

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

Dissertação de Mestrado

**Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de  
revestimentos à base de Zr e Ti sobre aço galvanizado**

Maíra de Paula Pereira de Lucena

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Novembro de 2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE CONVERSÃO DE  
REVESTIMENTOS À BASE DE Zr E Ti SOBRE AÇO GALVANIZADO

Maíra de Paula Pereira de Lucena

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre, Novembro de 2014

*“O estudante recebe a mensagem... da mesma forma como ele poderia receber uma manga que teria primeiro de passar por um grande número de homens sentados nos galhos de uma mangueira. O homem no topo da árvore pega a fruta e, com todo o cuidado, entrega-a ao homem que está logo abaixo. Assim, ela desce de homem até homem e chega ao homem que está no chão, sem danos e sem alterações”*

Satsvarūpa dāsa Gosvāmī

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Idalina Vieira Aoki – Departamento de Engenharia Química - USP

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise Schermann Azambuja – Instituto de Química – UFRGS

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – PPGE3M – UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

## **Agradecimentos**

Agradeço à professora Jane, que me recebeu como sua orientanda e abriu as portas do laboratório para que eu pudesse realizar meus estudos, sempre solícita em tirar minhas dúvidas e corrigir meus trabalhos. Às colegas Aline e Josiane pelas discussões sobre impedância e revestimentos de conversão que me ajudaram a compreender os fenômenos que estava estudando e ir atrás de mais conhecimento. E por ensinarem a prática dos procedimentos experimentais, junto com colega Cassiano. Também à professora Fernanda Stedile pelas análises de RBS.

Agradeço à ajuda da Gabriela e do Bruno na rotina dos ensaios e diligência na produção de tantas amostras. À família LACOR pela prazerosa companhia, pelos conselhos, pelas ajudas para encontrar ou comprar reagentes e insumos, pela parceria em trabalhos extras, pelos cafés e picolés.

À minha família, em especial mamis, papucho, vó Jane, vô Luiz e tio Toninho, pela base que recebi para meu desenvolvimento, pelo apoio nas minhas decisões e orações para que só coisas boas viessem. Ao Mateus pelo apoio, companheirismo e amor, que torna qualquer jornada mais fácil de ser cumprida. E à família do Mateus, que me acolheu como parte sua.

Por fim, agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, financiado por todos os brasileiros. Agradeço a estes que, mesmo sem saber ou se dar por conta, me ajudaram a produzir este trabalho.

## Resumo

Nos últimos anos com o crescente apelo por tecnologias limpas novos revestimentos de conversão têm sido estudados como uma alternativa a processos convencionais que apresentam inconvenientes ambientais. Entre esses, destacam-se os revestimentos obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio, cério entre outros e costumam ser denominados comercialmente por nanocerâmicos, devido a sua característica cerâmica e espessura na ordem de nanômetros. No presente trabalho foi realizado um estudo da influência das variáveis de processo pH da solução, tempo de imersão, temperatura e concentração dos reagentes, sobre a resistência à corrosão de camadas convertidas à base dos ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico no aço galvanizado. Também se buscou o arranjo de parâmetros ótimo para essas variáveis, a fim de maximizar a proteção contra corrosão do revestimento à base de zircônio e titânio e realizar uma comparação com os processos de cromatização hexavalente e trivalente. Os resultados mostraram que o tempo de imersão na solução de conversão é a variável que mais afeta a qualidade da camada obtida e possui forte interação com as concentrações dos respectivos ácidos e com o pH. Já a temperatura, não apresenta influência significativa para a camada depositada dentro dos limites testados. O revestimento nanocerâmico obtido foi inferior em termos de proteção contra corrosão quando comparado à cromatização hexavalente. Em relação à cromatização trivalente, ele possui propriedades anticorrosivas superiores inicialmente, mas perde rapidamente tais propriedades, enquanto que o cromatizado trivalente se mantém por mais tempo. Entretanto, o revestimento nanocerâmico à base de Zr e Ti aumenta consideravelmente a resistência à corrosão do aço galvanizado.

## Abstract

In recent years with the rising demand for clean technologies new conversion coatings have been studied as an alternative to conventional processes that presents environmental risks. These coatings are obtained by dipping metal substrates in solutions containing ions of titanium, zirconium, cerium and others, and they are usually named as nanoceramics due to its ceramic properties and thickness in order of nanometers. The presented study investigated the influence of process variables solution pH, immersion time, temperature and reagent concentration on the corrosion resistance of a converted layer based on hexafluorozirconic hexafluorotitanic acids carried on hot dip galvanized steel substrates. Also the optimal arrangement of parameters for these variables was obtained in order to maximize corrosion protection of the coating based on zirconium and titanium and perform a comparison with hexavalent and trivalent chromate processes. The results showed that the immersion time in conversion solution is the main variable that affects the converted layer quality and has strong interactions with acid concentrations and pH. However, the temperature did not present significant influence on the corrosion resistance within the tested range. The nanoceramic coating obtained was inferior in terms of corrosion protection when compared to hexavalent chromate. Comparing to trivalent chromate, it has superior anticorrosive properties initially, but quickly loosed its properties while trivalent chromate coating maintained its properties for longer time. Although, the nanoceramic coating based on Zr and Ti considerably increases the corrosion resistance of galvanized steel.

## Sumário

Agradecimentos .....	5
Resumo.....	6
Abstract .....	7
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas .....	14
Trabalhos Publicados .....	15
1. Introdução.....	16
2. Objetivos .....	18
3. Revisão Bibliográfica .....	19
3.1. Corrosão .....	19
3.2. Revestimentos protetores.....	20
3.2.1. Galvanização por imersão a quente.....	21
3.2.2. Revestimentos de conversão .....	23
3.2.2.1. Cromatização.....	23
3.2.2.2. Nanocerâmicos à base de titânio e zircônio .....	27
3.2.2.3. Outros revestimentos de conversão inovadores .....	40
4. Materiais e métodos .....	44
4.1. Produção das amostras .....	44
4.1.1. Materiais empregados .....	44
4.1.2. Projeto de Experimento .....	45
4.1.3. Comparação com processos de cromatização .....	47
4.1.4. Estudos paralelos .....	48
4.1.4.1. Estudo da ativação em ácido.....	48
4.1.4.2. Estudo do tempo de imersão .....	49
4.2. Caracterização das amostras.....	49
4.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	49
4.2.2. Técnicas de Microscopia e EDS .....	51
4.2.3. Ensaio Acelerado de Corrosão .....	52
4.2.4. Espectroscopia de Espalhamento Rutherford.....	52
5. Resultados .....	53
5.1. Projeto de Experimentos.....	53
5.2. Comparação .....	70
5.3. Estudos Paralelos .....	92



5.3.1.	Ativação em solução de ácido nítrico.....	92
5.3.2.	Estudo sobre o efeito do tempo de imersão na solução de conversão.....	95
6.	Conclusão .....	105
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	107
8.	Anexos.....	108
8.1.	Impedância.....	108
8.2.	Técnicas de microscopia.....	116
8.2.1.	Microscopia ótica .....	117
8.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	118
8.2.2.1.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios x.....	120
8.3.	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford .....	121
8.4.	Ensaio acelerados de corrosão .....	122
8.5.	Projeto de experimentos.....	123
8.5.1.	Análise de variância.....	124
8.5.2.	Planejamento fatorial $2^k$ .....	127
	Referências.....	132

## Lista de Figuras

Figura 1. Custos por ano devido à corrosão em alguns setores da economia dos Estados Unidos (2). .....	19
Figura 2. Imagem obtida por MEV de corte transversal de amostra de aço galvanizado. As camadas de liga ferro-zinco podem ser identificadas na imagem (5). .....	22
Figura 3. Imagem de MEV de cromatização hexavalente sobre aço galvanizado. Fissuras típicas da camada de cromato podem ser observadas (9). .....	25
Figura 4. Esquema demonstrando o mecanismo de deposição da camada de conversão. ....	29
Figura 5. Diagrama explicativo das etapas de formação da camada de conversão à base de Zr e Ti (20). .....	31
Figura 6. Imagens obtidas por MEV de aço eletro galvanizado recoberto com camada de conversão à base de Ti por diferentes tempos de imersão: 200 s (a); 300 s (b); 500 s (c) (24)..	32
Figura 7. Imagens obtidas por MEV de amostras de aço sem revestimento (a) e imersas por tempos diferentes em solução de conversão à base de Zr: 30 s (b); 60 s (c); 90 s (d); 120 s (e); 180 s (f). A palavra <i>crack</i> nas imagens (e) e (f) pode ser traduzida por “fissura” (22). .....	34
Figura 8. Imagens obtidas por MEV de amostras de alumínio submetidas a tratamento com solução à base de Zr e Ti em dois pH: 2,9 (a) e (b), 4,0 (c) e (d) (21). .....	35
Figura 9. Gráfico tridimensional mostrando o percentual de Zr presente na camada convertida em função do pH e de pF ( $pF = -\log [F^-]$ ). Verifica-se a relação inversa entre o filme formado e a concentração de fluoreto (29). .....	37
Figura 10. Gráfico de $R_p$ em função do pH e de pF. Verifica-se que quanto maior pF, isto é, quanto menor a concentração de fluoreto, maior $R_p$ (30). .....	37
Figura 11. Gráfico mostrando curvas de polarização potenciodinâmica de amostras de aço tratados com solução à base de Zr. A amostra tratada em 20°C apresenta o potencial mais nobre e a menor densidade de corrente segundo o autor (22). .....	39
Figura 12. Diagrama de produção das amostras. ....	44
Figura 13. Estrutura de Alias mostrando efeitos que estão confundidos. A= Temperatura, B = Tempo, C = pH, D = Concentração de Zr, E = Concentração de Ti. ....	47
Figura 14. Rota de produção das amostras para comparação entre processos e com o substrato sem revestimento. ....	48
Figura 15. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de EIE. ....	50
Figura 16. Circuitos utilizados para ajustar os dados experimentais: revestimento de conversão sem falha (a), revestimento de conversão com falha ou amostra sem revestimento (b). ....	51
Figura 17. Gráficos de probabilidade normal para as variáveis de resposta $R_1$ 1h (a), $R_1$ 2h (b), $R_1$ 6h (c), $R_1$ 24h (d). .....	53
Figura 18. Gráficos de efeitos principais dos fatores que influenciam significativamente para as variáveis de resposta avaliadas. De cima para baixo: $R_1$ 1h, $R_1$ 2h, $R_1$ 6h. ....	59
Figura 19. Gráficos de interações entre fatores para a variável de resposta $R_1$ 1h. ....	61
Figura 20. Gráficos de interações entre fatores para as variáveis de resposta $R_1$ 2h. ....	61
Figura 21. Gráficos de interações entre fatores para as variáveis de resposta $R_1$ 6h. ....	62
Figura 22. Simulações da solubilidade em função do pH para as quatro combinações possíveis dos níveis dos fatores concentração de $H_2ZrF_6$ e concentração de $H_2TiF_6$ : 2mM de Zr e 2mM de Ti (a), 6mM de Zr e 6mM de Ti (b), 6mM de Zr e 2mM de Ti (c) e 2mM de Zr e 6 mM de Ti (d). .....	63

Figura 23. Simulação de fração molar dos compostos para solução com 6mM de Zr e 2mM de Ti (esquerda) e 2mM de Zr e 6mM de Ti.....	63
Figura 24. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Zr e tempo de imersão. Demais valores fixados: temperatura = 20°C, pH 4,5 e concentração de Ti = 2mM.....	66
Figura 25. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Ti e tempo de imersão. Demais valores fixados: temperatura = 20°C, pH 4,5 e concentração de Zr = 2mM. ....	67
Figura 26. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Zr e pH, com tempo fixado em 90 s (a) e em 210 s (b). Demais valores fixados: temperatura = 20°C e concentração de Ti = 2mM. ....	68
Figura 27. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Ti e concentração de Zr. Fixados tempo = 90 s e pH 3,5 (a) e tempo = 210 s e pH 4,5 (b). Temperatura = 20°C. ....	69
Figura 28. Espectro obtido por RBS de uma das amostras utilizadas no estudo fatorial. ....	69
Figura 29. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para a primeira hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação da curva gerada para a amostra Branco é mostrada no diagrama de Nyquist. ....	71
Figura 30. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para a segunda hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5 das amostras ensaiadas. Uma ampliação da curva gerada para a amostra Branco é mostrada no diagrama de Nyquist.....	73
Figura 31. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para a sexta hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5 das amostras ensaiadas. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco e P é mostrada no diagrama de Nyquist.....	75
Figura 32. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para 24 horas de ensaio em NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco, P e M é mostrada no diagrama de Nyquist. ....	76
Figura 33. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode das amostras ensaiadas por 48 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco e P é mostrada no diagrama de Nyquist.....	78
Figura 34. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode das amostras ensaiadas por 72 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco e P é mostrada no diagrama de Nyquist.....	79
Figura 35. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode das amostras ensaiadas por 96 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco, M e P é mostrada no diagrama de Nyquist.....	80
Figura 36. Gráfico de barras mostrando evolução da resistência do primeiro arco ( $R_1$ ), normalizada pela área ensaiada, em função do tempo de ensaio. ....	81
Figura 37. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra Branco em 8kV. Imagem de MEV em baixa (a) e alta (b) magnificação antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (c) e ampliação (d). Imagem de MEV de área atacada após as 96h de ensaio (e). ....	82
Figura 38. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra CrVI. Imagem de MEV em baixa (a) e alta (b) magnificação antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (c) e ampliação (d). Imagem de MEV de área exposta à solução salina após as 96h de ensaio (e). ....	84
Figura 39. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra CrIII. Imagem de MEV em 8kV antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M (a) e de área corroída após as 96 horas de contato	

com a solução (b). Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (c) e ampliação (d).....	85
Figura 40. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra Melhor Nano obtida em 8kV. Imagem de MEV em baixa (a) e alta (b) magnificação antes de ser exposta à solução em NaCl 0,1M e pH5. Em (c) uma ampliação de uma área na imagem (b). Em (d) são mostrados os espectros de energia dispersiva indicando os elementos presentes nos pontos marcados em (b). Imagem de MEV de área corroída após as 96 horas de ensaio (e) com os respectivos espectros (f) de energia e elementos encontrados para cada ponto marcado. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (g) e ampliação (h). .....	87
Figura 41. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra Pior Nano. Imagem de MEV antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M e pH 5 (a) e respectivos espectros de energia (b) com os elementos detectados para cada ponto marcado. Imagem de MEV de área atacada após as 96h de ensaio (c) e espectros de energia(d) dos pontos marcados. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (f) e ampliação (g). .....	89
Figura 42. Imagens de MEV com ampliação intermediária comparando a amostra Melhor Nano (a) e Pior Nano (b), bem como imagens de microscopia ótica das áreas atacadas das respectivas amostras (c) e (d) após as 96 horas de ensaio. ....	90
Figura 43. Grau de corrosão branca das amostras em função das horas de ensaio em câmara úmida. ....	91
Figura 44. Fotografias dos corpos de prova após as 268 horas de ensaio em câmara úmida: Branco (a), CrIII (b), CrVI (c), Melhor Nano (d) e Pior Nano (e).....	91
Figura 45. Diagramas de Nyquist para cada condição testada após 1 hora de contato com a solução de NaCl 0,1M.....	93
Figura 46. Gráfico de valores individuais de todas as amostras e média de cada grupo, obtidos para a resistência do primeiro arco (resistência do revestimento) normalizada pela área ensaiada após a primeira hora de exposição à solução salina.....	93
Figura 47. Diagrama de diferença entre médias dos grupos sem ativação, ativado 10 s e 20 s. Se a diferença entre duas médias contém o número zero, como no caso de 20 s – 10 s, então não há diferença significativa entre os grupos. ....	94
Figura 48. Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra (a) Branco e das amostras imersas por (b) 30 s, (c) 90 s, (d) 210 s, (e) 300 s e (f) 600 s. ....	96
Figura 49. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 1 hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco. ....	98
Figura 50. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 2 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco. ....	99
Figura 51. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 6 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco. ....	100
Figura 52. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 24 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco. ....	101
Figura 53. Imagens de microscopia ótica da área exposta por 24 h em NaCl 0,1M e pH 5 das amostras Branco (a), 30 s (b), 90 s (c), 210 s (d), 300 s (e) e 600 s (f).....	102

Figura 54. Evolução da Resistência do primeiro arco normalizada pela área de ensaio para cada amostra em função do tempo de exposição ao eletrólito (NaCl 0,1M).....	103
Figura 55. Circuito equivalente de uma reação corrosiva com uma dupla camada elétrica bem definida (47). .....	109
Figura 56. Circuito equivalente contendo apenas $R_e$ , $C_{dc}$ e $R_p$ (47). .....	110
Figura 57. Diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 56 (47).....	112
Figura 58. Diagramas de Bode para o circuito da Figura 56 (47). .....	113
Figura 59. Circuito equivalente para um revestimento com falha.....	115
Figura 60. Diagrama de Nyquist para revestimento com falha. ....	116
Figura 61. Volume de interação entre feixe de elétrons e amostra. Formato de pera pode ser observado (54). .....	118
Figura 62. Efeito de borda: a emissão de elétrons secundários e também retroespalhados é maior em bordas de microestruturas (64). .....	120
Figura 63. Experimento convencional sem combinações (esquerda) e um planejamento fatorial $2^3$ . .....	128
Figura 64. Exemplo geométrico de um planejamento fatorial $2^3$ com ponto central. ....	131

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Resumo dos fatores e níveis utilizado no planejamento fatorial. ....	45
Tabela 2. Matriz de ensaios utilizada no estudo fatorial. ....	46
Tabela 3. Análise de variância para a variável de resposta $R_1$ 1h. ....	55
Tabela 4. Análise de variância para a variável de resposta $R_1$ 2h. ....	56
Tabela 5. Análise de variância para a variável de resposta $R_1$ 6h. ....	57
Tabela 6. Conjunto de valores para fatores estudados que resulta no melhor e no pior desempenho de resistência à corrosão do revestimento. ....	65
Tabela 7. Análise de variância da resistência do revestimento em função da ativação em solução de ácido nítrico. O valor $P < 0,05$ mostra que o fator é significativo. ....	94
Tabela 8. Análise de variância para um modelo de três fatores fixos. ....	128
Tabela 9. Matriz de ensaios com valores codificados. ....	129

## **Trabalhos Publicados**

### **Congressos**

- 1) Obtenção e caracterização de revestimentos de conversão nanocerâmicos à base de titânio e zircônio. Maíra P. P. de Lucena; Gabriela J. Fávero, Jane Z. Ferreira. INTERCORR 2014, Fortaleza/CE – 19 a 23 de maio de 2014.
- 2) Estudo de parâmetros do processo de obtenção de revestimentos de conversão nanocerâmicos à base de titânio e zircônio. Maíra P. P. de Lucena, Jane Z. Ferreira. 69º Congresso Anual da ABM, São Paulo/SP – 21 a 25 de julho de 2014.

## 1. Introdução

O aço é um material que apresenta diversas aplicações na vida contemporânea, devido a suas propriedades mecânicas e relativo baixo custo associado. No entanto os aços são fortemente afetados pelo fenômeno da corrosão, que altera suas propriedades adversamente. Assim, diversos estudos em ciência e engenharia são destinados à prevenção e redução da corrosão dos aços.

A galvanização com zinco é um dos métodos mais utilizados para aumentar a vida em serviço de aços, promovendo uma proteção catódica ao aço. No entanto, em meios mais agressivos, a camada galvanizada sofre processos de corrosão mais acelerados. Para que a camada de zinco aumente ainda mais a proteção oferecida, é comum utilizar processos de passivação da superfície, aplicando os chamados revestimentos de conversão.

Um dos processos de conversão mais comuns é a cromatização hexavalente, que fornece excelentes propriedades anticorrosivas. No entanto, o cromo hexavalente presente na formulação da solução de conversão é um poluente extremamente tóxico e carcinogênico. Assim, com o crescente apelo ambiental, seu uso vem sendo restringido e mesmo banido em alguns países.

A busca por tratamentos alternativos se fez crescente nos últimos anos, com uso de soluções à base de cromo trivalente e de uma diversidade de soluções livres de cromo. Dentre estas, alternativas promissoras são as que utilizam zircônio e titânio para a formação da camada de conversão, comercialmente chamadas de nanocerâmicos. As soluções geralmente empregam os ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico.

No presente trabalho foi realizado um estudo das variáveis de processo que influenciam a deposição da camada de conversão sobre aço galvanizado, utilizando soluções dos ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico. Este estudo foi conduzido através de um projeto de experimentos fatorial, para que a influência de cada variável, assim como as interações existentes entre si, pudesse ser observada na resposta do sistema, a resistência à corrosão desempenhada pela peça revestida.



Foi realizada também uma comparação do revestimento nanocerâmico com os processos de cromatização hexavalente, cromatização trivalente e com o substrato sem tratamento.

## **2. Objetivos**

O objetivo central é estudar a influência das variáveis do processo de conversão, pH da solução, tempo de imersão, temperatura e concentração dos reagentes, sobre a resistência à corrosão de camadas convertidas à base dos ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico utilizando um método de projeto de experimentos.

Neste trabalho também se busca obter o arranjo de parâmetros ótimo para essas variáveis, a fim de maximizar a proteção contra corrosão do revestimento à base de zircônio e titânio e realizar uma comparação com outros processos de conversão, no caso as cromatizações hexavalente e trivalente.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Corrosão

Corrosão de materiais metálicos pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (1). É um processo espontâneo, à medida que o metal, em forma reduzida, retorna aos estados de óxidos, hidróxidos ou sulfetos, como são os minérios dos quais são extraídos na natureza (1).

A deterioração causada pelo fenômeno de corrosão implica na perda das propriedades originais do material metálico, tornando-o inadequado para o uso ao qual foi projetado inicialmente (2). Devido à extensão da aplicação dos materiais metálicos, desde aplicações domésticas a aplicações industriais, médicas, espaciais, os problemas decorrentes da corrosão geram perdas diretas, como os custos com substituição e reparo de peças e utensílios danificados, e perdas indiretas, como acidentes decorrentes de falhas de peças estruturais, paralisações não planejadas para manutenção de estruturas, perda de eficiência em processos industriais (1). A Figura 1 mostra os custos anuais decorrentes da corrosão em setores importantes da economia dos Estados Unidos (2).

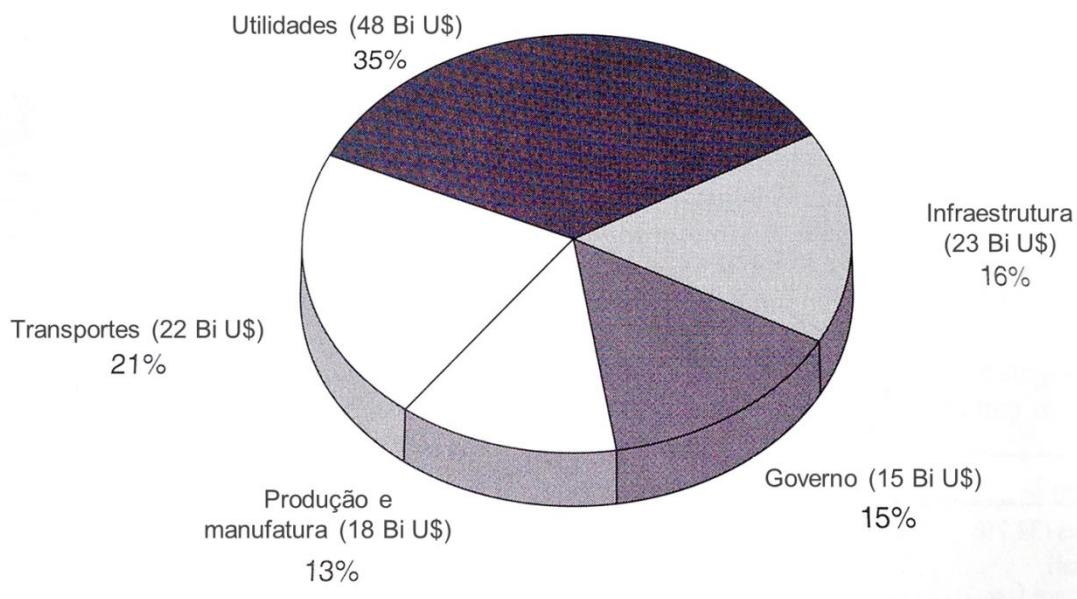


Figura 1. Custos por ano devido à corrosão em alguns setores da economia dos Estados Unidos (2).

Assim o desenvolvimento e a aplicação de sistemas para a proteção contra corrosão se faz importante no contexto da sociedade atual à medida que reduz os custos e problemas cotidianos causados por esse fenômeno.

### **3.2. Revestimentos protetores**

A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Essa camada protetora pode ser formada naturalmente, processo chamado de passivação e que ocorre nos aços inoxidáveis e no alumínio, ou pode ser formada artificialmente. Para estes casos são empregados os revestimentos para o combate da corrosão, que podemos dividir em três classes: proteção por barreira, catódica ou anódica (1).

O método mais comum de proteção contra corrosão é o método de barreira, onde um revestimento orgânico, inorgânico ou metálico é usado para isolar o metal base do eletrólito.

Revestimentos orgânicos, além de fornecer proteção com a criação de uma barreira física entre o metal e o ambiente, podem também conter inibidores de corrosão ou outros aditivos para sufocar processos de corrosão. Os revestimentos orgânicos incluem tintas, resinas, lacas e vernizes (2).

Revestimentos inorgânicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos depositados na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Entre os mais usados podemos citar: esmaltes vítreos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, anodização, fosfatização e cromatização (1).

Revestimentos metálicos também criam uma barreira entre o substrato de metal e o ambiente. Além disso, os revestimentos metálicos podem, por vezes, proporcionar proteção catódica – onde o metal protetor se oxida preferencialmente ao metal base quando ocorre alguma falha (risco, perfuração) no revestimento, como no caso da galvanização, que envolve a aplicação de zinco (protetor) ao aço carbono (protegido). Os revestimentos metálicos são produzidos usando uma variedade de técnicas, incluindo a imersão a quente, galvanoplastia, modificação térmica a pulverização, deposição de vapor químico, entre outros.

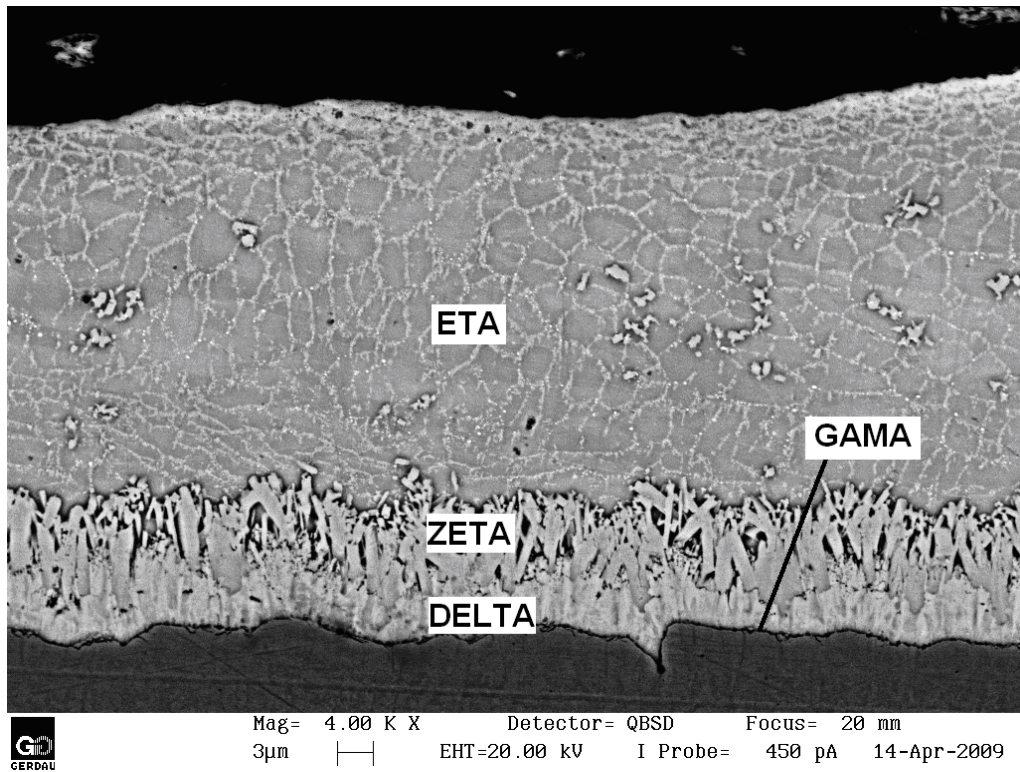
Por último, a proteção anódica é baseada na formação de uma película protetora espessa por aplicação de corrente anódica externa, que promove uma oxidação controlada da superfície, passivando a superfície do metal. A aplicação da proteção anódica é feita em metais capazes de se passivar. Quando ocorre qualquer falha no filme, esse é automaticamente reparado pela formação de um novo filme ou película protetora (1).

### **3.2.1. Galvanização por imersão a quente**

Galvanização por imersão a quente, conhecida industrialmente por galvanização a fogo, é o processo pelo qual uma camada de zinco é aplicada sobre a superfície de um aço pela imersão deste em um banho de zinco fundido (2). O nome Aço Galvanizado é dado aos aços comuns que recebem esse revestimento. O revestimento de zinco oferece uma proteção catódica ao aço à medida que o zinco se sacrifica, isto é, sofre corrosão para que o aço permaneça em sua forma metálica e assim tenha suas propriedades mantidas (3).

No processo de galvanização as primeiras etapas se constituem em preparar a superfície do aço para receber o revestimento de zinco. Assim há uma etapa de decapagem em solução de ácido clorídrico, a fim de remover a carepa dos processos anteriores e alguma oxidação presente. Usualmente se utiliza na decapagem um inibidor de corrosão, que previne um ataque excessivo ao aço. Após o aço passa por uma etapa de fluxagem em um banho de cloreto duplo de zinco e amônio, que prepara quimicamente a superfície do aço para as reações metalúrgicas que irão ocorrer durante a imersão no banho de zinco (3) (4).

Durante a imersão no banho de zinco, entre 430°C e 470°C, camadas de liga ferro-zinco são formadas: a fase gama ( $\gamma$ ), com 21 a 28% de Fe; a fase delta ( $\delta$ ) contendo de 7 a 12% de ferro; a fase zeta ( $\xi$ ), que contém de 5,8 a 6,2%; e a fase eta ( $\eta$ ), constituída praticamente por zinco puro (1) (4). A Figura 2 mostra uma imagem obtida por MEV de corte transversal da superfície de um aço galvanizado com a indicação das fases citadas.



**Figura 2. Imagem obtida por MEV de corte transversal de amostra de aço galvanizado. As camadas de liga ferro-zinco podem ser identificadas na imagem (5).**

A espessura da camada é controlada pelo tempo de imersão e pela velocidade de remoção da peça de dentro da cuba de zinco fundido (1). Esses parâmetros devem ser otimizados a fim de obter uma camada homogênea e com espessura adequada segundo a aplicação. A especificação de camadas galvanizadas comumente é dada em  $\text{g.m}^{-2}$ . Em geral os revestimentos têm entre 20 e 30  $\text{g.m}^{-2}$ , que corresponde a uma espessura de 10 a 30  $\mu\text{m}$  (3). A vida útil da camada galvanizada é diretamente proporcional à sua espessura, dada uma constante de proporcionalidade que depende do meio ambiente à que o aço galvanizado será exposto (4).

A galvanização é um sistema com boa resistência à corrosão, sendo essa a principal razão de seu emprego, representando mais da metade do uso mundial de zinco (1). O zinco é capaz de formar uma camada auto protetora quando exposto a atmosferas não poluídas. Há a formação de óxido de zinco,  $\text{ZnO}$ , ou hidróxido de zinco,  $\text{Zn(OH)}_2$ , que sob ação do gás carbônico presente na atmosfera forma um carbonato básico de zinco insolúvel,  $3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ , ou seja, uma camada passiva (1) (4). Porém em atmosferas poluídas, principalmente com produtos ácidos, como óxidos de enxofre, o zinco sofre severa corrosão (1). Em ambientes extremamente úmidos pode

haver formação de produto de corrosão branca (3). Assim, alguns tratamentos superficiais são aplicados ao aço galvanizado para melhorar a durabilidade da camada de zinco, como aplicação de tintas (sistema duplex) e aplicação de revestimentos de conversão, como as cromatizações hexavalente e trivalente.

### **3.2.2. Revestimentos de conversão**

Um revestimento de conversão é uma camada inorgânica formada sobre a superfície de um metal a partir da imersão deste em uma solução aquosa contendo os íons que se deseja precipitar sobre a superfície. Durante o processo de conversão a camada de óxido natural na superfície do metal é dissolvida e os demais íons da solução iniciam o crescimento do revestimento de conversão (6).

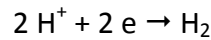
Um dos processos de conversão mais comuns no meio industrial é a cromatização. Essa técnica é amplamente usada graças às propriedades anticorrosivas da camada convertida e à relativa facilidade de controle de processo. Porém a utilização de cromo hexavalente vem sendo restringida devido à sua toxicidade e efeito carcinogênico, o que incentiva a pesquisa por novos processos de conversão que sejam ambientalmente amigáveis.

#### **3.2.2.1. Cromatização**

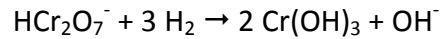
Cromatização é um processo de conversão de superfícies por soluções contendo cromatos ou ácido crômico (1). Esse revestimento pode ser aplicado a superfícies metálicas ou sobre camadas de óxidos e fosfatos e tem o objetivo de aumentar a resistência à corrosão das superfícies, selar poros e melhorar a pintabilidade.

As formulações podem conter anidrido crômico, dicromato de sódio, dicromato de potássio, cromato de sódio, ácidos orgânicos, ácido sulfúrico e clorídrico, e ativadores como sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto, fosfato ou acetato, que aceleram o ataque ao metal. O hidrogênio resultante reduz parte do íon cromato, formando hidróxido de cromo e cromato básico de cromo,  $\text{Cr(OH)}_3 \cdot \text{Cr(OH)CrO}_4$ , que se depositam sobre a superfície, na forma de um gel (1). As reações possíveis durante o processo de cromatização são:

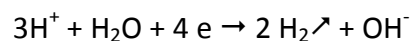
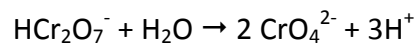
- Dissolução do metal:



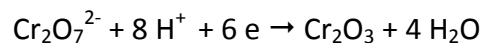
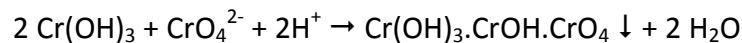
- Redução do íon cromato:



- Elevação do pH:



- Formação do gel:



A cromatização pode ser aplicada sobre alumínio, magnésio, cádmio, aço, zinco entre outros. O processo é feito em temperatura ambiente e o tempo de tratamento varia de alguns segundos a minutos, a depender da espessura desejada para a camada convertida. Em geral para aços galvanizados o tempo de imersão fica entre 15 e 60s. A coloração final obtida pela superfície depende da espessura do revestimento, que fica entre 0,01 a 1  $\mu$ m, dando muitas vezes um aspecto iridescente à peça. O revestimento pode ser aplicado por imersão ou *spray* e deve ser cuidadosamente lavado e seco (1).

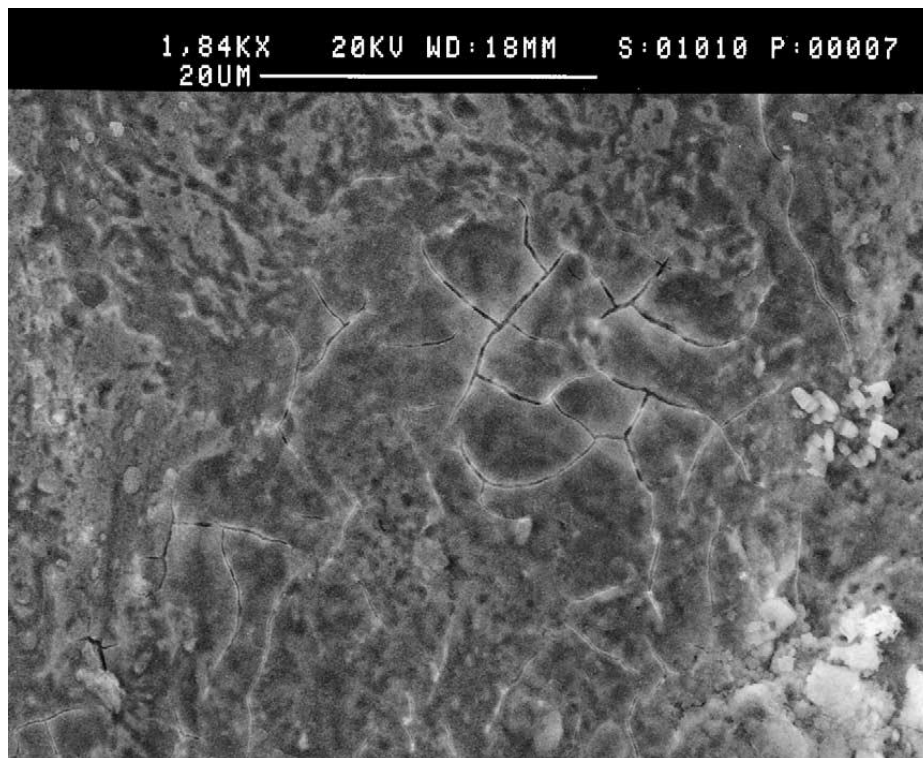
A maioria dos filmes de cromato são macios e gelatinosos assim que formados. Uma vez secos eles vagarosamente se tornam mais duros e se tornam hidrofóbicos, menos solúveis e mais resistentes à abrasão com o envelhecimento. Eles oferecem excelente resistência à corrosão devido à barreira física que o revestimento inorgânico oferece e ao efeito inibidor de corrosão do cromo hexavalente presente no filme (7). Mesmo que o filme sofra algum dano mecânico ele ainda mantém boas propriedades anticorrosivas porque o teor de cromo hexavalente é lentamente lixiviado, e reagindo com a umidade e restaurando o filme de óxido de cromo (efeito *self-healing*) (8). A quantidade de cromo hexavalente presente no filme pode ser um indicador da



proteção contra corrosão oferecida pelo revestimento, assim como a espessura total do filme (7).

A Figura 3 apresenta uma imagem da camada cromatizada evidenciando fissuras típicas que, pelo efeito *self-healing* do cromo hexavalente mantém por mais tempo as características anticorrosivas (9).

Essas vantagens têm feito deste tratamento um método padrão para proteção contra corrosão para diversas ligas ferrosas e não ferrosas. Entretanto, o cromo hexavalente é uma das substâncias mais tóxicas devido ao seu efeito carcinogênico e ambientalmente perigoso (2) (10).



**Figura 3. Imagem de MEV de cromatização hexavalente sobre aço galvanizado. Fissuras típicas da camada de cromato podem ser observadas (9).**

Devido ao problema ambiental e de saúde que a cromatização hexavalente pode gerar se os cuidados no processamento, manuseio e descarte de banhos esgotados, águas de lavagem e peças não forem observados, revestimentos de conversão utilizando o cromo trivalente passaram a ser uma alternativa ao tratamento convencional. O cromo trivalente é espécie intermediária no processo de cromatização hexavalente e forma a camada de óxido crômico sobre a superfície metálica (11).

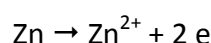
Possui toxicidade muito inferior ao hexavalente e é metabolizado pelo organismo humano (12).

As soluções de cromatização trivalente podem conter nitrato como oxidante e hidrofosfato de sódio como complexante, para estabilização dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  na solução. O tempo de imersão da amostra na solução é determinante para resistência à corrosão. Um tempo insuficiente leva à formação de uma camada fina com proteção limitada. No entanto, um tempo muito longo promove fissuras na camada cromatizada, permitindo a penetração de eletrólito e a dissolução do metal base, deteriorando as propriedades de resistência à corrosão (11).

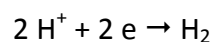
As etapas do processo de cromatização trivalente envolvem uma ativação do substrato metálico em solução de ácido nítrico antes da imersão na solução de conversão, cujas formulações podem conter nitrato de sódio, nitrato de cromo (9) (11). O pH das soluções deve ficar entre 1,7 e 2,4 (13) para uma melhor dissolução do metal do substrato e consequente deposição da camada de conversão. O tempo de imersão pode variar entre 15 e 60s (11). A temperatura durante a deposição deve ser mantida entre 50 e 60°C (9) (13).

As reações propostas para o processo de conversão do cromo trivalente sobre o zinco são (11):

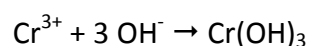
- reação anódica:



- reação catódica:



A redução dos íons de hidrogênio leva ao aumento do pH nas proximidades da superfície metálica, que resulta na precipitação de hidróxido de cromo.



A camada convertida funciona como barreira, dificultando o transporte de oxigênio até o substrato metálico e retardando a dissolução do zinco. Entretanto uma vez que a camada for danificada, ela não é capaz de se regenerar, como ocorre na cromatização hexavalente (11) (14).

Tanto a cromatização hexavalente como a trivalente são gelatinosas assim que depositadas. Durante a secagem da camada é comum o aparecimento de fissuras devido a tensões internas do revestimento. No caso da cromatização trivalente que não possui a habilidade de se auto regenerar, essas fissuras podem acelerar a degradação das propriedades anticorrosivas da camada (14). O uso de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nas soluções de cromatização trivalente foi reportado como um melhorador das propriedades anticorrosivas da camada convertida, pois estes íons se depositam na forma de hidróxidos nas fissuras formadas após a secagem do filme (14). Mesmo assim, a cromatização trivalente fornece proteção contra corrosão inferior à cromatização hexavalente.

