11. Diagrama de Nyquist para aço laminado tratado com solução de hexafluorzircônio (tempo=90s e T=20°C) em diferentes pHs, imersos em solução de trabalho de NaCl 0,6M (68).

### 3.7.3.3 Influência da concentração

Um fator muito importante na obtenção de um revestimento de qualidade é a concentração do ácido (hexafluorzircônio e/ou hexafluortitânio) na solução. Em geral, as soluções menos agressivas ao substrato são as mais eficazes, visto que as soluções para conversão de revestimentos nanocerâmicos geralmente contém o ânion fluoreto, que pode ter um efeito negativo na formação do filme quando presente em altas concentrações. Ao se modificar a concentração dos ácidos, modificam-se não apenas as concentrações de Zr e Ti, mas também a concentração de fluoreto (70).

Verdier *et al.* verificou que a diminuição de Zr na solução resultou em aumento de Zr no revestimento. Seu estudo contemplou a variação da concentração e posterior análise da espessura do revestimento obtido. Os íons fluoretos presentes na solução tendem a inibir a reação com os íons hidroxila liberados na interface. Os filmes formados tendem a ser pobres em Zr quando a concentração de ácido hexafluorozircônico for elevada, porque os cátions complexados pelo íon fluoreto tem seu pH de precipitação deslocado para valores mais altos que os tipicamente

alcançados na interface. Portanto, uma baixa concentração do ácido hexafluorozircônico favorece a formação do filme de zircônio, sendo esta concentração da ordem de  $10^{-3}\text{M}$  (70). O estudo publicado no ano de 2015 por Mousavifard *et al.* apresenta que o aumento da concentração de ácido na solução conversora é diretamente proporcional ao aumento de fissuras e defeitos superficiais na camada de revestimento (67).

O controle dessas variáveis é importante para a obtenção de um bom revestimento. Entretanto, como a formação da camada nanocerâmica a base de zircônio depende do substrato, a influência das variáveis pode mudar conforme a composição da peça a ser revestida. O presente trabalho visou estudar as condições e parâmetros especificamente para uma linha contínua de galvanização de arames por imersão a quente em uma usina siderúrgica semi-integrada.

#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente capítulo são abordados os materiais utilizados e a metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho, além dos parâmetros envolvidos durante o processo de produção das amostras, ensaios e técnicas realizadas para avaliação do desempenho do revestimento.

Todas as etapas de produção dos corpos de prova utilizados neste trabalho, desde a obtenção do aço, laminação do fio-máquina, trefilação e galvanização do arame e coleta das amostras, foram feitas em uma usina siderúrgica semi-integrada.

Os corpos de prova consistem em arames galvanizados por imersão a quente com diâmetro nominal de 5,15 mm e aproximadamente 30 cm de comprimento, conformados em forma de U, conforme a Figura 12. Para caracterização das amostras, foi realizada avaliação de massa de camada de zinco, que como resultado médio apresentou 72 g/m<sup>2</sup> de massa de zinco, e resistência à tração média do arame, igual a 47,2 kgf/mm<sup>2</sup>. O procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).



Figura 12. Exemplo de corpo de prova de arame galvanizado de 30 cm de comprimento.

O plano de amostragem envolveu coleta de corpos de prova de arames sob a mesma condição operacional e posterior imersão dos mesmos em solução nanocerâmica, com variação de dois fatores controláveis fundamentais no processo de imersão: pH e concentração da solução. Os valores avaliados seguiram a orientação do fabricante – Empresa Klintex Insumos Industriais LTDA – para cada produto, conforme a Tabela 2. Os conversores ZR 14 e ZR 16 são formulações comerciais à base de ácido hexafluorzircônio ( $H_2ZrF_6$ ), utilizados para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos.

Tabela 2 – Especificação dos conversores comerciais ZR 14 e ZR 16, determinada pelo fabricante.

| Conversor | Faixa de concentração (% de solução comercial) | Faixa de pH |
|-----------|--|-------------|
| ZR 14     | 4 a 7  | 3,8 a 5,5   |
| ZR 16     | 4 a 7  | 6 a 7       |

Na Tabela 3 ilustra-se o plano de amostragem, no qual foram realizadas 5 repetições para os dois fatores controláveis (concentração e pH), utilizando os dois conversores nanocerâmicos comerciais especificados na Tabela 2, totalizando inicialmente 8 condições e 40 amostras com 30 segundos de imersão.

Tabela 3 – Plano de amostragem para o tempo de imersão na solução conversora igual a 30 segundos.

| Condição | Qtd. de amostras | Nanocerâmico | pH  | Concentração (% sol. comercial) |
|----------|------------------|--------------|-----|---------------------------------|
| 1        | 5                | ZR 14        | 5,5 | 7                               |
| 2        | 5                | ZR 14        | 5,5 | 4                               |
| 3        | 5                | ZR 14        | 3,8 | 7                               |
| 4        | 5                | ZR 14        | 3,8 | 4                               |
| 5        | 5                | ZR 16        | 7   | 7                               |
| 6        | 5                | ZR 16        | 7   | 4                               |
| 7        | 5                | ZR 16        | 6   | 7                               |
| 8        | 5                | ZR 16        | 6   | 4                               |

As duas melhores condições obtidas entre as oito testadas foram avaliadas com maior tempo de imersão (60 segundos) e também conforme as condições da linha contínua de galvanização (aproximadamente mesmo tempo de imersão, menor do que 30s). Os ensaios das amostras coletadas foram realizados em laboratório e toda a metodologia empregada neste trabalho será descrita, em detalhes, a seguir.



#### 4.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A linha de galvanização onde foram produzidos os corpos de prova é composta por um sistema de desbobinamento de arames, forno de recozimento, sistema de decapagem química, sistema de fluxagem, estufas, forno de zinco, tanques de passivação e bloco de bobinamento de arames.

Os arames trefilados a serem galvanizados alimentam a linha de galvanização pelo sistema de desbobinamento e uma vez extraídos das bobinas, são direcionados através da linha de galvanização, passando inicialmente pelo forno de recozimento. O arame testado neste trabalho foi recozido, devido à necessidade de ser macio e maleável, possibilitando a conformação em “U”. Após o recozimento, os arames são decapados, passam pela fluxagem, imersão em zinco e passivação em solução à base de cromo hexavalente. O sistema de passivação está ilustrado na Figura 13 e possui em sua saída sopradores de ar para remoção de umidade residual sobre os arames.

Os corpos de prova utilizados neste trabalho não passaram pela etapa de passivação, visto que o objetivo é a substituição da mesma pelo revestimento nanocerâmico. Para possibilitar que o arame do qual os corpos de prova foram retirados não entrasse em contato com a solução a base de cromo hexavalente, foi realizado um desvio na linha contínua de galvanização, de modo que o fio em que foram realizados os testes passasse por cima do tanque de passivação. Posteriormente ao desvio do tanque, o fio retornou ao processo e foi bobinado na forma de rolo.

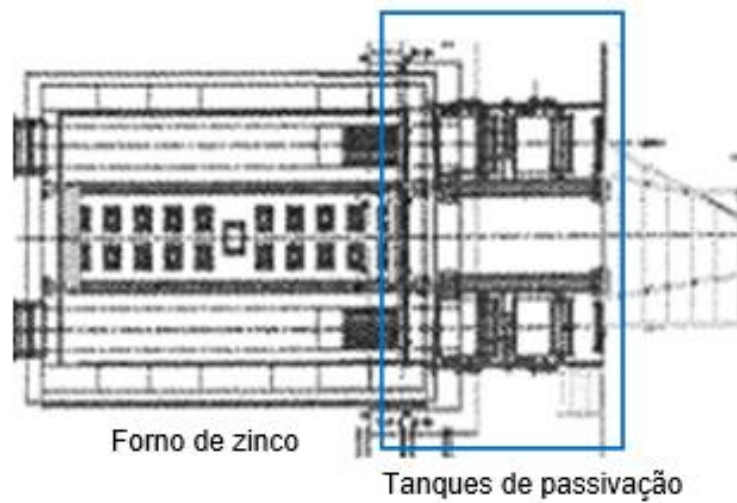


Figura 13. Esquema da Linha de Galvanização com a representação dos tanques de passivação.

A etapa final da linha de galvanização é o bobinamento do arame, conforme ilustrado na Figura 14. O sistema de bobinamento traciona os fios e forma os rolos ou estocadores, com controle de velocidade individualizada, através de motores com variadores de frequência.

