



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

OSMAR BATISTA DE SOUZA JUNIOR

**A NANOTECNOLOGIA APLICADA A PREVENÇÃO DA
CORROSÃO:
O USO DE NANOCERÂMICOS DE ALUMINA E ZIRCÔNIA**

Londrina
2008

OSMAR BATISTA DE SOUZA JUNIOR

**NANOTECNOLOGIA APLICADA A PREVENÇÃO DA
CORROSÃO:
O USO DE NANOCERÂMICOS DE ALUMINA E ZIRCÔNIA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia.

Londrina
2008

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S729n Souza Junior, Osmar Batista de.
A nanotecnologia aplicada à prevenção da corrosão : o uso de nanocerâmicos
de alumina e zircônia / Osmar Batista de Souza Junior. – Londrina, 2008.
85 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.
Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade
Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação
em Química dos Recursos Naturais, 2008.
Inclui bibliografia.

1. Corrosão – Nanotecnologia – Prevenção – Teses. 2. Óxido de zircônia –
Teses. 3. Alumina – Teses. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade
Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação
em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

CDU 541.1
620.193

OSMAR BATISTA DE SOUZA JUNIOR

**A NANOTECNOLOGIA APLICADA À PREVENÇÃO DA CORROSÃO:
O USO DE NANOCERÂMICOS DE ALUMINA E ZIRCÔNIA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
UEL – Londrina - Pr

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG - Ponta Grossa - Pr

Prof. Dr. Henrique de Santana
UEL – Londrina - Pr

Londrina, 21 de novembro de 2008.

de modo especial a minha namorada e
companheira Deisy, a todo tempo que
estive ao meu lado ajudando e dando
forças nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Em Primeiro lugar agradeço a Deus, esta força superior que rege nosso universo. Agradeço meus familiares, principalmente meus pais pelo apoio, amigos e pessoas que de forma direta ou indireta me apoiou durante a realização do trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Henrique Dall' Antonia pelo apoio, paciência, auxílio e dedicação para que a execução deste trabalho viesse tornar realidade, sem sua fundamental ajuda não seria possível realiza-lo.

A CAPES pelo apoio financeiro através do programa de bolsas de mestrado e ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais.

Um agradecimento a todos os colegas de trabalho do Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA), em especial ao Vitor Martins Leite pela colaboração em algumas análises deste trabalho, ao Eduardo Fagiani, Arnaldo Fernandes da Silva Filho e Franke Mero Teste. Aos professores e representantes do Departamento de Química da UEL especialmente aos Professores Doutores Amanda Claro Gutierrez e Henrique de Santana, pelo apoio direto e indireto no decorrer deste trabalho, ao Professor Dr. Jarem Raul Garcia da UEPG.

Ao Eng. Químico Rogério Grahl e Técnico em Química Osmar Favoretto pela colaboração bastante importante principalmente no início e no decorrer deste trabalho.

Ao Marcelo Rodrigues e a Central de Laboratórios da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru onde foram realizadas medidas de difração de Raios X.

SOUZA JUNIOR, O. B.. **A nanotecnologia aplicada a prevenção da corrosão: o uso de nanocerâmicos de alumina e zirconia.** 2008. 81f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2008.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de um material nanocerâmico com matriz de Al_2O_3 adicionado 15% em mol de ZrO_2 como material inibidor de corrosão nos substratos metálicos: aço carbono, aço galvanizado minimizado e alumínio. A caracterização dos óxidos formados foi realizada pelo estudo da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, “*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*”) e difração de Raios X. A partir dos resultados de difração de Raios X foi possível demonstrar a fase majoritária do óxido formado, bem como calcular o diâmetro das nanopartículas. A eficiência da inibição contra corrosão nos diferentes substratos metálicos foram comparadas a peças pré-tratadas pelos processos de fosfatização convencional e um material nanocerâmico já utilizado na indústria. Os ensaios eletroquímicos investigativos quanto a eficiência na inibição da corrosão compreenderam curvas de potencial em função tempo, em circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica para análise de estabilidade e resistência dos filmes contra corrosão e voltametria cíclica. Experimentos de teste de névoa salina (*‘salt spray’*) com tempo de exposição de 500 horas para verificação do desempenho do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ contra corrosão, em placas com revestimento orgânico, demonstraram que houve apenas migração de corrosão no corte de 3 a 5 mm para aço carbono e no aço galvanizado ocorreu o processo de corrosão branca do zinco e nenhuma relacionada ao alumínio. Os resultados foram bastante satisfatórios e demonstraram que estes materiais sintetizados, a base de nanocerâmicos, podem substituir processos convencionais de fosfatização que são do ponto de vista ambiental muito mais impactantes ao ambiente.

