



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 – Trabalho de Diplomação

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO BÓRICO EM SOLUÇÃO DE CONVERSÃO A BASE DE HEXAFLUORZIRCÔNIO NO AÇO AISI/SAE 1006

Tiago Moreira de Abreu

Matrícula: 00171258

Orientador: Jane Zoppas Ferreira

Co-orientador: Juliana dos Anjos

Porto Alegre, Dezembro de 2014.

TIAGO MOREIRA DE ABREU

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO BÓRICO EM SOLUÇÃO DE CONVERSÃO A BASE DE HEXAFLUORZIRCÔNIO NO AÇO AISI/SAE 1006

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
banca do Curso de Engenharia de Materiais da
UFRGS EM2014/2, para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.

Orientador: Jane Zoppas Ferreira

Co-orientador: Juliana dos Anjos

Porto Alegre, Dezembro de 2014.

TIAGO MOREIRA DE ABREU

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Jane Zoppas Ferreira, pela confiança, pelos ensinamentos, pela orientação e principalmente pela inspiração.

Agradeço à futura doutora Juliana dos Anjos Moraes pela dedicação e amizade.

Agradeço à minha família pelo apoio e paciência, pela compreensão e por todo o carinho.

Agradeço à Juliana Breda Soares pelo companheirismo durante todo o período de faculdade e pelos sonhos compartilhados.

Agradeço aos amigos que me deram a possibilidade de enxergar a vida de diversos ângulos.

Agradeço a todos os professores que participaram de minha formação, desde jardim de infância até a formação acadêmica.

“A lógica pode levar de um ponto A a um ponto B. A imaginação pode levar a qualquer lugar”
Albert Einstein

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
LISTA DE TABELAS.....	6
Resumo.....	7
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 Corrosão	11
3.1.1 Formas de corrosão.....	11
3.1.2 Formas de Proteção	12
3.2 Sistemas de conversão	13
3.3 O Revestimento Nanocerâmico	14
3.4 Ácido Bórico	15
3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Materiais	19
4.2 Método de confecção de amostras.....	19
4.2.1 Preparação da superfície do substrato	19
4.2.2 Preparação revestimento.....	20
4.2.3 Aplicação do revestimento.....	21
4.3 Métodos de análises	21
4.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	21
4.3.2 Fluorescência de Raio-X	22
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	25
5.1 Ensaio Eletroquímico.....	25
5.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Solução de Conversão.....	25
5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em NaCl.....	27
5.1.3 Fluorescência de Raio-X	28
5.1.4 MEV / EDS.....	29
6 CONCLUSÃO	31
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	31
8 Referências	32

Índice de Figuras

Figura 1: processo de formação da camada nanocerâmica em um substrato de aço.....	15
Figura 2: Representação do diagrama de Nyquist	18
Figura 3: esquema de desengraxe (em verde) e aplicação da camada de conversão (em azul).20	
Figura 4: esquema de montagem da célula tanto em NaCl quanto em solução de conversão..	22
Figura 5: Niton XL3t e croqui dos pontos analisados em cada chapa revestida.	23
Figura 6: Croqui da região seccionada para análise em MEV.	24
Figura 7: Diagrama Nyquist da medida da impedância em conversão para os tempos de 1, 60, 120 e 180 segundos de imersão para as diversas soluções.	26
Figura 8: Resistência de polarização máxima observada para as EIE em conversão.	27
Figura 9: Diagrama Nyquist de Impedância Eletroquímica em NaCl 0,1M após 30 minutos de imersão.....	28
Figura 10: Imagem de MEV para a amostra revestida com Hexafluorzircônio em pH 3,5 (HF 3,5).	29
Figura 11: Imagem de MEV para a amostra revestida com Hexafluorzircônio em pH 4,0 (HF 4,0).	29
Figura 12: Imagem de MEV para a amostra revestida com Hexafluorzircônio em pH 3,5 com adição de ácido bórico na concentração de 1,0 g/l (HF + (B1,0) 3,5).	30
Figura 13: Imagem de MEV para a amostra revestida com Hexafluorzircônio em pH 3,5 com adição de ácido bórico na concentração de 1,0 g/l (HF + (B1,0) 4,0).	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: composição do aço SAE 1006. [17].....	19
Tabela 2: relação das concentrações utilizadas para as diferentes soluções.	21
Tabela 3: percentual de elementos analisados via fluorescência de Raio-X.	28
Tabela 4: relação entre quantidade de zircônia detectada e desempenho no ensaio de EIE em NaCl durante 30 min.	31

Resumo

O pré-tratamento de superfícies metálicas é utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão, bem como para melhorar a aderência entre o substrato e as camadas de tinta. Novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais causados por esses tratamentos, dentre os quais podemos citar os revestimentos chamados de nanocerâmicos. Estes por formam camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície do substrato. Vários parâmetros da solução como, concentração, tempo e pH influenciam na sua formação. A variação de pHs mais baixos favorecem a precipitação do óxido no substrato mas o revestimento é instável. O presente trabalho tem o objetivo de apresentar um estudo da influência da adição de ácido bórico na solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio na de camadas nanocerâmica sobre o aço SAE 1006. Apresenta um estudo da influência da adição de ácido bórico na solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio na formação da camada. Foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para acompanhar a deposição das camadas nanocerâmicas, e também o comportamento da camada convertida, em imersão em NaCl. Os resultados mostram que mostra que a adição da concentração de 1,0 g/l de ácido bórico em pH 3,5 apresenta melhor desempenho que a solução de hexafluorzircônico utilizada atualmente. Conforme ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS, aparentemente o zircônio se depositou de maneira mais uniforme na superfície e em maior quantidade, comparativamente com as outras peças.

1 INTRODUÇÃO

O aço apresenta ótimas relações entre custo e propriedades mecânicas. No entanto, em muitos casos, é necessário a utilização de revestimentos orgânicos, tanto para melhorar a aparência, quanto para aumentar a proteção contra a corrosão. Pré-tratamentos foram são empregados desenvolvidos para melhorar a adesão destes revestimentos à superfície metálica e subsequentemente auxiliam na redução da tendência à corrosão [1].

Em metais como aço, aço galvanizado e alumínio tem-se utilizado pré tratamentos à base de cromatos e fosfatos para melhorar as propriedades de resistência à corrosão e aderência dos revestimentos orgânicos e adesivos [2].

Estes tratamentos vêm apresentando, ao longo de décadas, um bom desempenho ao que se propões. Contudo os riscos à saúde associados à manipulação de cromatos no estado de oxidação hexavalente têm levado a esforços para desenvolver novas alternativas a este tratamento. O fosfato apresenta um sério risco ao meio ambiente, pois seu processo é uma das causas de eutrofização em bacias hidrográficas o que requer nestes casos sua frequente limpeza e aeração. Também há gastos relativamente altos de energia, devido à necessidade de aquecer o banho [1] [3] [4].

A necessidade de criação de processos mais ecologicamente sustentáveis que respeitem o meio ambiente deu início a estudos que revelam potenciais substituintes. A maioria destes processos são revestimentos de conversão química que incorporam ou não um agente para promover aderência, como por exemplo o emprego de molibdatos, taninos, e terras raras bem como revestimentos à base de silanos. [5] [6]

Na última década a aplicação de óxido de zircônio (ZrO) vem sendo extensamente desenvolvida em substratos de alumínio, aço, aço-galvanizado e magnésio por apresentar razoáveis propriedades anticorrosivas e boas propriedades de aderência. Sua aplicação pode ser por via processo sol-gel ou por imersão em ácido hexafluorzircônio (H_2ZrF_6). Ambos os processos criam uma camada nanoestruturada sobre estes substratos, isenta de metais considerados tóxicos e componentes orgânicos.