### 3.2.2.2. *Nanocerâmicos à base de titânio e zircônio*

Os revestimentos de conversão nanocerâmicos vêm sendo estudados como uma alternativa a outros processos de conversão que possuem inconvenientes ambientais, como a cromatização e a fosfatização (15). Ainda nas décadas de 1970 e 1980 as primeiras soluções de conversão livres de cromo foram desenvolvidas usando fluoretos de zircônio, titânio e terras raras (16). Na década 1990 com o aumento do apelo ambiental por tecnologias não poluentes os estudos de soluções de conversão livres de cromo foram aprofundados, investigando fatores como preparação do substrato para deposição da camada de conversão, concentração dos íons da solução e pH (17). Durante os anos 2000 diversos trabalhos foram realizados para a elucidação dos mecanismos de deposição do revestimento, técnicas de controle e processamento industrial desses revestimentos (17) (18) (19) (20) (21).

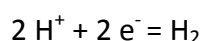
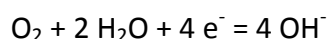
Esses revestimentos são obtidos pela imersão de peças metálicas em soluções contendo íons de titânio, zircônio, cério entre outros, e são genericamente assim chamados devido a sua natureza inorgânica e espessura, na ordem de dezenas de nanômetros (22). Os nanocerâmicos vêm sendo desenvolvidos para ligas de alumínio (17) (19) (20), magnésio (10), aços (22) (23) e aços galvanizados (6) (24). Pela natureza da formação deste revestimento e sua característica cerâmica, tendem a apresentar fissuras (10) (18) (22) (24) e, muitas vezes, são porosos (21) (25). Atualmente existem formulações comerciais de revestimentos nanocerâmicos para aplicação industrial (26), inclusive de fabricação nacional (27).

Em contraste com a camada cromatizada que se auto repara, os filmes nanocerâmicos não são capazes de restaurar sua camada protetiva após dano ou ataque corrosivo. Pode ocorrer fenômeno de preenchimento de fissuras devido à formação de produtos de corrosão dentro dos defeitos do filme, levando a uma estabilização parcial do filme (8).

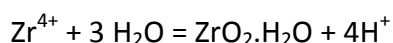
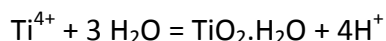
#### I. Mecanismo de deposição

O mecanismo de deposição desses revestimentos foi inicialmente para ligas de alumínio. Neste substrato a deposição do filme se inicia em partículas de fase intermetálica presente na superfície. Nessas partículas ocorrem as reações catódicas que propiciam um aumento local do pH da solução, promovendo a precipitação dos cátions presentes em solução. Esta precipitação localizada torna a espessura do filme heterogênea (19) (20).

Lunder *et al.* (21) afirmam que a camada de conversão de Ti/Zr formada sobre uma liga de alumínio não é uniforme e é afetada pela presença de partículas intermetálicas catódicas na superfície. Durante a formação do filme, a presença de fluoretos livres dissolve a camada de óxido de alumínio. As reações catódicas, que ocorrem predominantemente nas partículas intermetálicas, são a redução de oxigênio e evolução de hidrogênio.



A camada de difusão alcalina formada adjacientemente às partículas intermetálicas favorecem as seguintes reações químicas e eletroquímicas sobre as, levando à precipitação de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , para soluções à base de zircônio e titânio (20) (21).



Para as ligas de alumínio e magnésio a presença de áreas intermetálicas catódicas na superfície da liga é importante para a deposição de um filme contínuo.

Entretanto, partículas intermetálica podem causar defeitos na camada de conversão (20).

No caso da formação da camada de conversão sobre o aço galvanizado, seu crescimento inicia através da dissolução do zinco do substrato e dá origem a um gradiente de pH, o qual causa a precipitação de óxidos e hidróxidos de zircônio e titânio na superfície do zinco (6).

Apesar do mecanismo que envolve reações catódicas sobre partículas intermetálicas ser descrito para substratos de alumínio e magnésio, algo semelhante pode ocorrer sobre o aço galvanizado: Puomi *et al.* (28) verificaram para amostras de aço galvanizado (0,2% Al em peso) e Galfan (5,0% Al em peso) que este último apresentava maior quantidade de zircônio depositado, sendo considerado mais reativo.

Quando uma camada de conversão de óxido é formada, o gradiente de pH em frente à superfície da amostra não é mais mantido. Consequentemente crescimentos adicionais da camada ocorrem em taxas mais lentas na interface metal/camada convertida, providas por transporte de massa através de nanoporos presentes na camada convertida (6). O processo de conversão gera uma camada amorfa e inorgânica que consiste principalmente de óxidos dos íons zircônio ou titânio. A Figura 4 exemplifica o mecanismo de deposição da camada de conversão. Stromberg *et al.* (6) propuseram que a camada convertida apresenta uma concentração maior de fluoretos nas camadas mais externas e que a espessura do revestimento é governada essencialmente pelo tempo de conversão da camada.

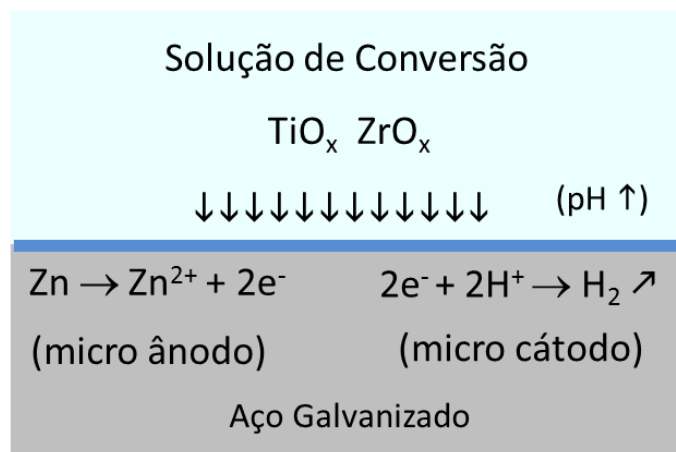


Figura 4. Esquema demonstrando o mecanismo de deposição da camada de conversão.

## II. Parâmetros que influenciam a deposição do revestimento nanocerâmico

### a) Tempo

Um dos principais fatores que influenciam a qualidade da camada de nanocerâmico depositada e, por consequência, a proteção contra corrosão, é o tempo de imersão do substrato na solução de conversão. Stromberg *et al.* verificaram através de estudos de impedância que a resistência aumentava rapidamente à medida que a camada era formada, usando amostras de aço galvanizado confeccionada de forma a obter gradientes de conversão com uma solução à base de zircônio. A resistência do filme atingiu seu máximo em tempos intermediários de conversão quando uma espessura de aproximadamente 60nm foi atingida. Tempos maiores de conversão levaram a uma deterioração substancial das propriedades de barreira da camada convertida. Em seu experimento, uma camada convertida de aproximadamente 40nm já era suficiente para suprimir a transferência de carga na interface do revestimento com o metal que se originava da presença do oxigênio. A formação de uma camada inicial era seguida pelo crescimento de uma camada menos compacta e porosa. A formação da camada porosa foi atribuída a defeitos introduzidos pela dissolução de óxido de zircônio em locais preferenciais sobre a superfície, causando o declínio do revestimento convertido (6).

Andreatta *et al* (20) acompanharam o desenvolvimento da camada de revestimento nanocerâmico em função do tempo sobre um substrato de alumínio tratado com uma solução à base de zircônio e titânio, utilizando a técnica Microscopia de Força Atômica com Sonda Kelvin que permite a aquisição de mapas topográficos e potenciais elétricos simultaneamente. Eles verificaram que a deposição iniciava preferencialmente nas áreas catódicas formadas pelas partículas intermetálicas, como já citado por outros autores (19) após 60s de imersão na solução de conversão. A camada de conversão depositada nos intermetálicos tendia a reduzir o potencial elétrico em relação à matriz. Para tempos de imersão maiores que 120s a deposição se estendeu para áreas ao redor dos intermetálicos, levando ao crescimento lateral da camada de conversão. Isto resultou em uma distribuição mais uniforme do potencial sobre a superfície da liga e uma queda da diferença de potencial elétrico entre os intermetálicos e a matriz. Para tempos de imersão entre 180 e 200s a superfície

pareceu extensivamente coberta pela camada de conversão. O potencial se tornou ainda mais uniforme sobre a superfície da liga e a diferença de potencial dos intermetálicos relativo à matriz se reduziu. Quando a superfície da liga foi completamente coberta pela camada de conversão, foi verificado que o potencial de circuito aberto da liga exibiu um platô. Tempos mais longos de imersão (300s) resultaram em uma cobertura completa da superfície e aumento da espessura da camada de conversão, que era particularmente saliente nas regiões intermetálicas (20). O diagrama da Figura 5 auxilia na compreensão do estudo.

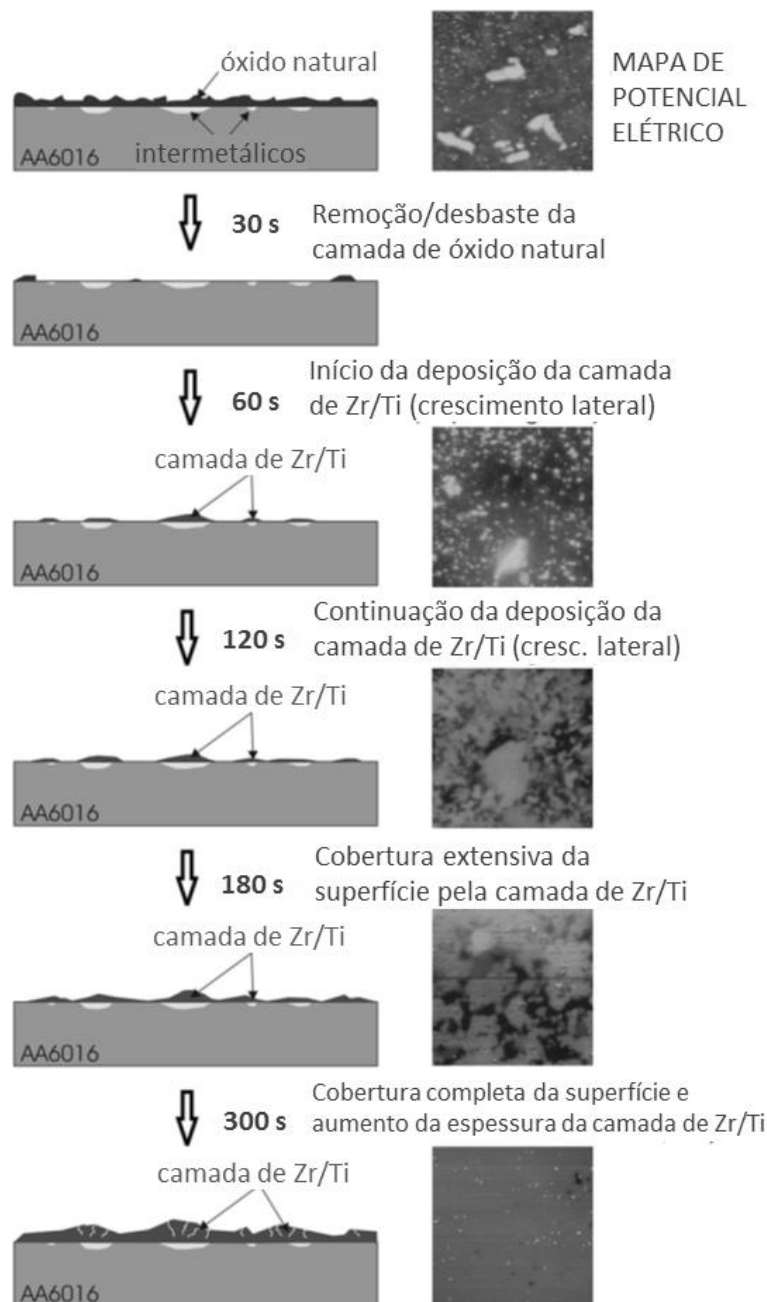
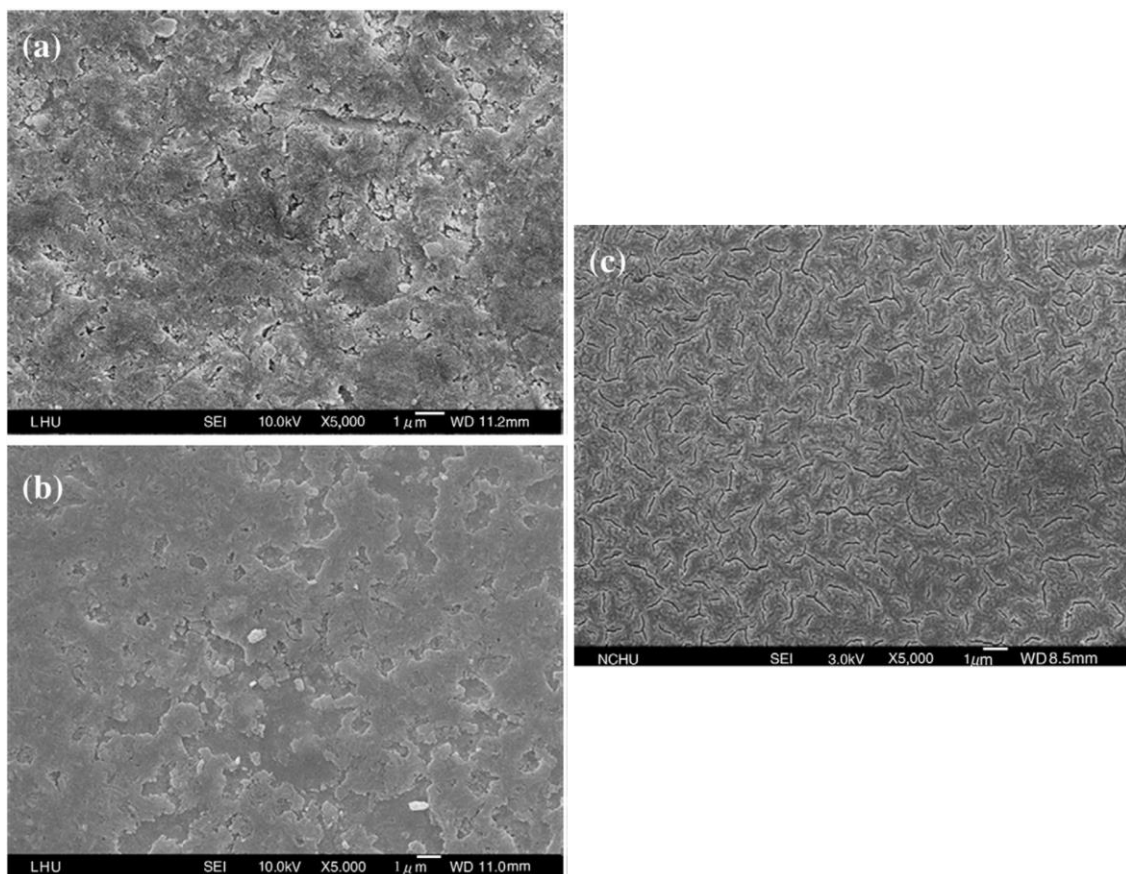


Figura 5. Diagrama explicativo das etapas de formação da camada de conversão à base de Zr e Ti (20).

Mais recentemente Tsai *et al.* (24) verificaram para um substrato de aço eletrolgalvanizado e tratado com uma solução à base de titânio que em 300s a camada convertida obtém as melhores propriedades de barreira através de impedância eletroquímica. Em tempos menores (200s) e maiores (500s) a camada convertida não apresenta propriedades satisfatórias. Essa condição ótima em 300 s também foi verificada pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto do substrato em contato com a solução de conversão, que apresenta o potencial mais nobre neste intervalo de tempo. As imagens de MEV obtidas dessas amostras deixam clara a relação entre a morfologia da camada convertida e suas propriedades de barreira: em 200 s a camada é bastante heterogênea; em 300 s ela adquire um aspecto mais uniforme; em 500 s ela passa a apresentar um aspecto bastante peculiar, como se fosse bastante espessa e entrecortada por fendas, podendo ser observado na Figura 6.



**Figura 6. Imagens obtidas por MEV de aço eletrolgalvanizado recoberto com camada de conversão à base de Ti por diferentes tempos de imersão: 200 s (a); 300 s (b); 500 s (c) (24).**

Em 2012 Mohammadloo *et al.* (22) publicaram estudos realizados para um revestimento à base de hexafluorozircônico sobre uma chapa de aço laminado a frio. Eles verificaram que a morfologia da superfície submetida à imersão na solução por



30s é similar ao da superfície original do aço, indicando que o filme convertido é muito fino para mudar a morfologia do substrato. Para as amostras com tempos maiores de imersão, entre 60 e 90s, uma superfície uniforme e sem micro fissuras era obtida. As amostras tratadas em 120 e 180 s apresentaram micro fissuras com superfície não uniforme, sendo esta última característica pior para 180s. As imagens obtidas por MEV pelos autores são mostradas na Figura 7. De acordo com os autores, o vácuo do MEV não poderia ser a razão para o surgimento das microfissuras nas amostras (21), pois todas as amostras deveriam apresentar as fissuras, o que não foi observado. A tensão causada pela não uniformidade da espessura do filme ou pela desidratação do filme convertido ao final do processo de formação do filme, pode ser responsável pelo aparecimento de fissuras, que podem influenciar negativamente a resistência à corrosão por criarem caminhos condutivos pela permeação do eletrólito através do revestimento. A menor densidade de corrente de corrosão foi verificada para a amostra imersa por 90s, seguida de 60, 120 e 180s nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Todas as amostras apresentaram potenciais de corrosão mais nobres que a amostra sem tratamento (22).

Puomi *et al.* verificaram que o tempo de contato com a solução de conversão se torna um fator significativo à medida que a concentração da solução diminui, indicando possível interação entre os dois fatores (28).

Todos os autores citados verificaram a existência de um tempo ótimo para o processo de conversão com nanocerâmico, que pode variar segundo o substrato e a solução empregada. Assim, se o substrato metálico for mantido em contato por um tempo muito curto, o processo de conversão será iniciado sobre as áreas catódicas, mas não conseguirá se estender sobre toda a superfície. Após esse primeiro período, a camada se estende para áreas ao redor das áreas catódicas, levando ao crescimento lateral da camada de conversão, mas se a amostra for deixada por um tempo mais longo, a camada torna-se espessa e fissuras devido a tensões internas resultantes da formação do revestimento podem surgir, levando à perda das propriedades protetivas do filme.

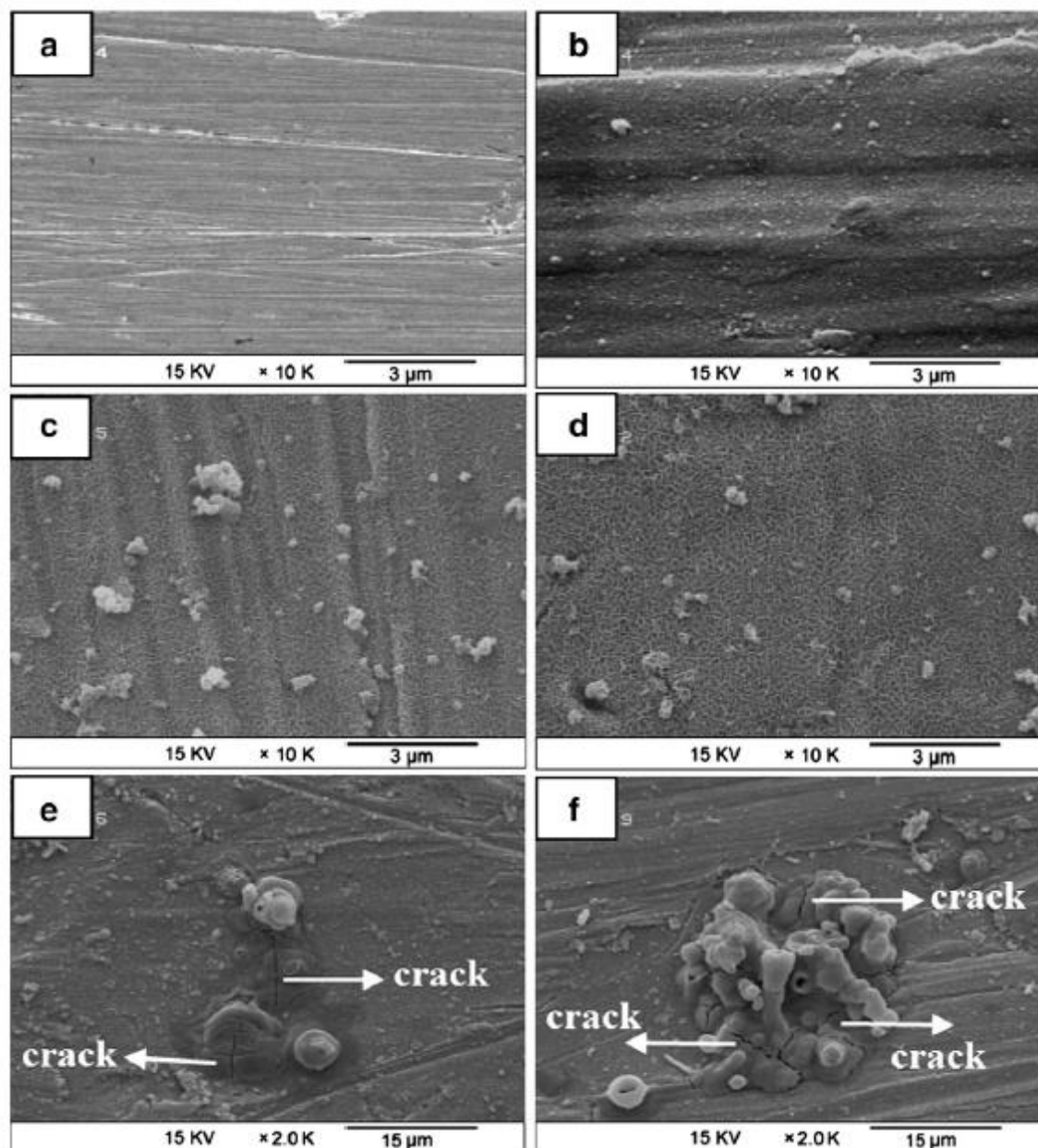


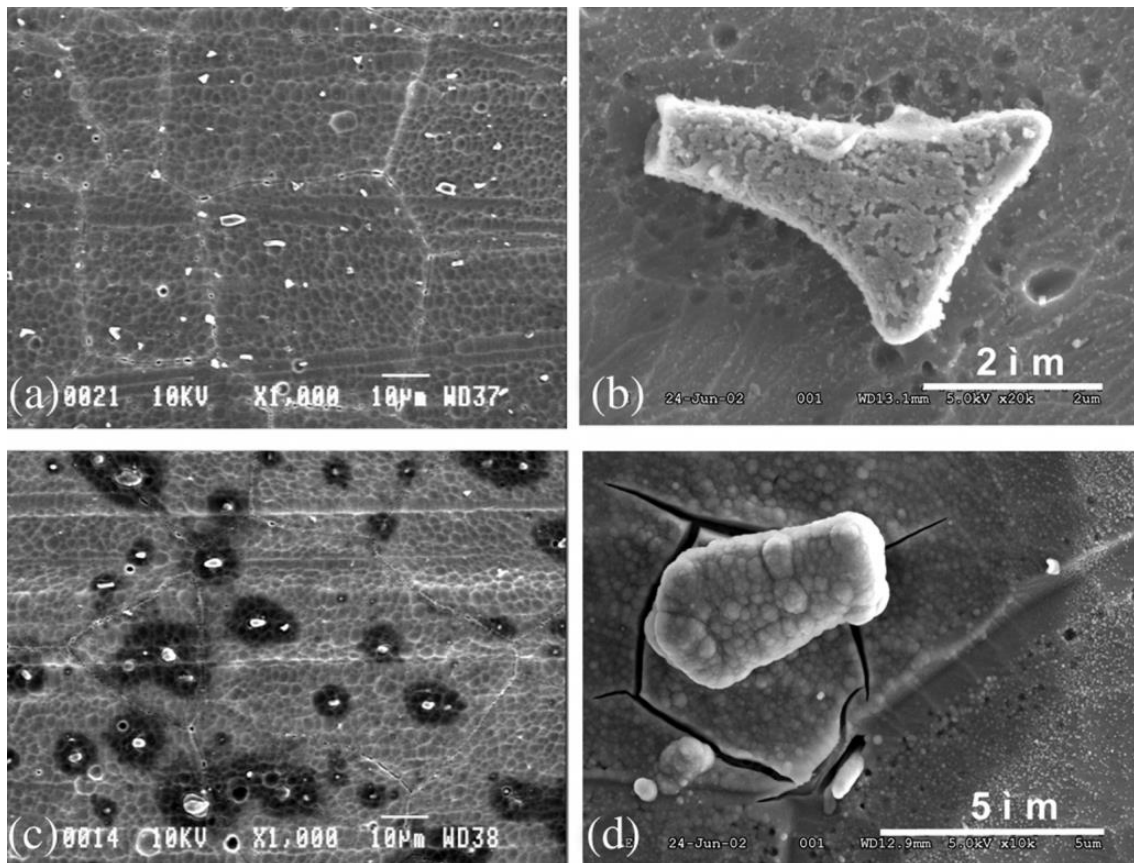
Figura 7. Imagens obtidas por MEV de amostras de aço sem revestimento (a) e imersas por tempos diferentes em solução de conversão à base de Zr: 30 s (b); 60 s (c); 90 s (d); 120 s (e); 180 s (f). A palavra *crack* nas imagens (e) e (f) pode ser traduzida por “fissura” (22).

### b) pH

O pH do banho de conversão é um dos fatores que interferem na deposição do filme. Ele que controla a espessura da interface de difusão alcalina formada adjacientemente às áreas catódicas.

Uma das primeiras patentes de produto utilizando zircônio e titânio já apontava que um melhor desempenho contra corrosão pelo filme era observado quando a solução de conversão era mantida na faixa de pH de 3,5 a 4,5 (16).

Lunder *et al.* (21) verificaram que o aumento do pH da solução de conversão de 2,9 para 4,0 facilita a deposição da camada de conversão, à medida que o aumento do pH global da solução promove o crescimento de uma camada de difusão alcalina ao redor das partículas intermetálicas, como pode ser visualizado na Figura 8. Quando o pH é muito baixo, a deposição do filme não é efetiva, pois a interface de difusão alcalina é menor. Porém o pH deve ser mantido abaixo do valor limite em que ocorre a precipitação completa dos íons de interesse em solução.



**Figura 8.** Imagens obtidas por MEV de amostras de alumínio submetidas a tratamento com solução à base de Zr e Ti em dois pH: 2,9 (a) e (b), 4,0 (c) e (d) (21).

Mohammadloo *et al.* também verificaram em seus estudos que a menor densidade corrente de corrosão foi desenvolvida pela amostra preparada com pH 4,5, seguido por pH 3,5 e pH 5,5, indicando a existência de um pH ótimo para a deposição (22).

Também foi observado por Verdier *et al.* que há um aumento na quantidade de zircônio ou de titânio no filme convertido sobre substratos de liga de magnésio ao aumentar o pH de soluções com concentrações distintas de hexafluorotitânico e

hexafluorozircônico. Além disso, houve uma redução na densidade de corrente observada nos ensaios eletroquímicos, sugerindo que um filme mais protetivo foi formado para soluções com pH mais elevado (18).

Assim, a existência de um pH adequado para a deposição da camada de nanocerâmico é consenso entre vários autores que estudaram soluções ora contendo Zr ora Ti e em substratos diferentes, situando-se provavelmente entre pH 3,5 e 4,5.

### **c) Concentração**

As soluções mais eficazes em geral são as menos agressivas ao substrato. Isso porque as soluções para conversão de revestimentos nanocerâmicos geralmente contém o ânion fluoreto, que tem um efeito negativo na formação do filme. Em altas concentrações deste ânion o filme desaparece progressivamente (15) (21).

A quantidade de Zr ou Ti e seu estado químico no filme convertido são funções das concentrações dos ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico. Ao se modificar a concentração dos ácidos, modificam não apenas as concentrações de Zr e Ti, mas também a concentração de fluoreto (29).

Os íons fluoretos presentes na solução tendem a inibir a reação com os íons hidroxila liberados na interface. Em alta concentração de ácido hexafluorozircônico os filmes formados tendem a ser pobres em Zr, porque os cátions complexados pelo íon fluoreto tem seu pH de precipitação deslocado para valores mais altos que os tipicamente alcançados na interface (29). Assim, uma baixa concentração do ácido hexafluorozircônico favorece a formação do filme de zircônio (18), sendo esta concentração da ordem de  $10^{-3}$  M (29). A Figura 9 mostra um gráfico tridimensional representando a concentração de Zr no filme formado em função do pH e de pF ( $pF = -\log [F^-]$ ), mostrando a forte relação inversa entre a deposição de Zr e a concentração de fluoreto em solução. Esta relação entre a concentração de ácido e o filme depositado é válida também para soluções à base de hexafluorotitânico e a concentração de Ti na camada formada (18) (29).

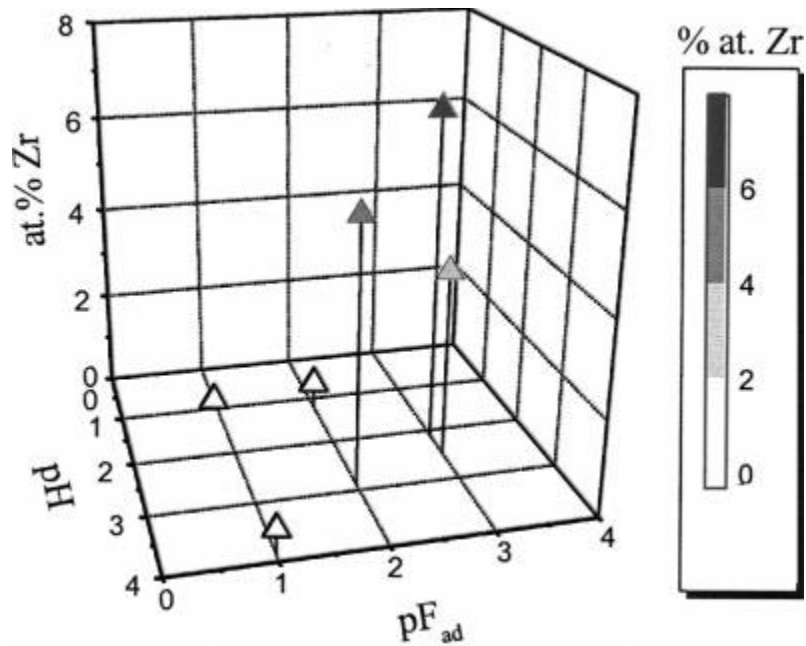


Figura 9. Gráfico tridimensional mostrando o percentual de Zr presente na camada convertida em função do pH e de pF ( $pF = -\log [F]$ ). Verifica-se a relação inversa entre o filme formado e a concentração de fluoreto (29).

A quantidade de Zr no filme formado está relacionada à resistência à corrosão do sistema, que pode ser representada pela entidade  $R_p$  – resistência à polarização. Na Figura 10 pode-se observar a relação inversa entre a concentração de fluoreto, representada pela entidade pF, e  $R_p$ , mesmo comportamento observado para a quantidade de Zr no filme.

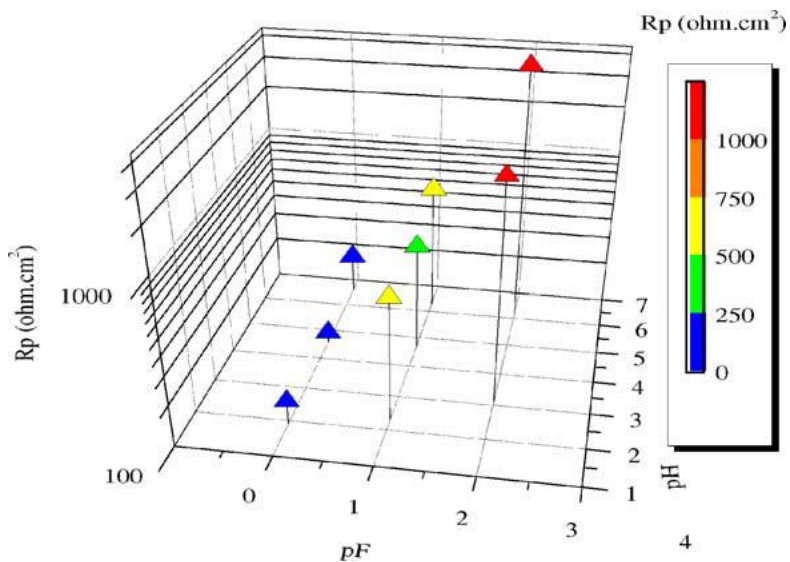


Figura 10. Gráfico de  $R_p$  em função do pH e de pF. Verifica-se que quanto maior pF, isto é, quanto menor a concentração de fluoreto, maior  $R_p$  (30).

Hamdy *et al.* (10) também observaram um comportamento adverso para altas concentrações de reagente, no caso uma solução oxiclreto de zircônio, usando um substrato de magnésio. As amostras depositadas com soluções de 5, 10 e 20 g.L<sup>-1</sup> de oxiclreto de zircônio apresentaram menor corrosão, enquanto que a amostra tratada como 50 g.L<sup>-1</sup> mostrou uma superfície severamente corroída, com uma camada de zirconato fracamente aderida à superfície metálica (10).

É citado em uma patente de produto (16) que quantidades 0,5 x10<sup>-3</sup> M de Zr já são suficientes para a formação de um filme satisfatório, além de que a quantidade presente de fluoretos deve ser a mínima necessária para complexar os íons de titânio e de zircônio em solução.

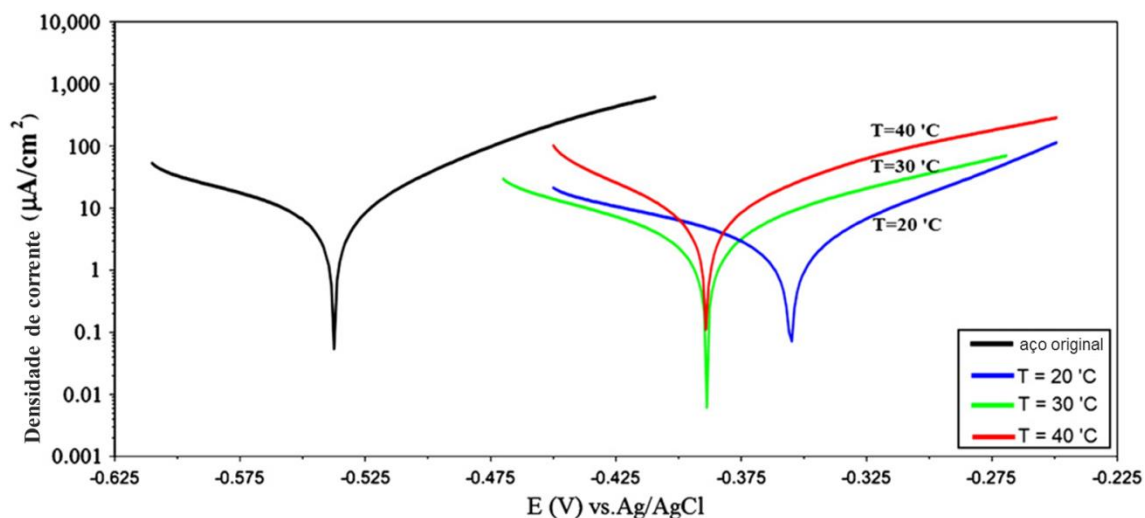
De forma geral as soluções de hexafluorotitânico apresentam comportamento similar as de hexafluorozircônico quanto à relação entre concentração e resistência à corrosão da camada formada (16) (29). Porém, os íons de Zr e Ti quando no quarto estado de oxidação tem comportamentos diferentes. Íons Ti<sup>4+</sup> são menores que íons Zr<sup>4+</sup> e a eletronegatividade do Ti é maior que a do Zr. Em soluções aquosas essas diferenças são traduzidas em números de coordenação diferentes, 6 para o Ti e 8 para o Zr. Como consequência estes dois cátions se comportam diferentemente quando o pH aumenta. Para o titânio a forma de TiO<sub>2</sub> é comumente encontrada, enquanto que para o zircônio dependendo da composição da solução pode ser encontrado na forma de óxido ZrO<sub>2</sub>, oxihidróxido ZrO<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2x</sub> e também como hidroxifluoreto. As soluções mais concentradas em hexafluorozircônico tendem a favorecer a formação de vários compostos enquanto que soluções mais diluídas favorecem a formação de ZrO<sub>2</sub> (29).

As literaturas consultadas indicam que uma concentração alta de reagentes é nociva para a formação do filme, mesmo para substratos diferentes. Nos estudos que utilizaram os ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico o efeito adverso sobre a camada convertida advém da alta concentração de fluoreto. No entanto, existe um limite mínimo da concentração dos reagentes para que ocorra a deposição do filme.

#### **d) Temperatura**

Mohammadloo *et al.* verificou a existência de uma temperatura ideal dentro de uma faixa de 20 a 40°C para um substrato de aço tratado com solução à base de Zr,

sendo a menor temperatura testada a que obteve a menor corrente de corrosão (22), como mostra o gráfico da Figura 11.



**Figura 11. Gráfico mostrando curvas de polarização potenciodinâmica de amostras de aço tratados com solução à base de Zr. A amostra tratada em 20°C apresenta o potencial mais nobre e a menor densidade de corrente segundo o autor (22).**

Puomi *et al.* verificaram para amostras de aço galvanizado e Galfan que uma temperatura ideal, aplicando uma solução de conversão também à base de Zr, seria em torno de 40°C, em testes realizados entre 20 e 60°C. Foi verificado que a temperatura se torna um fator mais importante para a qualidade da camada depositada à medida que a concentração da solução de conversão diminui (28).

Para a temperatura da solução de conversão os autores consultados divergem quanto ao valor ideal para a obtenção de um revestimento mais protetivo. É importante observar que os substratos empregados nos estudos consultados são diferentes.

#### **e) Agitação da solução**

Desde que a formação da camada de conversão é controlada pela variação do pH local, a espessura e distribuição do depósito devem ser afetadas pela agitação do eletrólito. Aumentar a agitação da solução causa uma redução na camada de difusão alcalina sobre as áreas catódicas, restringindo a zona onde o pH é elevado o suficiente para permitir a deposição de uma camada de conversão contínua (21).

### 3.2.2.3. Outros revestimentos de conversão inovadores

#### I. Sílica

A sílica e os silicatos em geral são materiais que tem mostrado propriedades anticorrosivas potencialmente interessantes. É conhecido que o silicato de sódio tem ação inibidora da corrosão e tem sido usado para esta aplicação nos últimos anos (31). Em algumas aplicações comerciais, revestimentos de sílica são usados como cobertura para aumentar as propriedades anticorrosivas da cromatização trivalente (32) e também no selamento de poros de fosfatizados (31). A deposição de uma fina camada de sílica ou silicato diretamente sobre a superfície do aço ou do zinco tem sido extensivamente explorada. Sua aplicação sobre ligas de alumínio e magnésio também vem sendo estudadas (31). Essa camada pode ser aplicada a partir de soluções de silicatos ou de uma suspensão formada por partículas de sílica, e depositados por diferentes métodos como *dip coating*, *spin coating*, precipitação, deposição eletroforética e sol gel (32).

A molécula  $\text{Si(OH)}_4$  pode ser condensada na superfície do zinco devido à presença da hidroxila, levando à formação de um silicato na superfície do zinco em um valor específico de pH. Usualmente quando a fração molar de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de uma solução de silicato de sódio é maior que 2, parte do silicato pode condensar em sílica polimérica, formando um sol de sílica. Quanto maior esta razão, maior a quantidade de sílica e sílica polimérica será formada na solução. Conseqüentemente, quanto menor a razão molar, maior a quantidade de sílica monomérica e maior o valor de pH da solução. Em certo intervalo de pH, uma quantidade de sílica polimérica é benéfica para a formação de um filme contínuo. Entretanto, o hidróxido de zinco pode ser dissolvido em pH muito altos, e a sílica polimérica pode ser hiper polimerizada em concentrações maiores de sílica, resultando em um efeito negativo na formação do revestimento de sílica. Sobre o aço galvanizado, o desempenho do revestimento melhora com frações molares de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  em torno de 3,5, mas decresce para razões maiores. Os revestimentos de silicato sobre aço galvanizado são principalmente compostos de óxidos e hidróxidos de zinco, silicatos de zinco e  $\text{SiO}_2$ . A hipótese aceita para a estrutura do filme é que seja constituída de ligações reticuladas  $\text{Si-O-Si}$  e  $\text{Si-O-Zn}$  (31).



## II. Molibdênio

O uso do molibdênio como alternativa ao cromo hexavalente advém do fato de o molibdênio ter características químicas similares ao do cromo, pertencendo ao mesmo grupo do cromo na tabela periódica. O Mo também é conhecido por ser um inibidor de corrosão localizada quando presente nos eletrólitos na forma de Mo(VI) ou como elemento de liga no aço (33). Assim se apresenta como uma boa alternativa visto que uma quantidade residual de Mo(VI) pode atuar como regenerador do filme (34). Os tratamentos de conversão à base de molibdatos podem ser obtidos pela simples imersão ou com polarização catódica. O pH dos banhos e os tipos de ácidos utilizados para ajuste do pH tem significativa influência na qualidade da camada depositada. Ácidos nítricos, fosfóricos e sulfúricos são comumente usados. A formação do filme ocorre na faixa de pH de 1 a 6 para qualquer um dos ácidos. Acima de pH 6 a camada não é formada ou não apresenta boas propriedades anticorrosivas. Outros parâmetros de deposição como a concentração de molibdatos, temperatura, aditivos e tempo de imersão também influenciam o desempenho do revestimento de conversão com molibdênio. Em geral, as faixas destes parâmetros ficam entre 0,1 e 1,0 M de molibdato, pH 3 a 6, temperatura entre 25°C e 60°C e tempo de imersão de 1 a 20 min (33).

Estudos em aço eletro galvanizado mostraram que as soluções acidificadas com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e com pH ajustado para 3 têm melhores propriedades anticorrosivas. Já para o ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) os revestimentos obtidos que tiveram melhores resultados foram os obtidos com pH 5. A permanência por tempos muito longos nas soluções desses dois últimos ácidos também é prejudicial para a qualidade do filme. Somente para o ácido fosfórico em pH 3 é que tempos maiores obtiveram melhores resultados da resistência do filme. No estudo em questão a temperatura não pareceu afetar as propriedades do filme (33).