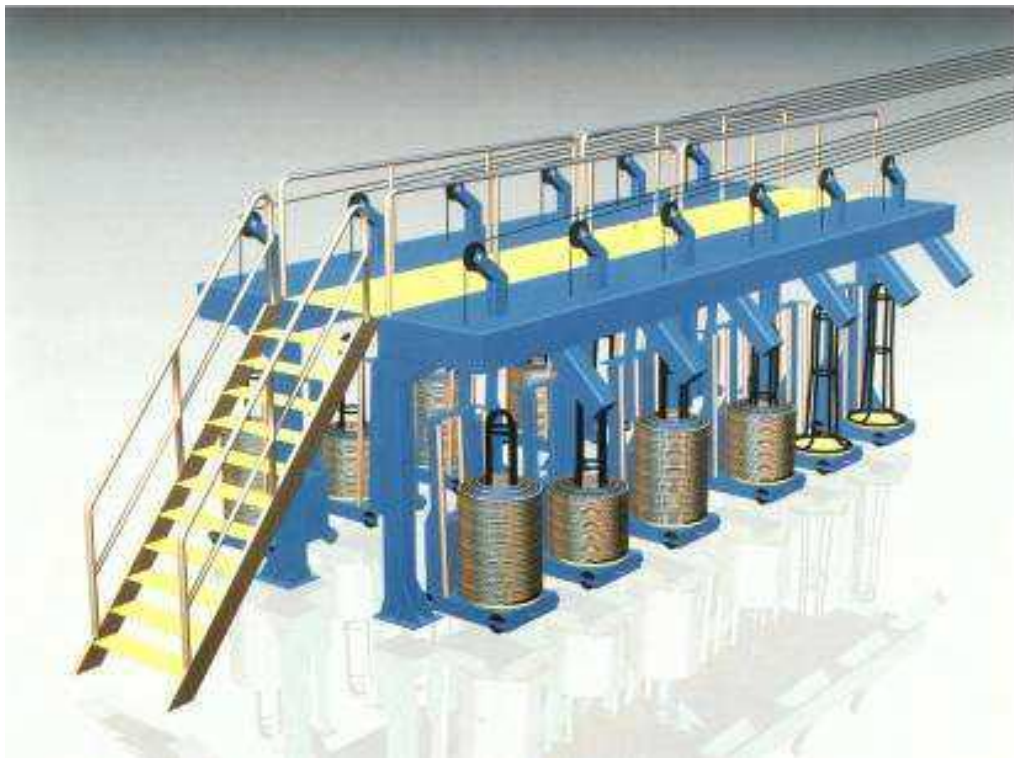


Figura 14. Ilustração da etapa de bobinamento dos arames na linha contínua de galvanização da usina siderúrgica.

## 4.2 MÉTODO DE PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Inicialmente realizou-se o preparo da superfície das amostras, com desengraxe alcalino, lavagem e secagem. Seguiu-se com a imersão na solução conversora nanocerâmica, posterior lavagem e secagem ao ar quente. A Figura 15 demonstra o método de preparo dos corpos de prova, com todas as etapas realizadas.

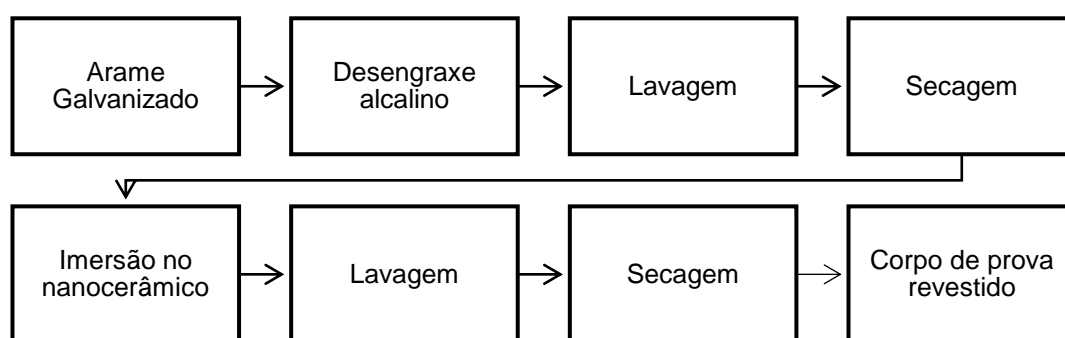


Figura 15. Método de preparo dos corpos de prova.

O desengraxe alcalino se faz necessário para garantir uma superfície livre de impurezas e foi realizado com o produto SALOCLEAN 667N, da Empresa Klintex Insumos Industriais LTDA. O produto é formulado a base de sais de sódio, tensoativos aniônicos, umectantes e sequestrantes e foi utilizado na concentração 10% p/v, à 70 °C, conforme indicação do fabricante. O tempo de imersão foi de 10 min e após foi realizada a lavagem em água deionizada para remoção do desengraxante da superfície, com posterior secagem por jato de ar quente.

Em seguida, o revestimento nanocerâmico foi obtido sobre os corpos de prova de aço galvanizado por imersão dos mesmos nos banhos de soluções conversoras, utilizando-se um elevador de discos MA 765 Marconi, ilustrado na Figura 16. O tempo padrão de imersão foi de 30 segundos para as 8 condições iniciais, conforme orientação do fabricante para ambos os conversores utilizados. Posteriormente, para as duas melhores condições, o tempo de imersão foi de 60 segundos e, além disso, foram realizadas imersões manuais com as mesmas condições da linha de galvanização da usina siderúrgica (aproximadamente mesmo tempo de imersão da linha, menor do que a condição inicial de 30s). A velocidade de imersão e de retirada das amostras foi 420 mm/min, velocidade máxima do equipamento, para evitar o efeito de arraste. Após o processo de imersão, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em ar quente. Por último, foram armazenadas em dessecador a vácuo.

O tempo de imersão menor do que 30s, que visa reproduzir a condição real, foi calculado a partir de uma relação entre a velocidade de produção do fio de arame na linha contínua de galvanização e o tamanho do tanque de passivação. O tempo de imersão menor do que 30 segundos se aproxima do tempo real que o fio de arame permanece em contato com a solução de cromo hexavalente na linha de galvanização da usina siderúrgica.



Figura 16. Processo de imersão das amostras por elevador de discos.

Além das imersões nos conversores nanocerâmicos, também foram realizadas imersões com o cromatizante hexavalente utilizado na linha de galvanização da usina siderúrgica. As condições de imersão foram as mesmas descritas anteriormente para o tempo de 30s e também foram realizadas imersões manuais de com tempo aproximado à condição real, visando simular as condições da linha de galvanização. O cromatizante hexavalente foi utilizado em concentração e pH conforme condições reais.

### 4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

Para definir a composição química do aço utilizado utilizou-se a especificação do aço 1006, conforme ABNT NBR 6330 – Fio-máquina de aço-carbono, de uso geral, destinado à trefilação e laminação a frio (71), como referência, conforme Tabela 4. Todas as amostras tiveram sua composição química definida em um Espectrômetro de Emissão Óptica, modelo ARL 3460-AES.

Tabela 4 – Composição química do arame testado (71).

| Designação | Carbono (%) | Manganês (%) | Fósforo (%) | Enxofre (%) |
|------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| 1006       | Máx. 0,08   | 0,25 – 0,40  | Máx. 0,040  | Máx. 0,050  |

### 4.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Amostras de arame galvanizado foram cortadas e lixadas para avaliação das seções transversal e longitudinal, a fim de verificar a espessura da camada de zinco e o aspecto da superfície após revestimento com nanocerâmico e exposição à atmosfera úmida, comparando com as amostras de arame galvanizado sem tratamento. Os equipamentos utilizados para o corte das amostras foram uma máquina de corte refrigerada com mistura de água e óleo sintético e uma lixadeira com lixa de granulometria 80.

Após embutimento, lixamento e polimento, utilizou-se um Microscópio Óptico, da marca Olympus modelo BX60M, para analisar as seções transversal e longitudinal das amostras de arame e avaliar o efeito da exposição à câmara úmida sobre elas. Para evidenciar as fases da camada de Zn foi realizado ataque químico por Nital 2% à temperatura ambiente. A superfície do arame foi observada em Esteroscópio Zeiss West Germany. Todas as imagens foram obtidas e analisadas no Software Digimet Plus 5G.

### 4.5 CÂMARA ÚMIDA

O ensaio de câmara úmida é um ensaio de corrosão acelerada, em que é simulada uma atmosfera de ambiente urbano ou rural no qual as peças ficam expostas por longo período em câmara fechada com umidade saturada, conforme NBR 8095 (72). O resultado do ensaio é comparativo entre as amostras ensaiadas e não determina a resistência à corrosão das amostras em ambiente não controlado.

Os ensaios foram realizados no LACOR e o acompanhamento foi realizado durante 384 horas (16 dias), em que os corpos de prova foram submetidos ao ensaio em câmara fechada com temperatura controlada de 37 a 43 °C. Os critérios utilizados para avaliação da corrosão são os seguintes: B0 - perfeito; B1 - pontos em áreas localizadas; B2 - pontos em geral; B3 - áreas localizadas; B4 - parcial: pontos e áreas; B5 – total, onde B indica aspecto ou acabamento branco.