As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmica por formarem revestimentos delgados sobre a superfície metálica [7] [8] [9].

Diversos estudos comprovam que o desempenho do revestimento nanocerâmico pode alcançar níveis de performance eletroquímica e de adesão semelhantes aos revestimentos a base de fosfatos. [5] [8] [10]. Entretanto, o controle dos parâmetros tempo de deposição e pH são importantes e ainda necessitam de aprimoramento. O ácido bórico tem apresentado bons resultados na dispersão de filmes de Cério em alumínio e acredita-se que possa propiciar uma camada mais homogênea de óxido de zircônio. [11]

Com base nestes estudos, este trabalho se propôs a estudar a obtenção de revestimentos à base de óxido de zircônio. O filme seria aplicado ao substrato de aço carbono em pH 4,0 e 3,5, temperatura ambiente e tempo de imersão de 180 segundos. À essa solução foi adicionado ácido bórico nas concentrações de 0,5 e 1,0 g/l e sua performance foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrotrônica de varredura com EDS.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência da adição de ácido bórico na solução de conversão de camadas nanocerâmica sobre o aço SAE 1006.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

De maneira ampla corrosão é definida como “a destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra”. No entanto esta definição pode dar a ideia de que a corrosão é sempre um fenômeno indesejável. No caso da proteção catódica e na passivação esta corrosão tem a função de proteger a estrutura metálica ao qual estão relacionados.

Uma definição moderada seria a corrosão como: “a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra”. Podendo esta ser entendida como algo positivo (camada passiva do aço inox ou do alumínio) ou negativo (corrosão do aço de baixo carbono) no que tange a manutenção das propriedades do produto final. [12]

Existem diversas formas de corrosão em diferentes materiais metálicos. As perdas econômicas oriundas do desconhecimento das técnicas de proteção podem levar a custos diretos de substituição de peças ou equipamentos; e custos indiretos de manutenção dos processos de proteção. [13]

3.1.1 Formas de corrosão

Para compreender melhor a corrosão é necessário separá-la em grupos e estudá-los individualmente, conforme seus mecanismos. O conhecimento dos mecanismos envolvidos nas reações dos processos corrosivos é pré-requisito para um controle efetivo dessas reações. Uma das maneiras de classificar a corrosão é dependente da forma como ela se manifesta no material. A literatura classifica em pelo menos 7 tipos diferentes [12]:

- I. Corrosão generalizada: áreas anódicas e catódicas distribuídas aleatoriamente na superfície do metal;
- II. Corrosão galvânica: corrosão do metal mais ativo em contato com metal mais nobre
- III. Corrosão por pites: pequenos anodos (áreas atacadas) e cátodo com grande área.
- IV. Corrosão em frestas: Fator geométrico que permite a entrada da solução, mas estreita o suficiente para reter a solução com concentração diferente da original.

- V. Corrosão intergranular: faixa estreita ao longo dos contornos de grão de uma liga metálica, é corroída preferencialmente;
- VI. Corrosão seletiva: dissolução seletiva de um dos componentes de uma liga metálica;
- VII. Corrosão associada à ação mecânica.

3.1.2 Formas de Proteção

No estudo de um processo corrosivo devem sempre ser consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da forma de emprego e do meio corrosivo. Somente o estudo conjunto dessas três variáveis permitirá indicar o material mais adequado para determinado meio.

Os métodos baseados na modificação dos processos consistem em adotar estratégias desde o início do projeto como, por exemplo, evitar o acúmulo de água em regiões de frestas ou cantos vivos, ou pode-se provocar uma corrosão galvânica. Neste caso o ânodo será estruturalmente irrelevante e descartável.

Métodos baseados na modificação do meio corrosivo levam em conta as condições de temperatura, concentração, agitação, velocidade do meio, quantidade de oxigênio diluída e de que maneira o metal entra em contato com o meio. Pode-se criar um ambiente onde este esteja na sua forma passivada, criando uma autoproteção, ou forçando esta passivação com inibidores de corrosão.

Métodos baseados na modificação do metal levam em conta as concentrações de impurezas, adição de elementos de liga (i.e. aço inox, alumínio das series 2xxx, 7xxx e 8xxx), e tratamentos térmicos (i.e. aços martensíticos).

Métodos baseados em revestimentos protetores são os mais largamente utilizados. São criados produtos de reação de precipitação (envelhecimento), conversão e crescimento de camadas de óxido, revestimentos orgânicos, inorgânicos e metálicos [13] [14].

Sistemas de revestimentos orgânicos são métodos baseados na interposição de uma barreira entre o metal e o eletrólito, normalmente utilizando óleos vegetais e as

resinas alquídicas, acrílicas, epoxídicas e poliuretânicas, chamados veículos fixos, associados a componentes chamados de pigmentos, solventes e aditivos. Esse sistema é amplamente utilizado para proteção de peças de aço carbono. {REF}

3.2 Sistemas de conversão

O ferro e o aço-carbono assumem uma grande importância na indústria devido a sua boa relação entre custo, processabilidade e propriedades mecânicas. A utilização de revestimentos protetores contra a corrosão nestas estruturas é parte crucial para manutenção das propriedades projetadas.

Um dos métodos mais comuns é a utilização de revestimentos orgânicos. Entretanto, para que esta barreira seja eficiente e aderente é necessário que haja uma preparação da superfície, removendo óleos, partículas sólidas, óxidos e produtos de corrosão.

Com o intuito de melhorar a proteção contra a corrosão e melhorar a adesão da próxima camada protetiva, são aplicados tratamentos superficiais no metal após sua limpeza. Um destes tratamentos é a aplicação de uma camada de conversão.

O mecanismo de formação das camadas de conversão consiste em converter a superfície metálica de um estado ativo para passivo, através do emprego de determinados íons. Os filmes formados podem ser constituídos de uma mistura de produtos de corrosão entre o metal do substrato e as espécies reduzidas de íons presentes em solução, formando uma camada denominada “camada de conversão” [15].

A fosfatização é um tipo de camada de conversão que é extensamente utilizada nas áreas automotivas, agricultura e linha branca. Em particular, o fosfato tricatiônico aplicado ao aço e ao aço galvanizado vem apresentando bons resultados de desempenho, no entanto não é a melhor opção no que tange ao meio ambiente. Este processo é uma das causas de eutrofização em bacias hidrográficas o que requer nestes casos sua frequente limpeza e aeração. Além deste problema é necessário também que seja realizado um tratamento posterior ao revestimento para passivação no fundo dos poros inerentes ao processo de fosfatização. De maneira geral este processo requer um elevado consumo de energia, em função do aquecimento em torno de 80 a 90°C [3] [4].

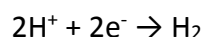
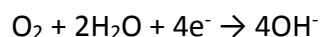
A cromatização é um processo em que o revestimento é obtido da conversão de íons cromato na superfície metálica. Se aplica a diversos substratos metálicos e, apesar de conferir boa resistência, boa adesão de tinta e custo-benefício elevado, exibe sérios riscos à saúde humana. Um dos produtos deste processo é a produção de cromo hexavalente, que é carcinogênico e mutagênico, e portanto classificado como tóxico pela norma brasileira ABNT NBR 10004.