## III. Vanádio

Soluções contendo vanádio são usadas como inibidores de corrosão em sistemas de pintura e pigmentos (35). Recentemente vem sendo estudadas como revestimentos de conversão (35) (36).

O número de coordenação dos vanadatos em soluções aquosas envolvem diversas reações de protonação/desprotonação, assim como polimerização para a formação de oligômeros de variados pesos moleculares, dependendo do pH e da concentração. A polimerização de oligômeros menores incolores ocorre com a acidificação da solução formando decavanadatos que apresentam coloração laranja. Em termos de proteção contra corrosão, soluções contendo oligômeros menores tem melhor eficácia que soluções com oligômeros maiores, assim as soluções devem trabalhar em pH superior a 4 (36). Os revestimentos formados possuem fissuras originadas devido à alta hidratação do óxido assim que depositado e sua posterior desidratação depois que removido da solução de conversão. A quantidade de fissuras aumenta com o tempo de imersão na solução de conversão (35). No entanto o aumento de temperatura parece ter um comportamento benéfico na redução do número de fissuras. Estudos mostram que revestimentos de conversão à base de V aumentam significativamente a resistência à corrosão de ligas de magnésio (35).

#### IV. Terras raras

Há registro de estudos com terras raras já nos anos 1980 com a utilização de Háfênio (16). Recentemente trabalhos utilizando terras raras para revestimento de conversão relatam o uso de neodímio, cério e lantânio. Jin *et al.* usaram uma solução de nitrato de neodímio  $5\text{g.L}^{-1}$  a  $50^{\circ}\text{C}$  para o tratamento de ligas de magnésio por 20 min de imersão (37). O uso de lantânio também é encontrado na literatura. Kong *et al.* aplicaram um revestimento de conversão sobre aço galvanizado por imersão durante 30min em solução contendo  $20\text{g.L}^{-1}$  de nitrato de lantânio com  $10\text{g.L}^{-1}$  de ácido cítrico a  $70^{\circ}\text{C}$  com resultados satisfatórios em termos de proteção contra corrosão (38).

Também o cério é uma das terras raras que possui destacados estudos como alternativa à cromatização tradicional. Conde *et al.* (39) citam em seu trabalho que a deposição de cério sobre ligas de alumínio ocorre devido à presença de partículas intermetálicas que formam áreas catódicas onde se dá a precipitação da camada convertida. Quando maior e mais refinada a distribuição dessas partículas, mais homogêneo o filme depositado (39), processo semelhante ao descrito para o Zr sobre alumínio (19) (20). Conde *et al.* utilizaram em seu trabalho uma solução de 10ppm de cloreto de cério hepta hidratado. Nestas soluções o Ce se apresenta na forma Ce

tetravalente, e reage sobre a superfície do metal se reduzindo a Ce trivalente. Os autores verificaram que o pH da solução, a quantidade de cloreto presente na solução e o balanço eletroquímico entre os principais constituintes da liga e da matriz afetam a homogeneidade do filme depositado. Sun et al. usaram uma solução de nitrato de cério 0,02M em pH ácido, formando um complexo de hidróxido de cério tetravalente, que depois é reduzido a Ce trivalente. As peças de liga de magnésio foram imersas na solução entre 10 e 15 min a 35°C, obtendo bons resultados quanto à proteção contra corrosão. Eles verificaram que a camada é formada principalmente por CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40).

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Produção das amostras

#### 4.1.1. Materiais empregados

Os corpos de prova, com dimensões de 50 x 50 x 0,4mm, foram extraídos de uma chapa de aço galvanizado minimizado comercial. Os reagentes usados foram os ácidos hexafluorozircônico ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) e hexafluorotitânico ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ) adquiridos da Sigma Aldrich. Foi utilizado hidróxido de amônio para ajustar o pH das soluções.

O processo de obtenção dos revestimentos seguiu em parte o procedimento adotado por outros autores (41) (42) (43) (44). Os corpos de prova passaram por uma etapa de desengraxe alcalino ( $70\text{g.L}^{-1}$  de Saloclean 667 fornecido por Klintex) entre 65 e  $70^\circ\text{C}$  e ativação em solução de ácido nítrico  $5\text{ mL.L}^{-1}$  por 10 s. Após a imersão nas soluções pelos tempos devidos, os corpos de prova produzidos foram lavados em água corrente e enxaguados com água deionizada. Após foram secos com jato de ar quente. O diagrama da Figura 12 resume o processo de preparação dos corpos de prova para execução do planejamento fatorial.

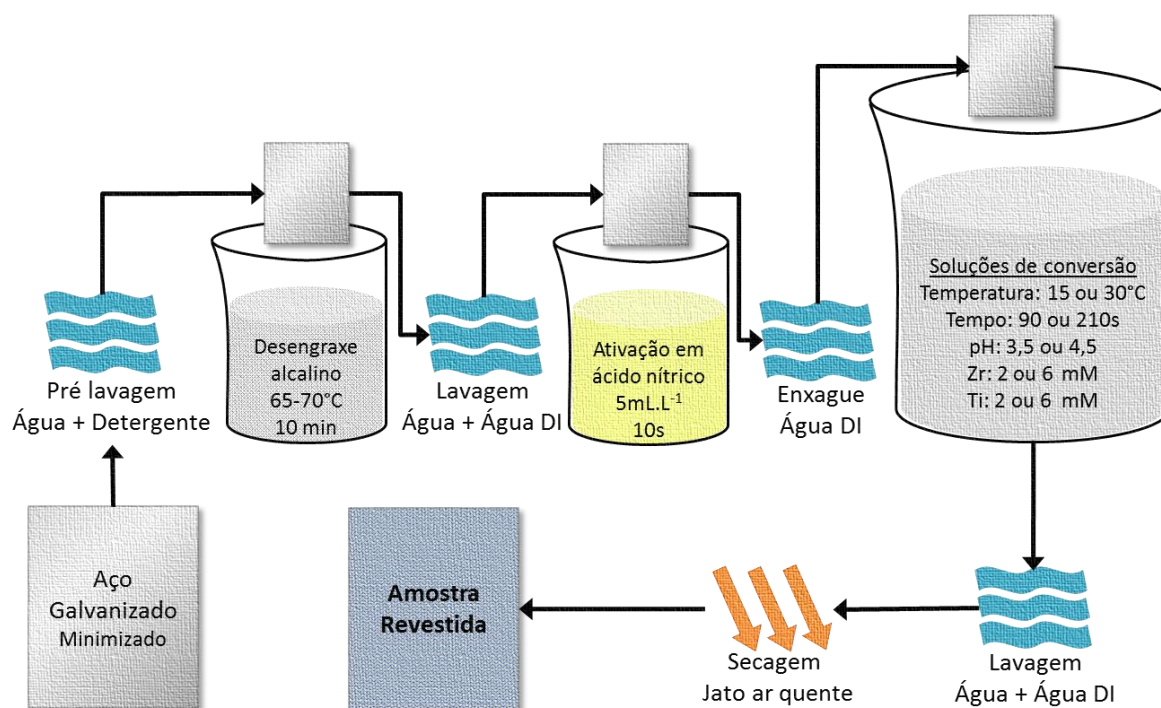


Figura 12. Diagrama de produção das amostras.

#### 4.1.2. Projeto de Experimento

No intuito de investigar as interações existentes entre as variáveis que a literatura apresenta como responsáveis pela qualidade final da camada de conversão à base de Ti e Zr, foi utilizado um projeto de experimentos fatorial com 5 fatores, cada um deles com dois níveis.

Os fatores escolhidos para o estudo são as concentrações de Zr e de Ti, o pH, a temperatura da solução e o tempo de imersão dos corpos de prova em cada solução preparada. Os níveis escolhidos para cada fator tiveram como base a literatura consultada, trabalhos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa e alguns estudos preliminares. Na Tabela 1 constam os fatores e respectivos níveis.

**Tabela 1. Resumo dos fatores e níveis utilizado no planejamento fatorial.**

Fatores	Nível baixo	Nível alto
Temperatura da solução	15°C	30°C
Tempo de imersão	90 s	210 s
pH	3,5	4,5
Concentração $H_2ZrF_6$	2 mM	6 mM
Concentração $H_2TiF_6$	2 mM	6 mM

O planejamento fatorial foi fracionado devido à quantidade de peças geradas, já que se entendeu que havia necessidade de realizar repetição, isto é, para cada condição testada, pelo menos duas peças foram produzidas. Optou-se pela blocagem do experimento por conta da impossibilidade de realização de todos os ensaios sob as mesmas condições experimentais. Cada repetição foi então dividida em dois blocos, com um total de quatro blocos. Em cada bloco foi inserido um ponto central para teste de possíveis efeitos não lineares e para melhor aproximação do erro experimental. As variáveis de resposta escolhidas foram as resistências elétricas dos revestimentos obtidas nos ensaios de impedância eletroquímica em 1, 2, 6 e 24h de exposição à solução de NaCl 0,1M. Para a estruturação do planejamento de experimentos, bem como a análise das variáveis resposta, foi utilizado o software Minitab 16. A matriz de ensaios (níveis não codificados) e estrutura de alias do fracionamento bem como o efeito confundido na blocagem são mostradas na Tabela 2. Matriz de ensaios utilizada no estudo fatorial. e Figura 13, respectivamente.

Tabela 2. Matriz de ensaios utilizada no estudo fatorial.

MATRIZ DE ENSAIOS							
ORDEM DE ENSAIO	FATORES					IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	BLOCO
	Temperatura	Tempo	pH	Zr	Ti		
1	30	210	3,5	6	2	33	4
2	22,5	150	4,0	4	4	36	4
3	15	90	3,5	2	6	28	4
4	30	210	3,5	2	6	29	4
5	15	90	4,5	6	6	34	4
6	30	210	4,5	6	6	35	4
7	30	210	4,5	2	2	31	4
8	15	90	4,5	2	2	30	4
9	15	90	3,5	6	2	32	4
10	15	90	4,5	2	2	12	2
11	30	210	4,5	6	6	17	2
12	15	90	3,5	6	2	14	2
13	22,5	150	4,0	4	4	18	2
14	15	90	4,5	6	6	16	2
15	30	210	3,5	2	6	11	2
16	15	90	3,5	2	6	10	2
17	30	210	4,5	2	2	13	2
18	30	210	3,5	6	2	15	2
19	15	210	4,5	6	2	26	3
20	22,5	150	4,0	4	4	27	3
21	15	210	3,5	2	2	20	3
22	30	90	4,5	6	2	25	3
23	30	90	3,5	2	2	19	3
24	15	210	3,5	6	6	24	3
25	15	210	4,5	2	6	22	3
26	30	90	4,5	2	6	21	3
27	30	90	3,5	6	6	23	3
28	30	90	4,5	6	2	7	1
29	15	210	3,5	2	2	2	1
30	15	210	4,5	2	6	4	1
31	30	90	3,5	2	2	1	1
32	15	210	4,5	6	2	8	1
33	30	90	4,5	2	6	3	1
34	30	90	3,5	6	6	5	1
35	22,5	150	4,0	4	4	9	1
36	15	210	3,5	6	6	6	1

Gerador  
fracionamento  
I + ABCDE  
Blocagem  
Bloco = AB + CDE  
Estrutura de Alias  
A + BCDE  
B + ACDE  
C + ABDE  
D + ABCE  
E + ABCD  
AC + BDE  
AD + BCE  
AE + BCD  
BC + ADE  
BD + ACE  
BE + ACD  
CD + ABE  
CE + ABD  
DE + ABC

Figura 13. Estrutura de Alias mostrando efeitos que estão confundidos. A= Temperatura, B = Tempo, C = pH, D = Concentração de Zr, E = Concentração de Ti.

O detalhamento sobre o planejamento fatorial pode ser consultado nos anexos.

#### ***4.1.3. Comparação com processos de cromatização***

Após a análise dos dados gerados pelo planejamento fatorial, os processos que geraram o melhor e o pior resultado em termos de proteção contra corrosão foram comparados com os processo de cromatização hexavalente (SurTec 674-B), cromatização trivalente (SurTec 680) (13) e também com o substrato sem revestimento, para validar a otimização, verificar o quanto de proteção o sistema pode adicionar ao substrato e se é comparável ou supera os processos existentes.

As rotas de obtenção dos corpos de prova para esta etapa são mostradas no diagrama da Figura 14.

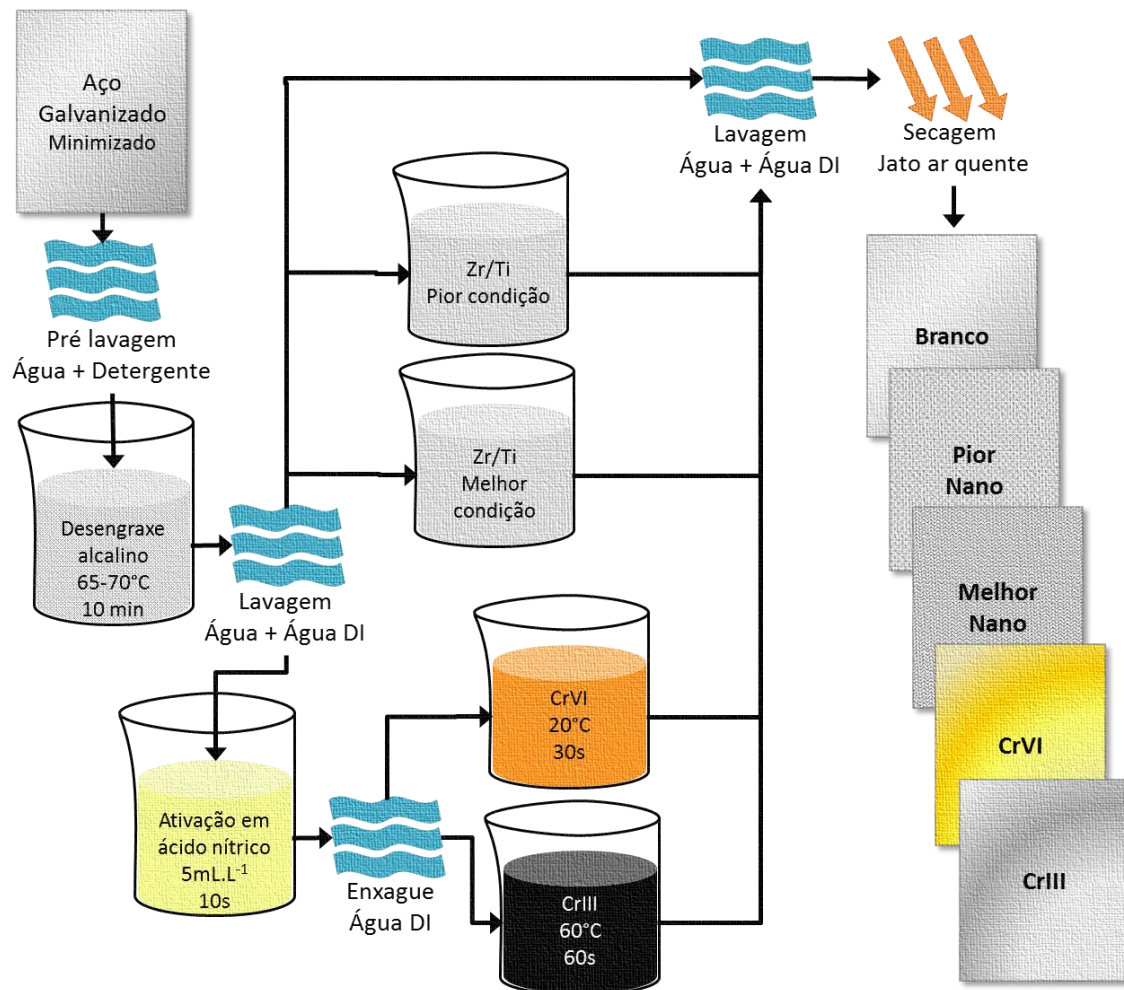


Figura 14. Rota de produção das amostras para comparação entre processos e com o substrato sem revestimento.

#### 4.1.4. Estudos paralelos

Durante a execução dos ensaios algumas questões foram levantadas e decidiu-se estudá-las paralelamente. Os estudos que apresentaram resultados pertinentes foram incluídos neste trabalho.

##### 4.1.4.1. Estudo da ativação em ácido

Na etapa de comparação dos processos (Figura 14) se observa que foi removida a etapa de ativação em ácido em relação à etapa anterior, de estudo fatorial. A remoção desta etapa se deve aos resultados deste estudo da ativação em ácido.

Neste estudo, nove peças de aço galvanizado foram desengraxadas e:

- 3 peças **não** foram **ativadas** em solução de ácido nítrico 5mL.L<sup>-1</sup>;
- 3 peças foram **ativadas** por **10s** em solução de ácido nítrico 5mL.L<sup>-1</sup>;



- 3 peças foram **ativadas** por **20s** em solução de ácido nítrico  $5\text{mL.L}^{-1}$ .

Após as peças foram imersas na solução de conversão com os parâmetros que obtiveram o melhor desempenho contra corrosão no estudo fatorial. Depois foram lavadas abundantemente, enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar quente.

É importante salientar que não foi realizado um estudo de prováveis interações entre a remoção da etapa de ativação em ácido nítrico e as demais variáveis do estudo fatorial.

#### *4.1.4.2. Estudo do tempo de imersão*

Um estudo apenas do tempo de imersão das peças na solução de conversão se mostrou pertinente ao longo dos estudos. Neste estudo as demais variáveis foram fixadas nas condições que apresentaram os melhores resultados na etapa de estudo fatorial. A etapa de ativação em ácido antes da conversão também foi excluída.

As peças foram desengraxadas, lavadas e então submetidas à solução de conversão com os demais parâmetros (concentrações dos ácidos, pH, temperatura) fixados nos valores que apresentaram os melhores resultados por: 30s, 90s, 210s, 300s e 600s. Depois foram lavadas abundantemente, enxaguadas com água deionizada, e secas com jato de ar quente.

## **4.2. Caracterização das amostras**

### ***4.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica***

A técnica eletroquímica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi o principal método de caracterização das amostras produzidas.

No ensaio de impedância as seguintes condições experimentais foram comuns para todos os ensaios realizados. Os corpos de prova foram dispostos como o eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$  e um contra eletrodo de platina imersos em um eletrólito de  $\text{NaCl}$   $0,1\text{ M}$  e pH 5. As medições foram realizadas utilizando o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302. A área exposta das amostras à solução salina foi mantida constante em  $0,63\text{ cm}^2$ .

A frequência foi variada entre 100 kHz e 10 mHz com amplitude de 10 mV a partir do potencial de circuito aberto medido pelo equipamento. A Figura 15 mostra a montagem da célula eletroquímica.

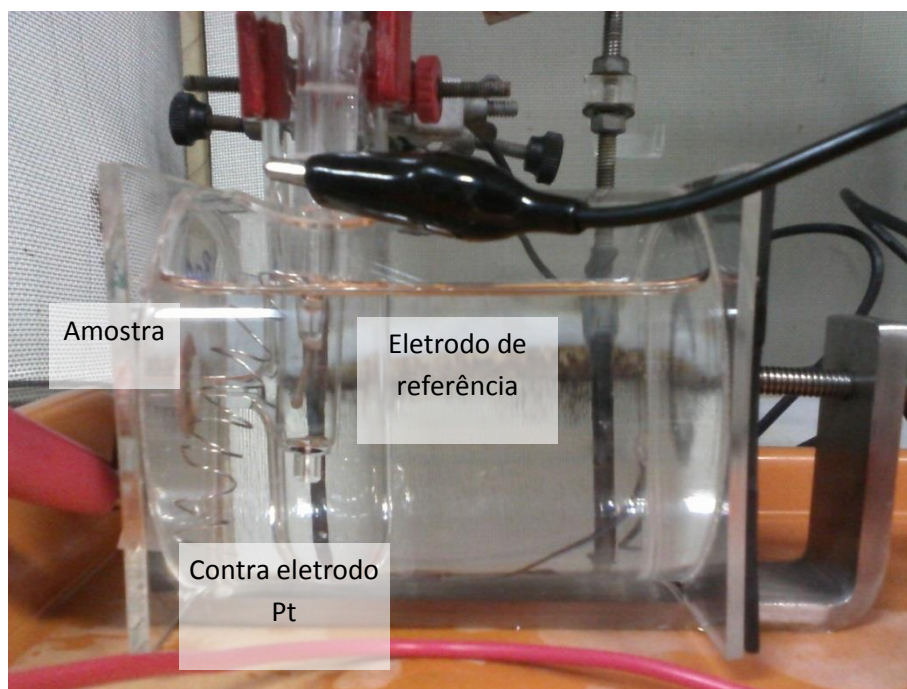
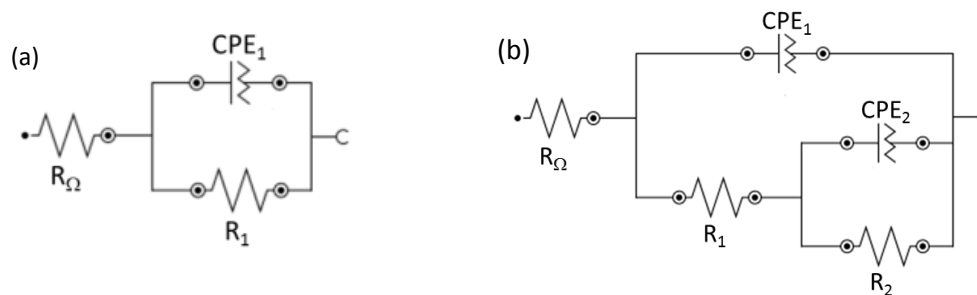


Figura 15. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de EIE.

As curvas foram obtidas com o auxílio do software FRA e os valores da resistência dos revestimentos foram obtidos utilizando o módulo de análise de dados do software NOVA 1.10. A Figura 16 apresenta os circuitos utilizados para análise dos dados. O primeiro circuito - Figura 16 (a), representa um revestimento de conversão sem falhas, onde  $R_{\Omega}$  é a resistência do eletrólito,  $R_1$  a resistência do revestimento e CPE1 um Elemento de Fase Constante (*Constant Phase Element* – CPE) que ajusta a pseudo capacitância do revestimento (22). O segundo circuito apresentado – Figura 16 (b), representa um revestimento de conversão com falha, onde os três primeiros elementos têm as mesmas funções do circuito (a) e os dois últimos,  $R_2$  e CPE<sub>2</sub> representam a resistência à transferência de carga e a capacitância de dupla camada respectivamente (9) (15) (45) (46). Preferiu-se exibir um modelo com um CPE ao invés de um capacitor simples para a capacitância de dupla camada, pois em alguns casos o CPE se ajusta melhor e a diferença entre eles é que para o CPE temos  $1 \leq n < 0,5$  e para C temos  $n=1$  (47) (48) (45).



**Figura 16. Circuitos utilizados para ajustar os dados experimentais: revestimento de conversão sem falha (a), revestimento de conversão com falha ou amostra sem revestimento (b).**

Para o estudo fatorial, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas após 1, 2, 6 e 24 h de contato das amostras com a solução de NaCl 0,1 M em pH levemente ácido (pH 5). O experimento completo foi ensaiado pelo menos duas vezes. Na comparação entre a amostra sem revestimento (Branco), o melhor e o pior revestimento nanocerâmico e as cromatizações hexavalente e trivalente, as medidas de EIE foram realizadas após 1, 2, 6 e 24, 48, 72 e 96h de contato dos corpos de prova com o eletrólito (NaCl 0,1M e pH 5), com duplicata para cada amostra. As medidas EIE foram realizadas após 1, 2, 6 e 24 h de contato dos corpos de prova com o eletrólito descrito anteriormente para o estudo de ativação no ácido nítrico e 1, 2, 6 e 24h para o estudo do tempo de imersão na solução de conversão.

#### **4.2.2. Técnicas de Microscopia e EDS**

As amostras referentes aos ensaios de comparação e estudos paralelos do tempo de imersão foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia ótica, utilizando o equipamento Dino Lite Pró 200, e MEV em conjunto com EDS no microscópio JEOL JSM 5800, para caracterização morfológica e química, utilizando tensões entre 8 e 10kV para que as informações fossem provenientes de regiões da superfície próxima, mas com energia suficiente para excitar as linhas de energia K e/ou L dos elementos de interesse.

As amostras do conjunto de estudos de comparação entre os processos de conversão foram analisadas por MEV e EDS antes e após a exposição ao eletrólito por 96h, a fim de caracterizar a superfície original de cada amostra e após o ataque promovido pela solução salina utilizada nos ensaios de EIE. A superfície exposta de

cada amostra após 96h também foi avaliada por microscopia ótica quanto à evolução do processo corrosivo.

#### ***4.2.3. Ensaios Acelerados de Corrosão***

As amostras do conjunto de estudos de comparação entre os processos de conversão foram submetidas a ensaio acelerado em câmara úmida por 268h, seguindo a norma ABNT NBR 8095:1983 (49). Foi utilizado o critério LACOR para avaliação de corrosão que especifica o aspecto da corrosão: branco (B), vermelho (V), verde (Vd). E o grau de corrosão: perfeito (0), pontos em áreas localizadas (1), pontos em geral (2), áreas localizadas (3), parcial com pontos e áreas (4), total (5). As peças foram ensaiadas em triplicata.

#### ***4.2.4. Espectroscopia de Espalhamento Rutherford***

Como técnica de caracterização química complementar foi utilizada a espectroscopia de espalhamento Rutherford. Apenas uma amostra foi avaliada por esta técnica. A amostra escolhida foi submetida ao processo de conversão em solução de Ti/Zr com os seguintes parâmetros: 2mM de Zr, 2mM de Ti, pH 3,5, 210 s de imersão e à 20°C.

## 5. Resultados

### 5.1. Projeto de Experimentos

Conforme apresentado nos materiais e métodos, a resistência dos sistemas estudados foi calculada a partir do ajuste dos dados experimentais utilizando o software e o modelo apresentados. Assim, como variáveis de resposta foram utilizadas as resistências dos revestimentos, ou resistência do primeiro arco,  $R_1$ , obtidas para os ensaios de impedância em 1h, 2h, 6h e 24h de contato com a solução salina.

A primeira etapa de análise dos dados obtidos foi verificar se o erro experimental para cada variável de resposta obedece ao comportamento normal. Na Figura 17 os gráficos de probabilidade normal para cada variável de resposta podem ser observados. Quanto mais próximo a uma reta é o comportamento dos resíduos (razão entre a diferença do ponto experimental e a média pelo desvio padrão), mais o erro obedece à distribuição normal (50) (51).

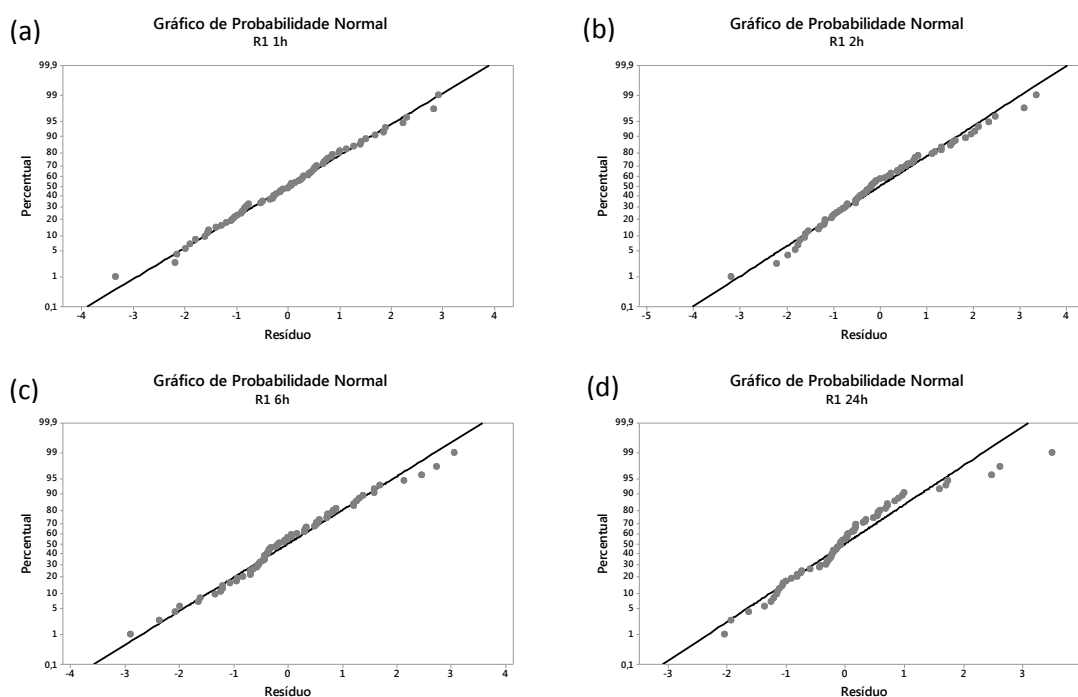


Figura 17. Gráficos de probabilidade normal para as variáveis de resposta  $R_1$  1h (a),  $R_1$  2h (b),  $R_1$  6h (c),  $R_1$  24h (d).

Apenas a variável  $R_1$  24h apresenta desvios significativos em relação ao comportamento normal. Assim, essa variável foi descartada para as análises posteriores, permanecendo apenas  $R_1$  1h,  $R_1$  2h e  $R_1$  6h.

A análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta analisadas se encontra nas Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5. Na Tabela 3 para  $R_1$  1h observa-se que o fator que apresenta o maior efeito sobre esta variável é o tempo de imersão do substrato metálico na solução de conversão (Tempo), pois obteve o maior valor no Teste F e o Valor P obtido é muito menor que o nível de significância de 0,05 adotado. O valor P está relacionado com o Teste F e pode ser utilizado para verificar se um fator possui efeito significativo sobre a resposta do sistema. Se o Valor P de um determinado fator for menor que o nível de significância utilizado, então ele tem efeito significativo (50). Mais detalhes sobre ANOVA constam nos anexos. Também apresentam efeito as concentrações dos ácidos hexafluorotitânico (Ti) e hexafluorozircônico (Zr). A temperatura não mostrou efeito significativo sobre a variável  $R_1$  1h, o que contradiz os resultados de Mohammadloo *et al.* e de Puomi *et al.*, que verificaram a existência de uma temperatura ótima (22) (28). No entanto os resultados desses dois trabalhos são contraditórios entre si: Mohammadloo *et al.* afirma que a temperatura ótima para deposição é 20°C, enquanto Puomi *et al.* afirma que a temperatura ótima de seu processo foi obtida em 40°C. Nesse caso pode haver influência do tipo de substrato com a temperatura para a formação da camada, visto que o primeiro autor utilizou um aço carbono e o segundo utilizou aço galvanizado. A diferença entre o presente trabalho e o de Puomi *et al.* é que este último estudou a influência da temperatura em uma faixa consideravelmente maior, entre 20 e 60°C. Assim, não se pode afirmar que acima de 30°C a temperatura não será significativa. O presente resultado só é válido para a faixa estudada, de 15 a 30°C.

O fator pH da solução, nesta análise para a resistência do revestimento na primeira hora de exposição ao meio corrosivo, aparece como não significativo, mas o valor P calculado para este fator é limítrofe, considerando o intervalo de confiança adotado de 0,05.

Dentre as interações de segunda ordem, ainda para a variável de resposta  $R_1$  1h, verifica-se que as interações entre o tempo e as concentrações tem efeito bastante significativo. Também a interação entre tempo e pH da solução. Já para as interações do pH com as concentrações dos ácidos, apenas a interação entre pH e Zr é significativa. E por fim a interação entre Zr e Ti é significativa. Estas duas últimas

interações, pH\*Zr e Zr\*Ti, indicam que há um comportamento distinto dos ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico para a variável  $R_1$  e, como consequência, na formação do filme sobre o substrato de aço galvanizado.

**Tabela 3. Análise de variância para a variável de resposta  $R_1$  1h.**

ANOVA - $R_1$ 1h					
FONTE	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Blocagem	7	53,177	7,597	3,21	0,008
<b>FATORES</b>					
Temperatura	1	0,102	0,102	0,04	0,836
Tempo	1	111,846	111,846	47,24	0,000
pH	1	9,333	9,333	3,94	0,053
Concentração Zr	1	21,627	21,627	9,13	0,004
Concentração Ti	1	33,291	33,291	14,06	0,001
<b>INTERAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM</b>					
Temperatura*pH	1	6,612	6,612	2,79	0,102
Temperatura*Zr	1	0,890	0,890	0,38	0,543
Temperatura*Ti	1	9,112	9,112	3,85	0,056
Tempo*pH	1	16,766	16,766	7,08	0,011
Tempo*Zr	1	42,640	42,640	18,01	0,000
Tempo*Ti	1	35,538	35,538	15,01	0,000
pH*Zr	1	39,360	39,360	16,62	0,000
pH*Ti	1	0,000	0,000	0,00	0,994
Zr*Ti	1	25,742	25,742	10,87	0,002
Curvatura	1	1,481	1,481	0,63	0,433
Erro	45	106,538	2,368		
Total	67	527,772			

GDL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados; Teste F =  $MQ/MQ_{\text{Erro}}$ . O Teste F é usado para determinar se um fator tem efeito significativo, mas é necessária a consulta do valor limite de F em uma tabela, dada a estrutura do experimento; quanto maior seu valor numérico, maior o efeito do fator. O Valor P se relaciona com o Teste F e é uma forma mais direta de verificar o efeito de um fator, pois dispensa o uso de tabela; se Valor P é menor que o nível de significância (0,05), então o fator tem efeito significativo.

Na Tabela 4 para a variável  $R_1$  2h, que corresponde à resistência dos filmes nanocerâmicos após 2 horas de contato com o eletrólito, verifica-se que novamente o fator tempo é o que apresenta o maior efeito sobre a resposta.

Tabela 4. Análise de variância para a variável de resposta  $R_1$  2h.

ANOVA - $R_1$ 2h					
FONTE	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Blocagem	7	75,148	10,7355	4,36	0,001
<b>FATORES</b>					
Temperatura	1	0,585	0,585	0,24	0,628
Tempo	1	90,183	90,183	36,65	0,000
pH	1	25,181	25,182	10,23	0,002
Concentração Zr	1	49,147	49,147	19,98	0,000
Concentração Ti	1	26,056	26,056	10,59	0,002
<b>INTERAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM</b>					
Temperatura*pH	1	6,058	6,058	2,46	0,123
Temperatura*Zr	1	1,747	1,747	0,71	0,404
Temperatura*Ti	1	26,395	26,395	10,73	0,002
Tempo*pH	1	19,661	19,661	7,99	0,007
Tempo*Zr	1	48,651	48,651	19,77	0,000
Tempo*Ti	1	33,220	33,220	13,50	0,001
pH*Zr	1	36,011	36,011	14,64	0,000
pH*Ti	1	0,496	0,496	0,20	0,655
Zr*Ti	1	19,225	19,225	7,81	0,007
Curvatura	1	0,320	0,320	0,13	0,720
Erro	48	118,099	2,460		
Total	70	582,799			

Os demais fatores e interações que apresentaram efeito significativo em  $R_1$  1h também o fazem para  $R_1$  2h. Porém, o fator pH passa a ter efeito sobre a variável, ainda que pequeno. Também outra interação começa a apresentar efeito: Temperatura\*Ti. À primeira vista é surpreendente que esta interação seja significativa, já que a temperatura não tem efeito puro e as suas outras interações não estão influenciando a resposta. Esta interação, pela estrutura de alias (Figura 13), é AE+BCD, isto é, a interação Temperatura\*Ti (AE) está confundida com uma interação tripla (BCD), que é a interação Tempo\*pH\*Zr. Esses três fatores tem efeito puro sobre a resposta, assim como as interações de segunda ordem entre si (Tempo\*pH, Tempo\*Zr, pH\*Zr). Logo, a interação Temperatura\*Ti pode ser na verdade uma interação tripla de outras variáveis com forte influência sobre a variável resposta, visto que os efeitos desta interação dupla estão confundidos com a interação tripla exposta.



A Tabela 5 mostra a ANOVA para a resistência do revestimento após 6h de contato com o eletrólito. Os mesmos fatores e interações observados como significativos para as 2h de contato, também são para as 6h.

Tabela 5. Análise de variância para a variável de resposta  $R_1$  6h.

ANOVA - $R_1$ 6h					
FONTE	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Blocagem	7	76,493	10,9276	5,51	0,000
<b>FATORES</b>					
Temperatura	1	5,101	5,101	2,57	0,116
Tempo	1	52,571	52,571	26,51	0,000
pH	1	9,309	9,309	4,69	0,035
Concentração Zr	1	33,328	33,328	16,81	0,000
Concentração Ti	1	15,236	15,236	7,68	0,008
<b>INTERAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM</b>					
Temperatura*pH	1	3,178	3,178	1,60	0,212
Temperatura*Zr	1	2,940	2,940	1,48	0,230
Temperatura*Ti	1	12,808	12,808	6,46	0,014
Tempo*pH	1	12,791	12,791	6,45	0,015
Tempo*Zr	1	22,257	22,257	11,22	0,002
Tempo*Ti	1	20,151	20,151	10,16	0,003
pH*Zr	1	21,342	21,342	10,76	0,002
pH*Ti	1	1,221	1,221	0,62	0,437
Zr*Ti	1	10,290	10,290	5,19	0,027
Curvatura	1	0,078	0,078	0,04	0,844
Erro	46	91,225	1,983		
Total	68	405,779			

Outros parâmetros exibidos nas três tabelas de ANOVA são importantes de serem comentados: Blocagem e Curvatura. A Curvatura tem relação com uso dos pontos centrais, que auxiliam na verificação de possíveis comportamentos quadráticos dos fatores, por exemplo,  $(Tempo)^2$ . Verifica-se nas análises que o valor P de Curvatura é maior que o nível de significância adotado (0,05). Assim pode-se afirmar que, no intervalo adotado para o estudo, não existem efeitos quadráticos. A blocagem tem a ver com a interação dos blocos, isto é, o fato de se ter dividido o experimento em blocos devido à impossibilidade de realização do experimento sob as mesmas condições experimentais. O valor P de blocagem é menor que 0,05, o que indica que

há efeito dos blocos. Em outras palavras: as ligeiras modificações nas condições experimentais, tais como, temperatura ambiente, pH do eletrólito, alguma variação na concentração de cloreto de sódio, gases dissolvidos no eletrólito, introduzem variações consideráveis na resposta do sistema, capazes de comprometer a análise dos dados. O fato de a bloqueio ter efeito significativo para as respostas medidas deixa clara a importância de sua utilização para a confiabilidade dos resultados, ainda mais quando as modificações dos parâmetros de processo em estudo são sutis (mesmos reagentes com concentrações da mesma ordem de grandeza, faixa de pH estreita).

Outro ponto interessante de ser discutido é a forte influência que o efeito puro do fator Tempo tem sobre as respostas medidas. Intuitivamente é óbvio que se um substrato metálico for mantido fora de uma solução de conversão, o fator tempo sozinho não fará um revestimento de conversão nanocerâmico se depositar sobre a superfície. Assim é necessário que outros parâmetros estejam atuando em conjunto com o tempo. Disso resulta que o tempo só poderia interferir na resposta, a resistência do filme depositado, através da interação com outras variáveis. No entanto estatisticamente se verifica que além dos efeitos de suas interações, também há o efeito puro, independente. Este efeito puro na verdade é, sim, condicionado às demais variáveis de entrada, no entanto ele é independente do valor que elas assumem no experimento. Se não houver os ácidos precursores, não haverá reação, porém estes existindo em solução, o efeito do tempo de permanência da peça terá uma componente que independe de qual a concentração desses ácidos e de qual pH está operando. É importante salientar que este resultado é restrito aos limites utilizados no experimento, ou seja, é válido apenas dentro do intervalo que compreende os níveis baixos e altos adotados para cada fator. O fato de o tempo ser o fator com maior efeito puro traz vantagens ao processo, visto que é a variável que deve ser prioritariamente controlada e, provavelmente, a mais facilmente controlável. Ainda que os demais fatores tenham influência, o controle desses não é o mais decisivo para que o revestimento atinja uma qualidade mínima desejada.

No contexto de aplicação industrial, a não influência da temperatura entre 15 e 30°C é extremamente vantajosa, visto que dispensa o controle da temperatura do processo, que pode operar à temperatura ambiente.

Analisando mais profundamente a influência dos fatores e interações com as variáveis de resposta, é importante avaliar de que maneira cada fator interfere na resposta do sistema, isto é, se a resposta é diretamente ou inversamente proporcional a cada fator.

A Figura 18 mostra os gráficos dos efeitos principais dos quatro fatores significativos para as três variáveis de resposta analisadas. O efeito de cada fator para a resistência do revestimento mantém a mesma tendência entre a primeira e a sexta hora de contato com o eletrólito: maior tempo, maior pH, maior concentração de Zr e menor concentração de Ti resultam nos maiores valores de resistência, sem haver uma inversão nessa tendência.