#### 4.6 ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica que foi realizada no LACOR e utilizada para analisar a superfície dos corpos de prova e determinar a composição dos revestimentos depositados, para verificação da presença de zircônio, utilizando-se o equipamento Thermo Fischer Scientific 900 Middlesex Turnpike. É uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos (com número atômico maior do que 10) presentes em uma amostra (análise qualitativa), assim como estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados nas amostras de arame galvanizado revestidas com duas soluções conversoras nanocerâmicas comerciais à base de zircônio. São analisados os melhores parâmetros para as diversas condições de imersão nas soluções nanocerâmicas, com tempos de imersão semelhante ao da condição real (aproximadamente mesmo tempo da linha de galvanização – menor do que 30s), 30s e 60s. As amostras revestidas com nanocerâmico foram comparadas às revestidas com o cromatizante hexavalente.

Um corpo de prova somente galvanizado foi utilizado como branco para efeitos comparativos.

### 5.1 PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO

A primeira etapa consistiu em analisar o desempenho de diferentes condições de imersão nas soluções nanocerâmicas ZR 14 e ZR 16, com variação de dois fatores controláveis – concentração de ácido na solução e pH do banho. Ao total, nesta etapa, foram testadas 8 condições, como já descrito na Tabela 3 do presente trabalho. Além disso, foram ensaiadas amostras revestidas com o cromatizante hexavalente, em 3 condições (condição real, retiradas da linha de galvanização; laboratório, tempo de imersão de 30s; laboratório, tempo de imersão <30s). Os parâmetros das soluções utilizadas em cada condição de imersão estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros das soluções em cada condição de imersão.

| Condição                     | Nº amostras | Revestimento     | % de ol. Comercial | pH   | t imersão (s) |
|------------------------------|-------------|------------------|--------------------|------|---------------|
| 1                            | 5           | ZR 14            | 7                  | 5,4  | 30            |
| 2                            | 5           | ZR 14            | 4                  | 5,41 | 30            |
| 3                            | 5           | ZR 14            | 7                  | 3,87 | 30            |
| 4                            | 5           | ZR 14            | 4                  | 3,72 | 30            |
| 5                            | 5           | ZR 16            | 7                  | 7,31 | 30            |
| 6                            | 5           | ZR 16            | 4                  | 7,17 | 30            |
| 7                            | 5           | ZR 16            | 7                  | 5,9  | 30            |
| 8                            | 5           | ZR 16            | 4                  | 5,94 | 30            |
| <b>Cr<sup>+6</sup> Real</b>  | 5           | Cr <sup>+6</sup> | -*                 | 5,17 | **            |
| <b>Cr<sup>+6</sup> Lab 1</b> | 5           | Cr <sup>+6</sup> | -***               | 5,05 | 30 s          |
| <b>Cr<sup>+6</sup> Lab 2</b> | 5           | Cr <sup>+6</sup> | -***               | 5,05 | <30s          |

\* Concentração de Cr<sup>+6</sup> real da linha de galvanização da usina siderúrgica.

\*\* Tempo real da linha de galvanização da usina siderúrgica.

\*\*\* Concentração de Cr<sup>+6</sup> próxima à real da linha de galvanização da usina siderúrgica.

### 5.1.1 Ensaio de câmara úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado em um tempo total de 384h e nas primeiras 6h o grau de corrosão de cada amostra foi avaliado a cada hora. Após as 6h iniciais do ensaio o grau de corrosão foi avaliado em intervalos maiores (12, 24, 48, 120 e 384h). Na Figura 17 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à câmara úmida e para cada intervalo observado houve avaliação do grau de corrosão das amostras. As linhas estão deslocadas para facilitar a visualização.



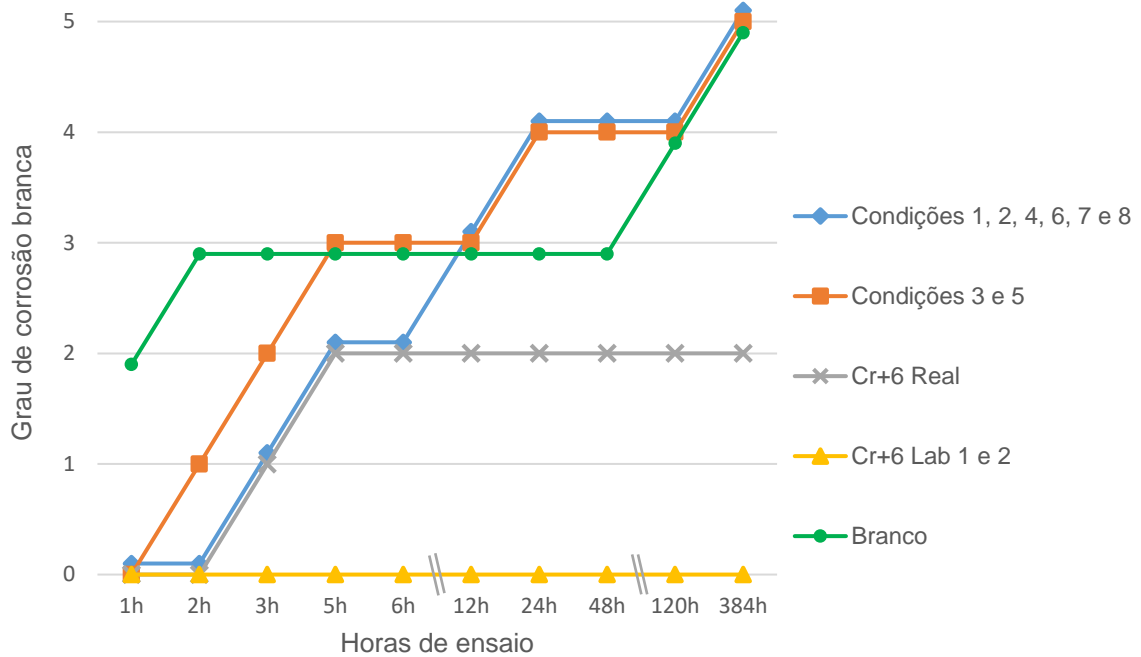


Figura 17. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com nanocerâmico e com cromatizante hexavalente, com tempo total de ensaio igual a 384h, para as condições referentes à Tabela 5.

Nenhuma amostra apresentou corrosão do metal base, neste caso o ferro. Os valores de grau de corrosão branca variam de 0 a 5 e o número maior indica maior corrosão. As amostras ensaiadas sem revestimento (branco) apresentaram corrosão branca (B3) desde as primeiras horas de ensaio. O resultado do ensaio de câmara úmida corrobora com os resultados esperados de acordo com a literatura, ou seja, o revestimento nanocerâmico faz com que o arame galvanizado tenha sua resistência à corrosão aumentada em relação ao arame galvanizado sem revestimento (5)(54)(56)(57).

As condições 3 (ZR 14, alta concentração e baixo pH) e 5 (ZR 16, alta concentração e alto pH) apresentaram pontos de corrosão branca em áreas localizadas (B1) nas primeiras duas horas de ensaio, enquanto as demais condições que utilizaram nanocerâmico como revestimento (1, 2, 4, 6, 7 e 8) apresentaram pontos de corrosão branca em áreas localizadas (B1) ao ficarem expostas à câmara úmida durante 3h. Todas as amostras revestidas com nanocerâmico apresentaram áreas localizadas de corrosão branca (B3) com 12h de ensaio e com 24h de exposição o grau de corrosão observado foi parcial, com pontos e áreas (B4). Observou-se corrosão total após as 384h de ensaio.

As amostras revestidas com cromatizante hexavalente em laboratório, Cr<sup>6+</sup> Lab 1 e Cr<sup>6+</sup> Lab 2, não apresentaram corrosão branca durante as 384h de ensaio. As amostras da condição Cr<sup>6+</sup> Real, que foram coletadas diretamente na linha de galvanização, tiveram comportamento semelhante às amostras das condições 1, 2, 4, 6, 7 e 8 (revestidas com nanocerâmico) nas 6h iniciais de ensaio, com manutenção do grau de corrosão B2 (pontos em geral) até o final das 384h de exposição. Tem-se, portanto, que os revestimentos nanocerâmicos proporcionam resistência à corrosão inferior à obtida com cromo hexavalente nas condições reproduzidas em laboratório, mas, apesar disso, se aproximam à resistência à corrosão obtida na condição real e, desta forma, podem ser uma alternativa à cromatização. O desempenho superior do cromo hexavalente ao longo do tempo pode ser explicado pela propriedade conhecida como *self-healing* – capacidade de auto reparar os defeitos formados na camada –, presente no revestimento à base de cromo hexavalente e ausente nos revestimentos nanocerâmicos (4).

Quando isoladas as condições que utilizam o ZR 14 das que utilizam o ZR 16 não são percebidas diferenças significativas entre as diferentes soluções, conforme as Figuras 18 e 19, que apresentam os resultados médios obtidos para cada um dos conversores comerciais após 384h de ensaio. As linhas estão deslocadas para facilitar a visualização.