3.3 O Revestimento Nanocerâmico

Embora os revestimentos de conversão à base de fosfatos e cromatos adicionem boas propriedades de resistência à corrosão e adesão às tintas, surgiu a necessidade de novas tecnologias, com propriedades e eficiência semelhantes, mas com processos ecologicamente sustentáveis.

Na última década a aplicação de óxido de zircônio (ZrO) vem sendo extensamente desenvolvida em substratos de alumínio, aço, aço-galvanizado e magnésio por apresentar razoáveis propriedades anticorrosivas e boas propriedades de aderência. Sua aplicação pode ser por via processo sol-gel ou por imersão em ácido hexafluorzircônio (H₂ZrF₆). Ambos os processos criam uma camada nanoestruturada sobre estes substratos, isenta de metais considerados tóxicos e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmica por formarem revestimentos delgados sobre a superfície metálica [7] [8] [9].

Na formação do revestimento de zircônio em aço, o ferro é atacado pelo meio ácido promovendo a consequente liberação de hidrogênio, conforme reações abaixo:



A Figura 1 exemplifica o processo de formação da camada nanocerâmica em um substrato de aço.

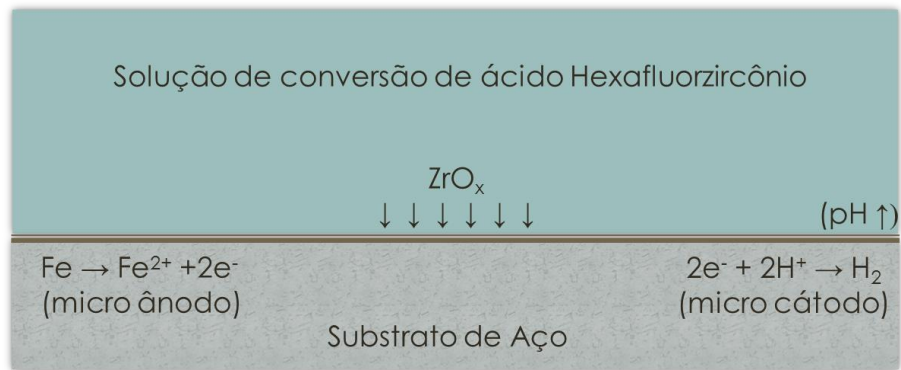


Figura 1: processo de formação da camada nanocerâmica em um substrato de aço.

O óxido de zircônio precipita na superfície devido ao aumento local do pH. O aumento do pH do banho de conversão facilita o acúmulo de solução alcalina na camada de difusão próximo a superfície metálica, provocando a precipitação do óxido de zircônio. No caso de ligas de alumínio, o óxido resultante da deposição sobre as partículas de intermetálicos, parece ter apenas um efeito limitado sobre a atividade catódica das partículas. A atividade catódica persistente em partículas provoca um aumento significativo no pH e o filme de óxido se deposita em condições de estagnação.

Parâmetros como temperatura, pH, concentração do ácido e tempo de imersão têm sido tema de estudo de vários pesquisadores no processo de conversão do ácido hexafluorzircônio. [5] [10]. Existe um certo consenso que a faixa de pH entre 3 e 4,5 obtém-se os melhores filmes. Além disso, um parâmetro de muita importância é o tempo de imersão da peça na solução de conversão. Se o tempo for muito curto a camada formada é muito heterogênea e se for longo demais a camada apresenta trincas que prejudicam a boa adesão de um revestimento posterior. Para cada sistema deve ser identificado o intervalo de tempo ótimo para a deposição.

Embora os revestimentos de conversão à base de fosfatos e cromatos adicionem boas propriedades de resistência à corrosão e adesão às tintas, surgiu a necessidade de novas tecnologias, com propriedades e eficiência semelhantes, mas com processos ecologicamente sustentáveis.

3.4 Ácido Bórico

O ácido bórico, também chamado de borato de hidrogênio, é um ácido fraco, monobásico de Lewis, muitas vezes usado como um anti-séptico, inseticida, retardante

de chamas, absorvedor de nêutrons, ou precursor de outros compostos químicos. Existe na forma de cristais incolores ou de um pó branco que se dissolve em água. Ao dar-se como um mineral, ele é chamado sassolite.

O ácido bórico, ou sassolite, é encontrado no seu estado livre em regiões vulcânicas, por exemplo, na região italiana da Toscana e no Estado americano de Nevada. Nesses ambientes vulcânicos, surge misturado com vapor, a partir de fissuras no solo. Ele também é encontrado como componente de muitos minerais que ocorrem naturalmente. O ácido bórico e os seus sais também são encontrados na água do mar, em plantas e em frutos.

A sua toxicologia indica com base na classificação de dose letal em mamíferos (LD_{50}) de 2,660 mg/kg de massa corporal, em um adulto isto indica cerca de 15 a 20 g/Kg. No entanto é largamente utilizado na medicina como atisséptico, no controle de pequenos insetos, na preservação de madeira em combinação com o etileno glicol, como lubrificante.

Em diversos processos de tratamento superficial esse produto é utilizado com a função de estabilizar o pH. Assim, na eletrodeposição de zinco e níquel em meio ácido, sua função é de tamponar a solução eletrolítica, impedindo que a modificação de pH, em função das reações eletrolíticas, provoquem precipitação dos sais na solução.

K. Cruz Henández et. al estudaram o efeito do ácido bórico em tratamento de conversão de Cério em Alumínio. Os autores afirmam que o ácido bórico atuou como um acelerador da conversão, otimizando a deposição de cério no substrato metálico. A camada do revestimento obteve um aumento da espessura, bem como da uniformidade do filme formado. As concentrações avaliadas foram de 0,1, 0,5 e 1 g/l e o melhor resultado foi obtido para a concentração de 0,5 g/l. [11]

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Por ser a técnica principal empregada neste trabalho, este item apresenta o princípio básico para compreensão da interpretação dos resultados.

A espectroscopia de impedância eletroquímica, também chamada de impedância AC, consiste em aplicar um potencial alternado com diferentes valores de frequência e observar a defasagem entre o potencial aplicado e a corrente observada.

Através deste método é possível, portanto, medir a resistência de polarização e a capacitância da camada.

Quanto menor a amplitude do potencial (E) aplicado, menor será a variação da resposta da corrente(i). A relação do tempo de resposta entre as duas variáveis é correspondente a impedância do sistema (Z), esta pode ser definida pela função E(t) [16]:

$$E(t) = Z \cdot i(t)$$

De maneira semelhante à resistência, a impedância mede a capacidade de um circuito em resistir à passagem de corrente elétrica, no entanto a impedância é dependente também da frequência e não tem os sinais de potencial e corrente em fase. Quando a resposta da corrente não está em fase com relação ao potencial, é observada também uma componente imaginária (Z'') podendo ser capacitiva ou indutiva. Quando não é observada diferença de fase entre o estímulo (potencial) e resposta (corrente), o sistema possui característica resistiva e a impedância possui somente componente real (Z'). Estas medidas são apresentadas comumente nos diagramas de Nyquist e Bode.