Palavras-chave: Inibição corrosão. Alumina. Zircônia.

SOUZA JUNIOR, O. B.. **Nanotechnology applied to corrosion inhibition: nanoceramics based on alumina and zirconia.** 2008. 81f. Master Degree Dissertation. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

ABSTRACT

This work presents the study of a nanoceramic material, based on a matrix of Al_2O_3 with addition of ZrO_2 15% in mol, as corrosion inhibitor in metallic substrates: steel carbon, steel galvanized minimized and aluminum. The characterization of the formed oxides was carried out by the study of Fourier's Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ray X diffraction. From the results of Ray X diffraction it was possible to determine the majority phase of formed oxide, as well calculated the nanoparticles diameter. The efficiency of the corrosion inhibition from different metallic substrates were compared to pre-treated pieces by conventional phosphatated methods and a nanoceramic zirconium based material, already utilized in the industry. The electrochemical methods to investigate the corrosion inhibition efficiency comprehend: curves of potential *versus* time, at open circuit, curves of potentialdynamics polarization for analysis of stability and resistance of the film against corrosion and cyclic voltammetry. Salt spray test experiments during exposition around 500 hours, for verification of the performance of the composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ against corrosion, in plates with organic covering, showed that had barely migration of corrosion in the cut of 3 to 5 mm for steel carbon and in the steel galvanized occurred the white corrosion of zinc and nothing related to the aluminum. The results were sufficiently acceptable and showed that these synthesized material, based on nanoceramics, can replace conventional phosphatated process, that are more devastating in an environmental perspective.

Keywords: Corrosion inhibition. Alumina. Zirconia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (Adaptado de WOLYNEC, 2003).....	26
Figura 2 - Cella eletroquímica.....	36
Figura 3 - Espectro FTIR para Al_2O_3 e ZrO_2 calcinadas a $1000^\circ C$	40
Figura 4 - Espectro FTIR para Al_2O_3/ZrO_2 calcinada a $1000^\circ C$	40
Figura 5 - Difratoograma de Raios-X para amostra de ZrO_2 calcinado a $1000^\circ C$	42
Figura 6 - Difratoograma de Raios-X para amostra de Al_2O_3 calcinado a $1000^\circ C$ o.....	43
Figura 7 - Difratoograma de Raios-X para amostra de Al_2O_3 / ZrO_2 calcinado a $1000^\circ C$	44
Figura 8 - Tratamento comparativo entre difratograma e ficha cristalográfica para ZrO_2	45
Figura 9 - Tratamento comparativo entre difratograma e ficha cristalográfica para Al_2O_3	45
Figura 10 - Tratamento comparativo entre difratograma e ficha cristalográfica para Al_2O_3 / ZrO_2	46
Figura 11 - Curva de potencial vs tempo em circuito aberto para aço laminado a frio tratado com Al_2O_3 / ZrO_2	47
Figura 12 - Voltamograma cíclico para aço carbono apenas desengraxado e com filme nanocerâmico de Al_2O_3 / ZrO_2 depositado sobre o aço. Eletrodo de referência: $Ag/AgCl$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. desengraxada	48
Figura 13 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de $NaCl$ 3% para chapa aço laminado a frio desengraxada. Eletrodo de referência: $Ag/AgCl$ e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	50
Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de $NaCl$ 3% para chapa aço laminado a frio tratada com fosfato de ferro. Eletrodo de referência: $Ag/AgCl$ e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	51

Figura 15 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com fosfato de zinco/níquel. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	53
Figura 16 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com fosfato tricatiônico. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	54
Figura 17 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com com filme nanocerâmico de zircônia comercial. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	55
Figura 18 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com filme nanocerâmico de Al ₂ O ₃ / ZrO ₂ (com 15% mol de ZrO ₂). Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	56
Figura 19 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço galvanizado minimizado desengraxada. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	59
Figura 20 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de aço galvanizado minimizado tratada com fosfato de ferro. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	60
Figura 21 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa galvanizado minimizado tratada com fosfato de tricatiônico. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	62
Figura 22 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa galvanizado minimizado tratada com filme nanocerâmico de zircônia comercial. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	63
Figura 23 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa galvanizado minimizado tratada com filme nanocerâmico de Al ₂ O ₃ - 15 ZrO ₂ (mol %). Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	64
Figura 24 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio desengraxada. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	67
Figura 25 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio tratada com fosfato de ferro. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	68