Analisando-se as condições 3 e 5, que foram as que apresentaram desempenho inferior para o ZR 14 e para o ZR 16, respectivamente, tem-se que ambas são referentes à alta concentração de ácido hexafluorzircônio na solução (7%). Esse resultado é sustentado pelos estudos de Verdiers *et al* (70), que verificou que o aumento de Zr na solução resulta em diminuição de Zr no revestimento, visto que os íons fluoretos presentes na solução tendem a inibir a reação com os íons hidroxila liberados na interface.

Sabe-se, também, que o pH do banho influencia na deposição do filme, devido ao pH de precipitação do ZrO<sub>2</sub> e concentração de Zr disponível na solução para conversão sobre o substrato (56). O ZR 14 trabalha com faixa ideal de pH entre 3,8 e 5,5 enquanto para o ZR 16 o fabricante recomenda pH entre 6 e 7. Para a condição 3, em que o pH está no limite inferior do ZR 14 (3,87), o resultado obtido no ensaio de câmara úmida indica que a velocidade de dissolução da camada – devido à alta concentração de H<sup>+</sup> disponível para atacar a superfície do substrato – é maior do que a velocidade de precipitação de Zr, conforme observado também no estudo de

Mousavifard *et al.* (67). No caso da condição 5, com pH no limite superior do ZR 16 (7,31), a precipitação é rápida e o revestimento se forma em sítios e não de forma uniforme (54). Além disso, segundo Mohammadloo, em pH elevado pode haver maior precipitação de Zr na solução e há menor concentração disponível para conversão no substrato (68).

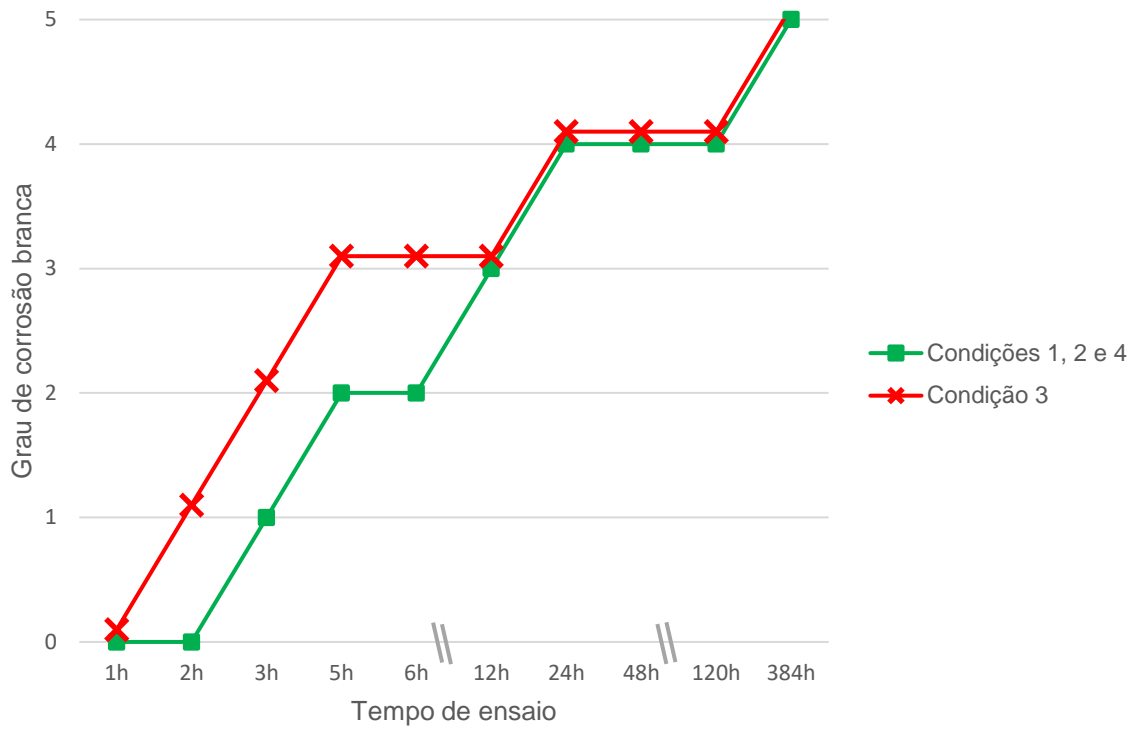


Figura 18. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com o nanocerâmico comercial ZR 14, com tempo total de ensaio igual a 384h, para as condições referentes à Tabela 5.

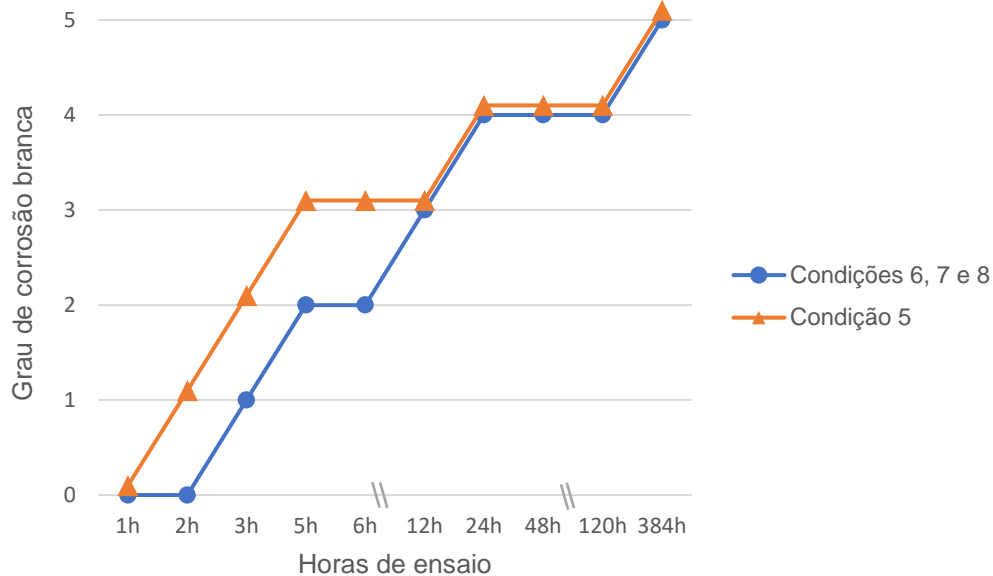


Figura 19. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com o nanocerâmico comercial ZR 16, com tempo total de ensaio igual a 384h, para as condições referentes à Tabela 5.

Os resultados médios das amostras nas demais condições estudadas no presente trabalho - com diferentes concentrações de ácido e pH do banho - não apresentaram grande diferença. Algumas amostras demoraram mais para apresentar início de corrosão branca, porém, após 3h de exposição à câmara úmida todas já possuíam pontos em áreas localizadas.

Ao analisar separadamente cada uma das amostras revestidas com nanocerâmico, percebe-se que os resultados obtidos pelo ZR 14 são ligeiramente superiores do que os obtidos pelo ZR 16, conforme a Tabela 6, que ilustra o comportamento de cada amostra. A faixa de pH do banho indicada pelo fabricante para o ZR 16 (6 a 7) é maior do que a do ZR 14 (3,8 a 5,5). Sabe-se que o pH do banho influencia diretamente na deposição do filme, controlando a interface de difusão adjacente às áreas catódicas. Com um pH mais alto, segundo Mohammadloo, pode haver maior precipitação de zircônio na solução e, portanto, menor concentração disponível para ser convertida no substrato (68). Desta forma, a espessura da camada de revestimento obtida tende a ser menor, possibilitando proteção contra a corrosão menor do que o obtido com espessuras maiores.

Tabela 6 – Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida. Intensidade de cores aumentando conforme o aumento do grau de corrosão branca, onde cinza claro

indica pouca corrosão branca, preto e negrito indica muita corrosão branca e fundo cinza indica ausência de corrosão branca.

| Condição | Tempo de exposição |    |    |    |    |     |     |     |      |           |
|----------|--------------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|------|-----------|
|          | 1h                 | 2h | 3h | 5h | 6h | 12h | 24h | 48h | 120h | 384h      |
| <b>1</b> | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>2</b> | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>3</b> | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B1 | B2 | B3 | B3 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B1 | B2 | B3 | B3 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B1 | B2 | B3 | B3 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>4</b> | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B1 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>5</b> | B0                 | B1 | B2 | B3 | B3 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B1 | B2 | B3 | B3 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B1 | B2 | B3 | B3 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>6</b> | B0                 | B1 | B2 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>7</b> | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
| <b>8</b> | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |
|          | B0                 | B0 | B1 | B2 | B2 | B3  | B4  | B4  | B4   | <b>B5</b> |

Analisando a Tabela 6, pode-se perceber que dentre as condições que utilizaram ZR 14 (condições 1 a 4), as condições que utilizaram pH mais alto apresentaram desempenho superior no ensaio de câmara úmida. Este resultado é reforçado pelo trabalho de Mousavifard *et al.* (67), que verificou que, para pH menor que 4 a velocidade de dissolução da camada é mais rápida do que a velocidade de deposição de Zr. Desta forma, para a segunda etapa do estudo as soluções de ZR 14 com o pH mais alto (em torno de 5,4) foram escolhidas.