Na Figura 1 é possível observar como os valores de Z'' versus Z' são representados no diagrama de Nyquist. A medida que as diversas frequências aplicadas para um potencial determinado o semicírculo, de raio 0,5R_p, de pontos é formado. Onde:

R_p é a resistência de polarização;

R_e é a resistência do eletrólito;

ω é a frequência aplicada.

Os pontos correspondentes na figura de frequências ω mais baixas correspondem ao lado direito da figura. O ponto correspondente ao valor de ω=0 está sobre o eixo Z' e é igual a R_e + R_p. À medida que o valor de ω aumenta, os pontos se descolam para a esquerda. Em ω_{máx} é observado a maior capacitância do sistema e para valores infinitos de ω observa-se a resistência do eletrólito R_e.

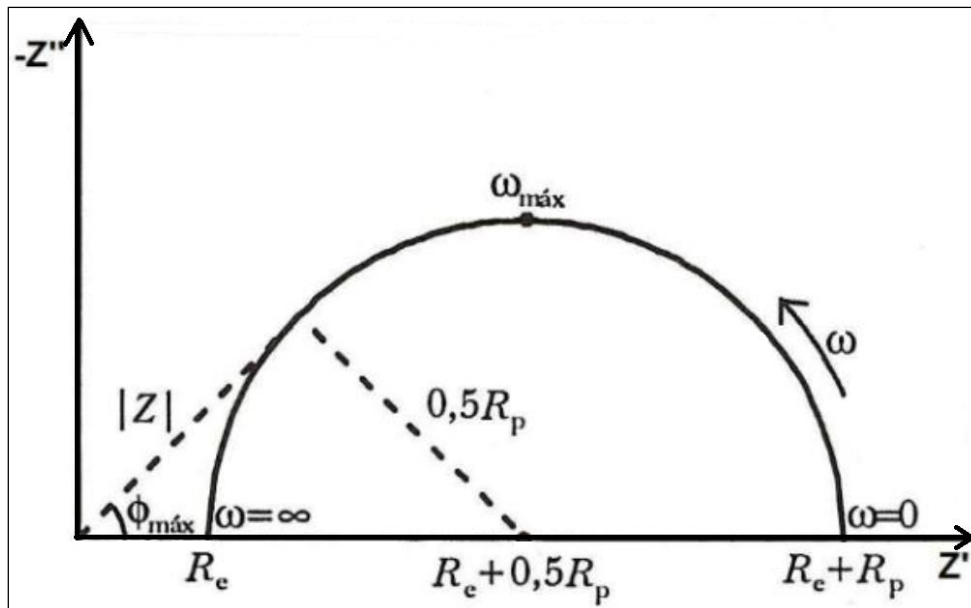


Figura 2: Representação do diagrama de Nyquist

A partir deste diagrama é possível observar o comportamento de um filme quando uma corrente alternada é aplicada e como esta camada se comporta em contato com o eletrólito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados bem como as técnicas empregadas para a obtenção e caracterização do revestimento obtido.

4.1 Materiais

Para os ensaios foram utilizadas chapas de aço SAE 1006 laminado a quente com dimensões 100x50x1 mm, produzidas e cedidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) de composição química descrita na Tabela 1.

Tabela 1: composição do aço SAE 1006. [17]

C máx	Mn Máx	P máx	S máx
0,08	0,45	0,3	0,5

4.2 Método de confecção de amostras

4.2.1 Preparação da superfície do substrato

As chapas, previamente cortadas, foram limpas com esponja macia para retirada de materiais sólidos e excesso de óleo, após o enxague foram imersas em solução de de desengraxante comercial Saloclean® 667 durante 10 minutos a, aproximadamente, 65°C. Uma vez retirada do banho, as chapas foram novamente enxaguadas em abundância e em seguida secas com jatos de ar quente. Este processo, destacado na Figura 3, foi padrão também para o desengraxe das peças utilizadas nos ensaios de EIE em conversão.

Para a realização dos ensaios de EIE em NaCl, MEV e Fluorescência de Raio-X A sequência de conversão, destacado na Figura 3, consistiu na aplicação do revestimento de conversão logo após o desengraxe. Tendo em vista trabalhos anteriores o tempo escolhido foi de 180 segundos para imersão em solução (soluções utilizadas conforme descrito na Para este trabalho foram utilizadas 6 soluções de ácido hexafluorzircônio com concentração de 0,004 M (0,86 g/l). Foram utilizados os seguintes produtos para prepará-las:

- Hexafluorzircônio (H_2ZrF_6) P.A. (50%)
- Alcalinizante: NaOH 4,0 M
- Ácido Bórico P.A.
- Água deionizada

Ao preparar as soluções conforme informado na Tabela 2, o pH aproximado era de 2,6. Para atingir o valor desejado foi adicionado à solução NaOH 4,0 M.

Tabela 2), em seguida a peça foi enxaguada com água deionizada e seca com jatos de ar quente [5] [8] [10].

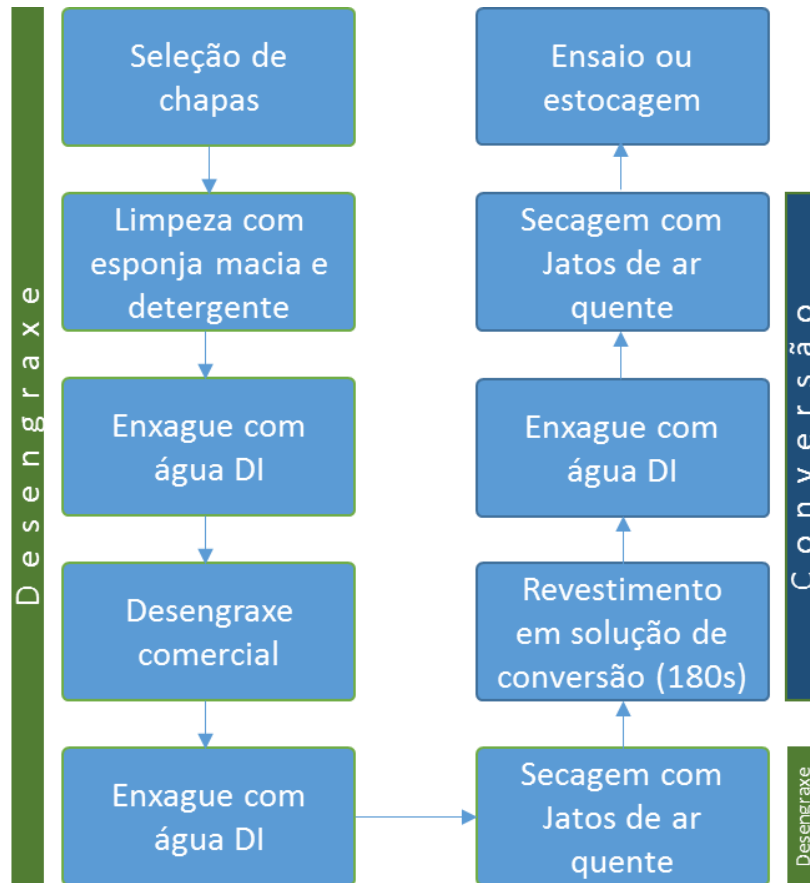


Figura 3: esquema de desengraxe (em verde) e aplicação da camada de conversão (em azul).