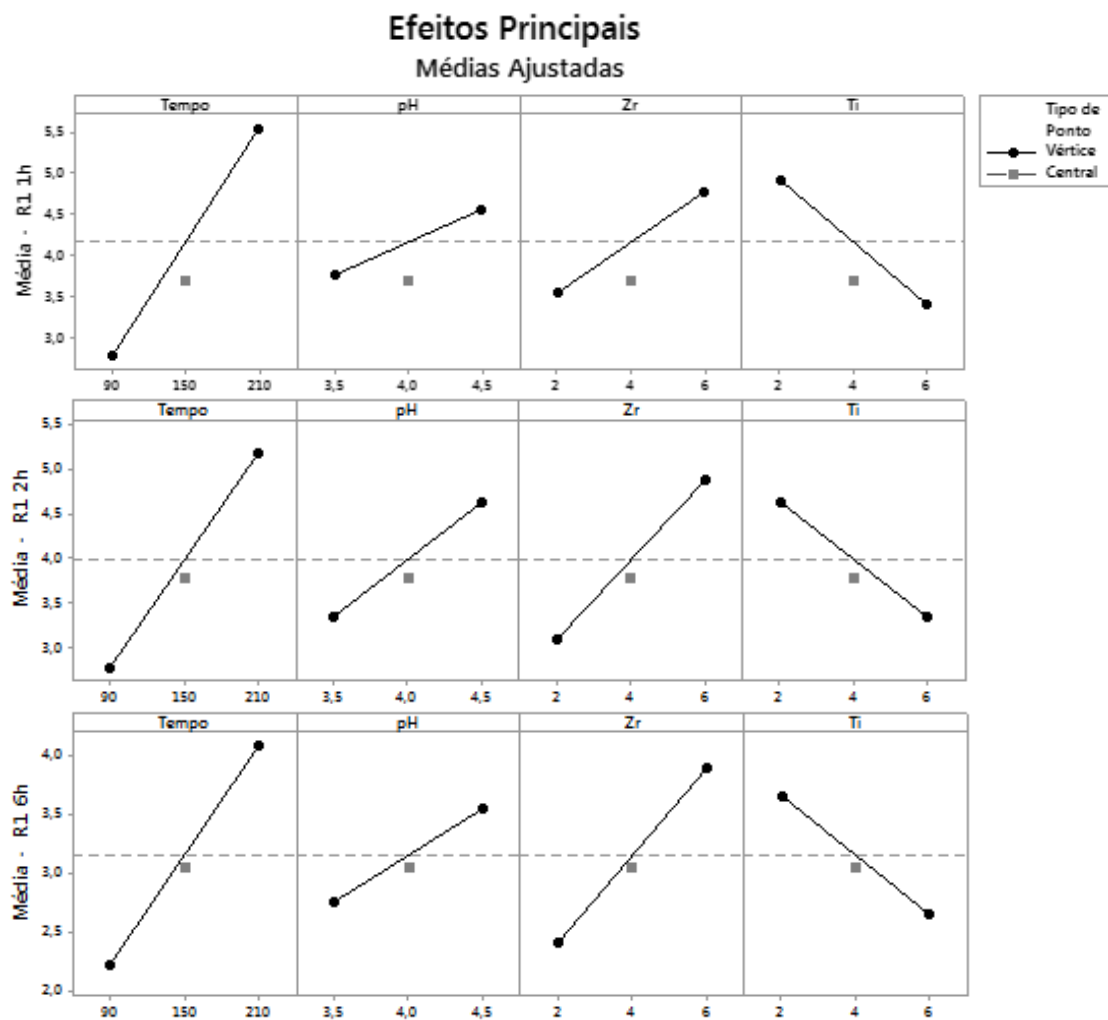


Figura 18. Gráficos de efeitos principais dos fatores que influenciam significativamente para as variáveis de resposta avaliadas. De cima para baixo: R<sub>1</sub> 1h, R<sub>1</sub> 2h, R<sub>1</sub> 6h.

Os fatores tempo, pH e concentração de Zr são diretamente proporcionais à resistência do revestimento, ou seja, a resistência média do revestimento é maior quando esses três fatores estão ajustados para seus respectivos níveis altos. Já a concentração de Ti é inversamente proporcional. Assim uma concentração maior de Ti é prejudicial à resistência do filme, analisando apenas os efeitos principais.

Para a análise das interações entre essas quatro variáveis e de que maneira elas afetam a resistência do revestimento são apresentados os gráficos de interações na Figura 19, Figura 20 e Figura 21. Estes gráficos apresentam as interações entre dois fatores da seguinte forma: os níveis de um dos fatores são escritos no eixo horizontal e a resposta é escrita no eixo vertical. As duas retas desenhadas em cada gráfico representam os níveis do outro fator da interação. Se as retas forem paralelas, não há interação, pois a declividade das retas não depende dos níveis do fator variado entre uma reta e outra. Se houver interação, as retas serão concorrentes.

Na Figura 19 o primeiro gráfico analisado é o da interação Tempo\*pH. A interação mostrada indica que em tempos curtos, não há distinção entre utilizar um pH mais alto ou mais baixo, mas em tempos maiores, um revestimento melhor é obtido em pH mais elevado. Para a mesma figura, nos gráficos de interação do Tempo com as concentrações de Zr e Ti, nota-se que quanto maior o tempo, qual seja a outra variável e sua concentração, a resistência do revestimento é superior. No entanto um comportamento divergente é observado quando se compara a interação do tempo com o Zr e com o Ti. Uma concentração maior de Zr gera um revestimento com resistência superior em tempos maiores. Já para o Ti, a maior resistência é obtida para a concentração mais baixa em tempos maiores. Para a interação do pH com as concentrações, é fácil verificar o paralelismo das retas no gráfico pH\*Ti, indicando a não existência de interação significativa, conforme o que foi constatado pelo valor P. Já o pH e a concentração de Zr possuem interação significativa, sendo que o aumento do pH é benéfico para o revestimento se a concentração de Zr é mais alta em solução, e prejudicial, se a concentração for mais baixa.

Gráfico de Interações - R1 1h  
Médias ajustadas

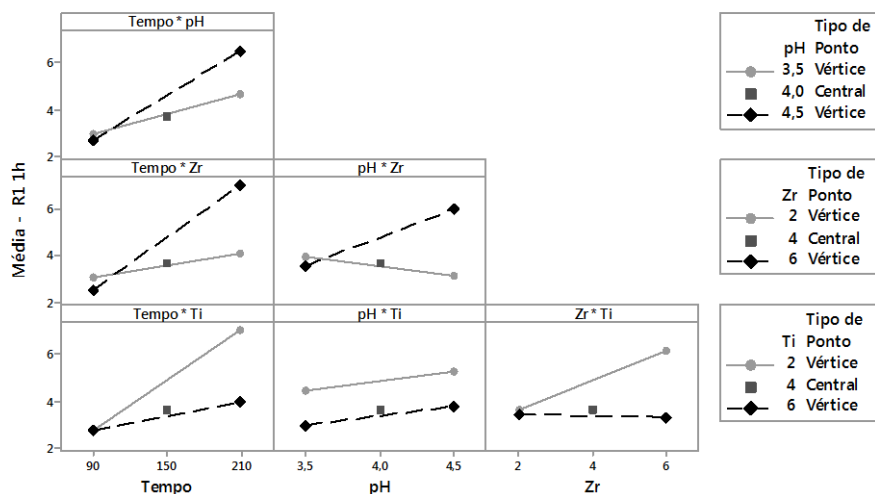


Figura 19. Gráficos de interações entre fatores para a variável de resposta  $R_1$  1h.

A tendência geral apresentada para as interações na resposta da resistência do revestimento durante a primeira hora de exposição ao meio corrosivo se mantém para a segunda e sexta horas, como pode ser observado na Figura 20 e Figura 21. Apenas na interação Zr\*Ti é percebida alguma modificação: na primeira hora, para a concentração mais alta de Ti não havia distinção para a resistência obtida se a concentração de Zr fosse mais alta ou mais baixa. Nas horas seguintes, surge uma tendência de o filme formado ter resistência superior quando a concentração de Zr é maior, mesmo para a concentração mais alta de Ti.

Gráfico de Interações - R1 2h  
Médias ajustadas

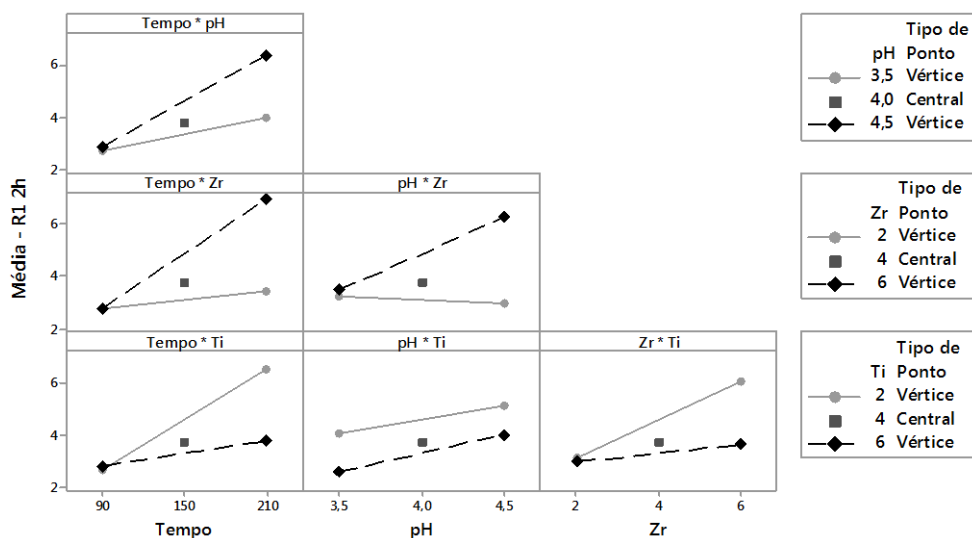


Figura 20. Gráficos de interações entre fatores para as variáveis de resposta  $R_1$  2h.

Gráfico de Interações - R1 6h  
Médias ajustadas

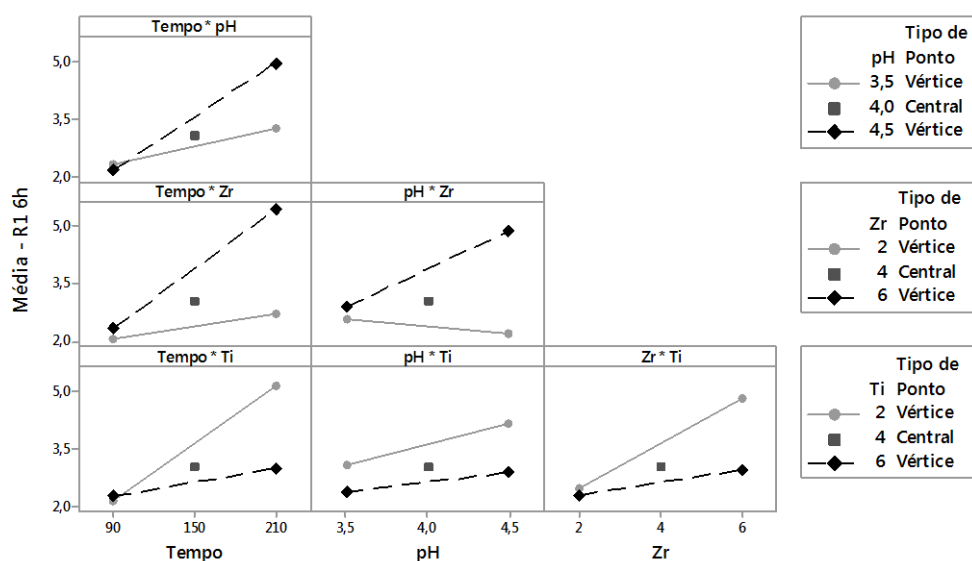


Figura 21. Gráficos de interações entre fatores para as variáveis de resposta R<sub>1</sub> 6h.

A distinção entre o comportamento das concentrações dos ácidos hexafluorozircônico e hexafluorotitânico para a resistência do filme é evidente. Para a interação entre o pH e a concentração de Zr uma explicação simples seria que, conforme o pH aumenta, a solubilidade do Zr diminui, conforme visto nos diagramas de solubilidade gerados pelos softwares Hydra e Medusa (Figura 22), e a quantidade de Zr disponível em solução para a formação do filme é menor. Mas em pH mais elevado a interface de difusão alcalina é maior, o que favorece a formação de um filme mais homogêneo (21) Assim, em concentrações mais altas há mais íons Zr disponíveis para a deposição, mesmo que parte esteja precipitada na solução devido ao pH elevado. No entanto, esta suposição deveria ser verdadeira também para o Ti, mas não é observada qualquer interação.

Outra hipótese é que o pH pode influenciar a composição do revestimento no caso do Zr, se é formado por óxidos ou hidróxidos. Verdier *et al.* propôs que Ti e Zr possuem números coordenação diferentes em solução, 6 para o Ti e 8 para o Zr, se comportando diferentemente quando o pH aumenta. Para o titânio a forma de TiO<sub>2</sub> é mais frequente e relativamente independente do pH, enquanto que para o zircônio, dependendo da composição e do pH da solução pode ser encontrado na forma de óxido ZrO<sub>2</sub>, oxihidróxido ZrO<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2x</sub> e também como hidroxifluoreto (29). A Figura 23

mostra as frações molares dos compostos existentes simulados conforme a composição da solução. Pode-se verificar que há uma variedade de intermediários para o Zr, enquanto que para o Ti apenas  $\text{TiO}_2$  está presente. Assim, o efeito das interações pH\*concentrações sobre a resposta pode estar mais relacionado ao tipo de composto que se deposita sobre a superfície do que a disponibilidade de íons em solução.

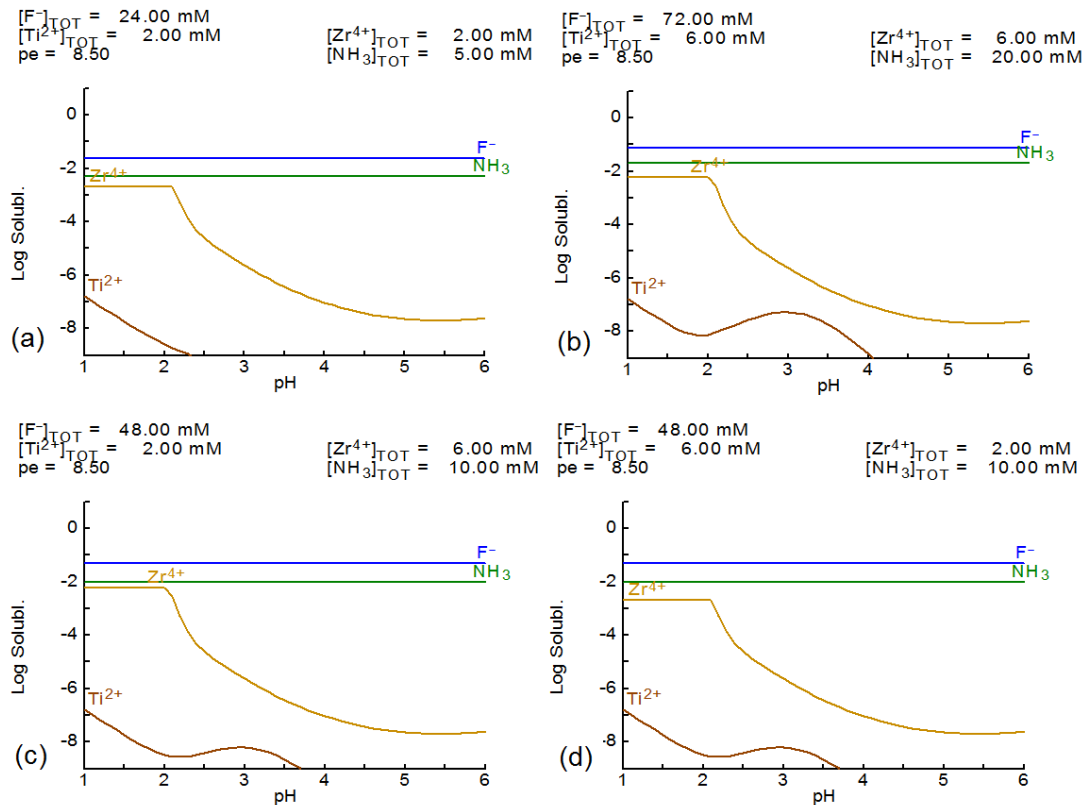


Figura 22. Simulações da solubilidade em função do pH para as quatro combinações possíveis dos níveis dos fatores concentração de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  e concentração de  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ : 2mM de Zr e 2mM de Ti (a), 6mM de Zr e 6mM de Ti (b), 6mM de Zr e 2mM de Ti (c) e 2mM de Zr e 6mM de Ti (d).

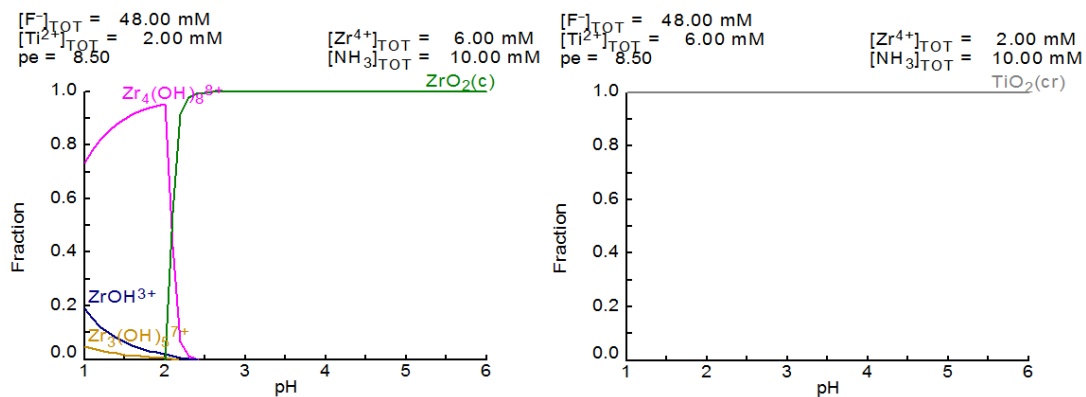


Figura 23. Simulação de fração molar dos compostos para solução com 6mM de Zr e 2mM de Ti (esquerda) e 2mM de Zr e 6mM de Ti.

Dentro dos fatores de concentração dos ácidos, além da influência dos íons Ti e Zr responsáveis pela formação da camada nanocerâmica, há a influência do íon fluoreto confundida. Para cada mol de Zr ou de Ti, estequiometricamente, há 6 mols de fluoreto. Verdier *et al.* (29) (30) verificaram que o aumento da concentração de fluoreto interfere negativamente para a formação da camada e, conseqüentemente, para a resistência do revestimento. Em seu trabalho inclusive é verificado que a influência da concentração de fluoreto é superior à influência do pH da solução de conversão. De fato, no presente trabalho se verificou que os fatores de concentração dos ácidos possuem um efeito puro maior que o do pH. No entanto, se apenas a concentração de fluoreto fosse decisiva e inversamente proporcional à resistência do revestimento obtido, seria de se esperar o pior resultado para a interação Zr\*Ti quando as concentrações fossem máximas, onde teríamos uma concentração total de fluoreto em torno de 72 mM. Mas isso não é observado. O pior resultado é justamente quando as concentrações são mínimas. É importante citar que o trabalho de Verdier *et al.* foi realizado variando a concentração de fluoreto em ordens de grandeza diferentes (de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  M), enquanto que no presente trabalho a variação na concentração de fluoreto se mantém na mesma ordem de grandeza (de 24 a 72 mM). Assim, os efeitos das concentrações, bem como de suas interações com as demais variáveis de controle, se deve, em grande parte, aos comportamentos distintos que os íons Zr e Ti apresentam em solução e no momento em que ocorre a deposição sobre o substrato metálico. Há, porém, uma pequena evidência de que uma concentração mais alta de fluoreto possa estar afetando adversamente o revestimento. Ao observar os perfis de solubilidade dos íons Ti e Zr nos diagramas da Figura 22, verifica-se que o Ti possui a menor solubilidade quando as duas concentrações são baixas (Figura 22 (a)), estando praticamente todo precipitado no pH das soluções utilizadas. Já para quando as concentrações são as mais altas (Figura 22 (b)), ele está presente em solução em boa quantidade até por volta de pH 4. Logo, nesta condição há uma boa disponibilidade de íons para formar o revestimento e em um pH que favorece a formação de uma camada mais homogênea. Porém esta não é a melhor condição verificada para as concentrações, logo é provável que a alta concentração de fluoreto comece a agir negativamente para a formação do filme nesta situação.



Utilizando a ferramenta de otimização oferecida pelo software Minitab, o conjunto de parâmetros que oferece o revestimento com a maior resistência eletroquímica é: Temperatura 15°C; Tempo 210 s; pH 4,5; Zr 6 mM; Ti 2 mM. Pelas considerações apresentadas acima era de se esperar esta solução para a otimização. O software determinou como 15°C a temperatura ótima, no entanto, como a temperatura não tem efeito significativo, a partir de agora ela será fixada em 20°C. Também foi avaliado qual o pior conjunto de parâmetros que resultou em Temperatura 30°C; Tempo 90 s; pH 4,5; H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 2 mM; H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 2 mM.

A Tabela 6 resume o melhor e o pior conjunto de parâmetros encontrados.

**Tabela 6. Conjunto de valores para fatores estudados que resulta no melhor e no pior desempenho de resistência à corrosão do revestimento.**

Fatores	Melhor	Pior
Temperatura da solução	15°C	30°C
Tempo de imersão	210 s	90 s
pH	4,5	4,5
Concentração H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	6 x 10 <sup>-3</sup> M	2 x 10 <sup>-3</sup> M
Concentração H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	2 x 10 <sup>-3</sup> M	2 x 10 <sup>-3</sup> M

Diversos autores que realizaram trabalhos estudando o tempo de imersão verificaram que conforme o tempo de imersão aumenta, o revestimento nanocerâmico se torna mais uniforme e compacto, porém, estes autores verificaram que o aumento na resistência do revestimento não aumenta linear com o aumento do tempo, existindo um máximo global, para o qual, deixando o substrato imerso por mais tempo na solução de conversão, a resistência do revestimento cai (6) (20) (22) (24) (43). Este tempo máximo e ótimo para a conversão da superfície varia conforme o estudo realizado, podendo depender do substrato, dos reagentes e suas concentrações. No presente trabalho foi verificado apenas um comportamento linear, isto é, conforme aumenta o tempo de imersão, melhor é a resistência obtida pelo revestimento resultante. Por conta da importância desta variável de controle e o fato de sucessivos autores relatarem este fenômeno, decidiu-se pelo estudo em paralelo deste fator específico, pois pode ser que este tempo máximo ideal não tenha sido atingido.

O estudo fatorial também permite a construção de modelos para prever o comportamento do sistema em outros valores para os fatores estudados. Com este

modelo é possível desenhar mapas de contorno que auxiliam na interpretação dos resultados. O gráfico de contornos apresentado na Figura 24 auxilia a elucidar a forma como o tempo interage com a concentração de Zr, sendo a concentração de Zr e sua interação com o tempo os efeitos mais significativos, depois do tempo de imersão. Este gráfico e os demais a seguir foram construídos a partir dos dados de R<sub>1</sub> 6h, que obteve o modelo melhor ajustado.

Gráfico de Contornos para Tempo e Concentração de Zr

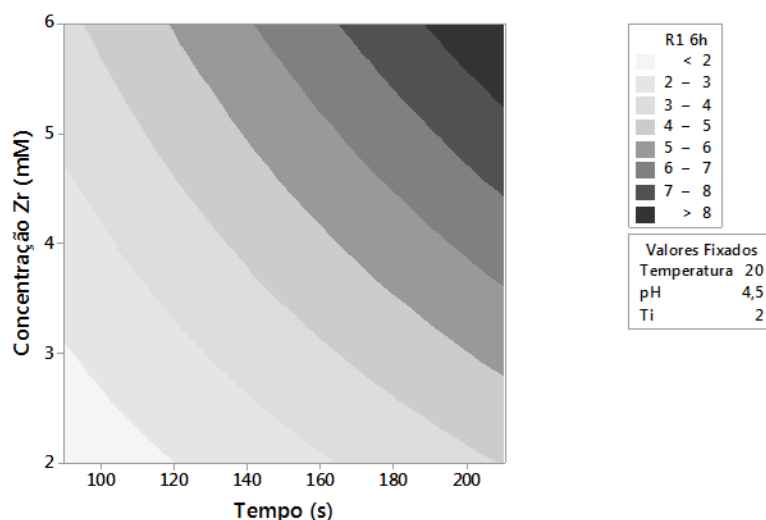


Figura 24. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Zr e tempo de imersão. Demais valores fixados: temperatura = 20°C, pH 4,5 e concentração de Ti = 2mM.

Neste gráfico as demais variáveis foram fixadas nos valores presentes no conjunto de parâmetros que formam o máximo, com exceção da temperatura, que foi fixada em 20°C. Coincidentemente estes valores também estão presentes no conjunto que forma o mínimo global. Pode-se notar que, mesmo em concentrações baixas de Zr, um revestimento regular pode ser obtido com tempos maiores de imersão, da mesma forma que se a concentração de Zr for mantida alta, o tempo de imersão pode ser mais curto. O máximo e o mínimo global podem ser observados, o primeiro na extremidade superior direita, onde temos a concentração máxima de Zr e o tempo máximo de imersão, e o segundo na extremidade inferior esquerda, onde os valores de concentração de Zr e tempo são mínimos.

Em relação à concentração de Ti, a interação com o tempo se dá de forma diferente. No gráfico da Figura 25, com pH fixado em 4,5 e concentração de Zr fixada em 2 mM, observa-se que o máximo local ocorre para um tempo maior e com menor concentração de Ti, mas igualmente o mínimo local ocorre na baixa concentração de Ti

com tempos menores. Quando a concentração de Ti é mais alta, as variações devido ao tempo de imersão na solução de conversão são menores.

Gráfico de Contornos para Tempo e Concentração de Ti

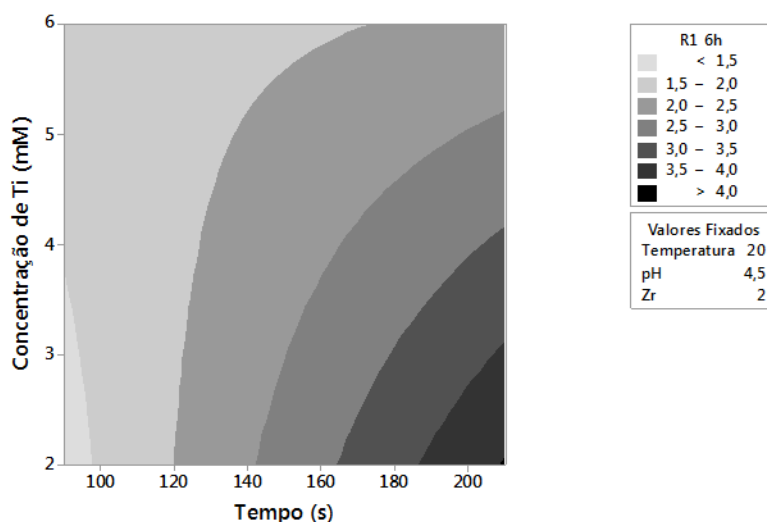


Figura 25. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Ti e tempo de imersão. Demais valores fixados: temperatura = 20°C, pH 4,5 e concentração de Zr = 2mM.

O comportamento das interações de pH e Zr e Zr e Ti também podem ser estudados com o auxílio destes gráficos. Na Figura 26 são mostrados dois gráficos da concentração de Zr em função do pH, com as variáveis concentração de Ti fixada em 2 mM e a variável temperatura fixada em 20°C. No gráfico (a) a variável tempo foi fixada em 90 s, o nível menor, enquanto que no gráfico (b), ela foi fixada no seu valor alto, 210 s. Comparando os dois gráficos é possível entender de que maneira a interação tripla Tempo\*pH\*Zr interfere na resposta do revestimento. Nos dois gráficos a resistência máxima local é obtida quando o pH e a concentração estão em seus níveis altos. No entanto, se por acaso a concentração de Zr diminuir, como no caso de esgotamento do banho de conversão, mantendo-se o pH em seu nível, máximo, manter o substrato imerso por um período de tempo menor resultará na pior resistência do revestimento. Assim, para o caso de se decidir em utilizar um tempo menor de imersão devido a outros aspectos da rotina industrial (custo, produtividade), é preferível trabalhar em pH entre 3,5 e 4 para um processo mais estável.

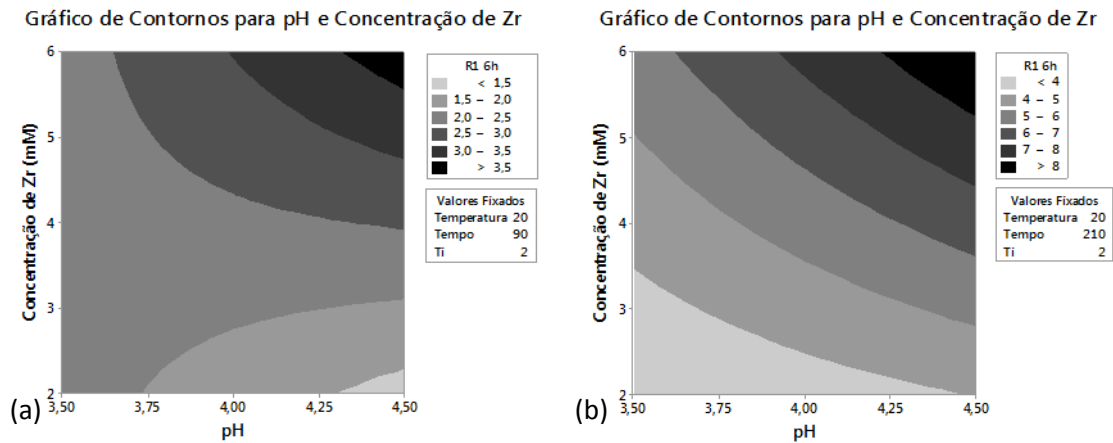


Figura 26. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Zr e pH, com tempo fixado em 90 s (a) e em 210 s (b). Demais valores fixados: temperatura = 20°C e concentração de Ti = 2mM.

No caso da interação Zr\* Ti observa-se comportamentos distintos se os valores de pH e tempo são fixados em seus níveis baixos ou altos. Na Figura 27 (a) temos o tempo e o pH fixados em seus níveis baixos. Observa-se que há um máximo local para a concentração máxima de Ti e mínima de Zr. E um mínimo local para quando as duas concentrações são altas. Uma ampla região com resistências semelhantes ocorre para concentrações intermediárias de Zr. Nessa situação, a manutenção de valores até 4 mM de Zr garante os melhores resultados para a resistência do revestimento. Já no gráfico Figura 27 (b), onde o tempo e o pH estão fixados em seus níveis altos, observa-se que a região onde a concentração de Zr é mínima e de Ti é máxima se torna um mínimo local. Nesse gráfico é possível observar o máximo global e também como na concentração mínima de Ti e Zr, se o tempo de imersão for maior, é possível obter um revestimento com boa resistência, como já observado nos gráficos da Figura 24 e Figura 25.

Embora o máximo global para a resistência do revestimento nanocerâmico à base de Zr e Ti tenha sido obtido para os níveis máximos de tempo de imersão, pH e concentração de Zr, e mínimo para concentração de Ti, a escolha de outro valor para algum dos fatores em função de outras questões de operação industrial, como um tempo de imersão menor ou de quanto em quanto tempo o banho será renovado, permitindo a operação com concentração mais baixa de reagentes, deve ser bem analisada, pois a interação entre os fatores leva a máximos e mínimos locais da resistência do revestimento. Em processos industriais fixando um ou dois fatores é possível obter revestimentos com resistência mediana em que as demais variáveis não

precisem ser rigidamente controladas. De forma geral, um revestimento com boa qualidade pode ser obtido mantendo a concentração de Ti baixa, a concentração de Zr entre 4 e 6mM com pH entre 4,0 e 4,5. Obedecendo a esses parâmetros, a decisão quanto ao tempo de imersão deve ser tomada levando em consideração qual a qualidade mínima desejada.

Gráfico de Contornos para Concentração de Zr e de Ti

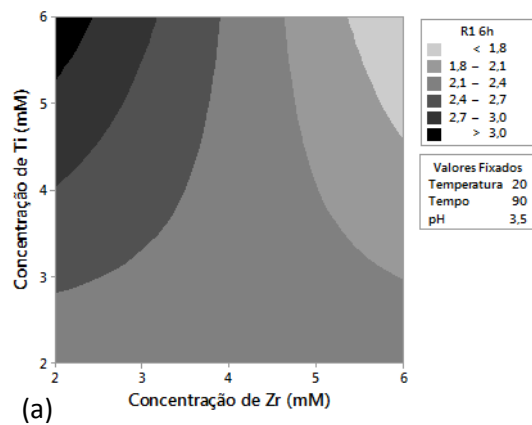
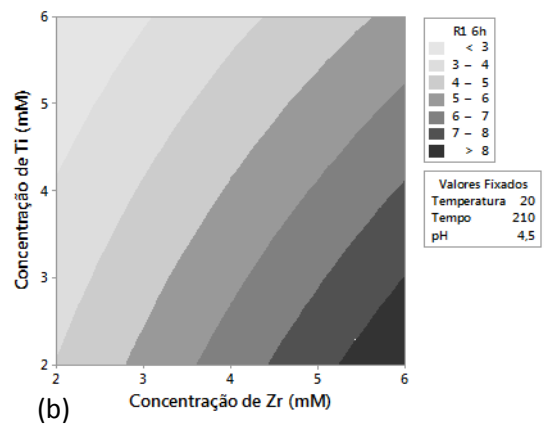
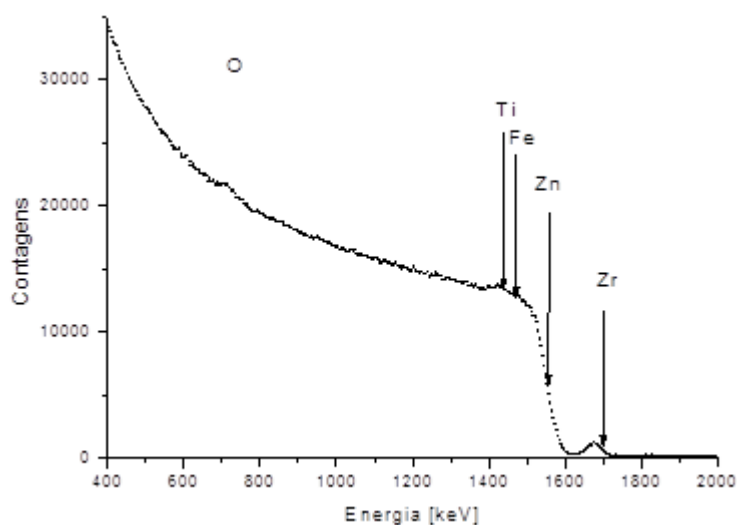


Gráfico de Contornos para Concentração de Zr e de Ti



**Figura 27. Gráfico de contornos para os fatores concentração de Ti e concentração de Zr. Fixados tempo = 90 s e pH 3,5 (a) e tempo = 210 s e pH 4,5 (b). Temperatura = 20°C.**

A Figura 28 mostra o espectro obtido por RBS de uma das amostras utilizadas no estudo fatorial. A detecção de zircônio é indicada no gráfico, o que confirma a deposição deste elemento no revestimento. Uma leve perturbação é observada na energia correspondente ao titânio, mas o pico não pode ser distinguido devido à massa atômica do Ti ser próxima das massas atômicas dos elementos formadores do substrato, Fe e Zn.



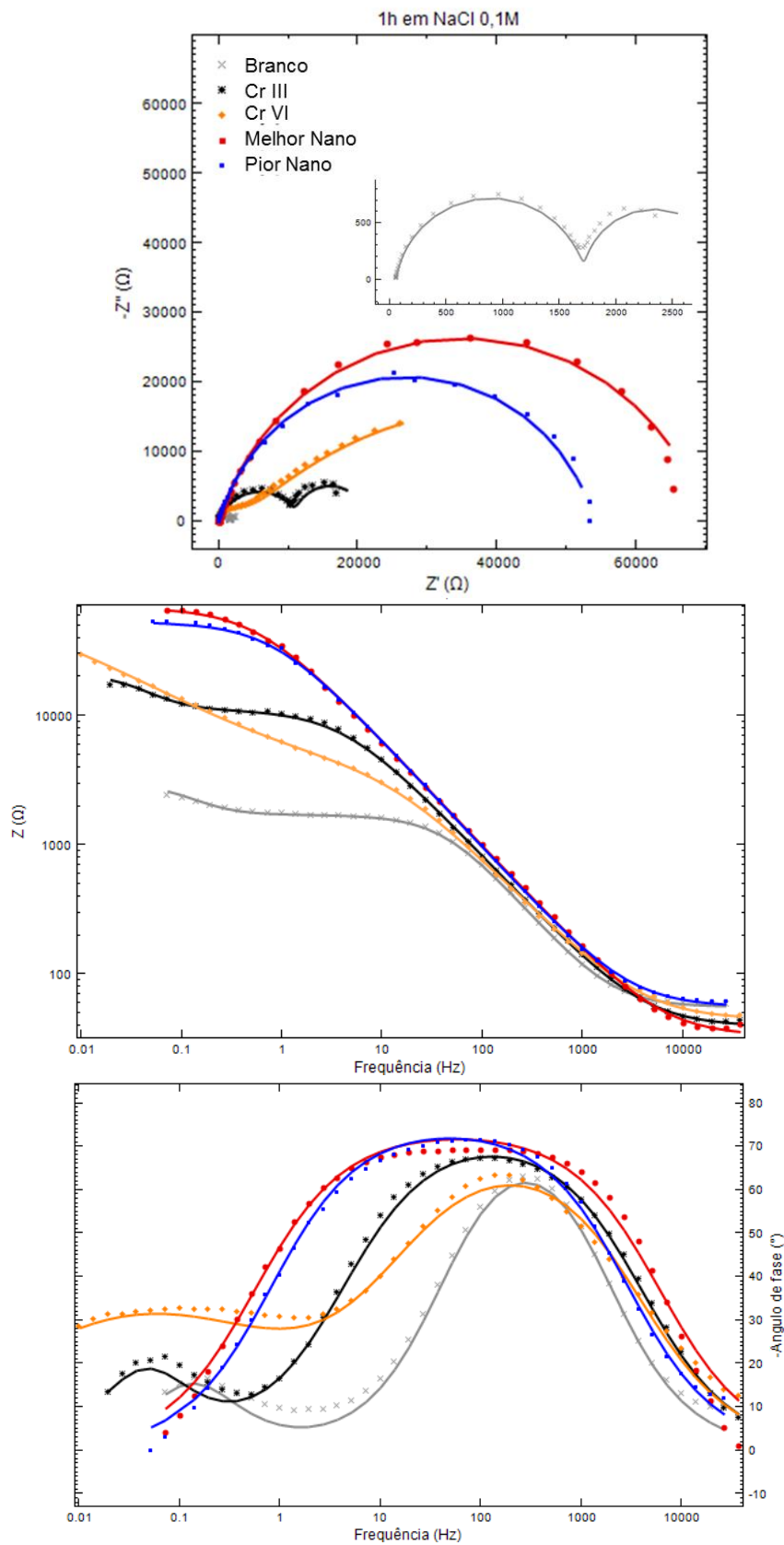
**Figura 28. Espectro obtido por RBS de uma das amostras utilizadas no estudo fatorial.**

## 5.2. Comparação

Após encontrar as regiões de máximo e mínimo global para o estudo fatorial, é importante comparar aos processos de cromatização hexavalente e trivalente, bem como avaliar a melhoria em termos de resistência a corrosão obtida em relação ao substrato de aço galvanizado nu. Assim, novas amostras reproduzindo as condições de mínimo e máximo local foram produzidas e comparadas com outras amostras submetidas aos processos citados.

Nos ensaios de impedância, agora estendidos até 96h em contato com a solução salina, foram verificados comportamentos distintos em relação aos prováveis processos de corrosão entre as amostras sem revestimento (Branco), as amostras submetidas à cromatização hexavalente (CrVI) e as amostras submetidas à conversão em soluções de nanocerâmico e cromo trivalente (CrIII). Também variaram significativamente o comportamento frente à corrosão em função do tempo de exposição ao eletrólito.

Na Figura 29 são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode para a primeira hora das amostras em contato com o eletrólito. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas contínuas o ajuste realizado via software para cada conjunto de dados experimentais. Na primeira hora é possível observar pelo diagrama de Nyquist que as amostras de nanocerâmico apresentam um único arco capacitivo, com impedância maior que a amostra CrIII, e significativamente maior que Branco, que pode ser melhor observada no detalhe exposto na figura. As amostras revestidas com nanocerâmico apresentaram apenas uma constante de tempo e com o mínimo do ângulo de fase em torno de 0,1Hz, indicando um processo mais lento que os apresentados pelas demais amostras. Tanto nos diagramas de Bode quanto no de Nyquist as amostras cromatizadas e sem revestimento apresentam dois arcos, indicando dois processos. No caso da amostra sem revestimento o primeiro arco pode ser atribuído a uma camada fina de óxido formada naturalmente, e o segundo arco, ao processo de transferência de carga. Para a curva de CrIII no diagrama de Bode, se observa um formato semelhante ao Branco, mas com a primeira constante de tempo terminando em valores de frequência muito menores.