### 5.1.2 Caracterização do arame

A caracterização microestrutural de amostras foi realizada para possibilitar a comparação da camada de zinco antes e depois do início do processo de corrosão branca provocado pela câmara úmida. A espessura média da camada de Zn observada foi de 15,2  $\mu\text{m}$  com desvio padrão de 1,7  $\mu\text{m}$ . Na Figura 20 tem-se a micrografia de uma amostra de aço galvanizado sem tratamento e de uma amostra de aço galvanizado após a deposição da camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h. À esquerda das imagens tem-se o substrato de aço, na parte central das mesmas observa-se a camada de zinco e à direita o papel alumínio que foi utilizado para preservar a integridade das amostras. Entre o papel alumínio e a camada de zinco percebem-se vazios, na parte escura da imagem.

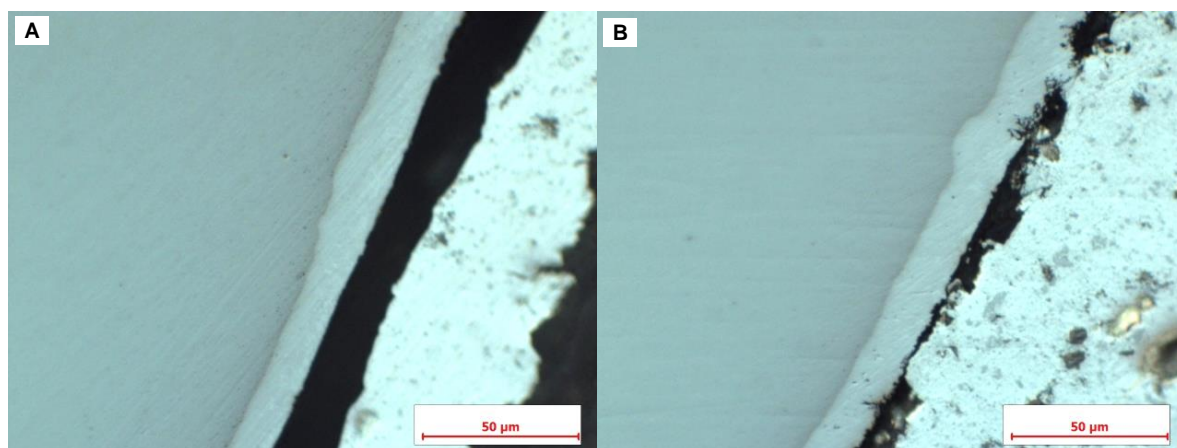


Figura 20. Micrografias de seção transversal das amostras de aço galvanizado sem tratamento (A) e após deposição de camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h (B).

Aumento de 500x. Sem ataque.

De modo geral, a aparência do revestimento de zinco com aumento de 500x varia antes e depois do ensaio de câmara úmida. Entretanto, pode-se notar que, em algumas regiões, há consumo do zinco na amostra que foi exposta à atmosfera úmida,

visível nas linhas escuras que partem da superfície do zinco para o seu interior. Isso pode ocorrer devido ao consumo do zinco na reação, resultando em corrosão branca, que consiste em mistura de óxido e hidróxido de zinco, produtos da corrosão do zinco em atmosfera úmida.

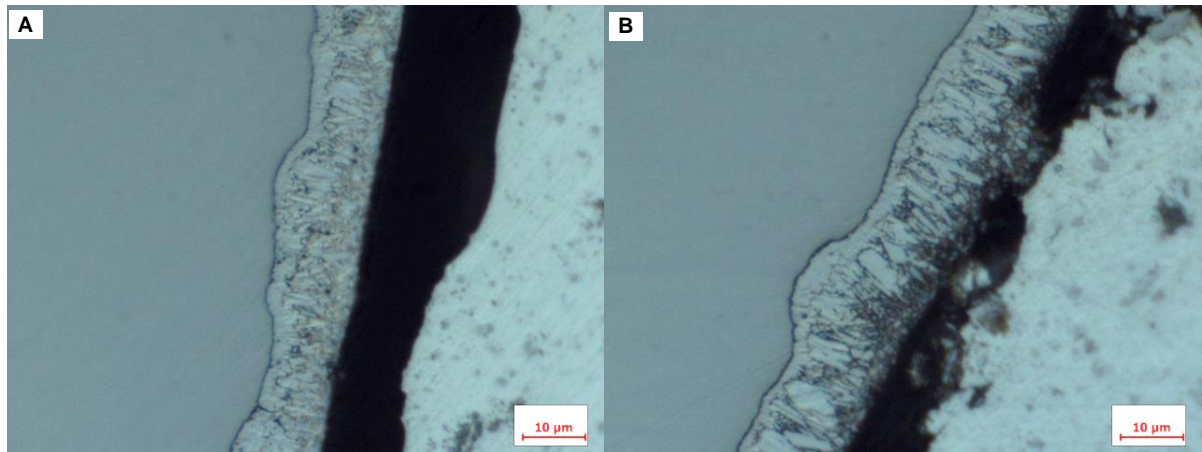


Figura 21. Micrografias de seção longitudinal das amostras de aço galvanizado sem tratamento (A) e após deposição de camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h (B).

Aumento de 1000x. Ataque com Nital 2%.

A Figura 21 consiste em micrografias das seções transversais das amostras antes e depois do ensaio, atacadas com Nital 2%. Sabe-se que o aço galvanizado consiste em uma camada externa de zinco, uma intermediária de compostos intermetálicos – ligas ferro-zinco – e o substrato de aço (26). Quanto mais próximo do substrato de aço, maior a concentração de ferro na liga. Na micrografia da amostra exposta à atmosfera úmida, pode-se perceber regiões mais escuras na parte mais externa da camada de zinco (intermetálico com maior concentração de zinco), podendo indicar o consumo do mesmo devido à corrosão.

Além do microscópio, utilizou-se um estereoscópio para avaliar as superfícies das amostras antes e após a câmara úmida. A Figura 22 permite observar pontos de corrosão branca na amostra que foi exposta à atmosfera úmida, além de apresentar superfície mais opaca, indicando o consumo do zinco e deposição de óxido.

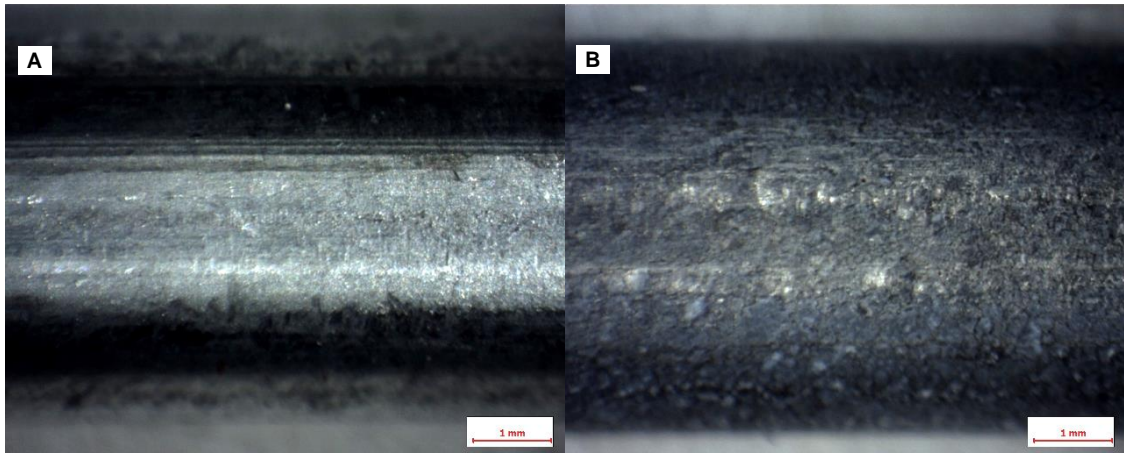


Figura 22. Imagens da seção longitudinal das amostras de aço galvanizado sem tratamento (A) e após deposição de camada de conversão de ZR 14 e exposição à atmosfera úmida por 384h (B).  
Aumento de 12x.