4.2.2 Preparação revestimento

Para este trabalho foram utilizadas 6 soluções de ácido hexafluorzircônio com concentração de 0,004 M (0,86 g/l). Foram utilizados os seguintes produtos para prepará-las:

- Hexafluorzircônio (H_2ZrF_6) P.A. (50%)
- Alcalinizante: NaOH 4,0 M
- Ácido Bórico P.A.

- Água deionizada

Para preparar as soluções conforme informado na Tabela 2, o pH aproximado era de 2,6. Para atingir o valor desejado foi adicionado à solução NaOH 4,0 M.

Tabela 2: relação das concentrações utilizadas para as diferentes soluções.

Etiqueta da Solução	Concentração de H_2ZrF_6 (mol/l)	Concentração de Ácido Bórico (g/l)	Concentração de Ácido Bórico (mol/l)	pH da solução
HF 3,5	0,004	---	---	3,5
HF 4,0	0,004	---	---	4,0
HF + (B0,5) 3,5	0,004	0,50	0,008	3,5
HF + (B0,5) 4,0	0,004	0,50	0,008	4,0
HF + (B1,0) 3,5	0,004	1,00	0,016	3,5
HF + (B1,0) 4,0	0,004	1,00	0,016	4,0

4.2.3 Aplicação do revestimento

As peças foram imersas em solução de conversão através do método dip coating, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão e de retirada de $420 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. O tempo de imersão para todas as peças foi de 180 s em solução.

Este método foi empregado para manter constante o processo de obtenção dos filmes de nanocerâmico.

4.3 Métodos de análises

4.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com o auxílio do potenciostato Autolab PGSTAT 302 foram realizados os ensaios de EIE. Os parâmetros e os dados foram obtidos através do software Nova. Foi utilizada

uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos (Figura 3) contando com contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado . As medidas foram efetuadas tanto na solução de conversão (para acompanhar a formação do revestimento) como em solução eletrolítica de NaCl 0,1M (para acompanhar o comportamento do revestimento em meio corrosivo).

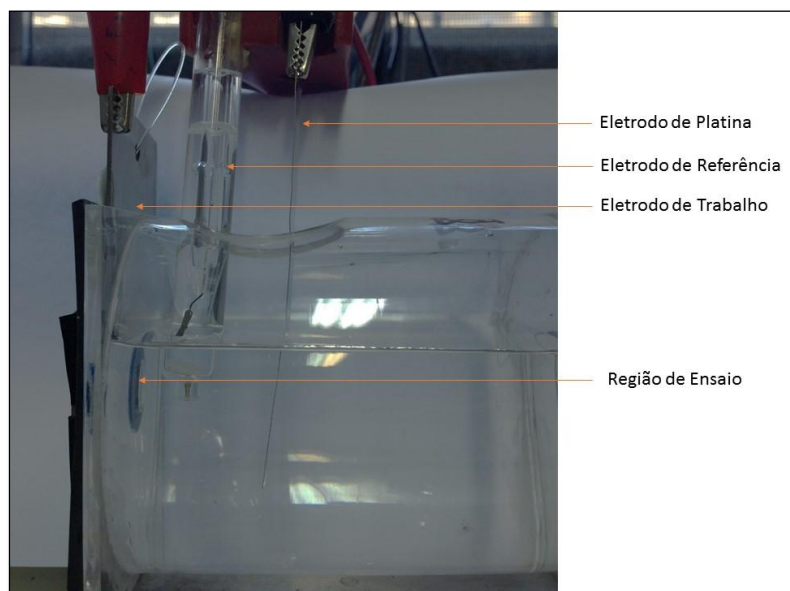


Figura 4: esquema de montagem da célula tanto em NaCl quanto em solução de conversão.

O ensaio de EIE foi realizado nos sistemas indicados na tabela.

As amostras obtidas naquelas condições foram imersas em solução de NaCl 0,1M.

Para acompanhar a formação do depósito foi medida a impedância das amostras, desengraxadas, nos tempos de 1, 60, 120, 180 segundos decorridos do início do contato da superfície com a solução. Este ensaio realizado durante a conversão da camada no substrato de aço foi efetuado nas amostras com melhor desempenho no ensaio de EIE: HF + (B1,0) 3,5 e HF 4,0, bem como seus pares, HF + (B1,0) 4,0 e HF 3,5 para fins comparativos.

4.3.2 Fluorescência de Raio-X

A análise por fluorescência de raios X é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos com número atômico maior que 13. O princípio utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento.

A detecção e análise deste espectro permite a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que, na maior parte dos casos, não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, permitindo ainda a detecção simultânea dos diferentes elementos constituintes da amostra.

Devido à versatilidade do equipamento Niton XL3t, foi possível realizar um mapa qualitativo dos elementos presentes em 6 pontos diferentes da amostra revestida. Na figura 4 é possível observar um croqui da região analisada. A energia utilizada neste ensaio foi de 50 kV.



Figura 5: Niton XL3t e croqui dos pontos analisados em cada chapa revestida.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia e composição dos revestimentos foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Ao microscópio JEOL 5800 há acoplado um equipamento de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), da marca Noran. A energia utilizada foi de 10 KeV para possibilitar a análise da estrutura e a composição mais próximo à superfície possível.

Da peça foi retirada uma amostra de 15x15 mm², com o auxílio de retífica manual, conforme figura 5. A amostra foi recoberta com carbono para propiciar a devida condução do revestimento.

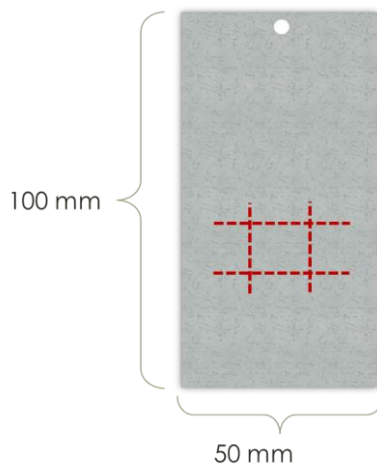


Figura 6: Croqui da região seccionada para análise em MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são relacionados ao revestimento das chapas de aço carbono revestidas com as diferentes soluções de ácido hexafluorzircônio sem e com as concentrações de ácido bórico de 0,5 e 1,0 g/l.

5.1 Ensaio Eletroquímico

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, analisados através do diagrama de Nyquist, nas peças revestidas com as soluções de ácido hexafluorzircônico com adições de 0, 0,5 e 1 g/l de ácido bórico em eletrólito de NaCl 0,1M, bem como a análise da impedância durante a conversão da superfície.

5.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Solução de Conversão

O ensaio foi realizado em célula de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho a chapa de aço devidamente desengraxada. Foi considerado o “tempo zero” o momento exato da imersão na solução de conversão. As frequências utilizadas, de 1 kHz até 1 Hz, foram escolhidas para que o ensaio seja rápido e não sofra tanta influência da evolução do potencial de conversão na superfície durante o ensaio.

Observou-se um aumento do tamanho do arco capacitivo no decorrer do tempo para todas as soluções (Figura 1). Este fato se deve, provavelmente ao crescimento da camada na superfície do metal.