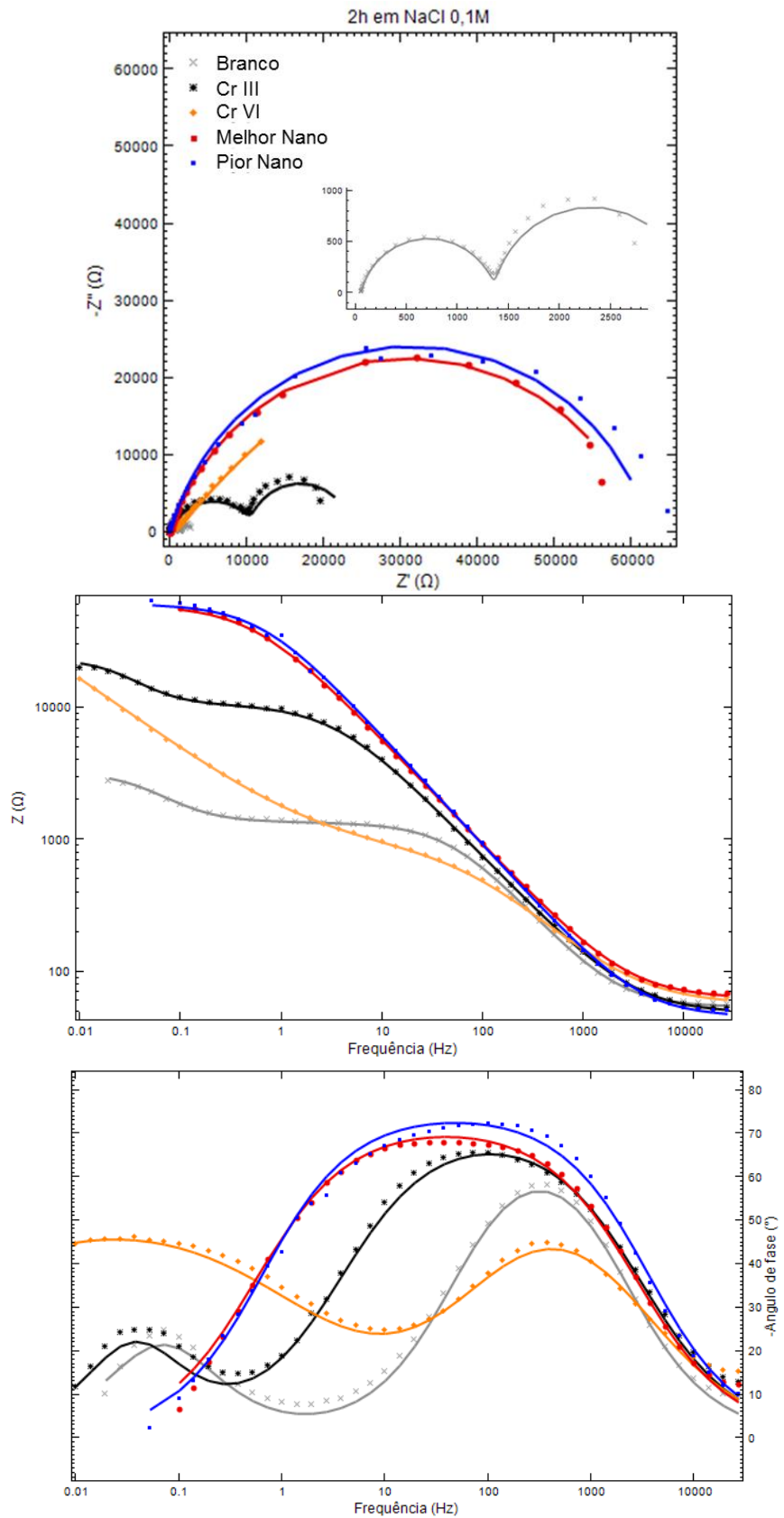


**Figura 29. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para a primeira hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação da curva gerada para a amostra Branco é mostrada no diagrama de Nyquist.**

A presença dessas duas constantes de tempo bem distintas também pode ser visualizada pelos dois arcos capacitivos presentes no diagrama de Nyquist. No caso dos revestimentos de conversão, o primeiro arco corresponde ao revestimento propriamente dito, e o segundo, se houver, à transferência de carga na superfície metálica devido à penetração do eletrólito por falhas existentes no revestimento (15) (17) (22). Assim é possível inferir que o revestimento produzido pela cromatização trivalente deve apresentar falhas que permitem o contato do eletrólito com o substrato metálico, o que não é observado nesta primeira hora para os revestimentos nanocerâmicos. O revestimento produzido pela cromatização hexavalente também apresenta duas constantes de tempo, a primeira com um perfil um pouco mais alargado que o apresentado por Branco, e o segundo bastante distinto das demais curvas que apresentam essa segunda constante de tempo, atingindo ângulos de fase maiores que as demais. No diagrama de Nyquist essa diferença também pode ser observada: o segundo arco não fecha e não atinge uma impedância complexa máxima mesmo em 10mHz.

Entre a primeira e a segunda hora (Figura 30) o padrão de comportamento das amostras permanece semelhante. As amostras nanocerâmicas produzidas na melhor condição (Melhor Nano ou M) e na pior condição (Pior Nano ou P) apresentam praticamente a mesma resistência, embora na primeira hora M tivesse resistência maior que P, mas essa diferença pode ser fruto de alguma instabilidade no estabelecimento do potencial de corrosão. É importante notar o formato alargado da curva no diagrama de Bode em ângulo de fase para as amostras M e P: mesmo que a simulação tenha indicado apenas um processo, é provável a existência de dois processos com constantes de tempo próximas. Observa-se nos diagramas de Bode que a segunda constante de tempo de CrVI teve um aumento em seu ângulo de fase máximo, indicando que a resposta capacitiva cresceu.





**Figura 30. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para a segunda hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5 das amostras ensaiadas. Uma ampliação da curva gerada para a amostra Branco é mostrada no diagrama de Nyquist.**

Em seis horas de exposição ao meio corrosivo começam a aparecer mudanças no comportamento dos revestimentos (Figura 31). As curvas nos diagramas de Nyquist e de Bode da amostra P indicam o surgimento de uma segunda constante de tempo com características distintas da primeira. Em Nyquist se observa isso mais claramente, com um pequeno arco surgindo no final no primeiro arco. O surgimento do segundo arco pode indicar que o eletrólito conseguiu atingir o substrato metálico, ou penetrando por porosidades existentes no filme, ou solubilizando partes com espessura menor. Esse momento do surgimento de um segundo arco parece ser bem instável e não pôde ser ajustado adequadamente ao mesmo modelo utilizado para as curvas de CrIII. A resistência do primeiro arco de P cai significativamente, ficando até próxima ao apresentado por Branco, como é possível visualizar no detalhe do diagrama de Nyquist da Figura 31. Também a resistência de M diminui entre a segunda e a sexta hora de ensaio, mas ainda um único arco é distinguido, embora em Bode se possa observar o início de uma segunda constante de tempo. CrIII tem um ligeiro aumento na resistência do primeiro arco, o que pode ser atribuído a um efeito de *plugging*, isto é, preenchimento de eventuais falhas do revestimento com produto de corrosão (14), aumentando a resistência observada para o sistema.

No ensaio de impedância para 24 horas de contato com o eletrólito – Figura 32, as curvas nos diagramas de Nyquist e Bode para M revelam a falha do revestimento, pela constatação da segunda constante de tempo e queda brusca na resistência do revestimento, reforçando o que foi observado nos diagramas de Bode para as amostras M e P em seis horas de ensaio. Nos diagramas de Bode é possível observar que ambas as amostras com revestimentos nanocerâmicos possuem constantes de tempo semelhantes para o primeiro e segundo processos. Em 24 horas também se verifica o aparecimento de uma terceira constante de tempo em altas frequências para a amostra Branco. Esta constante pode estar associada ao espessamento de produto de corrosão. CrIII tem uma pequena queda na resistência do primeiro arco em relação ao ensaio anterior, mas nada comparado à queda sofrida pelos revestimentos nano.

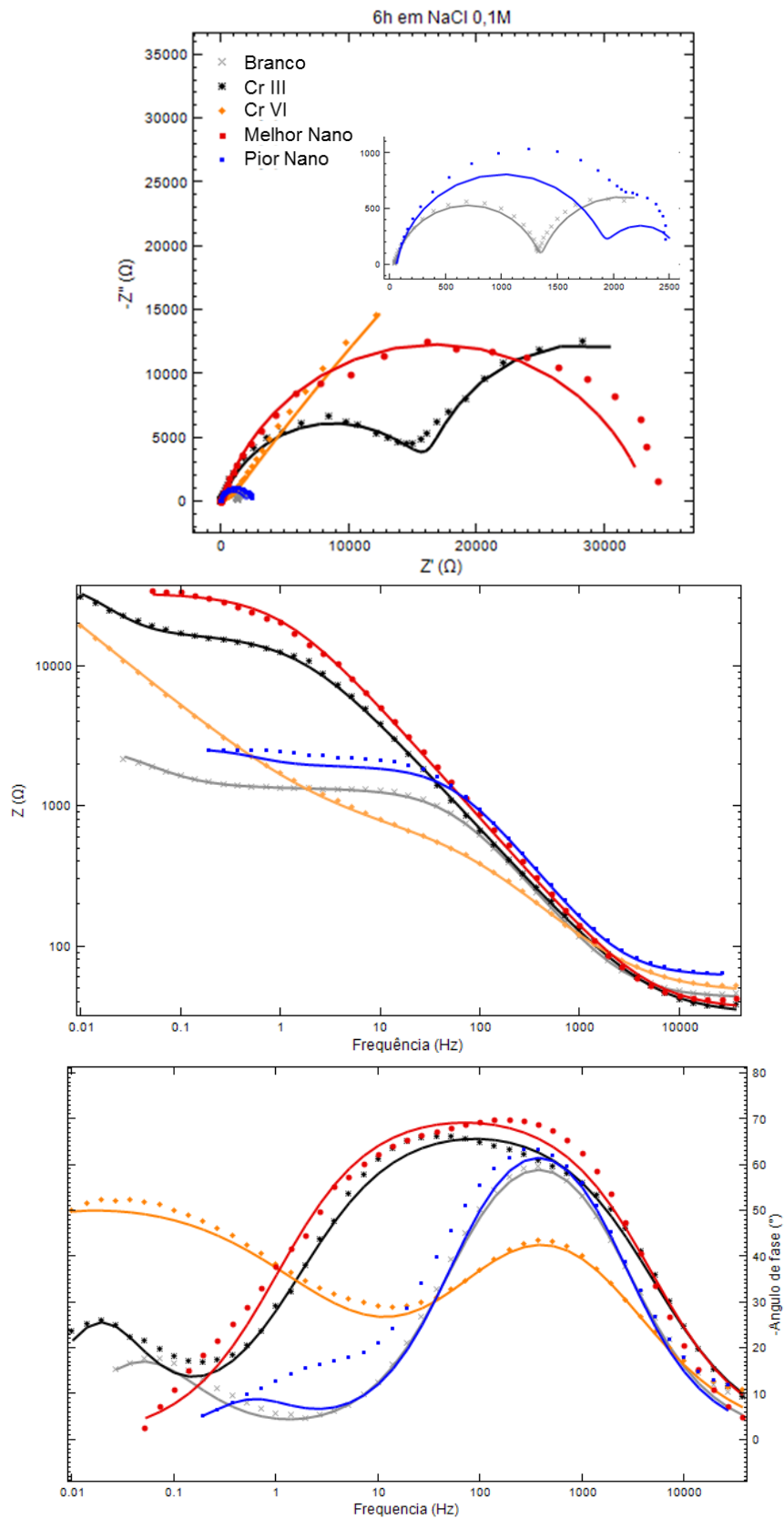


Figura 31. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para a sexta hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5 das amostras ensaiadas. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco e P é mostrada no diagrama de Nyquist

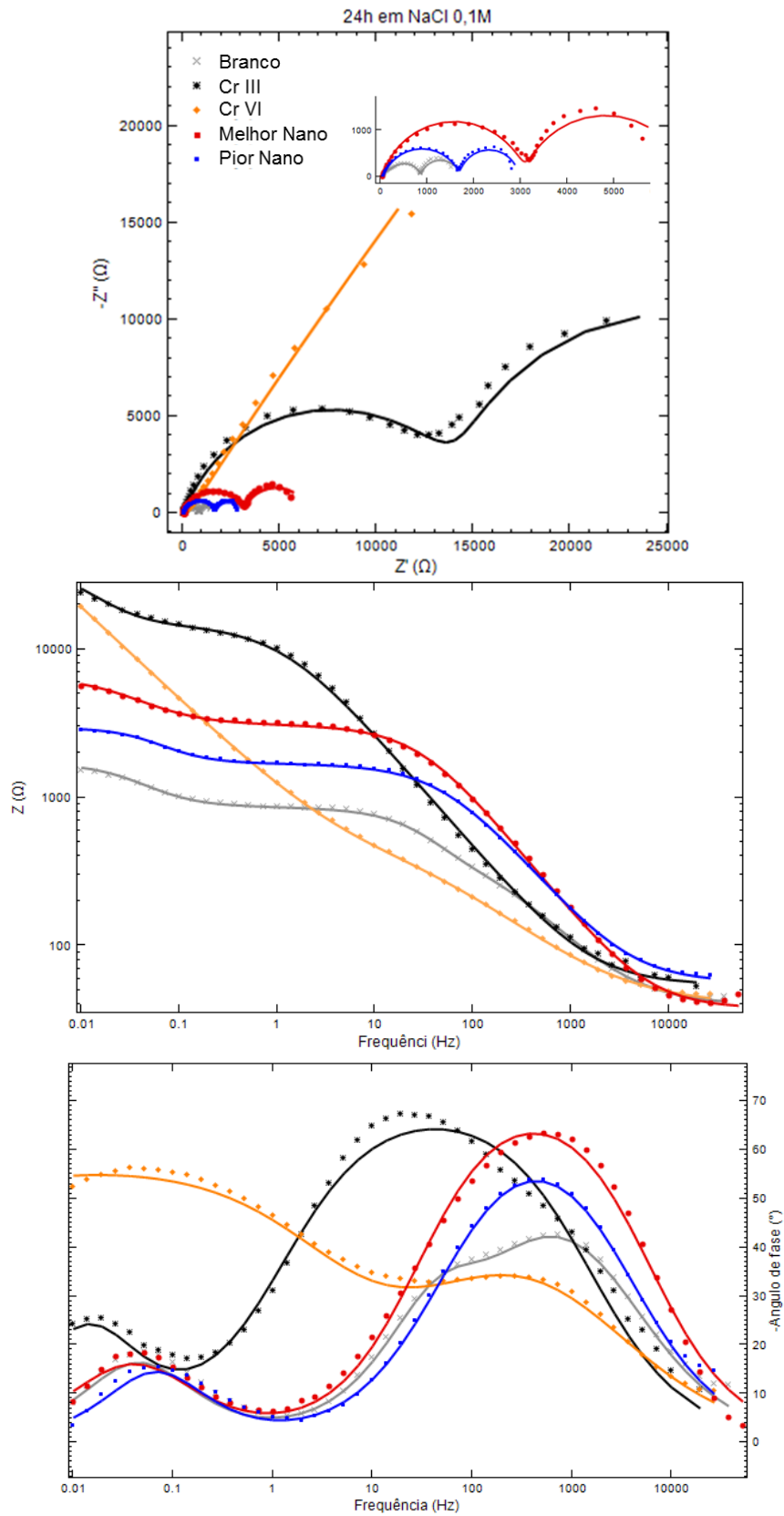


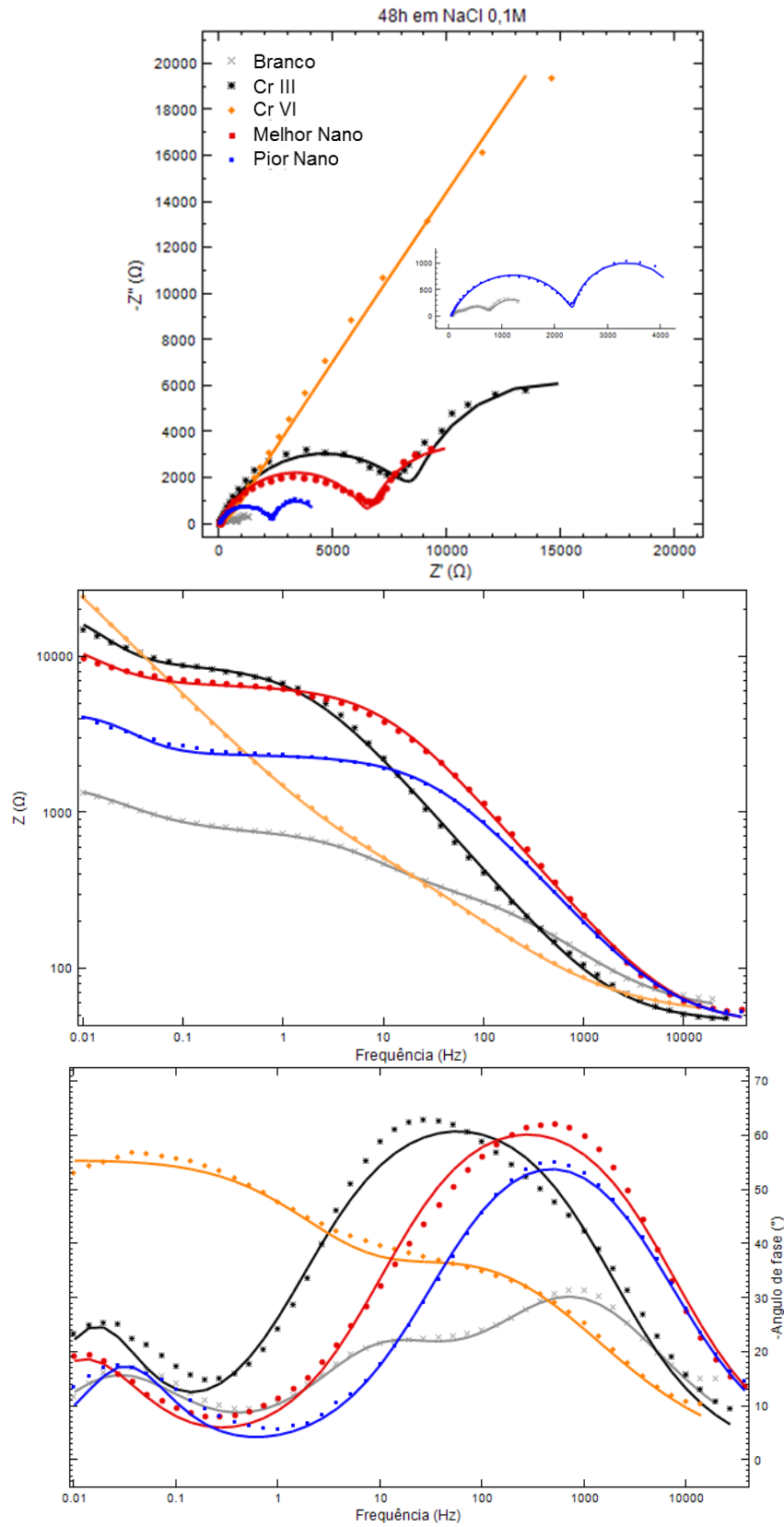
Figura 32. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para 24 horas de ensaio em NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco, P e M é mostrada no diagrama de Nyquist.

Apenas a curva da amostra convertida em cromo hexavalente tem um comportamento distinto das demais nesse momento. No diagrama de Nyquist o segundo arco se assemelha quase à uma reta. O valor da impedância em 10mHz entre 6 e 24h praticamente não se altera, assim como o ângulo de fase máximo para a segunda constante de tempo no diagrama de Bode em ângulo de fase. A única característica que chama atenção é uma diminuição na distinção entre o primeiro e o segundo processo, indicado pelo aumento no ângulo de fase mínimo entre os dois picos. Esse comportamento diferenciado da amostra submetida à cromatização hexavalente pode ser relacionado à solubilização do íon cromato e ao efeito *self-healing* apresentado por esses revestimentos, onde este íon, disperso no revestimento de óxido crômico, difunde até encontrar locais onde há falha no revestimento, repassivando a superfície metálica (7) (9).

Após dois dias de ensaio (48h, Figura 33), a resistência do revestimento de CrIII diminui, enquanto que os revestimentos nano experimentam um ligeiro aumento na resistência, mas ainda assim com valor menor que CrIII. Esse aumento pode, da mesma forma que ocorreu para CrIII, estar associado ao efeito de *plugging*. A ordem em valor de resistência fica: CrIII>M>P. Essa ordem também pode ser observada nos diagramas de bode, onde o processo mais lento ocorre para CrIII, seguido por M e por último P.

Outra observação importante é a redução no máximo dos ângulos de fase dos dois primeiros processos na amostra Branco, indicando que esses processos se tornam cada vez mais resistivos do que capacitivos.

Em 3 dias de exposição (72h), novamente as constantes de tempo dos revestimentos nanocerâmicos se aproximam, ainda que a resistência do primeiro arco de M seja maior que P – Figura 34, CrIII continua a apresentar uma resistência maior que M e P. Os comportamentos observados em 72 h se mantêm em 96h – Figura 35, apenas com a gradual redução da resistência dos revestimentos CrIII, M e P. A amostra CrVI continua a apresentar o mesmo comportamento, praticamente estabilizado a partir de 24h.



**Figura 33. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode das amostras ensaiadas por 48 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco e P é mostrada no diagrama de Nyquist**

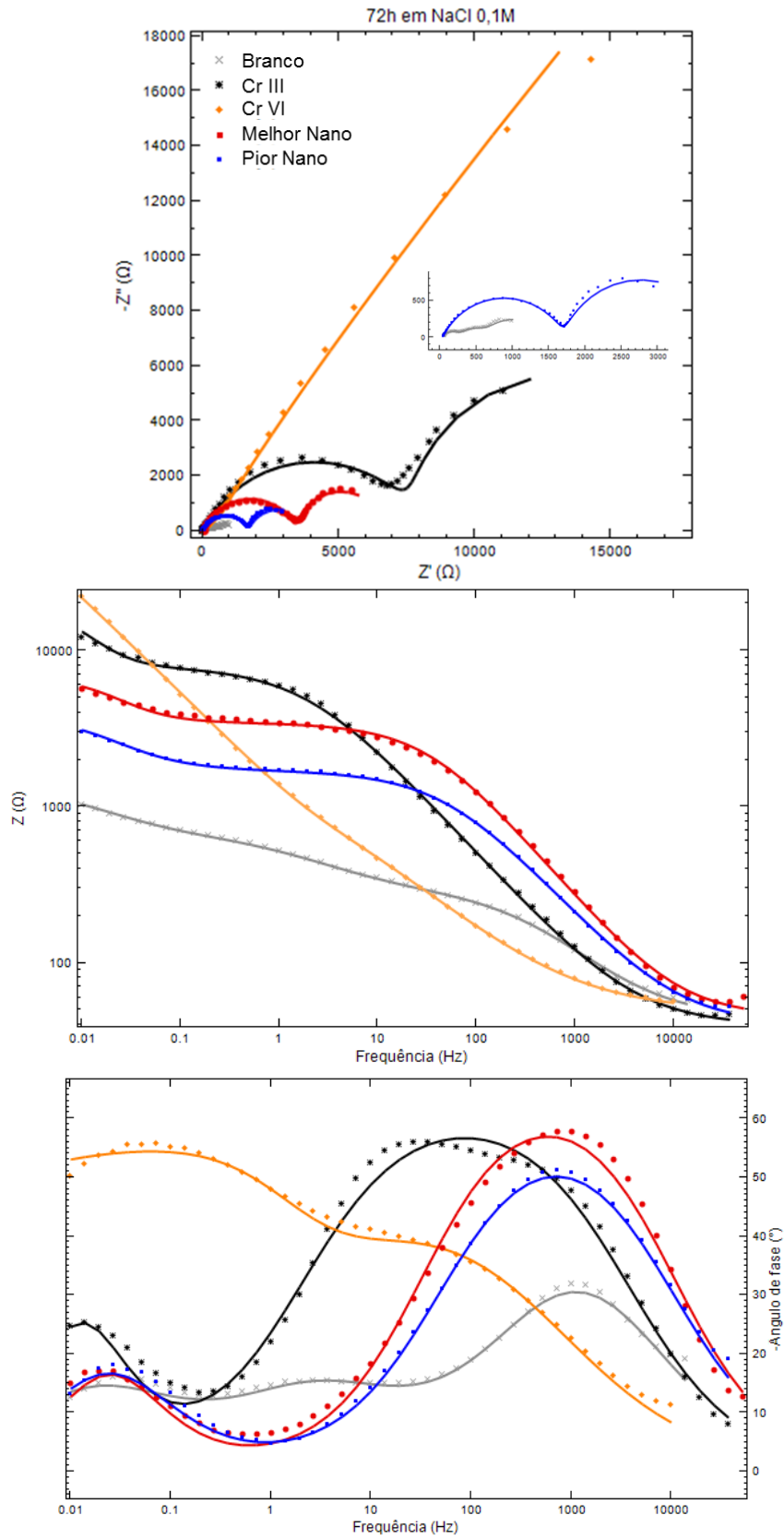


Figura 34. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode das amostras ensaiadas por 72 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco e P é mostrada no diagrama de Nyquist.

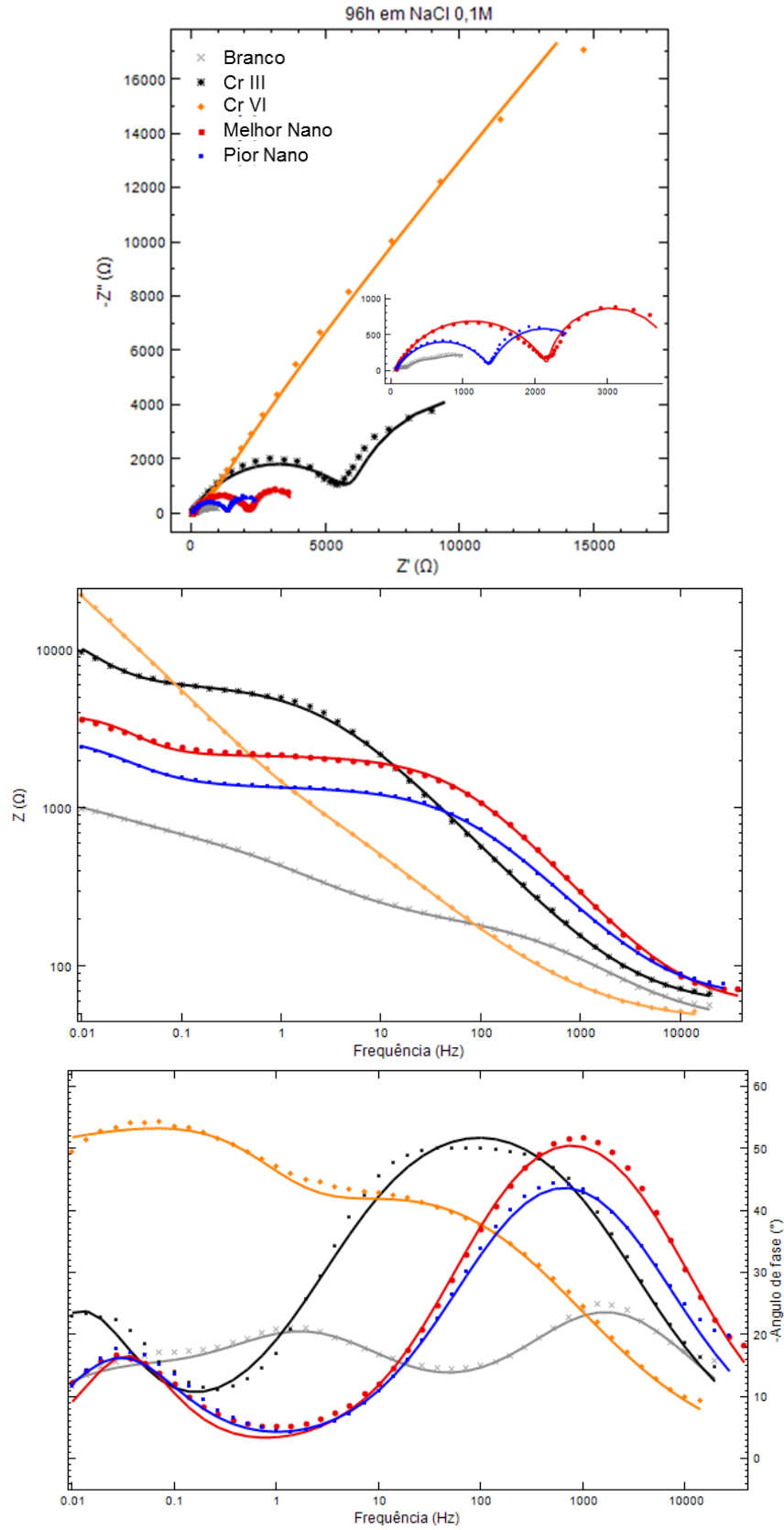
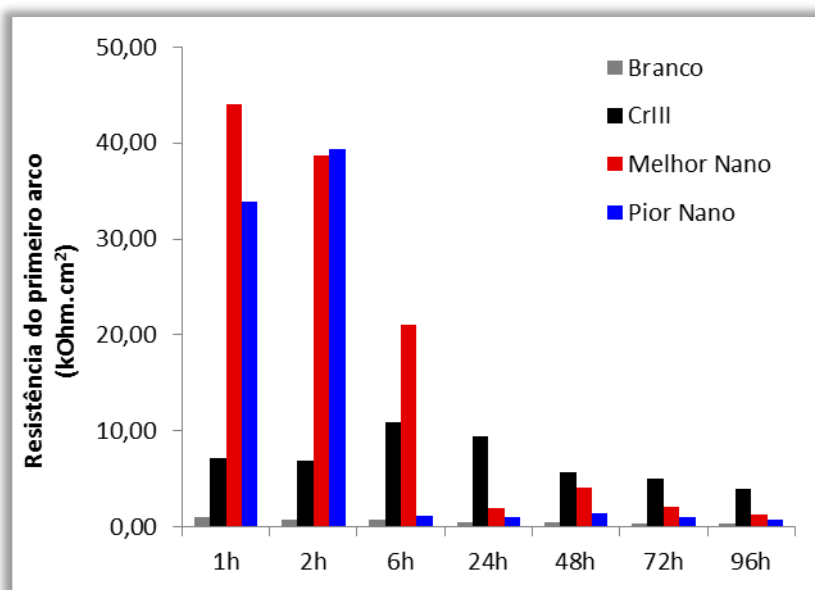


Figura 35. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode das amostras ensaiadas por 96 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. Uma ampliação das curvas geradas para as amostras Branco, M e P é mostrada no diagrama de Nyquist.



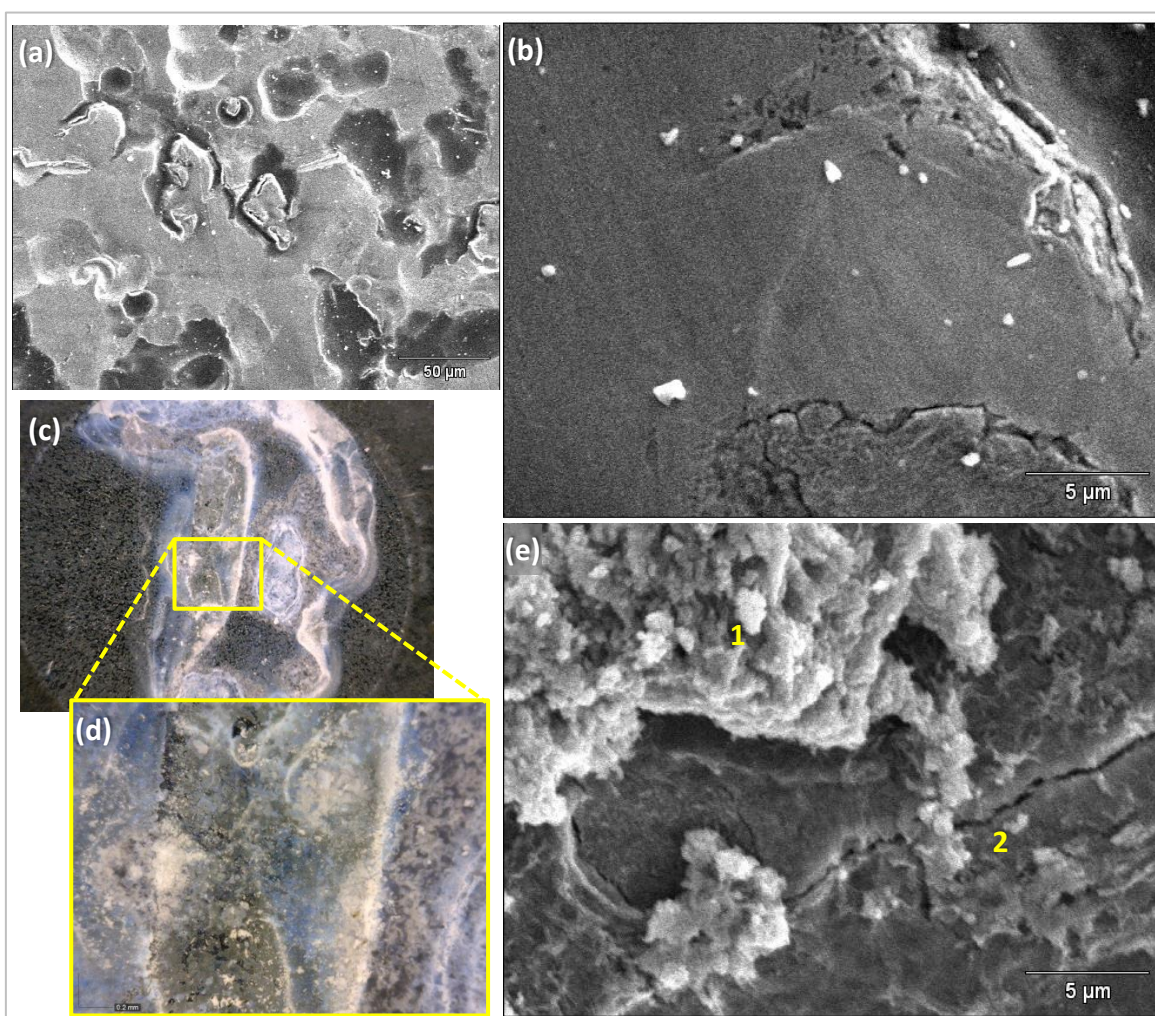
O gráfico apresentado na Figura 36 resume as resistências de primeiro arco, normalizadas pela área exposta, apresentadas pelas amostras durante o período de ensaio, com exceção de CrVI. Nas primeiras seis horas de ensaio os revestimentos nanocerâmicos foram superiores ao cromatizado trivalente. A condição que mostrou o melhor resultado no estudo fatorial foi superior à pior condição obtida, reproduzindo o resultado esperado, embora a amostra P tenha mostrado resistência um pouco superior na segunda hora de ensaio. Embora começando com resistência inferior aos revestimentos nanocerâmicos, a cromatização trivalente mostrou a obtenção de um revestimento mais estável em relação ao tempo em que é mantido em contato com um meio agressivo. Mesmo na pior condição apresentada pelo revestimento nanocerâmico, ele ainda mostrou que aumenta significativamente a proteção contra corrosão quando comparado à amostra sem tratamentos.



**Figura 36. Gráfico de barras mostrando evolução da resistência do primeiro arco ( $R_1$ ), normalizada pela área ensaiada, em função do tempo de ensaio.**

As imagens de MEV das amostras assim como feitas e após as 96h de contato com o eletrólito ajudam a compreender os resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica. Na Figura 37 (a) uma imagem de MEV em baixa magnificação da superfície galvanizada sem tratamentos é mostrada. Pode-se notar que a superfície do substrato de aço galvanizado é bastante irregular. Na ampliação (b) alguns detalhes de heterogeneidades da superfície original. Foi detectado além dos elementos esperados Zn e Fe, Al e Si em alguns pontos do substrato. Em (c) há uma

imagem obtida por microscopia ótica da área exposta ao eletrólito por 96h. É notável a presença de produto de corrosão branco sobre a superfície, e em (d) a ampliação de uma área com forte presença de produto de corrosão. Essa intensa formação de produto de corrosão pode estar relacionada às três constantes de tempo que as curvas de impedância da amostra Branco começam a apresentar após 24h de ensaio. Na Figura 37 (e) a imagem obtida por MEV de uma área exposta ao eletrólito, contrastando com a imagem do substrato antes da exposição à solução de NaCl 0,1M. Nos pontos 1 e 2 marcados na imagem (e) foi detectado Cl por EDS, além de Zn, Fe e Al.



**Figura 37.** Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra Branco em 8kV. Imagem de MEV em baixa (a) e alta (b) magnificação antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (c) e ampliação (d). Imagem de MEV de área atacada após as 96h de ensaio (e).

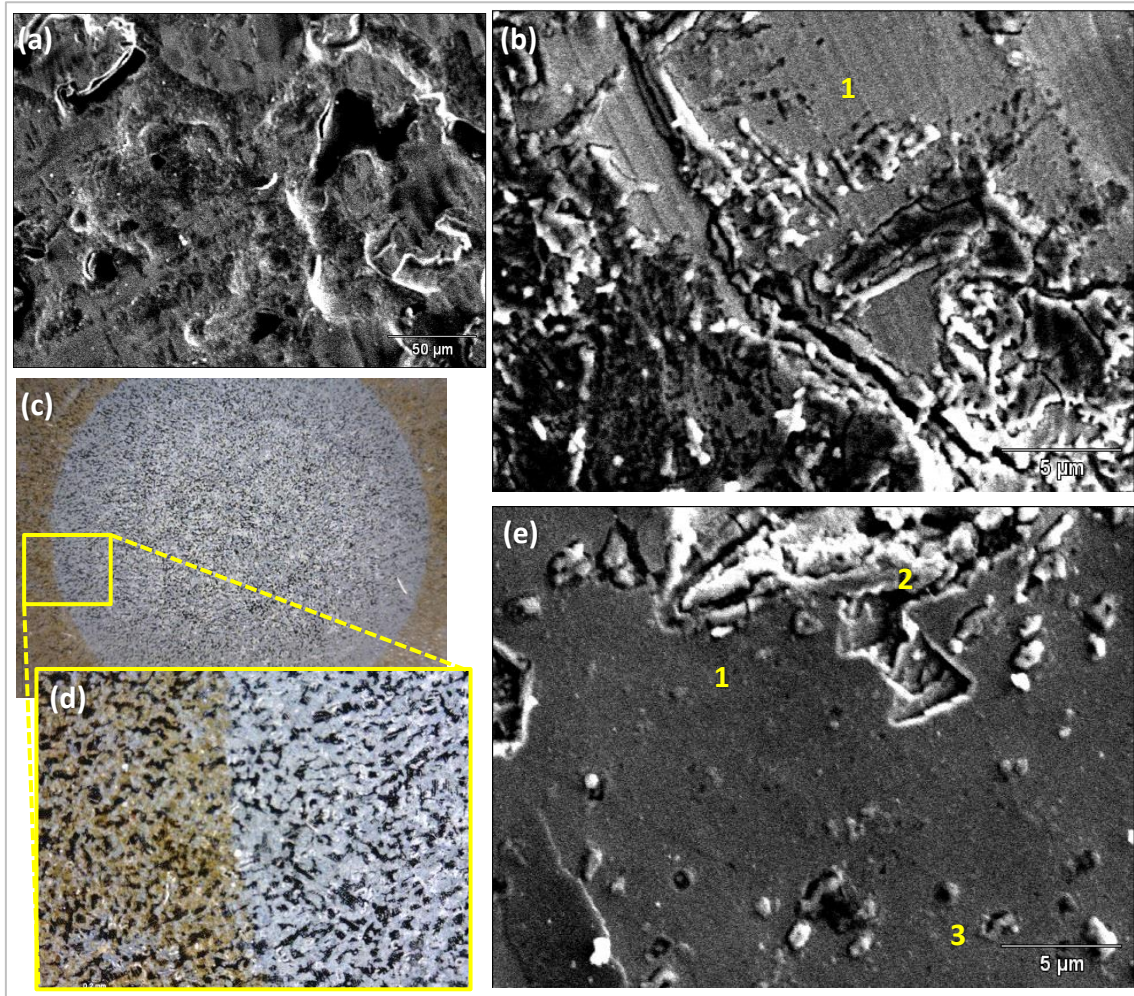
Na Figura 38 (a) é exibida a imagem de MEV da amostra CrVI em baixa ampliação. Pode-se perceber as alterações na superfície em relação à amostra Branco,

embora o padrão de relevo do substrato ainda é percebido. Na Figura 38 (b) uma imagem de maior magnificação da amostra CrVI revela com mais evidência a modificação da superfície, com fissuras visíveis próximo de estruturas com maior relevo, semelhante ao descrito por outros autores (7) (9). Foi realizado EDS no ponto 1 marcado na imagem onde se detectou Cr, Zn e Fe, mas é importante salientar que apenas a linha  $L_{\alpha}$  do Cr foi detectada, devido à baixa tensão utilizada. Na Figura 38 (c) a superfície da amostra CrVI exposta durante o ensaio pode ser visualizada. Nota-se a descoloração da região, melhor visualizada na ampliação em (d), onde nenhuma corrosão branca é percebida. A descoloração da amostra pode indicar a atuação “cicatrizante” do íon cromato, passivando regiões atacadas durante o ensaio, e também alguma lixiviação deste íon pela solução salina. A imagem (e) da Figura 38 se refere à superfície de CrVI após as 96h de imersão. A superfície mostra uma região predominantemente lisa. No ponto 1 apenas Cr, Fe e Zn. No ponto 2, além destes elementos, também Cl e Al foram detectados.