Figura 26 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio tratada com filme nanocerâmico de zircônia comercial. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	70
Figura 27 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio tratada com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ (com 15% mol de ZrO_2). Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$	71
Figura 28 - Resultado de teste de “salt spray” para chapa aço laminado frio tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ e recoberta com revestimento orgânico	73
Figura 29 - Resultado de teste de “salt spray” para chapa de aço galvanizado minimizado tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ e recoberta com revestimento orgânico	74
Figura 30 - Resultado de teste de “salt spray” para chapa de alumínio tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ e recoberta com revestimento orgânico	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 PROCESSO DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO	13
1.1.1 Fosfato de Ferro	16
1.1.2 Fosfato de Zinco	17
1.1.3 Fosfato Tricatiônico	18
1.1.4 Nanocerâmico Comercial	19
1.1.5 Nanocerâmico Al_2O_3 / ZrO_2	19
1.2 CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	24
2 OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVO GERAL	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Al_2O_3 / ZrO_2	29
3.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	29
3.2.1 Desengraxe/Enxágües	30
3.2.2 Processo de Fosfatização	31
3.2.2.1 Fosfato de ferro	31
3.2.2.2 Fosfato de zinco	31
3.2.2.3 Fosfato tricatiônico	32
3.2.3 Nanocerâmico Comercial	32
3.2.4 Nanocerâmico Al_2O_3 / ZrO_2	33
3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVEMELHO (FTIR)	34
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	35
3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	35
3.5.1 Potencial Versus Tempo em Circuito Aberto	36
3.5.2 Curvas de Polarização de Potenciodinâmica	36
3.5.3 Voltametria Cíclica	37
3.6 TESTE DE RESISTÊNCIA À NÉVOA SALINA (“SALT SPRAY”) (NORMA NBR 8094)	38

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3/ZrO_2	39
4.1.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	39
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
4.2.1 Tratamento Comparativo entre os Espectros de Difração das Amostras com suas Respectivas Fichas Cristalográficas	44
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	46
4.3.1 Curva de Potencial Versus Tempo em Circuito Aberto	46
4.3.2 Voltametria Cíclica	47
4.3.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	48
4.3.3.1 Aço laminado.....	49
4.3.3.2 Aço galvanizado minimizado	58
4.3.3.3 Alumínio	66
4.4 TESTE DE RESISTÊNCIA À NEVOA SALINA (“SALT SPRAY”)(NORMA NBR 8094)	73
5 CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	77
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	79

1 INTRODUÇÃO

Processos corrosivos estão presentes direta ou indiretamente no nosso cotidiano, causando desgaste e deterioração de estruturas metálicas. Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, resultando em altos investimentos na recuperação e manutenção destes tipos de estrutura. Estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja utilizado para reposição de peças, partes de equipamentos, estruturas e instalações deterioradas pela corrosão (NUNES; LOBO, 1990).

Para amenizar os prejuízos causados pela corrosão, as peças metálicas podem ser pré-tratadas com inibidores de corrosão antes que uma cobertura orgânica seja aplicada com a finalidade de melhorar a adesão entre camada orgânica (tintas) e o metal fornecendo proteção à corrosão por um longo prazo. Este processo contribui para a durabilidade e segurança de bens de consumo e equipamentos (ZHELUDKEVICH et. al, 2005a). Os processos clássicos de pré-tratamentos utilizados hoje em dia são à base de soluções de ácido fosfórico e, ou com metais dissolvidos (zinco, níquel, manganês), mais conhecidos como fosfatos de zinco/níquel e tricatiônico, que contém os três metais dissolvidos (GENTIL, 2003). Na utilização destas soluções fosfóricas é gerado, como resíduo de processo, borra de fosfato contendo fósforo, metais pesados como parte constituinte da borra de fosfato nas soluções dos banhos, destacando-se também os ativadores a base de titânio que tem como finalidade atuar como sítios ativos no crescimento dos cristais de fosfato promovendo uma camada microcristalina com menos imperfeições e passivadores crômicos (hexavalente) que tem a finalidade de selar as porosidades da camada de fosfato depositada e melhorar a proteção contra corrosão ocasionando assim um problema ambiental. A fim de evitar este inconveniente os novos pré-tratamentos menos impactantes ao meio ambiente foram desenvolvidos recentemente. Estes novos pré-tratamentos são comumente preparados com materiais à base de nanopartículas isentas de metais pesados e fósforo (ZHELUDKEVICH, 2005; TRINH et al., 2007).