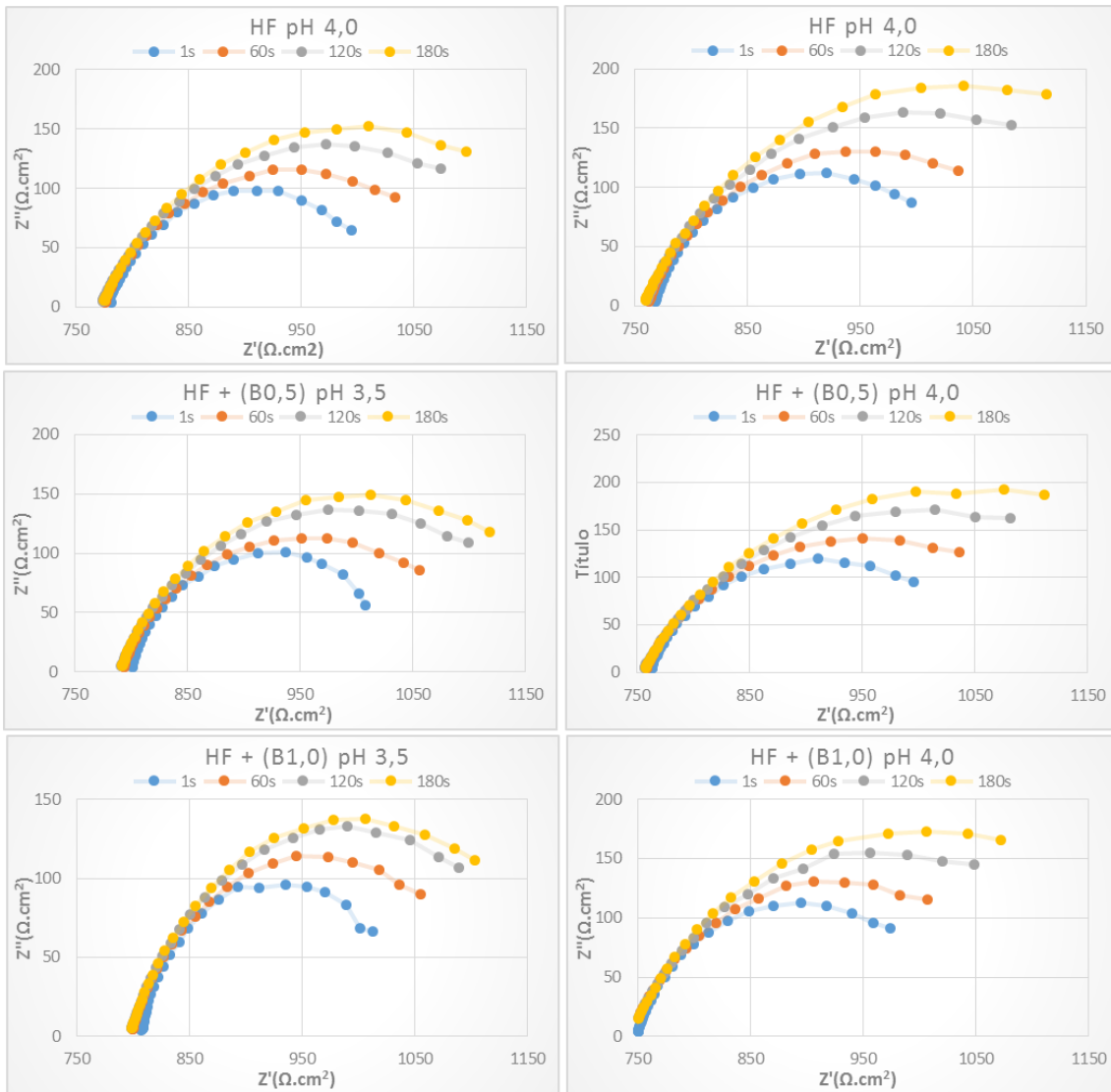


Figura 7: Diagrama Nyquist obtido durante 1, 60, 120 e 180 segundos de imersão do aço nas diversas soluções de ácido hexafluorzircônico.

Para facilitar o entendimento da evolução do ensaio utilizou-se o valor da resistência de polarização de cada curva e o seu valor plotado em um gráfico de barras conforme visualizado na Figura 7. Comparativamente é possível observar que as soluções de pH 4,0 (HF 4,0) sem boro e de pH 3,5 com adição de boro de 0,5 g/l (HF + (B0,5) 4,0) obtiveram desempenho muito semelhante. A solução de pH 3,5 com adição de boro de 1,0 g/l (HF +(B1,0) 3,5) apresentou a menor R_p em conversão, para todos os tempos.

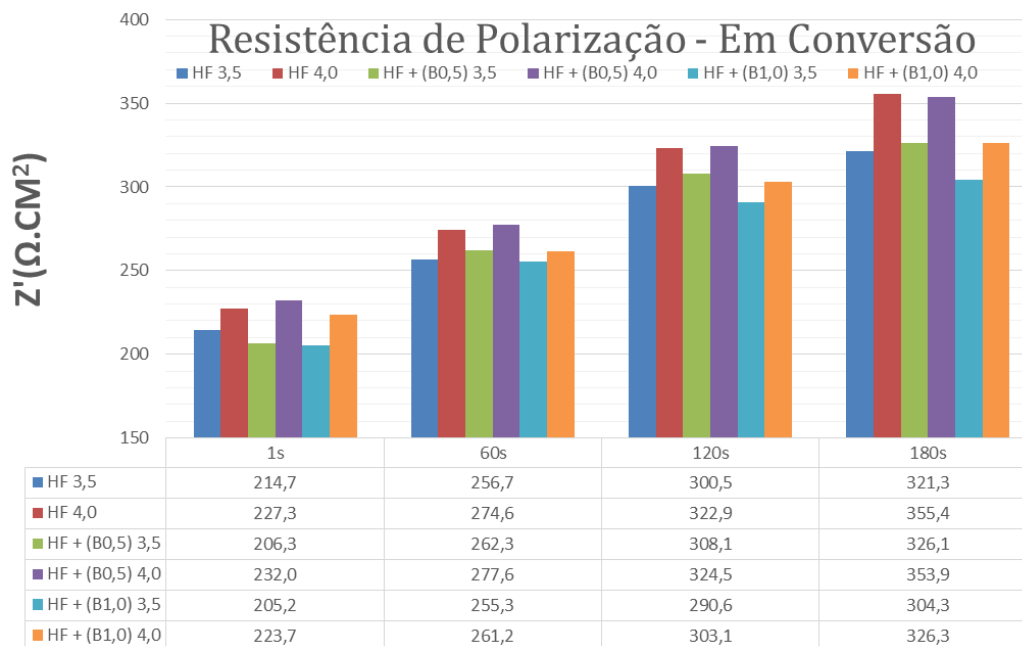


Figura 8: Resistência de polarização máxima observada para as EIE em conversão.

5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em NaCl

As peças, já revestidas, foram colocadas em contato com o eletrólito (NaCl 0,1M) durante o tempo de 30 minutos, e seu comportamento observado por EIE. Na Figura 8 é possível verificar que o maior arco capacitivo é referente à amostra revestida com solução de pH 3,5 com adição de ácido bórico de 1,0 g/l (HF +(B1,0) 3,5), seguida pela peça revestida na solução de pH 4,0 (HF 4,0) sem adição de ácido bórico, que é atualmente avaliada como a melhor solução para aço carbono.