## 5.2 SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO

A segunda etapa consistiu em aumentar o tempo de imersão das amostras nas soluções conversoras de ZR 14 com o pH mais alto (aproximadamente 5,4), variando a concentração de ácido hexafluorzircônio na solução (utilizada a concentração no limite superior e no limite inferior da faixa indicada pelo fabricante). Foram utilizadas as mesmas soluções de imersão da primeira etapa do estudo, referentes às condições 1 (7% de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , pH 5,4) e 2 (4%, de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , pH 5,41) com aumento do tempo de imersão para 60 segundos. Além disso, foram realizadas imersões manuais simulando o tempo real de imersão da linha de galvanização (menor do que 30 segundos, conforme cálculo realizado considerando a velocidade de produção do fio de arame). Os parâmetros das soluções utilizadas em cada condição de imersão estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros das soluções em cada condição de imersão.

| Condição | Nº amostras | Revestimento | % de Sol. Comercial | pH   | t de imersão |
|----------|-------------|--------------|---------------------|------|--------------|
| 9        | 5           | ZR 14        | 7                   | 5,4  | 60 s         |
| 10       | 5           | ZR 14        | 4                   | 5,41 | 60 s         |
| 11       | 5           | ZR 14        | 7                   | 5,4  | <30s         |
| 12       | 5           | ZR 14        | 4                   | 5,41 | <30s         |



### 5.2.1 Ensaio de câmara úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado em um tempo total de 48 horas e nas primeiras seis horas o grau de corrosão de cada amostra foi avaliado a cada hora. Na Figura 23 tem-se amostras revestidas com nanocerâmico ZR 14, nas condições apresentadas na Tabela 7, após as 48h de câmara úmida. Pode-se perceber que a corrosão branca aparece em pontos no geral (B2) ao final das 48h.

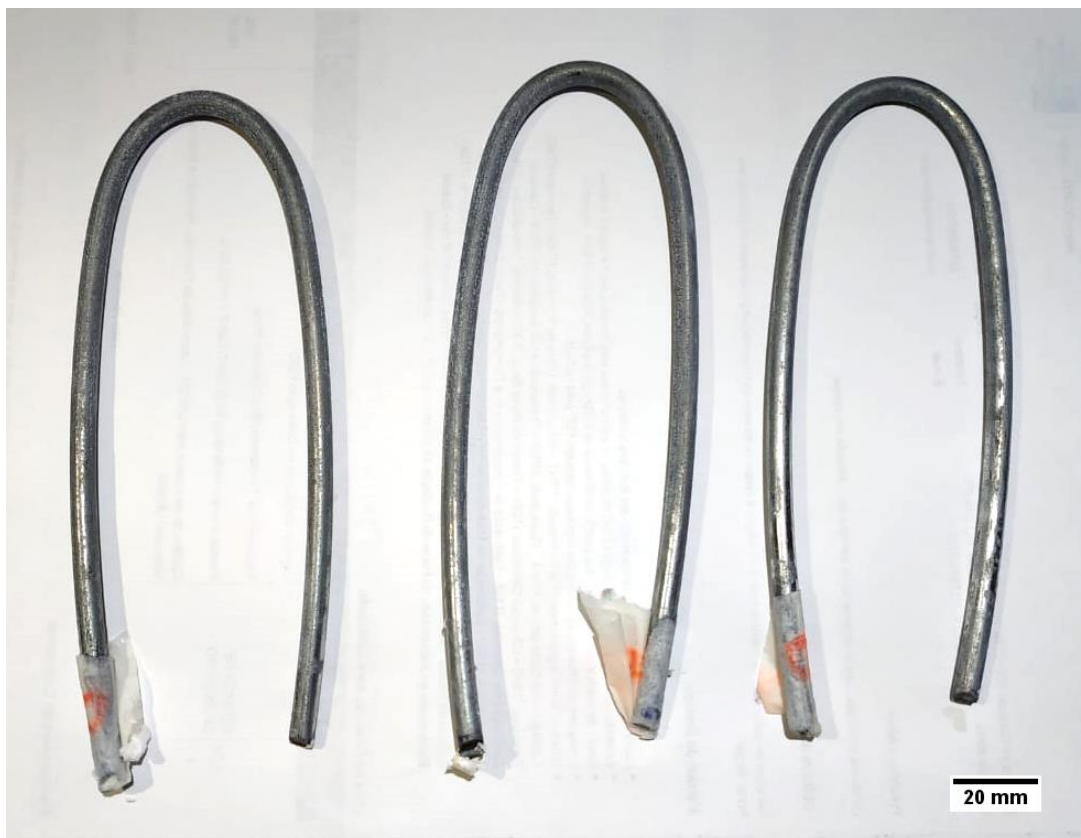


Figura 23. Amostras de arame de aço galvanizado revestidas com nanocerâmico, após 48h de exposição em câmara úmida.

Na Figura 24 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à câmara úmida, para as condições 1 e 2 (30 segundos de imersão, descritas na primeira etapa do presente trabalho), 9, 10, 11 e 12.

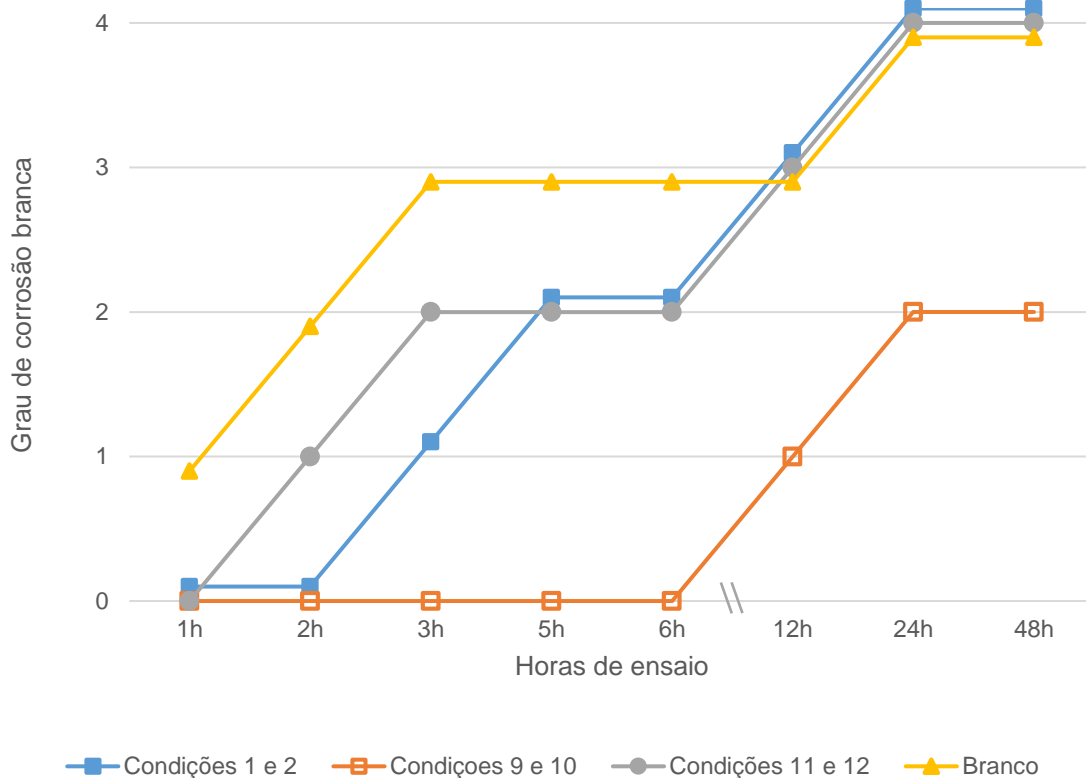


Figura 24. Relação entre grau de corrosão branca e horas de exposição à câmara úmida de amostras de arame galvanizado revestidas com nanocerâmico e de amostras sem tratamento, com tempo total de ensaio igual a 48h, para as condições referentes à Tabela 7.

Da mesma forma que foi observado na primeira etapa do estudo, nenhuma das amostras apresentou corrosão do metal base. As amostras ensaiadas sem revestimento (branco) apresentaram corrosão branca em áreas localizadas (B3) desde as primeiras 12 horas de ensaio, enquanto as amostras revestidas com nanocerâmico nas condições 9 e 10 (tempo de imersão igual a 60s) apresentavam apenas pontos em áreas localizadas (B1). Percebe-se também que as amostras das condições 11 e 12, que ficaram imersas na solução conversora por tempo aproximado ao tempo da linha de galvanização apresentaram o mesmo grau de corrosão do que as amostras sem tratamento, com 12h de ensaio. Apesar disso, inicialmente as amostras das condições 11 e 12 permaneceram sem corrosão branca, enquanto as amostras sem tratamento já apresentavam pontos de corrosão em áreas localizadas (B1). Este resultado reforça o observado na primeira etapa deste estudo: o revestimento nanocerâmico faz com que o arame galvanizado tenha sua resistência à corrosão aumentada em relação ao arame galvanizado sem revestimento, mas para baixos tempos de imersão na solução conversora o desempenho diminui.