Neste trabalho foi estudado um compósito nanocerâmico de matriz alumina, com inserção de zircônia obtido pelo processo sol-gel, a partir de precursores de alumínio e zircônio, seguida de calcinação a 1000° C. Neste trabalho

atenção especial foi dirigida à utilização de métodos eletroquímicos para avaliar os filmes formados sobre os substratos. Os nanocompósitos formados foram investigados por difração de Raios-X e Infravermelho com Transformada de Fourier, para uma análise estrutural. De acordo com trabalhos prévios apresentados na literatura para compostos a base de alumina e de zircônia, separadamente, estima-se que as propriedades anticorrosivas destes nanocompósitos podem ser afetadas por muitos parâmetros, tais como a concentração das soluções precursoras, o tipo de agentes quelantes, a espessura obtida dos filmes, o tempo ou a temperatura do tratamento térmico. Assim, testes foram realizados para o estudo do compósito nanocerâmico como substituição do processo de fosfatização, bem como a comparação com nanocerâmico a base de zircônio comercial empregado no tratamento de superfícies metálicas.

1.1 PROCESSO DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Cientificamente, o termo corrosão tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico. Com base nesta definição, pode-se classificar a corrosão em: Eletroquímica (processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas); química (também conhecida como seca, por não necessitar de água, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra); e, eletrolítica (é provocado por correntes de fuga, também chamadas de parasitas ou estranhas, e ocorre com frequência em tubulações, geralmente, essas correntes são devidas a deficiências de isolamento ou de aterramento, fora de especificações técnicas) (GENTIL, 2003).

Dentre inúmeras alternativas para proteção contra a corrosão, a mais difundida é o isolamento do metal base de forma a impedir seu contato com meio corrosivo tanto nos produtos acabados ou em etapas intermediárias de fabricação. Usualmente é feito isolamento do metal base por revestimentos metálicos onde a proteção pode ocorrer por barreira, proteção catódica entre outros

e também por revestimentos não-metálicos inorgânicos como a anodização especialmente no alumínio e que consiste em tornar a superfície do metal mais resistente a corrosão aumentando-se a espessura de uma camada de óxidos de alumínio, este processo pode ocorrer por banhos oxidantes ou por processos eletrolítico. Cromatização é outra forma de proteção que consiste na reação de da superfície metálica com soluções contendo cromatos onde esta camada de cromatos estáveis aumenta a resistência à corrosão (NUNES; LOBO, 1990).

Outra metodologia de proteção contra a corrosão é o processo denominado fosfatização que consiste na adição de uma camada superficial amorfa ou microcristalina orientada de fosfatos, tendo como propriedade uma camada fosfática com poucas imperfeições, isolando o metal do meio agressivo porem apresenta uma maior rugosidade do que o metal base apresentava anteriormente o que proporciona um maior efeito de adesão entre o metal fosfatizado e a camada orgânica (tintas). Metais pré-tratados com fosfatização e posterior pintura evita alastramento da corrosão em pontos de fissura da camada de tinta, porém não altera propriedades mecânicas e magnéticas dos substratos metálicos e tem baixo custo de processo (NUNES; LOBO, 1990).

Os primeiros ensaios de fosfatização para proteção de peças metálicas foram realizados no século passado, onde peças metálicas aquecidas ao rubro eram imersas em uma solução de fosfato diácido de cálcio e misturadas com carvão ou mesmo fazendo-se a imersão em solução de ácido fosfórico.

Em 1906 tem-se o registro e a patente do processo de fosfatização mais simples, o fosfato de ferro que foi patenteado pelo inglês Tomas W. Coslett. Seu processo é muito semelhante ao utilizado ainda nos dias de hoje com a imersão do metal em uma solução de ácido fosfórico diluído contendo aparas do mesmo metal, para atenuar o ataque este processo teve suas primeiras aplicações dois anos após sua patente com o nome de Cosletização e em 1910 o inglês Coslett já utilizava soluções de ácido fosfórico e fosfato de zinco atualmente mais utilizado como pré-tratamento para pintura (GENTIL, 2003).