As análises de microscopia da amostra CrIII se encontram na Figura 39. Em (a) é mostrada a imagem de MEV da amostra como feita, que apresenta uma superfície predominantemente lisa, mas com uma série de falhas, constituídas por orifícios e fissuras. Tais falhas podem justificar o aparecimento de dois arcos capacitivos nos ensaios de impedância, pois o eletrólito pode penetrar por essas falhas e atingir o substrato metálico (14). Os pontos 1, 2 e 3, onde foi realizado EDS, se detectou composição semelhante ao encontrado para a amostra CrVI como feita (Cr, Zn, Fe). Na Figura 39 (b) é apresentada a imagem obtida para a amostra CrIII após as 96h de contato com o meio corrosivo. A superfície da amostra é bem distinta da que foi verificada em (a), com estrutura bastante rugosa. Nos pontos 1 e 3 da imagem (b) foi detectado além de Fe, Cr e Zn, Al e uma fração pequena de Cl, lembrando que a análise é qualitativa. No ponto 2 desta mesma imagem não foi detectado Cl, apenas um pouco de Al e os demais elementos citados. Nas imagens (c) e (d) temos a área exposta da amostra CrIII durante o ensaio e uma ampliação de uma área mais esbranquiçada obtidas por microscopia ótica, respectivamente. O esbranquiçado é observado em toda a região exposta, mas tem aspecto bastante homogêneo. Mesmo



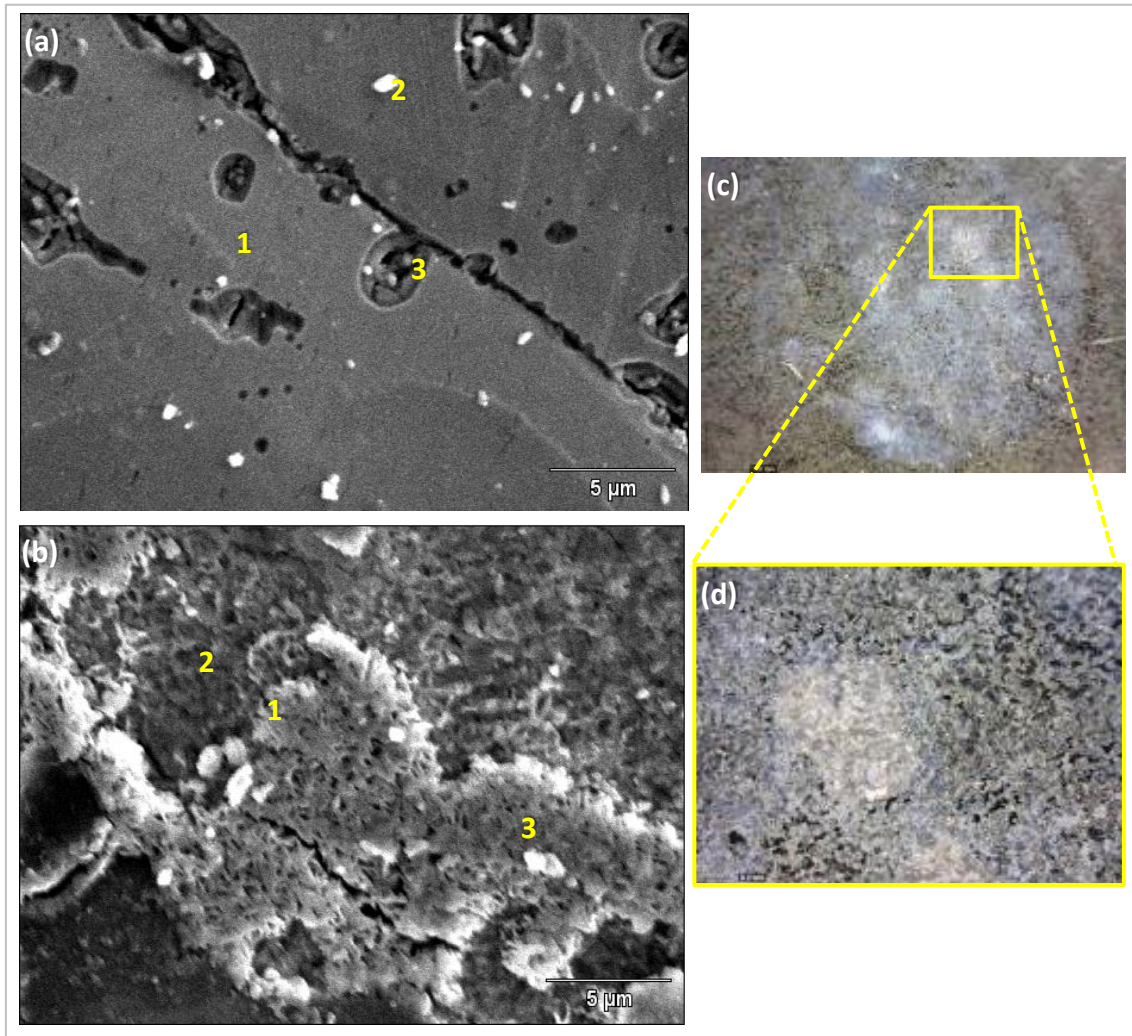
nas áreas com maior quantidade de produto de corrosão branca, nenhum ponto de corrosão mais intenso é observado como no caso da amostra Branco na Figura 37 (d).



**Figura 38.** Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra CrVI. Imagem de MEV em baixa (a) e alta (b) magnificação antes de ser exposta à solução de NaCl 0, 1M. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (c) e ampliação (d). Imagem de MEV de área exposta à solução salina após as 96h de ensaio (e).

Na Figura 40 constam as imagens de microscopia obtidas para a amostra M, a que foi produzida na solução de nanocerâmico com os parâmetros que ofereciam o melhor desempenho contra corrosão no estudo fatorial. A imagem (a) foi obtida por MEV com baixa magnificação para a amostra M como feita, onde se observa pouca alteração do relevo natural do substrato comparando com a imagem de Branco na Figura 37 (a). A pouca modificação da topografia de M em relação a Branco também pode ser notada na Figura 40 (b). Essa constatação leva a crer que houve pouca solubilização do substrato ou então o filme é bastante fino e não consegue alterar significativamente a topografia da superfície. Nesta última imagem citada também é

possível visualizar uma série de partículas arredondadas que têm características morfológicas distintas das encontradas nas imagens das amostras analisadas anteriormente. Essas estruturas são semelhantes às encontradas por outros autores (18) (21) tanto com solução contendo apenas Zr como com solução contendo Zr e Ti, mas para substratos diferentes. Esta região foi registrada em magnificação um pouco maior – Figura 40 (c), para uma melhor percepção das estruturas citadas.



**Figura 39.** Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra CrIII. Imagem de MEV em 8kV antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M (a) e de área corroída após as 96 horas de contato com a solução (b). Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (c) e ampliação (d).

A análise de EDS foi realizada nos pontos marcados na Figura 40 (b) e os espectros de dispersão de energia referente a cada ponto estão expostos em (d). Embora diversos elementos estejam identificados para energias inferiores a 1 keV, é importante lembrar que a resolução do EDS é cerca de 130 eV e muitas vezes linhas K de elementos leves podem estar confundidas com linhas L e M de elementos mais

pesados, por exemplo a linha  $L_{\alpha}$  do ferro (0,705 keV) pode estar confundida com a linha  $K_{\alpha}$  do flúor (0,677 keV) nos diagramas abaixo, assim como a linha  $L_{\alpha}$  do titânio (0,452keV) pode estar confundida com  $K_{\alpha}$  do oxigênio (0,525 keV) (52), embora essas dúvidas possam ser esclarecidas aumentando a energia do feixe para que as linhas K dos elementos mais pesados possam ser excitadas, como o foco era o estudo da superfície e elementos presentes na superfície, a análise foi feita com feixe em tensão baixa (8kV). Mesmo em baixa tensão, obter informações do revestimento supondo que ele possui espessura inferior à 100nm é difícil. No espectro do ponto 1 da Figura 40 (b) há a indicação da presença de Zr pelo pequeno pico na faixa de energia em que se encontra a sua linha  $L_{\alpha}$  (2,042 keV). No ponto 2 não foram detectadas as linhas L do Zr, nem K do Ti. Apesar disso, se supões que o filme exista nessa região devido à morfologia da superfície, mas deve ser extremamente delgado, de maneira que a contribuição de emissões de raios-X dos elementos de interesse não seja suficiente. Já no ponto 3 essas linhas do Zr e Ti são detectadas, juntamente com Si e Al. A maior intensidade nos picos detectados para Zr e Ti junto com elementos de liga do substrato pode indicar que esta seja uma área catódica, onde se inicia a deposição do revestimento e que tende a ter maior espessura, conforme relatado por diversos autores (19) (20) (21) (53).

A superfície muda drasticamente após a exposição ao eletrólito, como pode ser visto na imagem (e) da Figura 40. A superfície se torna mais rugosa, mas com aspecto bastante distinto do observado para a amostra CrIII (Figura 39(b)). Uma série de grumos mais claros e de tamanho similar são observados, estando distribuídos homogeneamente distribuídos sobre a superfície. Nos quatro pontos analisados foram detectados os elementos Zn, Al, Cl, Zr e Ti, como pode ser visto nos espectros em (f).

A área submetida ao ensaio de impedância é mostrada na Figura 40 (g). Verifica-se que toda a área está esbranquiçada, como para a amostra CrIII (Figura 39 (c)), mas em algumas partes a presença de produto de corrosão é mais evidente, indicando que a corrosão foi mais intensa, como pode ser melhor identificado na Figura 40 (h). Isto está de acordo com os espectros de impedância obtidos para as amostras M e CrIII, onde M passa a ter propriedades anticorrosivas inferiores a CrIII após as 24h de contato com a solução salina.



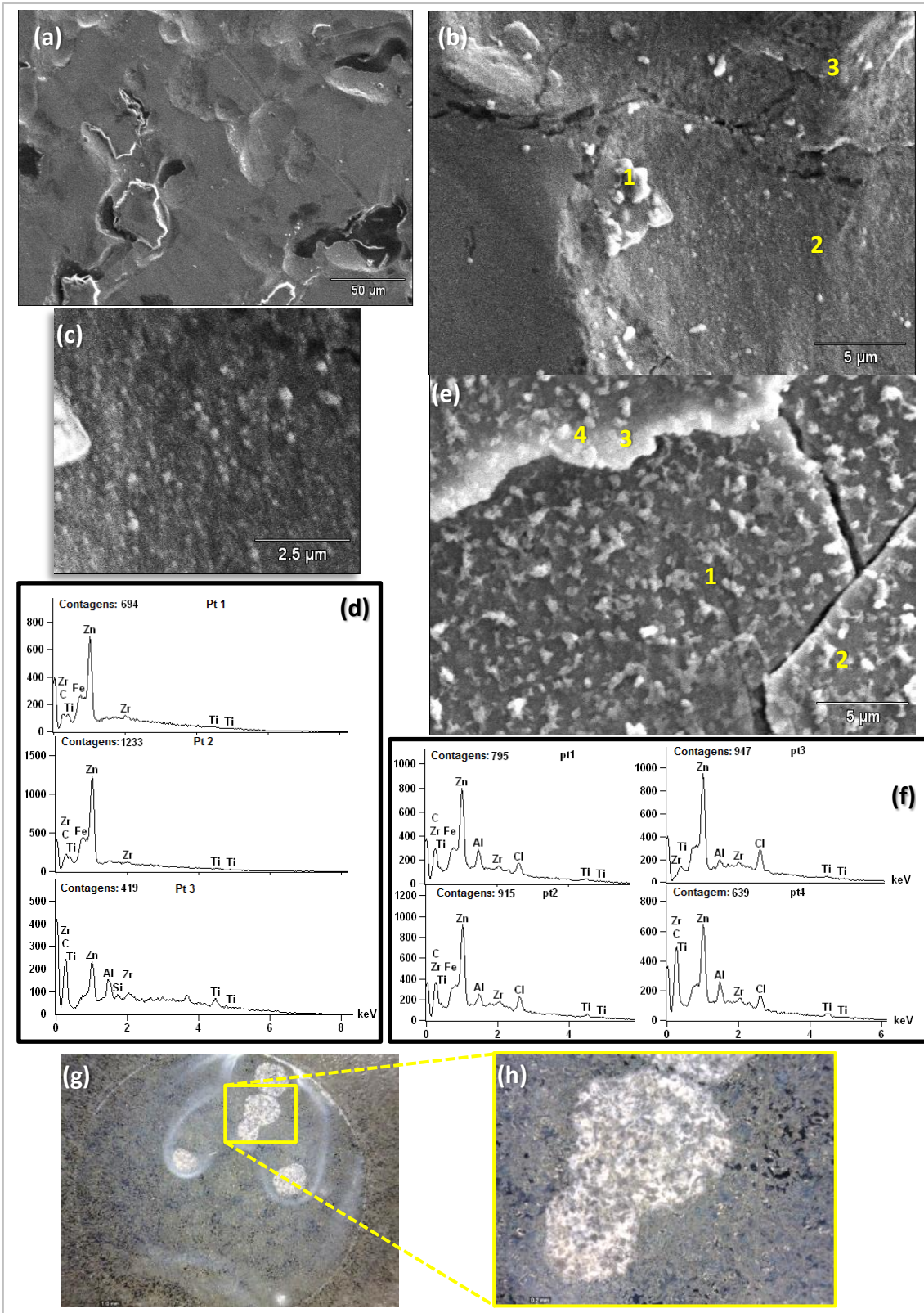


Figura 40. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra Melhor Nano obtida em 8kV. Imagem de MEV em baixa (a) e alta (b) magnificação antes de ser exposta à solução em NaCl 0,1M e pH5. Em (c) uma ampliação de uma área na imagem (b). Em (d) são mostrados os espectros de energia dispersiva indicando os elementos presentes nos pontos marcados em (b). Imagem de MEV de área corroída após as 96 horas de ensaio (e) com os respectivos espectros (f) de energia e elementos encontrados para cada ponto marcado. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (g) e ampliação (h).

Por fim, a Figura 41 mostra o conjunto de imagens de microscopia para a amostra de nanocerâmico produzida com o conjunto de parâmetros que gerou o pior resultado em termos de resistência à corrosão, a amostra P. Já na imagem (a) da Figura 41, obtida por MEV, há diferença com a amostra M, pois as estruturas com formato arredondado, como pequenas partículas esféricas, não é observada. Dentre todas as amostras tratadas está é a que apresenta a superfície mais similar com a amostra Branco, sem tratamento. Dos pontos analisados por EDS marcados na imagem, apenas o ponto 3 apresentou alguma perturbação na linha de base do espectro de energia (Figura 41 (b)) nas regiões das linhas L e K do Zr e do Ti, respectivamente. Apesar dos elementos não serem detectados em quantidade significativa, os espectros de impedância da amostra mostraram que houve alteração da superfície em relação ao substrato original. Assim é provável que a camada convertida exista, mas muito delgada ou com espessura bastante heterogênea.

A Figura 42 auxilia na comparação entre as amostras M e P após as 96 horas em contato com o meio corrosivo. Na Figura 42 (a) uma imagem em menor magnificação da amostra M é exibida para que se tenha uma noção mais abrangente da área atacada. O mesmo é apresentado para P na imagem (b). Comparando as imagens se verifica que o padrão observado para a amostra M na Figura 40 (e) se estende por uma área maior, sendo bastante homogêneo. Já para P áreas com uma intensidade de ataque maior podem ser percebidas, tendo um padrão mais heterogêneo na corrosão. Essa constatação leva novamente às considerações feitas para a camada convertida em P: ou é extremamente delgada ou sua deposição é irregular, levando a pontos que sofrem forte processo corrosivo. Ainda na Figura 42 as imagens de microscopia das áreas expostas de M (c) e P (d) foram postas lado a lado para melhor comparação.



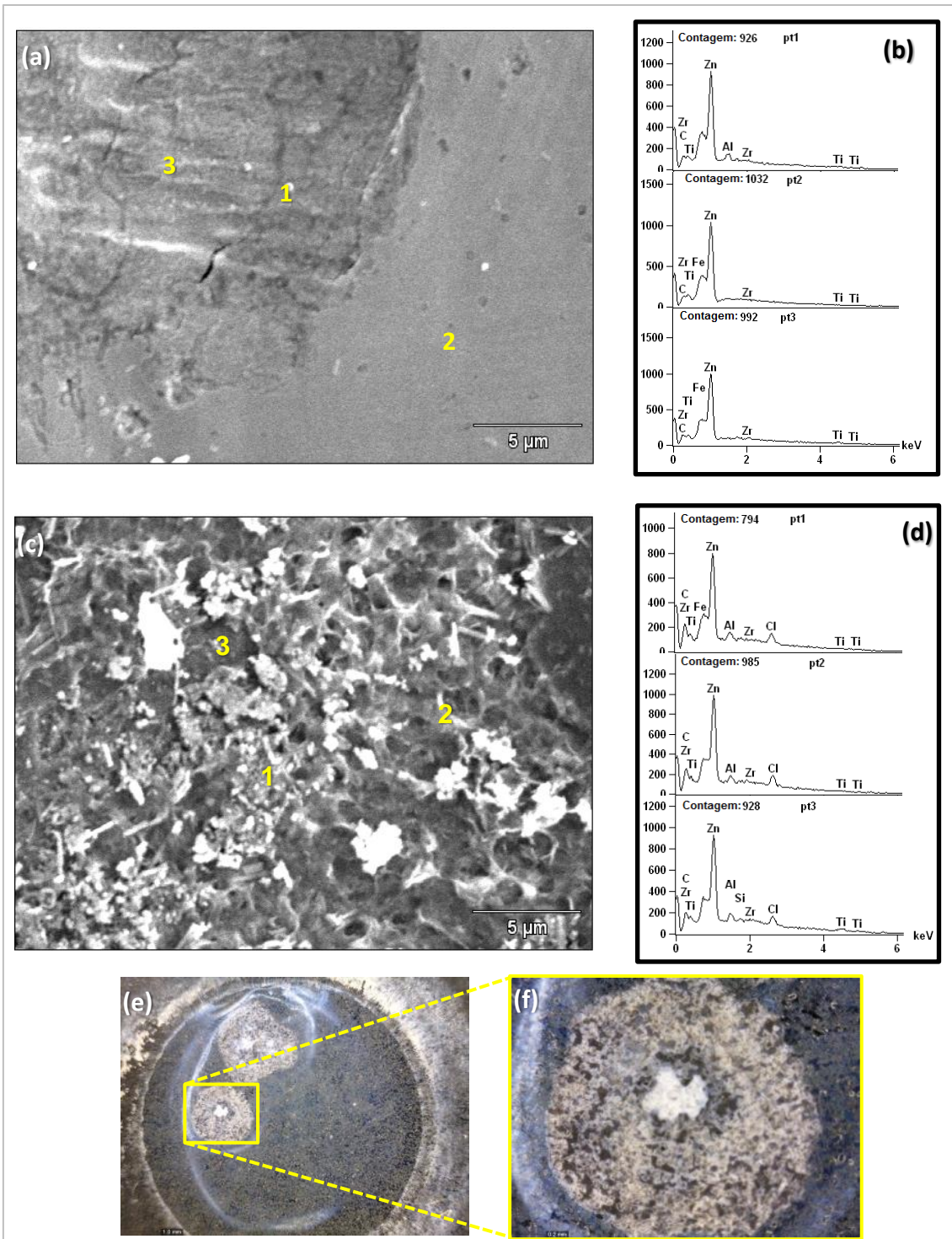
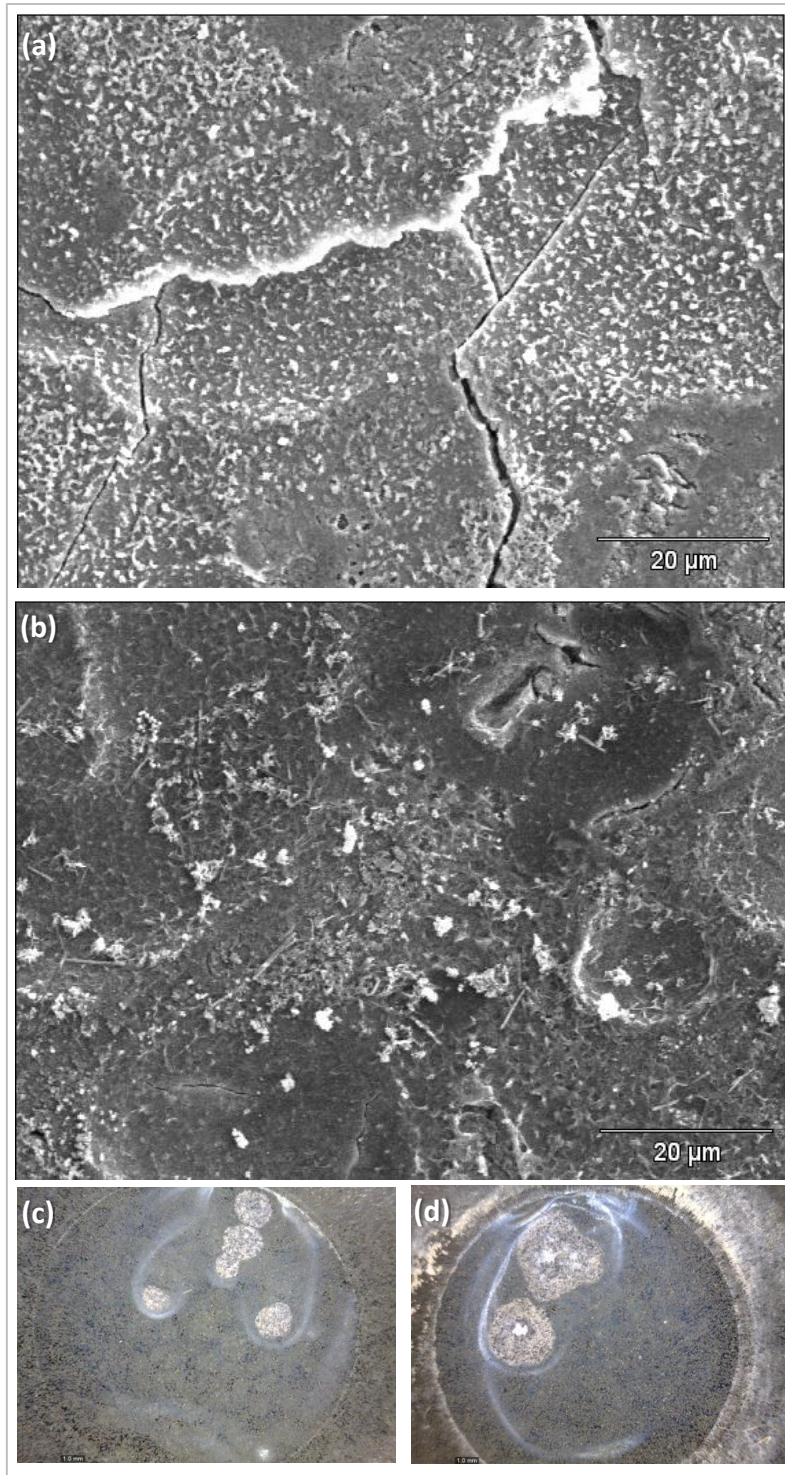


Figura 41. Imagens de MEV e microscopia ótica da amostra Pior Nano. Imagem de MEV antes de ser exposta à solução de NaCl 0,1M e pH 5 (a) e respectivos espectros de energia (b) com os elementos detectados para cada ponto marcado. Imagem de MEV de área atacada após os 96h de ensaio (c) e espectros de energia(d) dos pontos marcados. Imagem de microscopia ótica da área exposta durante ensaio (f) e ampliação (g).



**Figura 42. Imagens de MEV com ampliação intermediária comparando a amostra Melhor Nano (a) e Pior Nano (b), bem como imagens de microscopia ótica das áreas atacadas das respectivas amostras (c) e (d) após as 96 horas de ensaio.**

O resultado do ensaio em câmara úmida das amostras Branco, CrIII, CrVI, M e P, sem a presença de cloreto, é apresentado no gráfico da Figura 43. Neste gráfico se verifica que em 24 horas de ensaio a amostra Branco já apresenta grau 2 de corrosão branca, se mantendo neste nível até 48 horas. A amostra P atinge o nível dois a partir

de 48 horas, se igualando à amostra Branco. Em 72 horas de ensaio a amostra M, que vinha se mantendo sem corrosão, atinge o grau 3 e P, juntamente com Branco, atinge o grau 4. Em 96 horas M alcança os níveis de corrosão de Branco e P. As três amostras se mantêm no grau 4 até 216 horas, quando Branco e M atingem o grau 5, com P atingindo este nível 28 horas depois. As amostras CrIII e CrVI não apresentaram corrosão branca durante todo o período de ensaio.

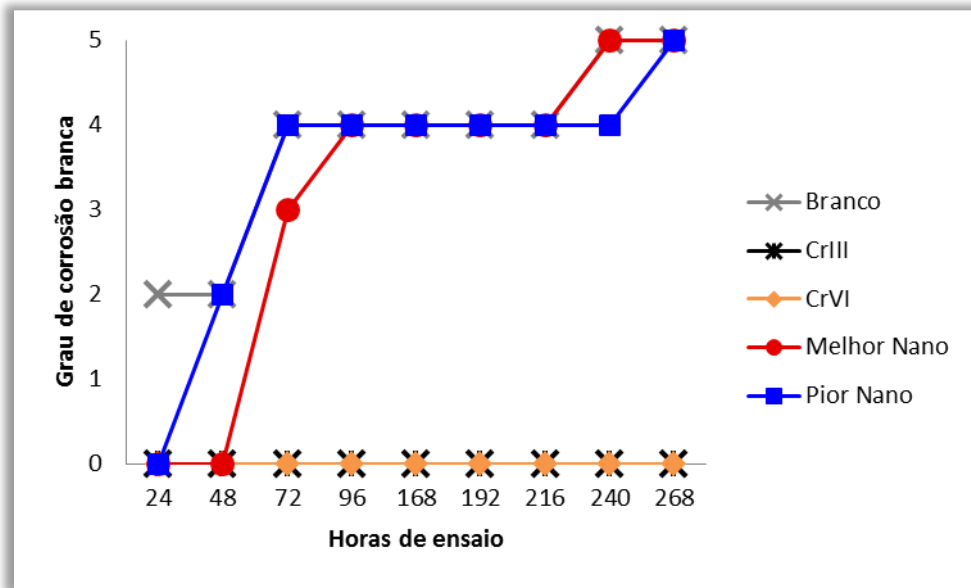


Figura 43. Grau de corrosão branca das amostras em função das horas de ensaio em câmara úmida.

A Figura 44 mostra as peças ensaiadas após as 268h de ensaio: Branco (a), CrIII (b), CrVI (c), Melhor (d) e Pior (e).

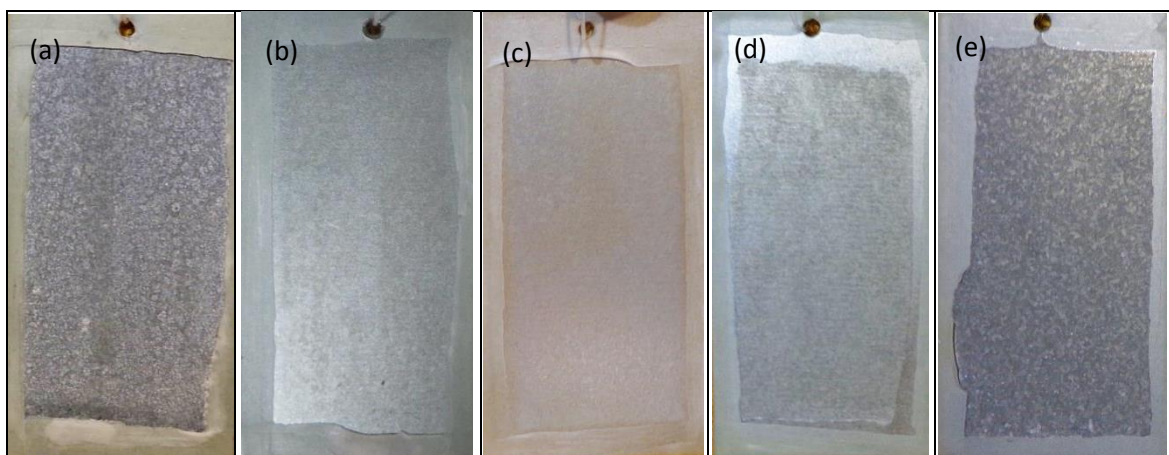


Figura 44. Fotografias dos corpos de prova após as 268 horas de ensaio em câmara úmida: Branco (a), CrIII (b), CrVI (c), Melhor Nano (d) e Pior Nano (e).

Embora as amostras Branco, M e P tenham atingido todas o grau 5, corrosão generalizada, o aspecto da corrosão entre as 3 amostras é diferente. Para Branco o



produto de corrosão tem aspecto mais grosseiro. Já para M, o produto de corrosão tem aspecto refinado e mais homogêneo. Em P é possível observar pequenos pontos com corrosão branca mais intensa. Esses resultados estão em concordância com os diagramas obtidos nos ensaios de EIE.

### **5.3. Estudos Paralelos**

#### ***5.3.1. Ativação em solução de ácido nítrico***

O estudo sobre ativação em solução de ácido nítrico antes da imersão da peça na solução de conversão de nanocerâmico mostrou resultados interessantes. Embora esta etapa seja comum em outros processos de conversão (fosfatização e cromatizações), no processo de conversão com nanocerâmico para aços galvanizados esta etapa se mostrou prejudicial para a resistência final do revestimento obtido.

O estudo foi realizado utilizando o conjunto de parâmetros que gerou o revestimento com melhor resistência na etapa de planejamento fatorial, 210 s de imersão do substrato na solução de conversão, pH 4,5, concentrações de 2 mM para o hexafluorotitânico e 6mM de hexafluorozircônico. A conversão foi feita em peças sem ativação prévia e ativadas em solução de ácido nítrico por 10 s e 20 s.

A ANOVA foi realizada para o resultado de resistência do revestimento dos ensaios de impedância eletroquímica em 1h, 2h, 6h e 24h de exposição à solução de NaCl 0,1 M, mas apenas os ensaios de 1h foram aproveitados, por obedecerem à distribuição normal. No gráfico da Figura 45 são mostrados os espectros de impedância obtidos em 1h de contato com o eletrólito para uma das amostras de cada condição testada. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas o ajuste realizado para cada conjunto de dados.

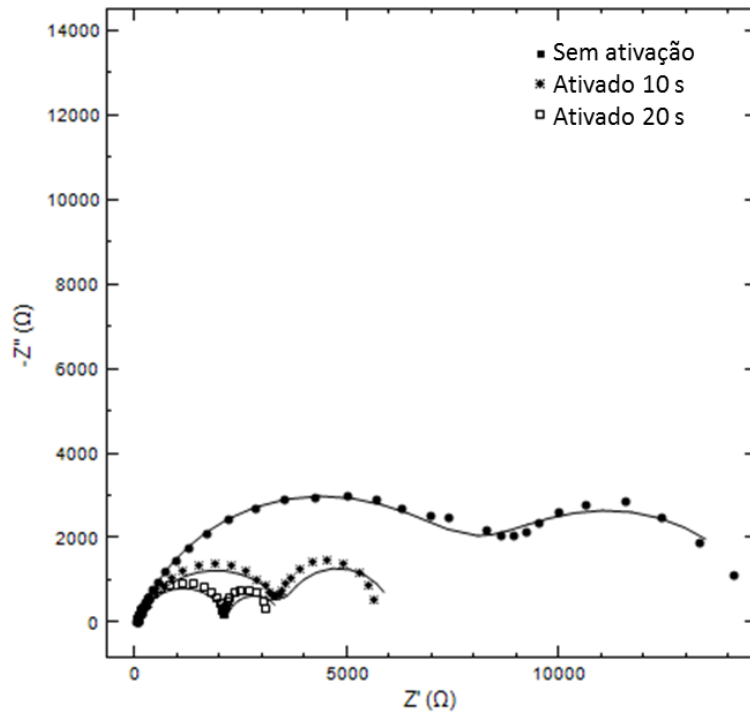


Figura 45. Diagramas de Nyquist para cada condição testada após 1 hora de contato com a solução de NaCl 0,1M.

O gráfico de valores individuais apresentado na Figura 46 mostra os resultados obtidos para a resistência do revestimento após 1h de contato no eletrólito normalizada pela área exposta durante o ensaio. Visualmente é perceptível a diferença dos valores obtidos para as amostras ativadas e as amostras sem ativação em ácido, mesmo com grande dispersão entre as amostras sem ativação.

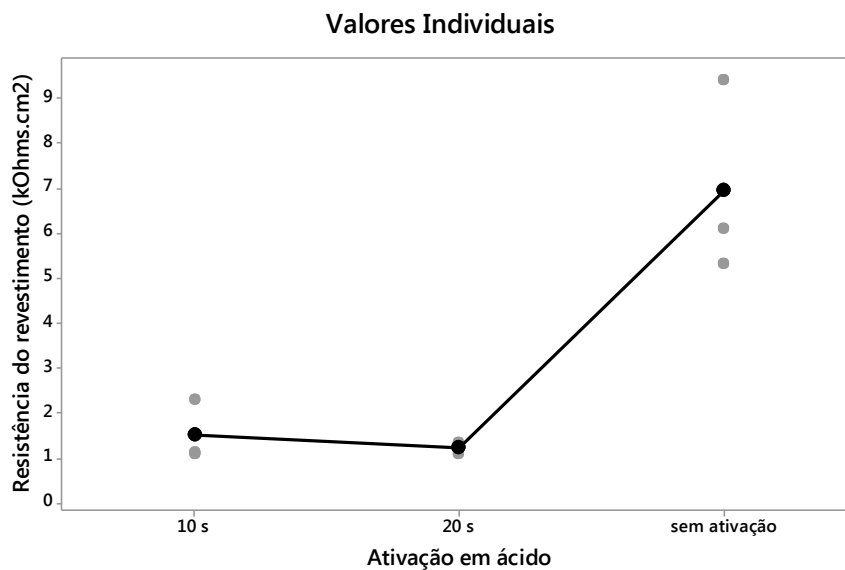


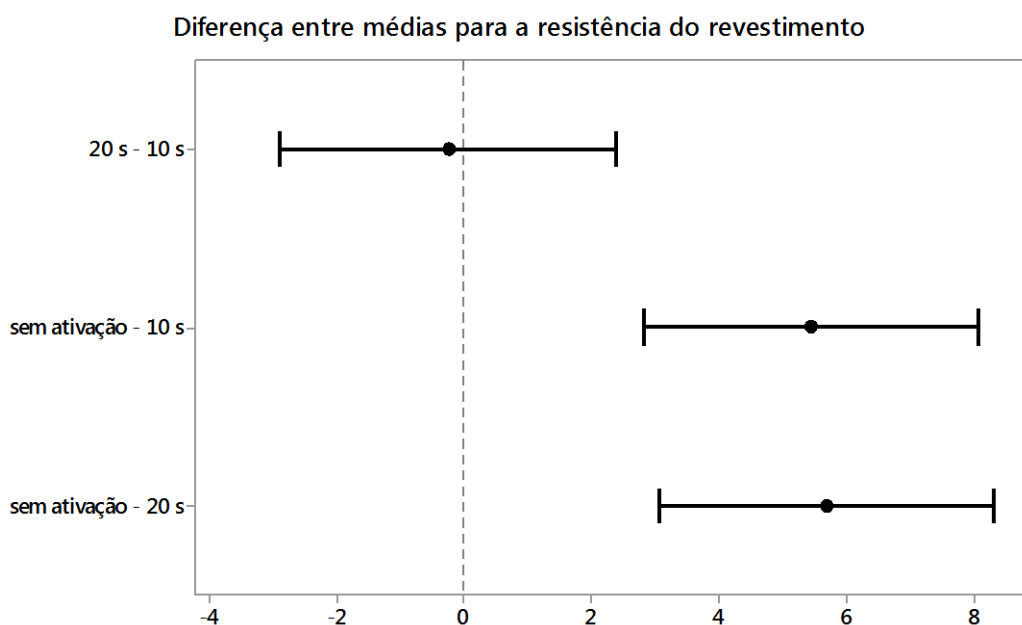
Figura 46. Gráfico de valores individuais de todas as amostras e média de cada grupo, obtidos para a resistência do primeiro arco (resistência do revestimento) normalizada pela área ensaiada após a primeira hora de exposição à solução salina.

Na Tabela 7 é apresentada a ANOVA, onde se pode verificar que a ativação em ácido afeta significativamente a resposta do sistema através do valor P que é inferior ao nível de significância de 5%.

**Tabela 7. Análise de variância da resistência do revestimento em função da ativação em solução de ácido nítrico. O valor P <0,05 mostra que o fator é significativo.**

ANÁLISE DE VARIÂNCIA					
FONTE	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Ativação em ácido	2	61,97	30,983	17,86	0,003
Erro	6	10,41	1,735		
Total	8	72,37			

Comparando as médias obtidas para os grupos (sem ativação, 10 s e 20 s) entre si através do método de Fisher (50), observa-se que não há distinção entre deixar o substrato por 10 ou 20 s na solução de ácido nítrico (a diferença entre médias contém o valor zero), e que estes dois grupos tem médias significativamente distintas com o grupo sem ativação – Figura 47.



**Figura 47. Diagrama de diferença entre médias dos grupos sem ativação, ativado 10 s e 20 s. Se a diferença entre duas médias contém o número zero, como no caso de 20 s – 10 s, então não há diferença significativa entre os grupos.**

Assim, foi constatado que a ativação em solução de ácido nítrico antes da conversão da superfície na solução dos ácidos hexafluorotântico e hexafluorozircônico é prejudicial para o desempenho contra corrosão do revestimento nanocerâmico obtido. O porquê deste efeito adverso não foi investigado.

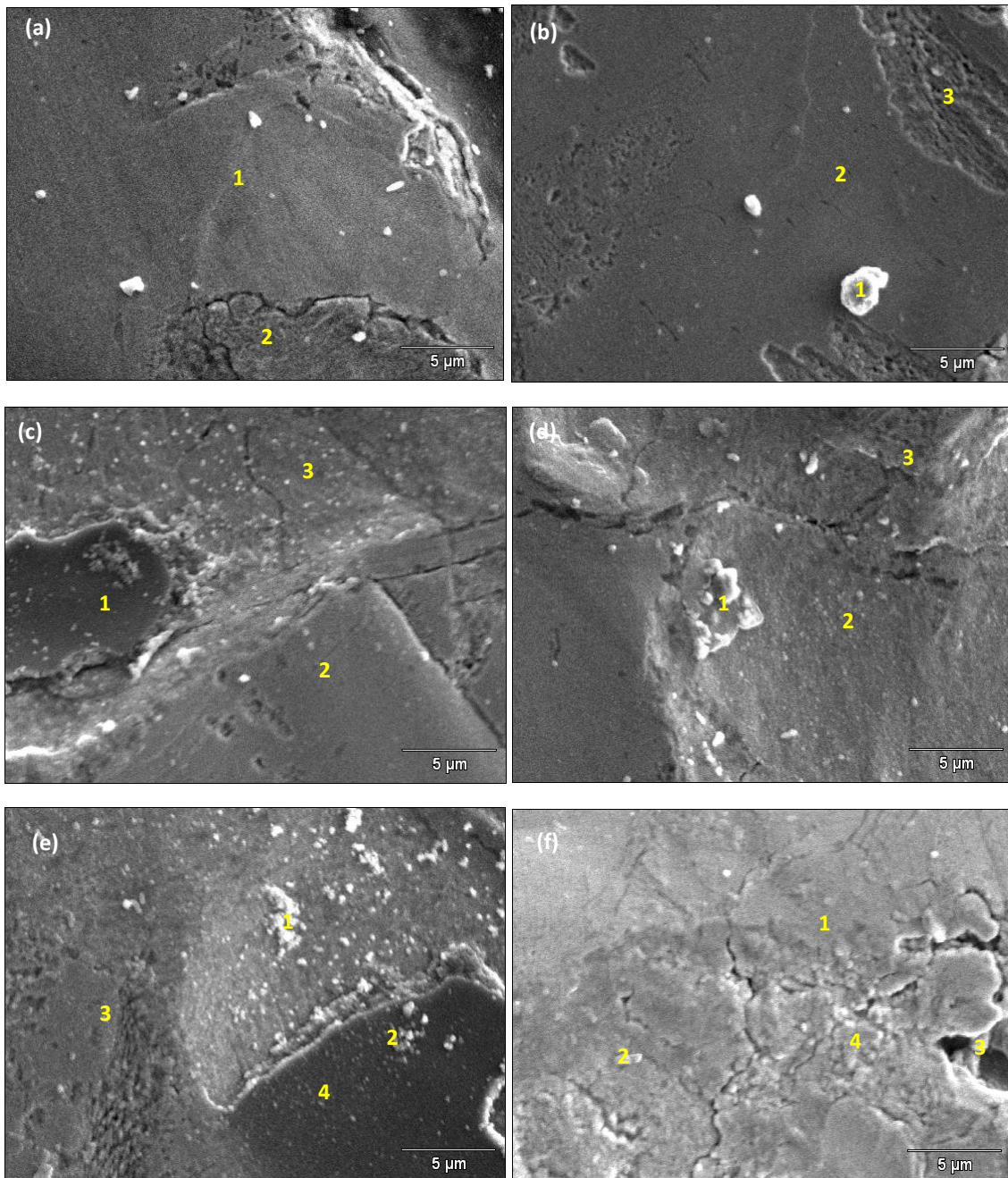
### **5.3.2. Estudo sobre o efeito do tempo de imersão na solução de conversão**

No estudo mais aprofundado sobre o tempo de imersão do substrato de aço galvanizado na solução de conversão nanocerâmica, foi escolhido o conjunto de parâmetros que maximizou o resultado da resistência do revestimento para os outros fatores, isto é, pH 4,5, concentração de 2 mM de hexafluorotântico e 6mM de hexafluorozircônico. A temperatura foi fixada em 20°C. As amostras foram produzidas sem a ativação prévia em ácido nítrico. As amostras produzidas para diferentes tempos também foram comparadas com o substrato sem revestimento.

Pela análise por MEV é possível verificar a mudança gradual da superfície em função do tempo de imersão do substrato metálico na solução de conversão. A Figura 48(a) e (b) apresenta a imagem da superfície da amostra Branco e da amostra tratada por 30 s na solução de conversão. Após 30 s de imersão a superfície do aço galvanizado pouco se alterou. Os números marcados nas imagens indicam as áreas onde foi realizado EDS. Em nenhum dos três pontos verificados da amostra imersa por 30 s se detectou Zr ou Ti. É importante lembrar que na técnica de EDS a informação que atinge o detector compreende um volume, que depende da tensão do feixe de elétrons e da densidade do material submetido à análise (54). Na análise realizada estimou-se a profundidade de penetração do feixe em 1 $\mu$ m. Como os revestimentos de conversão à base de Zr ou de Ti possuem espessura inferior à 100nm (6) (23) (28) a maior contribuição será do substrato. Para os 30s de imersão na solução de conversão é provável que o filme exista, mas seja tão delgado que as emissões de Zr e Ti estejam confundidas com o ruído da análise.

Ainda na Figura 48 as imagens (c) e (d) se referem às amostras imersas por 90 e 210 s respectivamente, onde há o surgimento das pequenas partículas esféricas sobre a superfície, como citado na seção 5.2. Na Figura 48 (c) verificou-se a presença de Zr e Ti no ponto 3 marcado na imagem, onde há a presença de pequenas partículas esbranquiçadas. A imagem Figura 48 (d) é a mesma apresentada na Figura 40 (b), mostrada aqui para comparação com as demais. A Figura 48 (e) apresenta a imagem da amostra tratada por 300 s. Notam-se aglomerados de grumos em algumas regiões, onde o EDS (ponto 1) detectou uma expressiva quantidade de Zr. Os demais pontos marcados para esta imagem também detectaram Zr e Ti, mas em menor quantidade

que o ponto 1. A Figura 48 (f) mostra a superfície da amostra tratada por 600 s na solução de conversão. A presença de Zr e Ti foi detectada em todos os pontos marcados. A imagem mostra uma morfologia distinta das demais amostras, contendo várias fissuras. Essas fissuras podem influenciar negativamente a resistência à corrosão por criarem caminhos condutivos pela permeação do eletrólito através do revestimento (10) (22).



**Figura 48.** Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra (a) Branco e das amostras imersas por (b) 30 s, (c) 90 s, (d) 210 s, (e) 300 s e (f) 600 s.