Ao comparar os resultados médios das amostras da primeira etapa deste estudo (condições 1 e 2) com os da segunda etapa imersos por 60s (condições 9 e 10), verifica-se que a resistência nas primeiras horas é maior para o maior tempo de imersão, como evidenciado pela Figura 23. Esse resultado confirma a importância do tempo de imersão para a formação da camada de Zr, da mesma forma que observou Zaro em seu estudo “Revestimento nanocerâmico a base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado” (54), que utilizou espectroscopia de impedância eletroquímica para identificar que a baixa resistência inicial acontece devido à formação de uma camada não uniforme.

### 5.2.2 FRX

Utilizando o ensaio de FRX verificou-se qualitativamente os elementos que estão depositados em determinado ponto ou área de interesse. Desta forma, é possível evidenciar se realmente há a deposição de revestimento na superfície do aço galvanizado.

Quando foram analisados os elementos de cada amostra, ficou demonstrada a presença de zircônio nas amostras com tempo de imersão de 60s, revestidas com hexafluorzircônio, que apresentaram significativa presença de Zr, maior do que a amostra sem tratamento (branco), conforme Tabela 8, com os resultados obtidos na análise. Desta forma, evidencia-se que ocorreu a conversão de interesse nas peças revestidas nas condições 9 e 10, o que suporta os resultados obtidos em câmara úmida.

Para as condições 11 e 12, devido ao baixo tempo de imersão nas respectivas soluções conversoras, não se pode afirmar que houve obtenção de revestimento nanocerâmico sobre a superfície das amostras. Esse resultado suporta o obtido no ensaio de câmara úmida, em que os corpos de prova que tiveram tempo de imersão aproximado ao da linha de galvanização (<30s) apresentaram comportamento semelhante aos sem tratamento. A baixa resistência à corrosão proporcionada pelo nanocerâmico em tempos curtos de imersão pode ser explicada devido à uma camada não uniforme que se forma na superfície do substrato (5) e, como evidenciado pelo resultado da análise de FRX, para as amostras das condições 11 e 12 não se pode afirmar que houve formação da camada nanocerâmica. Dessa forma pode-se reforçar a importância do tempo de imersão para a formação do revestimento protetor nanocerâmico, como observado, por exemplo, por Milosev *et al.* (56).

Tabela 8 – Presença de Zr (em ppm) nas amostras revestidas com ZR 14.

| <b>Condição</b> | <b>Revestimento</b> | <b>% de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub></b> | <b>pH</b> | <b>t de imersão</b> | <b>Zr (ppm)</b> |
|-----------------|---------------------|--|-----------|---------------------|-----------------|
| 9               | ZR 14               | 7  | 5,4       | 60 s                | 216,93          |
| 10              | ZR 14               | 4  | 5,4       | 60 s                | 208,92          |
| 11              | ZR 14               | 7  | 5,4       | <30s                | ND              |
| 12              | ZR 14               | 4  | 5,4       | <30s                | ND              |
| Branco          | -                   | -  | -         | -                   | 0               |

ND: não detectado (abaixo do limite de sensibilidade do método de análise utilizado).

## 6 CONCLUSÃO

Fundamentando-se nos resultados obtidos nesse estudo e na metodologia aplicada pode-se concluir que:

1) Evidenciado pelo ensaio de câmara úmida, os revestimentos nanocerâmicos, nas condições estudadas, proporcionam resistência à corrosão inferior à obtida com cromo hexavalente. Apesar disso, podem vir a substituir a cromatização – de modo ambientalmente correto –, visto que a camada nanocerâmica promove a formação de um revestimento protetor para os arames de aço galvanizado e apresenta desempenho superior ao aço galvanizado sem tratamento;

2) O revestimento nanocerâmico apresenta resistência à corrosão similar à cromatização hexavalente da linha de galvanização nas primeiras horas de exposição à câmara úmida, entretanto, no decorrer do tempo há diminuição das suas propriedades em comparação com o cromo hexavalente, que pode apresentar desempenho superior devido à propriedade conhecida como *self-healing* - capacidade de auto reparar os defeitos formados na camada. Além disso, os revestimentos nanocerâmicos podem se formar em sítios e não apresentar uniformidade ao longo do substrato.

3) Os resultados de FRX confirmam a presença de zircônio na superfície do arame galvanizado, o que suporta a obtenção do revestimento nanocerâmico sobre a superfície utilizando a solução comercial ZR 14 com tempo de imersão de 60s. A obtenção da camada nanocerâmica a partir da solução ZR 16 pode ser evidenciada pelo ensaio de câmara úmida, visto que as amostras das condições que utilizaram este conversor também apresentaram desempenho superior ao de aço galvanizado sem tratamento;

4) Estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para determinar exatamente a influência da concentração de ácido e pH do banho na proteção contra a corrosão do aço galvanizado, utilizando as soluções comerciais ZR 14 e ZR 16, mas pode-se afirmar que valores muito baixos de pH não são ideais – devido à alta velocidade de dissolução da camada – da mesma forma que valores mais altos de pH resultam em elevada precipitação de Zr na solução, diminuindo a disponibilidade do mesmo para deposição no substrato; o tempo de imersão mostrou-se significativo e para as amostras imersas na solução de conversão por tempo aproximadamente igual

ao tempo de imersão na linha de galvanização, o desempenho é significativamente inferior do que para as amostras com maior tempo de imersão (30 e 60s);

5) O melhor resultado obtido dentre as soluções conversoras nanocerâmicas foi na condição de 60s de imersão na solução de ZR 14, com o pH no limite superior da faixa determinada pelo fabricante.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode ser aprofundado a partir das seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Utilizar tempo de imersão maior do que 60 segundos;
2. Variar as faixas de pH do banho e de concentração do ácido hexafluorzircônio;
3. Estudar o desempenho de outros nanocerâmicos comerciais;
4. Verificar a possibilidade de aplicação do nanocerâmico em escala industrial;
5. Avaliar o efeito da temperatura no processo, realizando a aplicação do revestimento nanocerâmico em temperaturas maiores do que a temperatura ambiente, conforme condição real da linha de galvanização.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 6ªed.
2. BARDAL, Einar. **Corrosion and protection**. Londres: Springer-Verlag, 2004.
3. NUNES, Laerce de P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência: IBP: ABRACO, 2007.
4. JUNIOR, William D.C. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
5. SALDANHA, Julia. **Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de Titânio sobre aço galvanizado**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Engenharia de Materiais. Porto Alegre, 2018.
6. ABRACO – **Associação Brasileira de Corrosão**. Palestras. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide21.htm#MARCA>>. Acesso em 24 mar. 2019.
7. NUNES, L.P.; LOBO, A.C.O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.
8. RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 2008.
9. SILVA, Bruno A. da. **Efeito da corrosão de tubulações de aço galvanizado na pressão de um sistema predial de distribuição de água**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Goiás. Escola de Engenharia Civil e Ambiental. Goiânia, 2017.
10. ROBERGE, Pierre R. **Corrosion Engineering - Principles and Practice**. EUA: The McGraw-Hill Companies, eBooks, 2008.
11. **Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico** (Revista Nº 19, maio 2004).
12. VAN OOIJ et al. **Corrosion protection properties of organofunctional silanes - an overview**. Scienc and Technology. 2005, pág. 639-664.
13. CAPIOTTO, Nelson. **Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo: s.n., 2006.
14. DUTRA, A.C.; e Nunes, L.P. **Proteção catódica - Técnica de combate à corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Técnica, 1987.



15. SOBRINHO, P. S. **Corrosão branca e passivação no aço galvanizado por imersão a quente.** Eventos. Disponível em: < <http://www.metalica.com.br/revestimento-para-protecao>>. Acesso em: 27 mar. 2019.
16. ZEMPULSKI, Ladislau N.; ZEMPULSKI, Marina F. S. **Galvanização eletrolítica.** Dossiê Técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná, Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. Disponível em: < <http://sbrtv1.ibict.br/upload/dossies>> Acesso em 28 mar. 2019.
17. ARAÚJO, Luiz A. **Manual de Siderurgia.** V.2, cap. XIII, p. 345- 351, 1997. Editora Arte e ciência.
18. PANNONI, Fabio D. **Princípios da galvanização a fogo.** CBCA – Centro Brasileiro da Construção em Aço. Disponível em: <[http://www.cbcaibs.org.br/nsite/site/noticia\\_listar\\_artigos.asp](http://www.cbcaibs.org.br/nsite/site/noticia_listar_artigos.asp)>. Acesso em 28 mar. 2009.
19. **Zinc and Lead Statistics.** London, U.K.: International Lead Zinc Study Group, 1996.
20. ICZ, Instituto de metais não ferrosos. **Guia da Galvanização.** São Paulo: s.n., 2012.
21. SCATOLIN, Francieli. **Estudo dos parâmetros operacionais de cromatização de arames galvanizados.** Porto Alegre, Trabalho de diplomação do curso de Engenharia de Materiais, UFRGS – 2005.
22. PORTAL DA GALVANIZAÇÃO. **Aspectos importantes na Galvanização a Fogo.** Disponível em: < <http://www.portaldagalvanizacao.com.br/galvanizacao>>. Acesso em: 30 mar. 2019.
23. CABRAL, Eva R.; MANNHEIMER, Walter A. **Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico: princípios e processos, normalização e controle de qualidade, aplicação e situação no Brasil.** CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, p.57 a 76, p. 120 a 121, 1979.
24. NBR 7013 – **Chapas e bobinas de aço revestidas pelo processo contínuo de imersão a quente - Requisitos gerais.** Jul 2003.
25. GRACIA Jr; LORENO. Ana M. **Curso de Galvanização do Grupo Gerdau,**1985, 1989, 1993.
26. MARDER, A.R. **The metallurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science,** p.193 – 213, 2000. Progress in Materials Science 45 (2000) 191-271.

- Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964259800061>>. Acesso em:  
28 mar. 2019.
27. PORTER, Frank. **International Lead Zinc Research Organization**. Zinc handbook: properties, processing, and use in design, cap. 10, p.218-221,1991.
28. CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª Edição, São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012.
29. CAMPANHER, C. G.; VARES, J. V. S. **Redução de consumo de zinco e melhoria na qualidade de arames de camada pesada**. p. 61-69. In: 6º Seminário de Trefilação – ABM Week 2015, Rio de Janeiro, 2015.
30. AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. **Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products**, 2000. Disponível em:  
<[http://www.galvanizeit.org/images/uploads/publicationPDFs/SP\\_COOR\\_00.pdf](http://www.galvanizeit.org/images/uploads/publicationPDFs/SP_COOR_00.pdf)  
> Acesso em: 28 mar. 2019.
31. GalvInfo Center, GalvInfoNote. **Protegendo chapas de aço galvanizadas de manchas de estocagem**. Rev 1.2 Jan 2011.
32. REIS, F. et al. **Estudo comparativo entre processo de cromatização hexavalente e trivalente**. VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Universidade do Vale de Paraíba, 2007.
33. EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. **Chromate conversion coatings**. **Metal Finishing**. 1999, Vol. 97, pp. 494-506.
34. DUARTE, R. G. et al. **A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems**. Progress in Inorganic Coatings, Vol: 52, (p: 320-327), 2005.
35. PANOSSIAN, Z. **Pós-tratamento do revestimento de zinco: parte I**. Revista tratamento de superfície - nº 83, ano XVIII, ABTS - Associação brasileira de tratamentos de superfícies, São Paulo, 1997.
36. DA ROSA, Rogério L. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**. Dissertação de Mestrado, PPGEM, Porto Alegre: UFRGS, 2009.
37. PANOSSIAN, Z. **Cromatização, Pós tratamento do revestimento de Zinco: Parte III**, Tratamento de Superfícies, São Paulo, nº 87, páginas 16-22, 1998.

38. CHANG, Y. T., et. al. **The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface.** Corrosion Science. 2008, Vol. 50, pp. 3494-3499.
39. SREEKANTH, R. et al. **Molecular basis of chromium insulin interactions.** Biochemical and Biophysical Research Communications. 2008, Vol. 369, pp. 725-729.
40. TOCCHETTO, Marta R.L. **Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul.** Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, PPGE3M-UFRGS. Porto Alegre: s.n., 2004.
41. JÚNIOR, Ruben B.; CARRARA, Silvia M.C.M. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia.** XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental: s.n, 2003.
42. SOARES, João P. **A nanotecnologia e os impactos ambientais.** Disponível em: < <http://www.nutes.ufrj.br/mestrado/arquivos/JOAO20PAULO%20FERNANDES.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2019.
43. RODRIGUES, Marcelo A. **Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados as ferramentas de corte para usinagem.** Cuzco, Peru. 2007.
44. COSTA, Josiane S. **Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônia e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição.** Dissertação de Mestrado. PPGEM, Porto Alegre: UFRGS, 2014.
45. GABBARDO, Aline D'Avila. **Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado.** Dissertação de Mestrado. PPGEM, Porto Alegre: UFRGS, 2014.
46. PERES, Rafael S. **Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020.** Dissertação de Mestrado. PPGEM, Porto Alegre: UFRGS, 2010.
47. ALBERTO, Paulo R. **Corrosão e tratamentos superficiais dos metais.** São Paulo, Brasil, 1971.
48. LILLO, Vitor. **Nanotecnologia, a aliada do meio ambiente.** Ambiente legal – Legislação, meio ambiente e sustentabilidade. Agência de Inteligência Corporativa Ambiental (AICA). Disponível em: < <http://www.ambientelegal.com.br/nanotecnologia-a-aliada-do-meio-ambiente/>>. Acesso em: 28 mar. 2019.

49. **Nanotecnologia.** Instituto de Inovação. Disponível em: <[http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao\\_set05.pdf](http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf)> Acesso em: 28 mar. 2019.
50. BASTOS, Ricardo M. de P. **Nanotecnologia: Uma revolução no desenvolvimento de novos produtos.** Juiz de Fora, MG. Julho de 2006. Disponível em <[http://www.ufjf.br/ep/files/2014/07/2006\\_1\\_Ricardo.pdf](http://www.ufjf.br/ep/files/2014/07/2006_1_Ricardo.pdf)> Acesso em: 28 mar. 2019.
51. BRITO, Edivaldo. **Saiba o que é nanotecnologia e como ela pode mudar o futuro.** Techtudo, 2015. Disponível em: <<http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2013/03/saiba-o-que-e-nanotecnologia-e-como-ela-pode-mudar-o-futuro.html>> Acesso em: 29 mai. 2019.
52. RAKIEWICZ, Ed. **Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide.** 2008. Disponível em: <<https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a600415.pdf>> Acesso em: 30 mai. 2019.
53. **Revista Química e Derivados.** Revista nº 528, 22-28, dezembro 2012. Disponível em: < <https://www.quimica.com.br/revistas/qd528/index.html>> Acesso em: 30 mai. 2019.
54. ZARO, Gustavo. **Revestimento nanocerâmico a base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado.** Trabalho de Diplomação (Engenharia de Materiais). UFRGS, Porto Alegre/RS, 75f., 2010.
55. TESTA, Adbemar. **Camadas de conversão nanocerâmicas.** Tratamento de Superfície, 130(25), 38-43, 2005.
56. MILOŠEV, I.; FRANKEL, G. S. **Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium.** Journal of The Electrochemical Society, v. 165, n. 3, p. C127–C144, 2018.
57. ZHANG, M. et al. **A high anticorrosive chromium-free conversion coating prepared with an alkaline conversion bath on electroless Ni–P coating.** Applied Surface Science, v. 349, p. 108–115, set. 2015.
58. PAREJA, R. R. et al. **Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel.** Surface & Coatings Technology, 2006.
59. CARDOSO, H. P. C. **Obtenção de revestimento de conversão a base de Zr e hidrofóbico sobre o aço galvanizado.** Tese de Doutorado. PPGE3M, UFRGS. Porto Alegre, 2019.

60. ANDREATTA, F. et al. **SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy.** Surface & Coatings Technology v: 201, p. 7668–7685. 2007.
61. CERZO, J. et al. **Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces.** Surface and Coatings Technology, v. 236, p. 284–289, dez. 2013.
62. POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** Houston: NACE, 2. ed., 1974, p.171
63. DRONIOU, Patrick; WILLIAN, Fristad; JENG-LI, Liang. **Nanoceramic-based conversion coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems.** Metal Finishing, 41-43, 2005.
64. STROMBERG, C. et al. **Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel.** Electrochimica Acta. 2006, Vol. 52 p.804–815.
65. TSAI, Y. T., et al. **The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel.** Thin Solid Films. 2010, Vol. 518, pp. 7541-7544.
66. LOSTAK, T. et al. **Formation and characterization of Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>-modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets.** Electrochimica Acta, v. 112, p. 14–23, dez. 2013.
67. MOUSAVIFARD, S. M. et al. **Application of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system to investigate corrosion rate of zirconium-based nano-ceramic layer on galvanized steel in 3.5% NaCl solution.** Journal of Alloys and Compounds, v. 639, p. 315–324, ago. 2015.
68. MOHAMMDLOO, H. E. et al. **A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating.** Progress in Organic Coatings, Vol: 77, (p: 322- 330), 2014.
69. ZARO, G. **Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado.** Dissertação. Porto Alegre, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
70. VERDIERS, S. et al. **Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions.** Surface and Interface Analysis. 2005, Vol. 37, pp. 509-516.

71. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 6330 – **Fio-máquina de aço-carbono, de uso geral, destinado à trefilação e laminação a frio.** Rio de Janeiro, 1980.

72. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 8095 – **Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada.** Jul 1983.