O aumento da concentração de ácido bórico em soluções de pH 3,5 propiciou um aumento do arco capacitivo. Indicando, portanto sua influência positiva nas propriedades eletroquímicas para pH mais baixos. Em soluções de pH 4,0, a adição de ácido bórico demonstrou ter um efeito negativo nas propriedades eletroquímicas observadas.

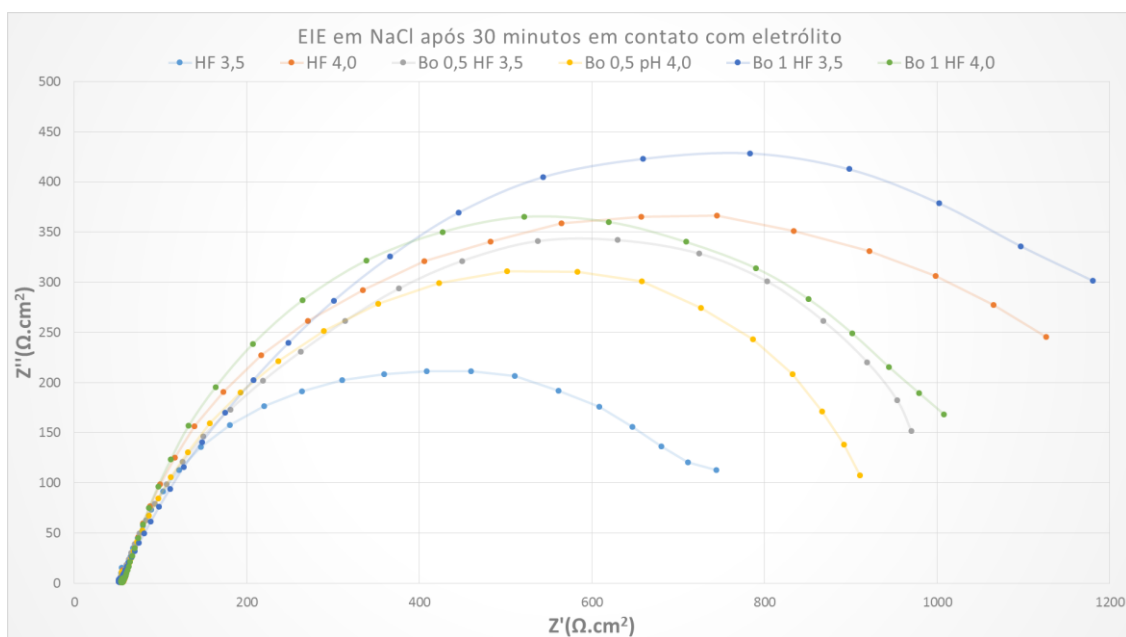


Figura 9: Diagrama Nyquist das diversas amostras após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1M

5.1.3 Fluorescência de Raio-X

As chapas foram revestidas com as soluções HF + (B1,0) 3,5 e HF 4,0, que obtiveram melhor desempenho no ensaio de EIE após 30 minutos em contato com NaCl. Seus pares: HF + (B1,0) 4,0 e HF 3,5 também foram avaliados para fins comparativos. A relação de elementos detectados pelo equipamento é apresentada na Tabela 3. A quantidade de zircônia foi muito semelhante em todas as peças.

Tabela 3: percentual de elementos analisados via fluorescência de Raio-X.

Solução Utilizada	Zr (%)	Desvio Padrão (%Zr)
HF 3,5	0,0257	0,0012
HF 4,0	0,0252	0,0012
HF + (B1,0) 3,5	0,0258	0,0012
HF + (B1,0) 4,0	0,0242	0,0148
Sem Revestimento	0,0000	0,0000

Acredita-se que a energia utilizada pelo equipamento foi muito elevada (50 KV), o que causou uma baixa detecção, visto que o espectro penetrou na amostra e a presença de zircônia teve pouca participação na excitação dos elétrons. Portanto o elemento ficou próximo do limite de detecção do equipamento.

5.1.4 MEV / EDS

Através da análise por MEV/EDS é possível verificar a existência de revestimento na superfície do aço. Com o auxílio do EDS verifica-se semi-quantitativamente que elementos estão presentes no ponto analisado. Em todas as amostras analisadas e em todos os pontos foi detectada a presença de Zircônio, o que é um indicativo de que a camada possivelmente se estende por todo substrato, ou seja, possivelmente mais homogênea.

Nas figuras 10, 11, 12 e 13 é possível observar a superfície com aproximação de 2500x. Ao lado de cada imagem segue o espectro de um dos pontos analisados.

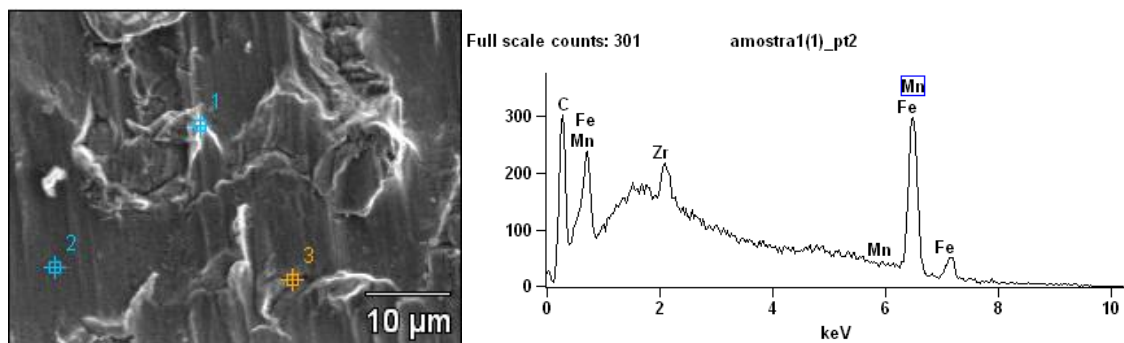


Figura 10: Imagem de MEV para a amostra revestida com solução em pH 3,5 (HF 3,5).

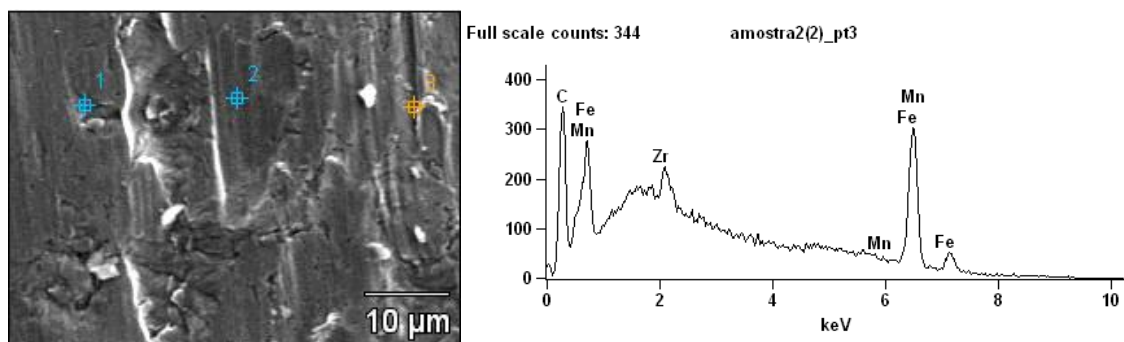


Figura 11: Imagem de MEV para a amostra revestida com solução em pH 4,0 (HF 4,0).