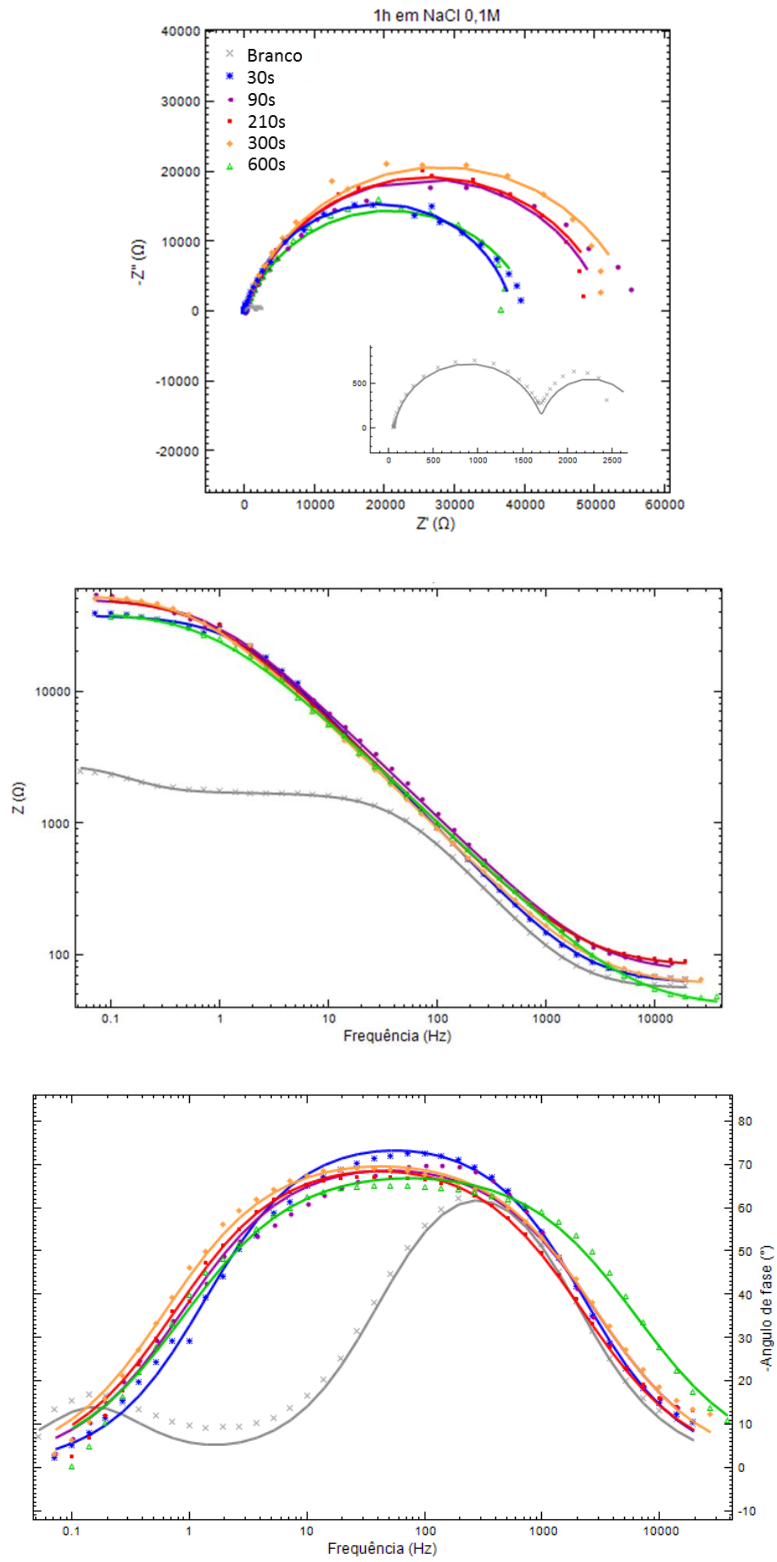


Os ensaios de impedância são apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode presentes nas Figura 49, Figura 50, Figura 51 e Figura 52 segundo o tempo de exposição à solução salina de NaCl 0,1M.

Todas as amostras que foram tratadas na solução de conversão apresentaram uma resistência à corrosão superior à amostra Branco mesmo em 24 h de exposição – Figura 52, indicando que houve modificação significativa da superfície mesmo para o menor tempo de deposição. Para a primeira hora de contato com o eletrólito – Figura 49, as amostras tratadas apresentaram apenas uma constante de tempo. As amostras tratadas entre 90 e 300 s possuem comportamento semelhante, atingindo resistências da ordem de 50 kOhms; as amostras com o menor tempo de tratamento (30 s) e com o maior tempo de tratamento (600 s) também apresentaram comportamento semelhante entre si, mas com resistência menor, cerca de 40 kOhms. Apenas a amostra Branco apresentou dois arcos capacitivos na primeira hora de ensaio.

Na Figura 50 observa-se a evolução dos sistemas eletroquímicos para 2h de exposição à solução salina. Para a amostra tratada por 600 s há o surgimento de dois arcos capacitivos. O primeiro arco capacitivo está relacionado com o revestimento e o segundo arco com os processos que ocorrem diretamente sobre o substrato metálico (14) (15). Este processo também ocorreu com a amostra imersa por 90s: embora o diagrama de Nyquist sugira apenas um arco capacitivo – Figura 50 esquerda, o diagrama de Bode na mesma figura mostra uma assimetria da distribuição formada pelos pontos experimentais, sugerindo uma segunda constante de tempo. A amostra de 600s teve redução na resistência passando para 21,5 kOhms e a amostra de 90s teve seu valor de  $R_1$  ajustado para 9,4 kOhms. As demais amostras apresentaram apenas um arco capacitivo com um ligeiro aumento em relação às resistências apresentadas na primeira hora de contato com o eletrólito, indicando que o filme protetivo não preservou suas propriedades.

Após 6 h de exposição à solução salina – Figura 51, além das amostras tratadas por 90s e 600s, também a tratada por 30s passou a apresentar claramente dois arcos capacitivos, indicando que o eletrólito atingiu o substrato metálico através de falhas no revestimento nanocerâmico.



**Figura 49. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 1 hora de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco.**

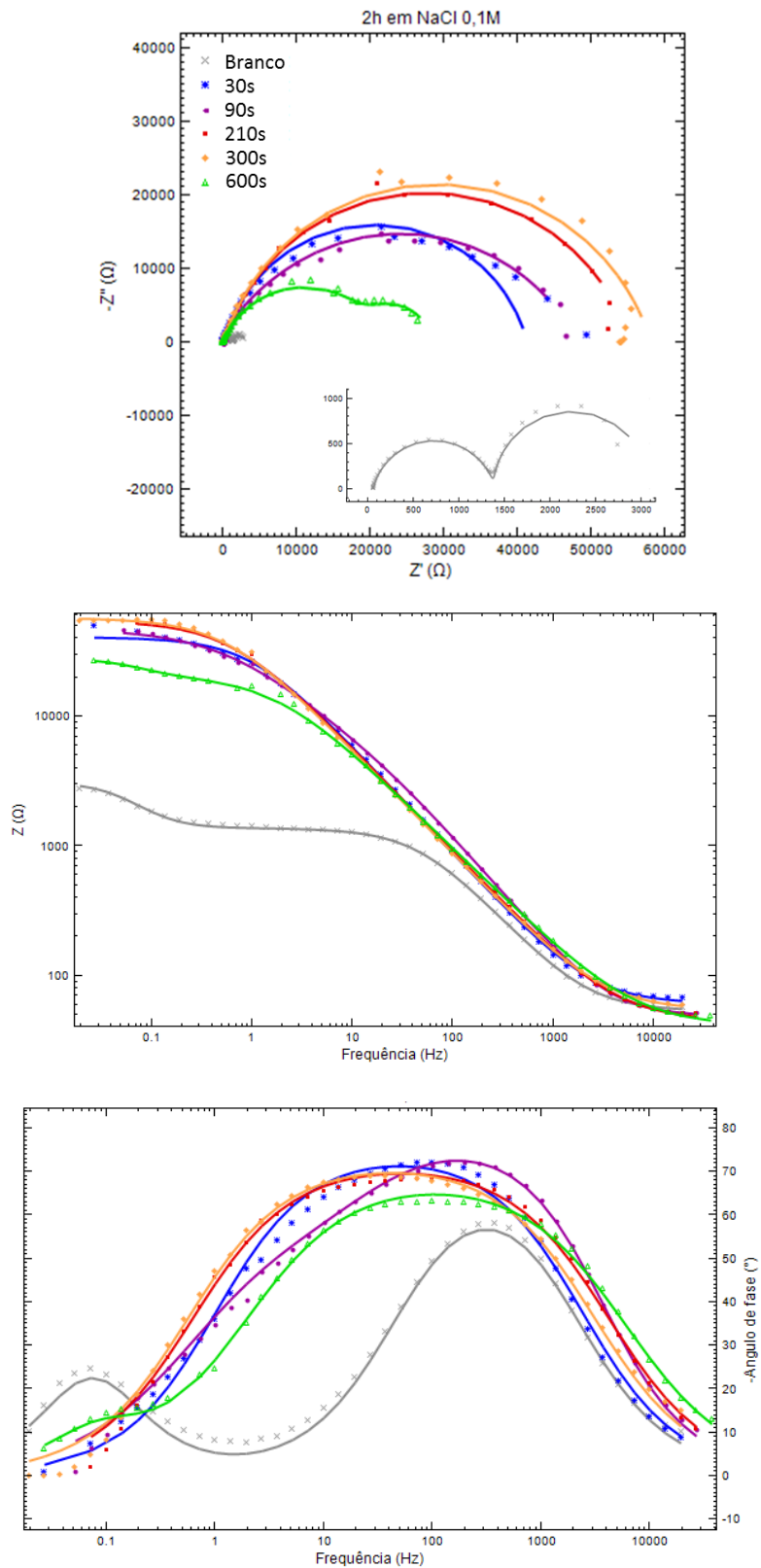
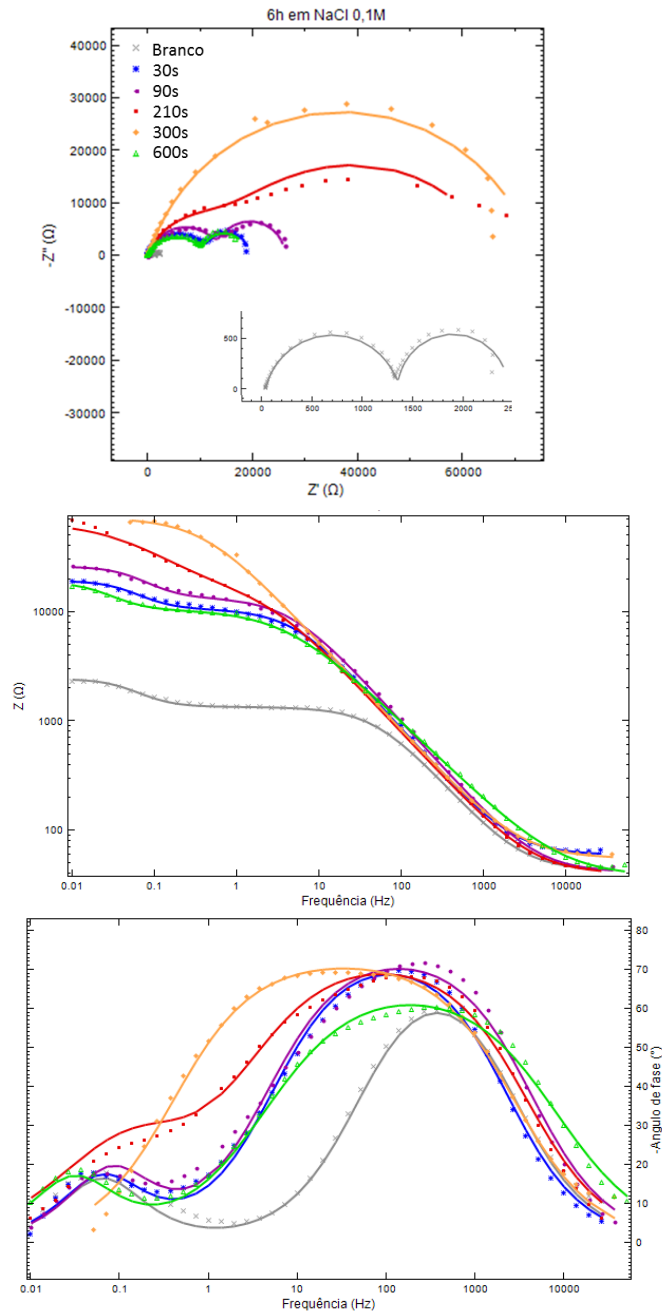


Figura 50. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 2 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco.

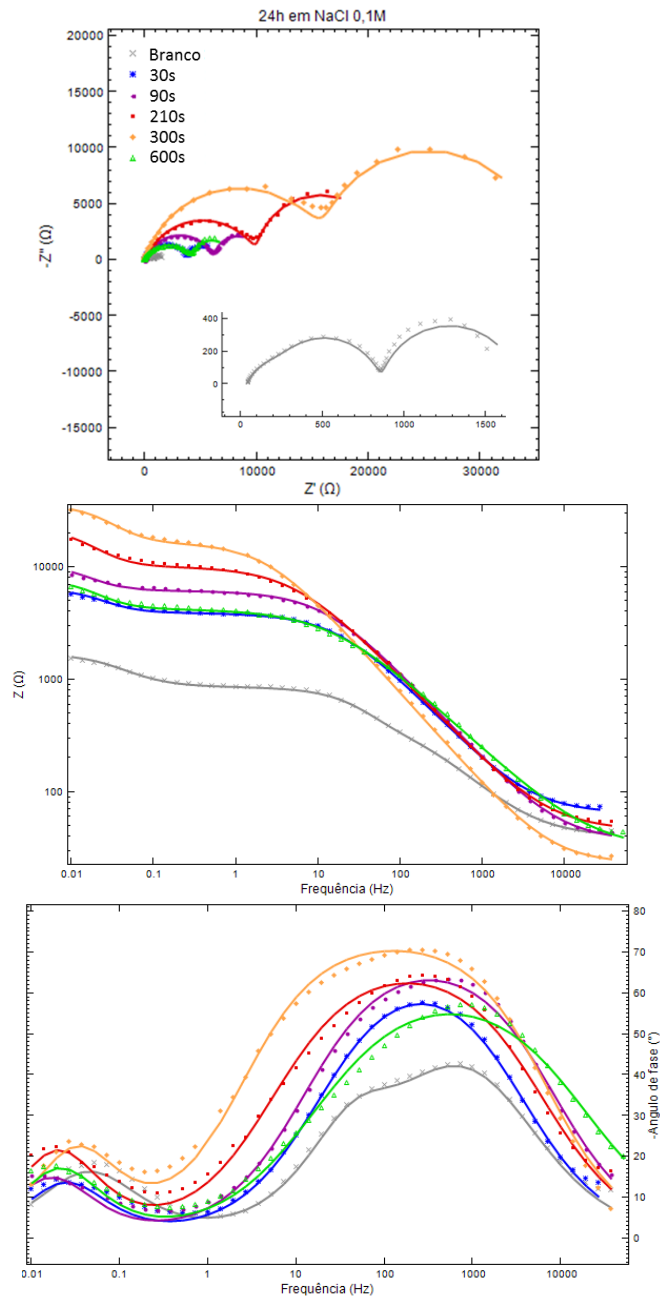
As resistências do primeiro arco formado para 30s e 90s ficaram em torno de 10 kOhms, enquanto que a amostra 600s se manteve em torno de 20 kOhms. A amostra tratada por 210s apresentou o início da formação do segundo arco em 6h de exposição – Figura 51, comportamento análogo ao verificado para a amostra 90s em 2h de exposição (Figura 50).



**Figura 51. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 6 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco.**

A amostra tratada por 300 s é a única que ainda apresenta apenas um arco capacitivo em 6 h de exposição ao meio corrosivo. A resistência do sistema foi de 73,7 kOhms.

Em 24h de contato com o meio corrosivo todas as amostras passaram a apresentar dois arcos capacitivos, como pode ser verificado na Figura 52 indicando que todos os revestimentos apresentaram falhas.



**Figura 52. Diagramas de Nyquist (acima) e Bode para as amostras ensaiadas após 24 horas de exposição à solução de NaCl 0,1M e pH 5. No detalhe do diagrama de Nyquist a ampliação da curva obtida para Branco.**

Mesmo assim, o tratamento por 300s apresentou o filme com melhor resistência (16,8 kOhms) seguido por 210s.

As áreas das amostras que foram expostas ao eletrólito durante o ensaio de impedância podem ser visualizadas na Figura 53.

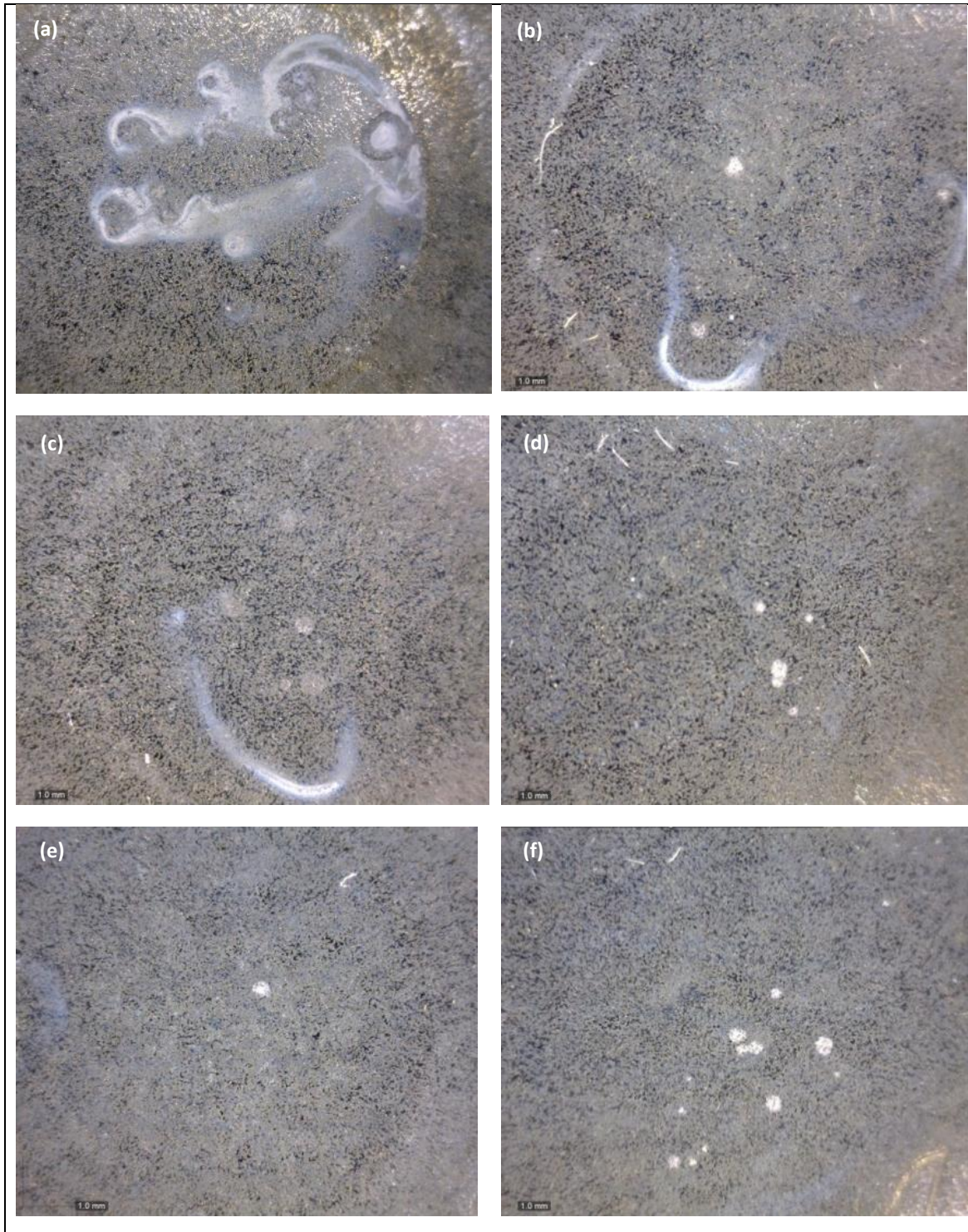


Figura 53. Imagens de microscopia ótica da área exposta por 24 h em NaCl 0,1M e pH 5 das amostras Branco (a), 30 s (b), 90 s (c), 210 s (d), 300 s (e) e 600 s (f).



A superfície do substrato metálico sem revestimento (Figura 53 (a)) apresentou maior quantidade de produto de corrosão branco em relação às demais amostras. Comparando as amostras com 30 s de tratamento – Figura 53 (b), e com 90 s de tratamento – Figura 53 (c), se observa que elas possuem padrões semelhantes de corrosão branca, mas que a amostra 30 s parece ter pites de corrosão mais intensos. A amostra tratada por 300 s - Figura 53 (e), possui apenas um pite visível nesta ampliação, seguida por 210 s – Figura 53 (d), e por fim a tratada por 600 s – Figura 53 (f), que apresenta a maior quantidade de pites visíveis.

O gráfico apresentado na Figura 54 resume a evolução de cada amostra em termos de  $R_1$  pelo tempo de exposição ao meio corrosivo. Verifica-se que a amostra tratada por 300s foi a que obteve o melhor desempenho, com os maiores valores de  $R_1$  em todos os ensaios realizados e a que alcançou o maior período sem falhas. A importância do tempo de imersão do substrato metálico na solução de conversão e a existência de um ponto ótimo para este tempo é relatada por diversos autores (6) (11) (20) (22) (24). O tempo de tratamento de 300s também foi verificado por Tsai *et al.* (24) como sendo o que obteve melhor desempenho contra corrosão, utilizando uma solução à base de hexafluorotitânico sobre aço galvanizado.

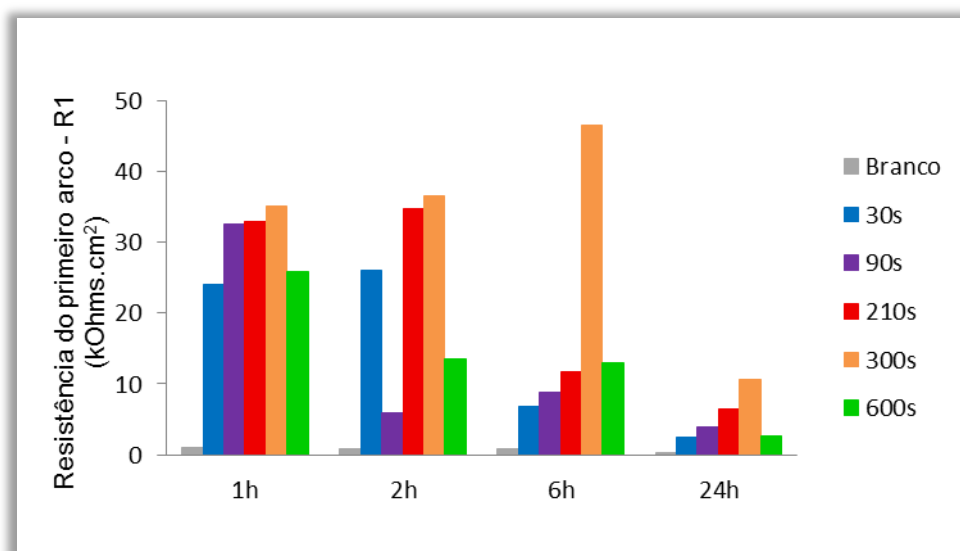


Figura 54. Evolução da Resistência do primeiro arco normalizada pela área de ensaio para cada amostra em função do tempo de exposição ao eletrólito (NaCl 0,1M).

Apesar da amostra tratada por 90s apresentar falha antes da amostra tratada por 30s, nas horas seguintes ela apresentou resistência superior à última. Esse desvio

em relação ao comportamento esperado – crescimento da resistência com o tempo de conversão até o ponto ótimo, pode ter sido ocasionado por algum defeito pré-existente no local da análise.

Levando em consideração a morfologia verificada para as amostras por MEV em conjunto com os resultados de EIS, supõe-se que a camada formada inicialmente é bastante delgada com variações em sua espessura (20), que permitem a penetração do eletrólito nas primeiras horas de contato. Após esse primeiro estágio, uma camada mais uniforme e compacta é formada acima de 210s. Em 300s a melhor proteção foi obtida dentre os tempos testados. A partir de algum tempo após os 300s de imersão na solução de conversão, a camada se torna espessa e fissuras devido a tensões internas do revestimento permitem facilmente a penetração do eletrólito (22), inabilitando o revestimento para seu propósito.



## 6. Conclusão

Os estudos realizados mostraram de que forma alguns dos principais parâmetros do processo de conversão utilizando soluções de hexafluorotitânico e hexafluorozircônico afetam as propriedades anticorrosivas da camada de nanocerâmico convertida sobre o aço galvanizado. As conclusões obtidas com este trabalho foram:

- A utilização de uma ativação ácida com solução de ácido nítrico antes do processo de conversão afeta adversamente as propriedades da camada de nanocerâmico.
- A temperatura da solução de conversão não apresentou efeito significativo entre os limites de 15°C e 30°C. Logo, o banho pode ser operado em temperatura ambiente sem necessidade de controle da temperatura.
- O tempo que o substrato metálico é mantido em contato com a solução de conversão é o fator mais significativo para a qualidade da camada. Este fator possui tanto um efeito puro como interações fortes com outras variáveis do processo.
- A existência de um tempo ótimo para a realização da conversão foi constatada. Um tempo abaixo ou acima deste gera um revestimento com propriedades inferiores.
- Existem interações com efeito significativo entre os fatores de tempo, tanto com a concentração de ácido hexafluorozircônico como de hexafluorotitânico, e também com o pH da solução. O pH também interage significativamente com a concentração de hexafluorozircônico e a existência de uma interação tripla entre pH, tempo e concentração de hexafluorozircônico foi apontada. Há ainda uma interação entre as concentrações dos ácidos.

- De forma geral, a camada convertida apresenta propriedades anticorrosivas superiores na concentração máxima adotada para o Zr do que quando a solução contém concentração máxima de Ti.
- As camadas nanocerâmicas apresentaram uma resistência igual ou superior à cromatização trivalente nas primeiras horas de ensaio, mas perdem as propriedades rapidamente, se tornando inferiores à cromatização trivalente para tempos maiores de ensaio.
- Não foi observado comportamento “cicatrizante” nos revestimentos nanocerâmicos. Assim, ele não consegue se equiparar à proteção obtida pela cromatização hexavalente.
- Existe uma diferença significativa nas propriedades da camada convertida quando a conversão é feita com os ajustes ótimos das variáveis de processo e quando é feita com os piores ajustes. Essa diferença pode ser notada até mesmo na morfologia do produto de corrosão que é formado após os ensaios.
- Mesmo assim, independente destes ajustes, o revestimento nanocerâmico aumenta consideravelmente a resistência à corrosão do aço galvanizado.

## 7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante os estudos realizados algumas questões foram levantadas como sugestões para o prosseguimento dos estudos.

- Testar soluções contendo apenas Ti e apenas Zr, compensando a quantidade de fluoreto presente com alguma outra fonte de fluoreto, como fluoreto de potássio ou ácido fluorídrico;
- Verificar a resistência à corrosão em amostras tratadas nas soluções de nanocerâmico para temperaturas superiores a 30°C ;
- Fazer ativação ácida com soluções de outros ácidos comumente utilizados, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, para posterior conversão na solução de nanocerâmico;
- Comprovar interação tripla entre concentração do ácido hexafluorozircônico, tempo de imersão e pH da solução;
- Utilizar o revestimento nanocerâmico como pré-tratamento para pintura e comparar o desempenho em ensaios acelerados de corrosão com o processo de fosfatização;
- Realizar análises de XPS para identificar as formas dos óxidos e hidróxidos presentes na superfície;

## 8. Anexos

### 8.1. Impedância

A técnica de impedância eletroquímica é uma importante ferramenta na caracterização de sistemas eletroquímicos, pois permite estudar reações de corrosão, medir a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada (47). As informações do sistema obtidas por essa técnica são válidas contanto que o sistema eletroquímico obedeça três condições: causalidade, linearidade e estabilidade. A condição de causalidade impõe que a resposta do sistema deve ser apenas função do sinal e ruído de perturbação aplicado. A condição de linearidade requer que a perturbação aplicada e a resposta gerada devam ser descritas por um conjunto de leis diferenciais lineares, isto é, que seja independente da amplitude do sinal. A condição de estabilidade impõe que o sistema deve retornar à condição original quando o sinal de perturbação for removido (8). No entanto muitos sistemas eletroquímicos não são lineares. Assim, para viabilizar o uso da técnica é preciso que a amplitude de perturbação no sistema seja próxima de zero, o que na prática significa utilizar amplitudes entre 10 e 5 mV quando no modo de controle por potencial (8). Essa pequena perturbação pode ser, além do potencial, de corrente ou com eletrodos hidrodinâmicos (55).

O fato de a perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução de equações matemáticas relevantes, desde que é possível o uso de formas limitadas dessas equações, normalmente lineares. Medidas da diferença de fase e de amplitude permitem a análise do processo do eletrodo em relação a contribuições da difusão, cinética, dupla camada, reações homogêneas acopladas (55).

Se há fases diferentes então é possível dividir a impedância em uma parte resistiva, onde potencial e corrente estão em fase, e uma parte reativa, onde a diferença de fase entre potencial e corrente é de +/- 90° (55), a corrente verificada em função do tempo e da variação do potencial e dada por:

$$I(t) = \frac{\Delta E}{|Z|} \text{sen}(\omega t + \phi)$$

onde  $I$  é a corrente,  $E$  o potencial,  $Z$  a impedância,  $\omega$  a frequência angular ( $\omega = 2\pi \cdot \text{frequência em Hz}$ ),  $t$  o tempo e  $\phi$  o ângulo de fase medido.

Sendo  $E(t) = ZI(t)$ , e usando a identidade matemática (47):

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j \sin\phi$$

Onde  $j$  é o número complexo  $j^2 = -1$ , é possível exprimir a impedância por:

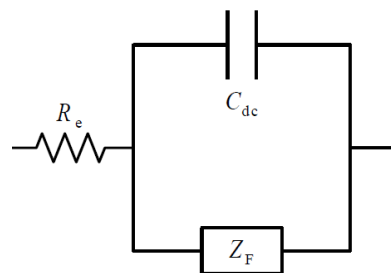
$$Z = |Z| \exp(j\phi)$$

Ou

$$Z = Z' + jZ''$$

A interface de metal/eletrólito pode ser representada por um circuito equivalente que contém combinações de resistências e capacitâncias. Há um componente que representa transporte por difusão, um componente que representa a cinética (puramente resistivo) e outro representando a capacitância de dupla camada, esta para um processo de eletrodo simples (47) (55). Este circuito deve conter (Figura 55):

- Dupla camada: um capacitor puro  $C_{dc}$ ;
- Impedância do processo farádico  $Z_f$ ;
- A resistência não compensada  $R_e$ , a qual é usualmente a resistência do eletrólito entre o eletrodo de referência e o de trabalho;



**Figura 55. Circuito equivalente de uma reação corrosiva com uma dupla camada elétrica bem definida (47).**

Nos casos mais simples o circuito equivalente é descrito pela resistência do eletrólito  $R_e$ , a capacitância de dupla camada e o processo farádico é dado pela resistência à polarização, o chamado circuito de Randles (47) - Figura 56.

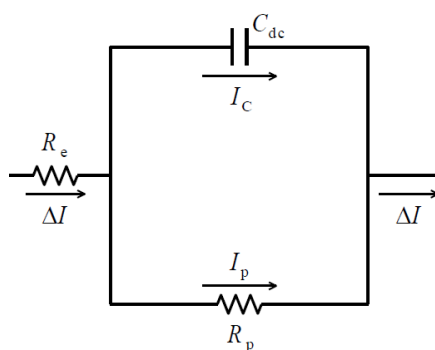


Figura 56. Circuito equivalente contendo apenas  $R_e$ ,  $C_{dc}$  e  $R_p$  (47).

A entidade denominada resistência do eletrólito é em geral um fator significativo na impedância de uma célula eletroquímica e deve ser considerada quando se modela o circuito equivalente do sistema analisado. A resistência de uma solução iônica depende da concentração iônica, dos tipos de íons, da temperatura e da geometria da área em que a corrente é transportada. O principal problema em calcular a resistência da solução é determinar o caminho e a geometria que a corrente percorre. Porém, em termos práticos, a resistência do eletrólito é determinada experimentalmente quando se ajustam os dados obtidos na medida de impedância ao modelo de circuito equivalente adotado (56).

Existe uma dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito formada por íons adsorvidos na superfície do eletrodo. Esta disposição de íons na superfície do eletrodo pode ser relacionada com um capacitor elétrico. É estimada uma capacitância de 20 a 60  $\mu\text{F}$  para cada  $1\text{cm}^2$  de área de eletrodo. A capacitância de dupla camada depende de muitas variáveis, tais como o potencial de eletrodo, a temperatura, concentrações iônicas, tipos de íons, camadas de óxidos, rugosidade, impurezas adsorvidas, etc. (56).

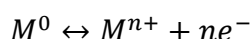
A resistência à polarização está relacionada à polarização do eletrodo, fenômeno que ocorre quando o potencial do eletrodo é deslocado do seu valor em circuito aberto. Quando o eletrodo é polarizado, surge uma corrente através de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo (56). A quantidade de corrente é controlada pela cinética das reações e da difusão das espécies envolvidas tanto em direção ao eletrodo como no sentido contrário. Conforme visto na seção 3.1.2, quando a corrente da reação catódica é de mesma intensidade que a corrente

da reação anódica é estabelecido o potencial de corrosão em sistemas fora do equilíbrio. Desde que os métodos eletroquímicos são baseados em medidas de potencial e corrente, eles não fornecem a taxa de corrosão diretamente. A maioria dos modelos está baseada no conceito de que a corrosão galvânica é um processo espontâneo e definido por uma corrente global igual à zero entre a superfície do eletrodo e do eletrólito, devido a um balanço das reações parciais catódicas e anódicas (57). Podemos definir a resistência de polarização por  $R_p = (dE/dI)_{I=0}$  a qual está correlacionada com a densidade de corrente de corrosão pela relação de Stern-Geary (57).

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} * \frac{1}{R_p}$$

Onde  $b_a$  e  $b_c$  são as declividades das retas de Tafel das reações de corrosão anódica e catódica (57).

Uma resistência similar à  $R_p$  é formada por uma única reação cineticamente controlada, a resistência à transferência de carga. Neste caso há apenas a descrição de uma única reação no equilíbrio. Considerando a superfície de um metal em contato com um eletrólito, temos a seguinte reação de dissolução do metal:



Assim, os elétrons entram no metal e íons metálicos difundem no eletrólito: a carga está sendo transferida (56).

A reação de transferência de carga tem certa velocidade que depende do tipo de reação, da temperatura, da concentração dos produtos da reação e do potencial. A relação geral entre o potencial e a corrente é:

$$i = i_0 \left( \frac{C_O}{C_{O'}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_R}{C_{R'}} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right)$$

Onde  $i_0$  é a densidade de corrente de troca,  $C_O$  a concentração de oxidante na superfície do eletrodo,  $C_{O'}$  a concentração de oxidante no interior do eletrodo,  $C_R$  a concentração de redutor na superfície do eletrodo,  $C_{R'}$  a concentração de redutor no interior do eletrodo,  $\eta$  é o sobrepotencial,  $F$  é a constante de Faraday,  $T$  a temperatura,  $R$  a constante dos gases,  $\alpha$  a ordem da reação e  $n$  o número de elétrons

envolvidos. Quando a concentração no interior e na superfície do eletrodo é a mesma,  $C_O=C_{O'}$  e  $C_R=C_{R'}$ , a equação fica (56):

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right)$$

chamada de equação de Butler-Volmer (47).

Quando o sobrepotencial é muito pequeno e o sistema eletroquímico está em equilíbrio, a expressão para a resistência à transferência de carga fica (56):

$$R_t = \frac{RT}{nFi_0}$$

O circuito equivalente pode ser representado por um diagrama de Nyquist, obtido pela medição da impedância do sistema em diversos valores de frequência onde no eixo horizontal constam os valores reais de impedância e no eixo vertical os valores imaginários de impedância. Através do diagrama de Nyquist de um sistema eletroquímico, importantes informações são obtidas, como a resistência do eletrólito, a resistência à polarização, e a capacitância da dupla camada (47). Outra representação são os diagramas de Bode, onde o ângulo de fase ou a impedância são representados no eixo vertical em função da frequência, que auxiliam na determinação das variáveis de interesse quando existem duas ou mais reações com tempos de relaxação próximos. Esses diagramas são extremamente úteis para determinar as constantes de tempo presentes e assim os diferentes processos eletroquímicos que podem estar ocorrendo no sistema (Figura 57 e Figura 58).

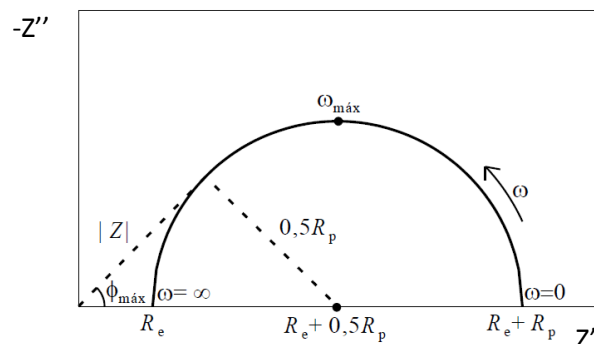


Figura 57. Diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 56 (47).



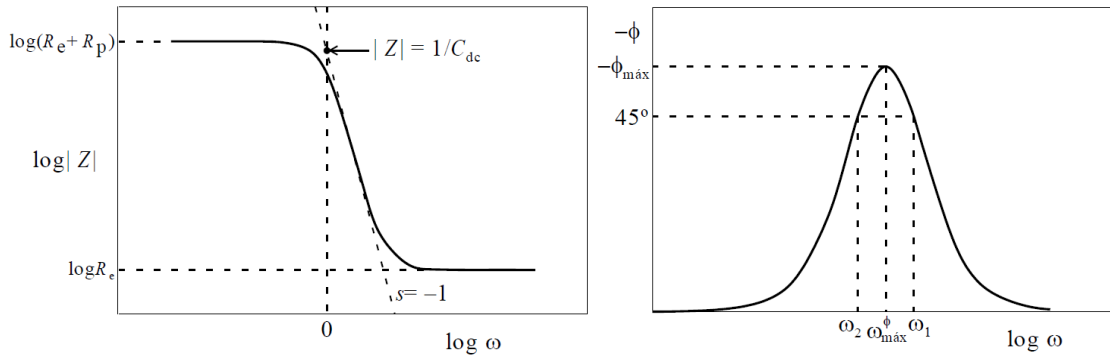


Figura 58. Diagramas de Bode para o circuito da Figura 56 (47).

Na representação de Nyquist da Figura 57 podemos ver como determinar  $R_p$  e  $R_e$ :  $R_e$  é determinado a partir da intersecção do semicírculo com o eixo real de impedância  $Z'$  nas frequências mais altas;  $R_p$  é determinado na intersecção do semicírculo com o eixo real nas frequências mais baixas descontando-se o valor de  $R_e$ . As representações de Bode também auxiliam na determinação de  $R_p$  e  $R_e$ . No diagrama de Bode podemos facilmente determinar a frequência em que ocorre o máximo do ângulo de fase,  $\omega_{\max}$ , quando a resposta capacitiva do sistema é máxima. Conhecendo-se  $R_p$  e  $\omega_{\max}$  é possível calcular a capacitância de dupla camada pela relação (47):

$$\omega_{\max} = \frac{1}{C_{dc} R_p}$$

Quando um processo apresenta várias etapas, às vezes uma sucessão de semicírculos lado a lado é obtida, correspondendo a combinações  $R//C$  em série, com diferentes constantes de tempo, das quais é possível deduzir os parâmetros correspondentes (55).

A impedância de uma interface depende de sua microestrutura, que tem uma significativa influência no caso de eletrodos sólidos (55). Heterogeneidades de diferentes dimensões podem ser originadas a partir das propriedades cristalográficas e físicas dos metais sólidos, como defeitos pontuais, desordens atômicas, distorções da rede cristalina, discordâncias, contornos de grão, e outras singularidades microscópicas, as quais são sabidas agir como centros ativos de crescimento e dissolução de cristais como sítios preferenciais nos processos de adsorção (57). Heterogeneidades de escala macroscópica surgem de fenômenos de adsorção ou da formação de camadas tridimensionais superficiais porosas ou não porosas com

diferentes estruturas, morfologias e composição (57). Tais heterogeneidades podem causar desvios apreciáveis do semicírculo ideal, correspondendo a uma rotação do centro do semicírculo capacitivo por um ângulo  $\phi$  abaixo do eixo real. Quando tais desvios ocorrem não se pode aproximar o modelo por um capacitor ideal. A entidade utilizada para expressar o comportamento pseudo capacitivo nesses casos é o elemento de ângulo de fase constante (CPE) (45). Assim, a análise quantitativa dos dados de impedância precisa estar baseada num modelo físico do processo de corrosão, levando em conta que eletrodos sólidos são heterogêneos tanto em escala microscópica quanto macroscópica (45). A expressão geral para a impedância pseudo capacitiva é:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Y_0}$$

Onde  $Y_0=C$  que é o valor de capacitância (56), e  $n$  é um expoente que varia entre 0 e 1, sendo  $n=1$  para o capacitor ideal. Para eletrodos rugosos,  $n$  assume valores entre 1 e 0,5, isto é, entre um eletrodo completamente homogêneo (liso) e um eletrodo poroso (55). Há o caso particular em que  $n=0,5$  onde o sistema apresenta um comportamento puramente difusional, que é chamado de impedância de Warburg (55). Muitas vezes a capacitância de dupla camada se comporta como um CPE. Embora existam muitas propostas para o comportamento não ideal da capacitância de dupla camada, é preferível tratar o expoente  $n$  como uma constante empírica (56).

As técnicas que utilizam um sinal alternado se baseiam na hipótese de que a impedância da interface metal-eletrólito é equivalente à  $R_p$ . No entanto, pode-se questionar se no limite em que a frequência tende à zero  $R_p$  é a melhor entidade para ser correlacionada com a taxa de corrosão. Embora  $R_p$  seja medido no potencial de corrosão propriamente, entende-se que ele também contém informações oriundas de outros fenômenos, como a variação da cobertura de adsorbatos com o potencial (58). A existência de uma relação de proporcionalidade inversa entre a resistência à polarização  $R_p$  e a taxa de corrosão de um metal está relacionada a condições altamente restritivas. Isto confere ao uso de  $R_p$  um interesse limitado. Epelboin *et al.* demonstraram que esta relação é apenas um caso particular de uma lei análoga que envolve a resistência à transferência de carga  $R_t$  ao invés de  $R_p$ , sendo  $R_t$  mais

facilmente determinável e também, de um ponto de vista teórico, a entidade mais adequada para ser empregada na determinação eletroquímica da taxa de corrosão (58). Assim podemos reescrever a relação que determina a corrente de corrosão como (59).

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} * \frac{1}{R_t}$$

Em alguns casos a impedância medida para um metal apresenta duas ou mais constantes de tempo. A primeira constante de tempo representa os processos cinéticos mais rápidos, como os processos de transferência de carga, onde um circuito equivalente envolve a associação em paralelo da resistência à transferência de carga e da capacitância de dupla camada. A constante de tempo formada em frequências mais baixas, em geral, é representada pela resistência à polarização e um elemento de fase constante como uma pseudo capacitância associada aos fenômenos mais lentos, como os processos de transporte de massa na interface eletrodo/eletrólito (47) (55) (58) (48) (60).

Quando o eletrodo está coberto por um revestimento protetor perfeito, o circuito de Randles pode descrever bem o sistema eletroquímico. No entanto, muitos revestimentos podem se degradar com o tempo resultando em um comportamento mais complexo. Após certo tempo, o eletrólito pode penetrar no revestimento, seja ele orgânico ou inorgânico, e formar uma nova interface eletrólito/metal em algum ponto do revestimento. Assim o fenômeno de corrosão pode ocorrer nessa nova interface (56). A interpretação dos resultados experimentais de revestimentos com falhas pode ser complicada. No entanto diversos autores citam o circuito da Figura 59 como um bom modelo para representar esse sistema (14) (17) (45) (46).

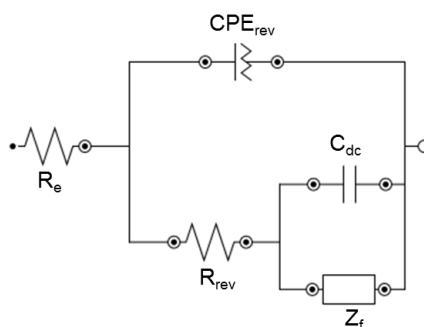
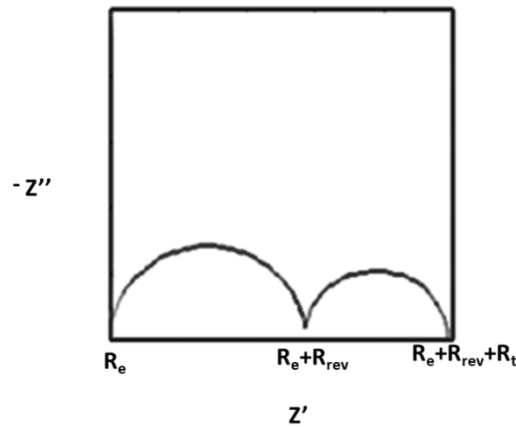


Figura 59. Circuito equivalente para um revestimento com falha.

Onde  $R_{rev}$  é a resistência do revestimento,  $CPE_{rev}$  representa o comportamento capacitivo do revestimento. No caso particular onde  $Z_f = R_t$ , o diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 59 é representado na Figura 60



**Figura 60. Diagrama de Nyquist para revestimento com falha.**

É possível estimar a espessura de um revestimento conhecendo-se a capacitância do revestimento, que pode ser determinada experimentalmente, a constante dielétrica do material do revestimento e a área exposta pela relação (56):

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{C}$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do espaço,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica do material do revestimento,  $A$  é a área exposta,  $C$  a capacitância verificada experimentalmente.

Algumas vezes os sistemas apresentam um comportamento pseudo indutivo ( $Z=j\omega L$ ), que pode estar relacionado à reação de dissolução de espécies químicas (61) (62) ou a instabilidades do potencial de corrosão (8).

## **8.2. Técnicas de microscopia**

As técnicas de microscopia auxiliam na investigação dos padrões microestruturais de todos os tipos de materiais, sendo ferramentas extremamente úteis no estudo e caracterização dos materiais (63).

### **8.2.1. Microscopia ótica**

Na microscopia ótica a luz é utilizada na investigação da microestrutura, onde sistemas óticos e de iluminação são os principais constituintes. Para materiais que são opacos à luz visível, apenas a superfície é passível de estudo, e o microscópio deve ser usado no modo de reflexão. Os contrastes nas imagens são produzidos a partir das diferenças de refletividade dos constituintes microestruturais. As investigações deste tipo são comumente chamadas de *metalografias*, devido ao fato de esses estudos terem sido feitos primeiramente em metais.

Em geral as superfícies analisadas precisam ser cuidadosamente preparadas para revelar detalhes importantes da microestrutura. As etapas em geral envolvem lixar e polir a superfície e um ataque químico que revela a microestrutura devido as diferentes reatividades de seus constituintes (63). Porém, quando se deseja analisar as estruturas presentes na superfície mais próxima tais processos não são necessários e até inconvenientes, visto que supõe sua remoção.

A resolução que pode ser obtida em uma imagem depende do comprimento de onda da radiação empregada. Para a luz visível de cor verde temos uma resolução de 220 a 250 nm que corresponde a uma magnificação de 1400 vezes. A profundidade de foco também é dependente do comprimento de onda e da distância focal das lentes. Assim a profundidade de foco na microscopia ótica é bastante pequena, de 200nm a 8 $\mu$ m dependendo das condições de aumento. Por isso é importante que a superfície da amostra seja o mais plana possível e de preferência perpendicular ao eixo ótico do microscópio (64).

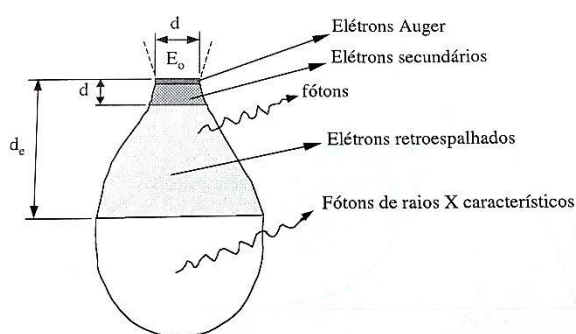
Diferentes técnicas de iluminação podem ser empregadas na microscopia ótica. A iluminação oblíqua ou inclinada pode ser usada para ressaltar alguns aspectos da estrutura ou alterar a forma como o contraste é percebido. A iluminação mais comum é a iluminação paralela ao eixo do microscópio (64).

Difícilmente é possível obter magnificações acima de 2000 vezes com a microscopia ótica. Assim, alguns elementos estruturais não podem ser visualizados com esta técnica. Nessas condições pode ser aplicada a microscopia eletrônica (63).

### 8.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Nas técnicas de microscopia eletrônica a imagem da estrutura em observação se forma usando um feixe de elétrons ao invés de um feixe de luz (63). De acordo com a mecânica quântica, um elétron em alta velocidade terá um comportamento de onda que é inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerado em altas tensões, os elétrons podem ter comprimentos de onda da ordem de  $10^{-3}$  nm. É possível obter grandes magnificações com alta resolução devido a esse comprimento de onda curto. Para focar o feixe de elétrons e formar a imagem são utilizadas lentes magnéticas. Ademais, a geometria dos componentes de um microscópio eletrônico é muito semelhante a do microscópio ótico. Tanto o modo de transmissão como de reflexão são possíveis com a microscopia eletrônica (63).

Em função das interações entre os elétrons e o material da amostra, uma região significativamente maior que a área de impacto do feixe é excitada (64). O volume da amostra que é excitado pelo feixe depende da energia dos elétrons, medida pela tensão de aceleração, do diâmetro do feixe e do número atômico do material da amostra (54) (64). Assim, é essencial que se tenha sempre em mente que os sinais medidos pelos detectores nos microscópios eletrônicos, podem não representar apenas a área onde o feixe de elétrons atinge a amostra, mas sim, um volume que pode ser significativamente maior (64), por vezes chamado de “pera de emissão” devido ao seu formato (54), como pode ser visto na Figura 61.



**Figura 61. Volume de interação entre feixe de elétrons e amostra. Formato de pera pode ser observado (54).**

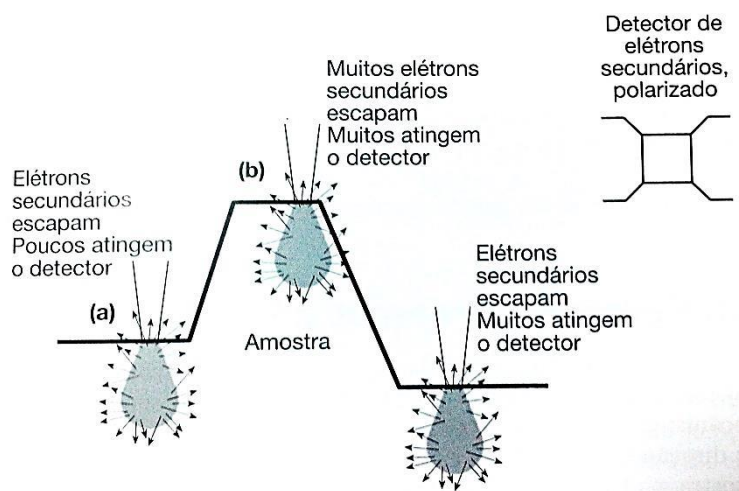
A profundidade de penetração dos elétrons incidentes pode ser avaliada pela relação que calcula o diâmetro máximo da zona de profundidade máxima de emissão (54):

$$d_e = \frac{10,0276 A E_0^{1,67}}{2 Z^{0,889} \rho} [\mu\text{m}]$$

Dentre os modos possíveis para a microscopia eletrônica, destaca-se neste trabalho a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A principal característica do MEV é que, embora a iluminação da amostra seja feita com um feixe de elétrons bem focalizados, uma área relativamente grande da amostra pode ser observada, pois o feixe de elétrons varre a superfície da amostra e os sinais emitidos são coletados e mostrados em um tubo de raios catódicos (63) (64). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa os padrões da superfície da amostra (63). Não é necessário polir ou atacar a superfície da amostra, mas é necessário que a superfície seja condutora. Caso a amostra não seja condutora é possível metalizá-la. Magnificações de até 50.000 vezes são possíveis (63).

Alguns elétrons, ao interagirem com os átomos da amostra, têm sua trajetória alterada em praticamente 180°, sem perder a energia, em um mecanismo similar a uma colisão elástica. Estes elétrons são chamados retroespalhados. Eles retornam à superfície da amostra e, quando conseguem escapar da amostra, podem ser captados em um detector praticamente normal ao feixe incidente (64).

Há também os chamados elétrons secundários, que possuem baixa energia e, por isso, só escapam de uma região muito próxima da superfície. O detector de elétrons secundários é geralmente colocado em posição ao lado e acima da amostra e é polarizado de forma a selecionar os elétrons que o atingem por sua energia (64). A topografia da amostra influencia a possibilidade de os elétrons atingirem o detector, devido ao efeito de borda, que aumenta a superfície possível de os elétrons escaparem, exemplificado na Figura 62.



**Figura 62. Efeito de borda: a emissão de elétrons secundários e também retroespalhados é maior em bordas de microestruturas (64).**

### 8.2.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios x

A interação do feixe de elétrons com a amostra gera, ainda, radiação na faixa de comprimentos de onda dos raios X. Quando a energia dos elétrons incidentes é suficientemente elevada, eles podem arrancar elétrons de alguns níveis de energia do material. Quando um elétron de um nível de energia mais alta cai para a vaga criada no nível abaixo, a energia liberada corresponde exatamente à diferença de energia entre os dois níveis, que é quantizada e é característica de um dado elemento. Utilizando essas emissões de raios X é possível então realizar análises químicas em pontos ou áreas da amostra (64).

O método mais rápido de obter uma análise química, usando essas emissões de raios X, consiste em separar as energias dos raios X que incidem sobre um detector por técnicas eletrônicas. Este método é chamado de espectrometria de por dispersão de energia, com sigla mais conhecida em inglês – EDS. Embora rápido e que requeira menos intensidade de feixe incidente, elementos com linhas de emissão muito próximas podem ser confundidos, por isso é importante um breve conhecimento dos possíveis elementos presentes na amostra.

Ao analisar filmes finos é importante considerar a profundidade de penetração do feixe de elétrons e, portanto, a profundidade de onde partirão os raios X para a análise elementar. Se a tensão de aceleração do feixe for muito alta, a contribuição principal das emissões de raios X serão do substrato e o sinal dos elementos presentes



no filme estará confundido com o ruído da análise. No entanto, se a tensão for muito baixa, é provável que as linhas K de elementos de interesse mais pesados não sejam detectadas. Neste caso é possível realizar a análise utilizando as linhas L e M desses elementos, para as quais uma quantidade menor de energia é necessária para excitar um elétron presente neste nível atômico. Porém, este procedimento não é recomendável para linhas L e M abaixo de 1 keV, pois nessa região podem ser facilmente confundidas com linhas K de elementos mais leves.

É possível realizar análises quantitativas com EDS observando alguns procedimentos, no entanto para uma caracterização quantitativa e quando há elementos com emissões em energias próximas, pode-se utilizar o método por dispersão de comprimentos de onda (WDS), que utiliza um cristal analisador, porém bem mais demorado (64).

É importante lembrar que a emissão de determinada radiação característica pressupõe que os elétrons do feixe tenham energia suficiente para arrancar elétrons da amostra. Se a tensão de aceleração não for corretamente ajustada, determinadas radiações características de certos elementos podem não ser observadas no espectro de raios X, embora o elemento esteja presente na amostra (64).

### **8.3. Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford**

A espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) é uma técnica de análise baseada na colisão entre núcleos atômicos. Envolve a medida do número e energia dos íons em um feixe que se espalha após colidir com átomos da superfície mais próxima de uma amostra, alvo deste feixe. Com esta informação é possível determinar o perfil da massa atômica e concentrações elementares em função da profundidade abaixo da superfície. A técnica de RBS se adequa bem na determinação de elementos contaminantes que tenham massa atômica maior que os elementos formadores da matriz (2).

Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de partículas de alta energia, a maioria das partículas são implantadas no material e não tem como escapar, devido ao pequeno diâmetro do núcleo, cerca de  $10^{-6}$ nm, enquanto que o espaçamento entre núcleos é da ordem de 0,2nm. Uma pequena fração das partículas

incidentes é que colidem com os núcleos da amostra. Esta colisão não envolve o contato direto entre o íon projetado e o átomo alvo. As trocas de energia ocorrem devido a forças de Coulomb entre os núcleos quando muito próximos. Entretanto as trocas podem ser modeladas adequadamente por colisões elásticas da mecânica clássica (2).

A energia medida para cada partícula retroespalhada em um dado ângulo depende de dois processos. As partículas perdem energia à medida que elas passam através da amostra, tanto antes quanto após a colisão. A quantidade de energia perdida depende da capacidade de frenagem do material. Uma partícula também perderá energia como resultado da própria colisão. A perda por colisão depende das massas do núcleo projétil e dos átomos do alvo. A razão entre a energia do projétil antes e depois da colisão é chamada de fator cinético. O número de eventos de retroespalhamento que ocorrem a partir de um dado elemento em uma amostra depende de dois fatores: a concentração do elemento e da seção de choque do núcleo (2).

#### **8.4. Ensaios acelerados de corrosão**

Ensaios laboratoriais de corrosão tem se mostrado métodos confiáveis e simples para obter informações para selecionar corretamente materiais através da maximização dos fatores corrosivos de um ataque corrosivo específico. Estes testes podem ser de três tipos: ensaios de câmara, ensaios de imersão e ensaios em alta temperatura/pressão (2). Na presente seção serão discutidos apenas os ensaios em câmara.

Os ensaios em câmara são conduzidos em câmaras fechadas nas quais as condições são controladas para simular mecanismos específicos de corrosão (2).

O ensaio mais conhecido e antigo é o de névoa salina, que tenta reproduzir ambientes marítimos, embora não seja possível uma correlação direta com o ambiente natural (2) (3). A concentração de cloreto de sódio pode ser variada entre 3,5 a 20%. O ar quente e úmido é gerado borbulhando ar comprimido em uma torre contendo água deionizada quente. A solução salina fica em um reservatório separado e desce por meio de mangueiras até um injetor onde se encontra com o ar úmido e quente, sendo

atomizados em forma de névoa corrosiva (2). A norma ABNT NBR 8094 especifica os procedimentos para o ensaio em névoa salina (65).

Os testes em câmara úmida são utilizados quando não se deseja um processo corrosivo tão agressivo, como no caso da névoa salina, para que se obtenha informações sobre os estágios iniciais da corrosão do revestimento (3). A câmara é saturada em umidade a uma temperatura fixa. A norma ABNT NBR 8095 detalha o procedimento para avaliação de peças submetidas a este ensaio (49). Testes em câmara úmida são muito úteis para detectar a propensão de um revestimento de zinco de desenvolver corrosão branca (3). Alguns equipamentos comerciais permitem o ajuste da umidade e da temperatura, além da programação de ciclos de umidade e temperatura (2).

Há também ensaios em câmara de gás, que tentam simular o efeito de atmosferas poluídas. Estes ensaios podem injetar uma variedade de gases, vapores e particulado em uma câmara com pressão controlada. Algumas vezes luz ultravioleta pode ser aplicada para produzir modificações fotoquímicas nos gases ou vapores. O gás comumente utilizado é o SO<sub>2</sub>, encontrado em ambientes industriais (2).

### **8.5. Projeto de experimentos**

Um projeto de experimentos estatístico se refere ao processo de planejar o experimento de forma que os dados coletados sejam apropriados e analisados por métodos estatísticos, resultando em conclusões válidas e objetivas (50).

O desenvolvimento das técnicas de projeto de experimentos foi iniciado nos anos 1920 na área da agricultura. Nas décadas seguintes foi ganhando espaço na indústria, com o desenvolvimento de novas ferramentas para aperfeiçoar e estabilizar processos industriais. (50). Também na pesquisa científica vem sendo utilizado para uma melhor condução de experimentos, citando Puomi *et al.* e Jin *et al.* 2011 (28) (37).

Os três grandes princípios do projeto de experimentos são a aleatorização, a replicação e a blocagem. Por aleatorização entende-se que tanto a preparação material experimental como a ordem em que cada ensaio será realizado seja determinada aleatoriamente. Isso garante que o erro experimental seja distribuído uniformemente entre os ensaios, evitando conclusões errôneas. Replicação significa

uma repetição independente de cada combinação de **fatores**. A replicação permite estimar o erro experimental, contendo fontes de variação entre ensaios e inerentes a cada ensaio, com o menor número de repetições de medidas. Esta estimativa de erro é a base para a diferenciação estatística entre as combinações de fatores testados. A replicação também permite obter uma média de valores, que pode ser usada como estimativa mais precisa do valor verdadeiro. A blocagem é uma técnica utilizada para aumentar a precisão nas comparações entre fatores que serão feitas, reduzindo ou eliminando variações introduzidas por fatores não controlados, como o uso de lotes diferentes para executar todo o experimento ou usar equipamentos diferentes para executar os ensaios (50) (51).

Etapas preliminares de definição do experimento são necessárias antes do planejamento. Mesmo que pareça óbvio, muitas vezes a condução do experimento não é adequada por falta dessas etapas (50):

- definição do problema: otimização, estudo do fenômeno, estabilidade;
- escolha da variável resposta, isto é, o que será medido;
- escolha dos fatores, níveis e escala: o que será variado, como será variado, e o que será mantido constante;
- escolha do projeto do experimento (o método): fatorial, superfície de resposta, Taguchi;
- execução do experimento: materiais e equipamentos utilizados. São recomendados alguns ensaios preliminares para verificar se não existem aspectos experimentais não contemplados no planejamento.

#### ***8.5.1. Análise de variância***

A variação é um aspecto inerente aos fenômenos naturais, constatado diariamente, como a variação do horário que um ônibus passa em um determinado ponto. Dentro de um experimento, essas flutuações ou ruídos são o erro experimental ou estatístico, observados nos valores levemente distintos entre dois ensaios idênticos. Isso implica que a variável de resposta  $y$  de um ensaio é uma variável aleatória, podendo ser discreta ou contínua (50).

Dentro das definições da estatística, a tendência central no comportamento de uma população é denominada **média  $\mu$** . A média de uma população é o valor esperado para um indivíduo  $y$ , denominada **esperança  $E(y)=\mu$** . A variabilidade ou dispersão da distribuição de probabilidades, isto é, o quão amplo é o espectro de valores que o indivíduo  $y$  pode assumir, é a **variância  $\sigma^2$**  dessa população. O objetivo da estatística inferencial é obter conclusões sobre a população (o todo) usando uma amostra dessa população. Os métodos em projeto de experimentos envolvem a escolha de uma amostra aleatória (50).

Assim a média de uma amostra é definida por (58):

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

E a variância da amostra por (58):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

O desvio padrão da amostra está relacionado com a variância por  $S = \sqrt{S^2}$  (58).

O numerador da expressão para a variância é chamado de **soma dos quadrados (SQ)**. O denominador dessa expressão é o chamado **número de graus de liberdade**. O número de graus de liberdade de uma soma de quadrados é igual ao número de elementos independentes na soma de quadrados (58) (51).

Ao iniciar um estudo, intuitivamente se lançam hipóteses sobre o efeito dos fatores na resposta do sistema em estudo. Uma hipótese estatística é uma afirmação sobre os parâmetros de uma distribuição de probabilidades ou sobre os parâmetros de um modelo. Se um fator não possui efeito sobre a resposta do sistema, então, independente do valor que este fator assumir, as médias da resposta do sistema serão iguais, dentro da variabilidade inerente do experimento. Essa é chamada a hipótese nula  $H_0$ . Se do contrário, o fator tem efeito sobre a resposta, no mínimo dois valores (**níveis**) que este fator assuma produzirão respostas com médias estatisticamente diferentes entre si. Esta é a hipótese alternativa  $H_1$ , a hipótese do pesquisador (58). Formalmente:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Dois tipos de erro são possíveis ao testar as hipóteses: rejeitar  $H_0$  quando esta é a hipótese verdadeira – erro de tipo I; não rejeitar  $H_0$  quando é falsa – erro de tipo II. A probabilidade de incorrer no erro de tipo I é denominada  $\alpha$ , sendo também chamada de **nível de significância** do teste (58).

A análise de variância (ANOVA) consiste justamente em testar essas hipóteses através da decomposição da variabilidade total do experimento. A ANOVA separa o erro inerente ao experimento, o ruído, da variabilidade total do experimento. Se um fator ou uma interação de fatores tem um efeito sobre a resposta, a diferença entre as médias de duas ou mais condições testadas será maior que o erro experimental, dado o nível de significância, o tamanho das amostras e o número de repetições. Assim o modelo genérico para a anova é (58):

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a & \text{número de níveis} \\ j = 1, 2, \dots, n & \text{número de observações} \end{cases}$$

Onde  $y_{ij}$  é a  $ij$ ésima observação,  $\mu$  é a média geral comum a todos os níveis,  $\tau_i$  é o  $i$ ésimo efeito do nível testado e  $\epsilon_{ij}$  é o erro aleatório que incorpora todas as fontes de variabilidade do experimento.

A soma total dos quadrados, SQT, pode ser decomposta pela soma dos quadrados das condições ou grupos testados, SQG, mais a soma dos quadrados devido ao erro, SQR (51).

$$SQT = SQG + SQR$$

Expandindo as fórmulas para a expressão acima (Montgomery 2008):

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2$$

O número de **graus de liberdade** para SQT fica  $a.n - 1 = N - 1$ , para SQG fica  $a - 1$  e para SQR fica  $n - 1 = N - a$  (58).

Com essas informações é possível obter as médias das somas dos quadrados para os grupos e para o erro, isto é, a variabilidade entre grupos e o que é parte do erro (58):

$$MQG = \frac{SQG}{a - 1}$$

$$MQR = \frac{SQR}{N - a}$$

Conhecendo as médias das somas de quadrados, podemos aplicar o teste F, que possui distribuição F (58), e assim testar nossa hipótese:

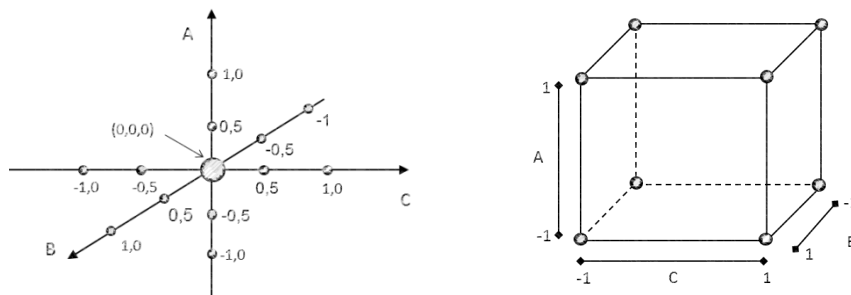
$$F_0 = \frac{MQG}{MQR} > F_{\alpha, a-1, N-a}$$

Se a inequação acima for verdadeira, a hipótese nula é rejeitada. O valor  $F_{\alpha, a-1, N-a}$  é tabelado, dado o nível de significância e os graus de liberdade do termo do grupo e do termo do erro (58) (51).

Geralmente, a ANOVA é feita utilizando um pacote de software estatístico que além dessa vantagem inclui o Valor P. Esse valor corresponde à região sob a qual a estatística  $F$  é limite da razão  $F_0$  calculada. Com esse parâmetro estatístico é possível concluir sobre as hipóteses nulas sem precisar recorrer a uma tabela de valores críticos da distribuição  $F$ . Isto é, se o Valor P for menor que o nível de significância escolhido  $\alpha$ , a hipótese nula é rejeitada (58).

### **8.5.2. Planejamento fatorial $2^k$**

Dentro do campo mais abrangente de projeto de experimentos, o planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). É comum encontrar estudos com duas ou mais variáveis que enquanto uma delas é variada, as demais são fixadas em valores arbitrários, levando à perda de informação quanto à interação entre essas variáveis. Assim o planejamento fatorial prevê que todas as variáveis (fatores) e os respectivos valores que assumem dentro do experimento (níveis) sejam combinados, para que as interações entre os mesmos possam ser avaliadas (51). O planejamento fatorial é a única maneira de prever a interação entre fatores e, em cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas (58). A Figura 63 esquematiza a diferença entre um experimento sem combinações e um experimento fatorial.



**Figura 63. Experimento convencional sem combinações (esquerda) e um planejamento fatorial  $2^3$ .**

É possível combinar  $k$  fatores em  $a$  níveis. Porém será apresentado apenas o planejamento fatorial  $2^k$ , isto é,  $k$  fatores sempre a dois níveis. O processo experimental desta metodologia consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, para, em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e, assim, poder identificar as melhores condições experimentais de um processo.

A estatística de avaliação deste modelo é a ANOVA. Assumindo que os fatores A, B e C são fixos, a tabela da análise da variância é mostrada na Tabela 8. Análise de variância para um modelo de três fatores fixos. O teste  $F$  sobre os efeitos principais e interações decorrem diretamente dos quadrados médios esperados.

**Tabela 8. Análise de variância para um modelo de três fatores fixos.**

<b>FONTE DE VARIACÃO</b>	<b>GRAUS DE LIBERDADE</b>	<b>SOMA DOS QUADRADOS</b>	<b>MEDIA DOS QUADRADOS</b>	<b><math>F_0</math></b>
A	$a-1$	SQA	MQA	MQA/MQR
B	$b-1$	SQB	MQB	MQB/MQR
C	$c-1$	SQC	MQC	MQC/MQR
AB	$(a-1)(b-1)$	SQAB	MQAB	MQAB/MQR
AC	$(a-1)(c-1)$	SQAC	MQAC	MQAC/MQR
BC	$(b-1)(c-1)$	SQBC	MQBC	MQBC/MQR
ABC	$(a-1)(b-1)(c-1)$	SQABC	MQABC	MQABC/MQR
Erro	$abc(n-1)$	SQR	MQR	
Total	$abcn-1$	SQT		

A matriz de ensaios inclui os fatores que serão testados com a respectiva combinação dos níveis de cada fator, dispostos em uma ordem aleatória de execução dos ensaios. Muitas vezes os níveis dispostos nessas tabelas estão codificados: quando se trabalha com dois níveis diz-se que se trabalha com um nível baixo e um nível alto.



Assim esses níveis podem ser denominados apenas por -1 e 1, o que facilita cálculos e operações posteriores (51).

**Tabela 9. Matriz de ensaios com valores codificados.**

MATRIZ DE ENSAIOS					
ORDEM DE ENSAIO	FATORES			IDENTIFICAÇÃO DO ENSAIO	RESPOSTA
	A	B	C		
1	-	-	-	(1)	y1
2	+	-	-	a	y2
3	-	+	-	b	y3
4	+	+	-	ab	y4
5	-	-	+	c	y5
6	+	-	+	ac	y6
7	-	+	+	bc	y7
8	+	+	+	abc	y8

Com três fatores obtemos  $2^3=8$  ensaios sem repetições. Acima de três fatores o número de ensaios cresce significativamente, mesmo sem repetições:  $2^4=16$ ;  $2^5= 32$ . Conforme aumenta o número de ensaios, incluindo repetições, realizar todos os ensaios no mesmo tempo ou com o mesmo lote, ou seja, nas mesmas condições experimentais estabelecidas, pode ser impraticável.

Alguns artifícios matemáticos podem ser usados para realizar o experimento com um número menor de ensaios sem comprometer a replicação. Existe a possibilidade de estimar o erro aleatório sem a necessidade de realizar repetições. Em experimentos com mais de três fatores dificilmente a interação de mais alta ordem, resultante da combinação de todos os fatores, terá efeito sobre a resposta medida. Assim, a variância desta combinação é muito próxima do valor do erro aleatório, e aplicando o teste F (51):

$$F_0 = \frac{MQ_{interação}}{MQR} \cong 1$$

Logo,

$$MQ_{interação} \cong MQR$$

Assim, se pode utilizar a média da soma dos quadrados da interação de mais alta ordem para estimar o erro experimental quando não há graus de liberdade para calculá-lo.

Outro artifício é fracionar o experimento ( $2^{k-1}$ ). Na coluna ABC da Tabela 9 observa-se que todo o ensaio pode ser feito usando apenas a parte que contém o sinal de mais nessa coluna, sem que nenhum fator deixe de ter os dois níveis testados nos ensaios. Assim a coluna ABC é chamada de **geradora** deste fracionamento, e  $I=ABC$  é a **relação de definição**. No entanto os efeitos de fatores e combinações podem se indistinguíveis quando se realiza o fracionamento. Efeitos que estejam confundidos são denominados alias. A estrutura de alias pode ser obtida multiplicando cada coluna pela relação de definição, conforme o exemplo (58):

$$A \cdot I = A \cdot ABC = A^2BC$$

Como o quadrado de qualquer coluna é a identidade I,

$$A = BC$$

Quando ainda se deseja realizar todos os ensaios previstos, mesmo que seja impraticável realizar todos no mesmo momento, a forma de manter a confiabilidade do experimento é dividir o experimento em **blocos**. O procedimento é semelhante ao do fracionamento, no entanto ao invés de excluir metade dos ensaios divididos pela coluna geradora, cada metade é realizada em um bloco. O problema no fracionamento é que os fatores ou interações escolhidos para gerar os blocos ficam **confundidos** com os blocos, assim não há como distinguir entre seu efeito e o efeito de ter realizado o experimento em etapas separadas (58).

Ao modelo fatorial  $2^k$ , bem como suas formas fracionadas e/ou blocadas, podem ser adicionados pontos centrais que auxiliam na estimativa do erro experimental e na identificação de comportamentos não lineares. Os pontos centrais são codificados como "0" na matriz de ensaios (51) A Figura 64 exemplifica geometricamente a relação do ponto central com os demais pontos do modelo fatorial.

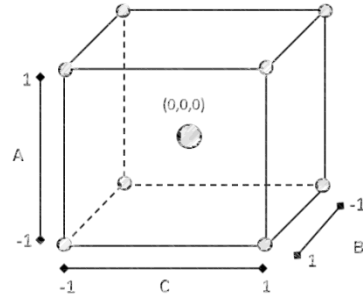


Figura 64. Exemplo geométrico de um planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central.

## Referências

1. **GENTIL, V.** *Corrosão*. 6ª ed. Rio de Janeiro : LTC, 2012.
2. **ROBERGE, P. R.** *Handbook of Corrosion Engineering*. s.l. : McGraw-Hill, 2012.
3. **CARTER, V. E.** *Metallic Coatings for Corrosion Control*. 1ª ed. London : Newnes-Butterworths, 1977.
4. **GARCIA Jr., L. e MALLET, A.** Curso de Galvanização do Grupo Gerdau. 1993.
5. **CAMPANHER, C. G.** Otimização experimental em processo de galvanização de arames de camada pesada. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, 2009.
6. **STROMBERG, C., et al., et al.** Synthesis and characterization of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta*. 2006, Vol. 52, pp. 804-815.
7. **EPENSTEINER, F. W e JENKINS, M. R.** Chromate conversion coatings. *Metal Finishing*. 1999, Vol. 97, pp. 494-506.
8. **PAUSSA, L., ANDREATTA, F. e ALDIGHIERI, P. E FEDRIZZI, L.** Critical aspects in the electrochemical study of unstable coated metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2010, Vol. 69, pp. 225-234.
9. **DEFLORIAN, F., et al., et al.** EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 52, pp. 271-279.
10. **HAMDY, A. S. E. e FARAHAT, M.** Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vol. 204, pp. 2834-2840.
11. **CHANG, Y. T., et al., 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.
12. **SREEKANTH, R., PATTABHI, V. e RAJAN, S. S.** Molecular basis of chromium insulin interactions. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2008, Vol. 369, pp. 725-729.
13. **SurTec**. [http://www.surtec.com.br/ht/fr\\_3passiv2.html](http://www.surtec.com.br/ht/fr_3passiv2.html). *www.surtec.com.br*. [Online] SurTec do Brasil LTDA.
14. **RAMEZANZADEH, B., ATTAR, M. M. e FARZAM, M.** Corrosion performance of a hot-dip-galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2010, Vol. 205, pp. 874-884.
15. **FEDRIZZI, L., et al., et al.** EIS study of environmentally friendly coil coating performances. *Progress in Organic Coatings*. 1996, Vol. 29, pp. 89-96.
16. **AMCHEM PRODUCTS INC.** *U.S. Patent 4,313,769*. 1980.

17. **FEDRIZZI, L., DEFLORIAN, F. e BONORA, P. L.** Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets. *Electrochimica Acta*. 1997, Vol. 42, pp. 969-978.
18. **VERDIER, S., et al., et al.** An electrochemical and SEM study of mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2006, Vol. 200, pp. 2955-2964.
19. **NORDLIEN, J. H., et al., et al.** Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. *Surface & Coatings Technology*. 2002, Vol. 153, pp. 72-78.
20. **ANDREATTA, F., et al., et al.** ANDRSKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2007, Vol. 201, 7668-7685.
21. **LUNDER, O., et al., et al.** Formatinon an characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surface & Coatings Technology*. 2004, Vol. 184, pp. 278-290.
22. **MOHAMMADLOO, H. E., et al., et al.** Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*. 2012, Vol. 206, pp. 4132-4139.
23. **ADHIKARI, S., et al., et al.** Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Elechtrochimica Acta*. 2011, Vol. 56, pp. 1912-1924.
24. **TSAI, Y. T., et al., et al.** The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. *Thin Solid Films*. 2010, Vol. 518, pp. 7541-7544.
25. **DECK, P.D., MOON, M. e SUJDAK, R.J.** Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum. *Progress in Organic Coatings*. 1998, Vol. 34, pp. 39-48.
26. **Henkel.**  
<http://www.henkel.com.br/2326.htm?countryCode=br&BU=industrial&parentredDotUID=800000380&redDotUID=8000000380&brand=000000037Z>. *www.henkel.com.br*. [Online]
27. **Klintex.** <http://www.klintex.com.br/klintex.aspx>. *www.klintex.com.br*. [Online] Julho de 2013.
28. **PUOMI, P. FAGERHORLM, H. M., ROSENHOLM, J. B. e SIPILÄ, R.** Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surface & Coatings Technology*. 1999, Vol. 115, pp. 79-86.
29. **VERDIER, S., et al., 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.
30. **VERDIER, S., et al., et al.** The surface reactivity of a magnesium-aluminium alloy in acidic fluoride solutions studied by electrochemical techniques and XPS. *Applied Surface Science*. 2004, Vol. 235, pp. 513-524.

31. **YUAN, M., LU, J. e KONG, G.** Effect of SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vol. 204, pp. 1229-1235.
32. **DALBIN, S., et al., et al.** Silica-based coating for corrosion protection of electrogalvanized steel. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 194, pp. 363-371.
33. **MAGALHÃES, A. A. O., MARGARIT, I. C. P. e MATTOS, O. R.** Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004, Vol. 572, pp. 433-440.
34. **SILVA, C. G., et al., et al.** The molybdate-zinc conversion process. *Corrosion Science*. 2009, Vol. 51, pp. 151-158.
35. **YANG, K. H., et al., et al.** Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 101, pp. 480-485.
36. **IANNUZZI, M., KOVAC, J. e FRANKEL, G. S.** A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochimica Acta*. 2007, Vol. 52, pp. 4032-4042.
37. **JIN, G., et al., et al.** Chrome-free neodymium-based protective coatings for magnesium alloys. *Materials Letters*. 2011, Vol. 65, pp. 1145-1147.
38. **KONG, G., et al., et al.** Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1M NaCl solution. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp. 1621-1626.
39. **CONDE, A., et al., et al.** Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings. *Electrochimica Acta*. 2008, Vol. 53, pp. 7760-7768.
40. **SUN, J. e WANG, G.** Preparation and corrosion resistance of cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloy by cathodic electrochemical treatment. *Surface & Coatings Technology*. 2014, Vol. 254, pp. 42-48.
41. **MORAES, J. A.** Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de Zircônio e Zircônio/Titânio sobre o aço carbono. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, 2010.
42. **ZARO, G.** Revestimento nanocerâmico à base de Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. *Trabalho de Conclusão de Curso*. Porto Alegre : UFRGS, Junho de 2010.
43. —. Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorozircônio sobre o aço galvanizado. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, 2013.
44. **COSTA, J. S.** Avaliação do revestimento de conversão à base de Zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : UFRGS, Março de 2013.

45. **BASTOS, A.C., FERREIRA, M. G. S. e SIMÕES, A. M.** Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 52, pp. 339-350.
46. **DUARTE, R. G., et al., et al.** A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 52, pp. 320-327.
47. **WOLYNEC, S.** *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo : Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
48. **MANSFELD, F. e KENDIG, M. W.** Electrochemical Impedance Tests for Protective Coatings. s.l. : American Society for testing and Materials, 1985, pp. 122-142.
49. **ABNT NBR 8095.** Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada - Método de ensaio. 1983.
50. **MONTGOMERY, D. C.** *Design and Analysis of Experiments*. 7ª ed. Hoboken : John Wiley & Sons, 2008.
51. **RIBEIRO, J. L. D. e CATEN, C. S.** Planejamento de Experimentos. *Série Monográfica Qualidade*. s.l. : UFRGS, 2011.
52. **KWIETNIEWSKI, C. E. F. e KISS, F. J.** *Metalografia e Tratamentos Térmicos de Aços e Ferros Fundidos*. 2ª ed. Porto Alegre : Gráfica UFRGS, 2010.
53. **SAARIMAA, V., et al., et al.** Microscale distribution of Ti-based conversion layer on hot dip galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*. 2012, Vol. 206, pp. 4173-4179.
54. **GEMELLI, E.** *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. Rio de Janeiro : LTC, 2001.
55. **BRETT, C. M.A. e BRETT, A. M. O.** *Electrochemistry, principles, methods and applications*. s.l. : Oxford press, 1993, Cap. 11.
56. **Gamry.** <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. *www.gamry.com*. [Online] Gamry Instruments.
57. **JÜTTNER, K.** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*. 1990, Vol. 35, pp. 1501-1508.
58. **EPELBOIN, I., KEDDAM, M. e TAKENOUTI, H.** Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1972, Vol. 2, pp. 71-79.
59. **MATTOS, R. O.** Discussão dos Resultados mais Significativos da Literatura Referente à Aplicação de Corrente Alternada na Medida de Velocidade de Corrosão. Rio de Janeiro : ABRACO, 1982, pp. 232-239.
60. **MACDONALD, J. R. e BARSOUKOV, E.** *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2ª ed. New Jersey : John Wiley & Sons, 2005.

61. **DESLOUIS, C., DUPRAT, M. e TOURNILLON, C.** The kinetics of zinc dissolution in aerated sodium sulphate solution: a measurement of the corrosion rate by impedance techniques. *Corrosion Science*. 1989, Vol. 29, pp. 13-30.
62. **GIMÉNEZ-ROMERO, D., GARCÍA-JAREÑO, J. J. e VICENTE, F.** EQCM and EIS studies of  $Zn^{2+} + 2e = Zn$  electrochemical reaction in moderated acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003, Vol. 558, pp. 25-33.
63. **CALLISTER, W. D. Jr.** *Materials Science and Engineering: an introduction*. 7ª ed. New York : John Wiley & Sons, 2007.
64. **COLPAERT, H.** *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*. 4ª ed. São Paulo : Blucher, 2008.
65. **ABNT NBR 8094.** Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina - Método de ensaio. 1983.