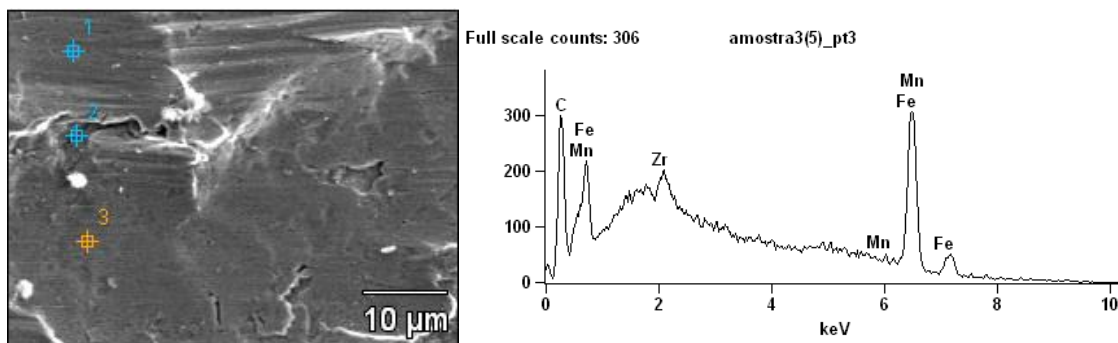


Figura 12: Imagem de MEV para a amostra revestida em solução de pH 3,5 com adição de ácido bórico na concentração de 1,0 g/l (HF + (B1,0) 3,5).

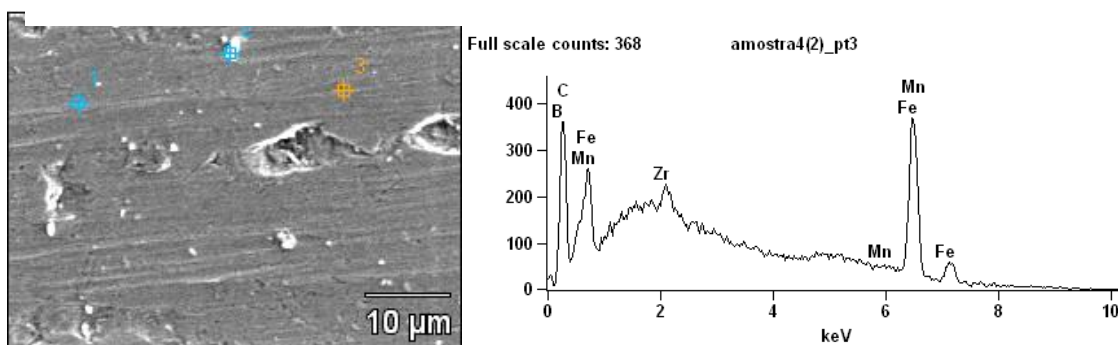


Figura 13: Imagem de MEV para a amostra revestida em solução de pH 3,5 com adição de ácido bórico na concentração de 1,0 g/l (HF + (B1,0) 4,0).

Ao analisar a dispersão de zircônio na superfície do aço observa-se uma tendência de maior quantidade de zircônio naqueles substratos onde houve melhor desempenho no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta dispersão não foi somente mais abundante, mas também mais homogênea. Esta relação pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4: relação entre quantidade de zircônio detectada e desempenho no ensaio de EIE em NaCl durante 30 min.

Solução Utilizada	Média do percentual de Zr (%)	Rp máxima observada em NaCl 30 min ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Figura
HF 3,5	1,664	744,18	Figura 10
HF 4,0	2,425	1125,91	Figura 11
HF + (B1,0) 3,5	3,242	1180,51	Figura 12
HF + (B1,0) 4,0	1,468	1007,49	Figura 13

6 CONCLUSÃO

O ácido bórico apresenta um potencial para melhorar as propriedades de deposição do revestimento nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônico em aço. A melhor concentração de ácido bórico observada foi de 1,0 g/l no pH 3,5 (HF + (B1,0) 3,5), para o tempo de imersão de 180 segundos em aço, nos quesitos quantidade de zircônio depositados no substrato e desempenho em EIE em NaCl durante 30 minutos.

Apesar de não apresentar a maior resistência durante o processo de obtenção a solução de pH 3,5 com adição de ácido bórico forneceu revestimento com melhor desempenho quando da imersão em NaCl. Esse comportamento pode ser explicado pela melhor homogeneidade do depósito na superfície do aço.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar o efeito da adição de maiores concentrações de ácido bórico em tempos de imersão distintos.

Estudar a possibilidade de utilizar a solução tampão de ácido acético e acetato como possível solução tampão da reação para os pHs entre 3,5 e 4,5.

8 Referências

- [1] P. Deck, M. Moon e R. Sujdak, "Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminium," *Progress in Organic Coatings*, vol. 34, pp. 39-48, 1998.
- [2] S. Wang, C. Liu e F. Shan, "Corrosion Behavior of zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061," *Alluminium Alloy Acta Metal*, vol. 21, nº 4, pp. 269-274, 2008.
- [3] W. Machu, *Fosfatizzazione dei Metalli*, Milano: Ulrico Hoepli, 1955, p. 47.
- [4] T. S. Narayanan, *Surface pretreatment by phosphate*, 9 ed., Chennai: Reviews on advanced materials science, 2005, pp. 130-177.
- [5] J. d. A. Moraes, *Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio titânio sobre aço carbono*, Porto Alegre: Dissertação de Mestrado. PPGEM - UFRGS, 2010.
- [6] A. Gabardo, *Revestimento Silano BTSE com adição de inibidores (Ce e La) para substituição da cromatização em aço galvanizado*, Porto Alegre: Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia de Materiais - UFRGS, 2011.
- [7] S. Taiwari e e. al, "Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method," *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 334-341, 2012.
- [8] G. Zaro, *Influência dos Parâmetros de Deposição do Ácido Hexafluorzircônio Sobre o Aço Galvanizado*, Porto Alegre: Dissertação de Mestrado. PPGEM - UFRGS, 2013.
- [9] S. Verdier, N. V. D. Laak, F. Dalard, J. Metson e S. Delalande, "An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 2955-2964, 2006.
- [10] G. Zaro, T. d. Abreu e J. Z. Ferreira, "Influência do pH da solução à base de ácido hexafluorzircônio na formação do revestimento de conversão em aço galvanizado," *Intercor*, 2013.
- [11] K. C. Hernández, S. López-Leon e F. Rodroguéz-Gómez, "Boric acid as an accelerator of cerium surface treatment on aluminium," *International Journal of Corrosion*, vol. 2014, 2014.
- [12] Z. Panossian, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*, vol. I, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.
- [13] V. Gentil, *Corrosão*, Rio de Janeiro: LTC, 2011.

- [14] W. H. Vernon, *Metallic Corrosion and Conservation of Natural Resources*, London: Institution of Civil Engineers, 1957, pp. 105-133.
- [15] W. G.D., D. GABE e M. Warwick, "Chemical treatments for zinc," *Metal Finishing*, vol. 86, nº 9, p. 71, 1998.
- [16] S. Wolynech, *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
- [17] Companhia Siderúrgica Nacional, *Catálogos de laminados a quente*, 2014, p. 10.
- [18] H. E. Mohammadloo e e. al, "A comprehensive study of the green hexafluorizirconic acid-based conversion coating," *Elsevier B.V.*, 2013.