Já em 1911, R. G. Richards propôs o que hoje em dia é muito difundido como base para oleamento de substratos metálicos que seria a dissolução de carbonato de manganês em ácido fosfórico seguido de diluição em água (GENTIL, 2003).

W. H. Allen em 1916 foi o responsável pela relação do sal diácido e o teor de ácido fosfórico livre, esta relação é utilizada nos dias de hoje como parâmetro para controle e reposição de solução de fosfato nos dias atuais, Allen patenteou mais dois novos processos que ficaram conhecidos como processos de Parkerização. (GENTIL, 2003).

Em 1924 foi patenteado o processo de nome Eletrogranodine no qual peças metálicas eram fosfatizadas com a passagem de uma corrente alternada para acelerar o processo de fosfatização, a partir desta data utilizou-se então meios para acelerar os processos de fosfatização como a aplicação de corrente e adição de substâncias orgânicas e inorgânicas para diminuir o tempo do processo de fosfatização, nos dias atuais é largamente utilizada como acelerador de processo nítrico de sódio. (GENTIL, 2003).

Em 1928, tem-se o processo denominado Atramentol que se utiliza de fosfatos diácidos de manganês II e III com ácido fosfórico livre, processo ainda hoje utilizado como base para oleamento (GENTIL, 2003).

Em 1929, o processo de fosfatização já esta bem difundida, e a composição das soluções fosfatizantes eram basicamente a mistura de soluções de ácido fosfórico e sais diácidos diversos com adição de agentes aceleradores como nítrico e compostos cobre estes processos forem denominados de Bonderização que permitiam a formação da camada de fosfato em substratos metálicos em um intervalo de tempo de 1 a 5 minutos. Após Segunda Guerra Mundial, a fosfatização acaba tendo um importante papel na indústria geral onde em meados da década de 50 surgem processos mais eficientes para a fosfatização micro cristalina e para o fosfato de ferro com camada amorfa, já nas décadas de 60 e 70 devido ao crescimento e exigências das indústrias automobilísticas iniciam-se então novas pesquisas e desenvolvimentos sobre fosfatização como agente inibidor de corrosão e base para pintura (ZEMPULSKI; ZEMPULSKI, 2007).

A resistência à corrosão é devido à menor solubilidade das películas de conversão depositadas sobre o metal nos meios agressivos, onde estas películas de conversão isolam o metal de tal maneira que minimizem ao máximo o contato do meio agressivo com a base metálica. Uma das maneiras mais usuais para se inibir a corrosão metálica é a precipitação na superfície metálica de sais ligeiramente solúveis como os fosfatos. A fosfatização caracteriza-se pela aplicação, por aspersão ou imersão de uma solução diluída de ácido fosfórico e uma mistura de

sais de fosfato de zinco, níquel, manganês ou ferro, e agentes oxidantes como aceleradores de processo.

O ácido fosfórico ataca o substrato metálico, onde se verifica consumo de hidrogênio, um aumento de pH e a deposição de cristais nos substratos. Ocorre a redução do hidrogênio liberado a água, pela ação dos agentes oxidantes presentes, que evitam a formação de um filme gasoso na superfície metálica durante o tratamento e aceleram o processo de revestimento.

Os cristais de fosfato não são formados apenas pela solução de fosfato, mas também a partir de elementos presentes no substrato metálico envolvido no processo. O banho fosfatizante é composto de uma solução aquosa diluída contendo elementos anódicos e catódicos capazes de reagir com a superfície metálica proporcionando a formação de cristais sobre a superfície como uma mistura de fosfatos neutros (PO_4^{3-}) e monoácidos [$\text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$], de zinco, ferro ou manganês (ZEMPULSKI; ZEMPULSKI, 2007).

Aderência ao substrato metálico pode ser considerada em algumas situações como a mais importante propriedade de um revestimento orgânico. Essa propriedade tem um significado especial em metais quando estes são submetidos a ambientes úmidos ou em eletrólitos, devido à presença de moléculas polares, como a água que pode afetar ligações químicas importantes entre o metal e o revestimento. A fim de melhorar as propriedades de aderência dos revestimentos orgânicos no aço, pré-tratamentos químicos contendo cromato ou fosfato têm sido utilizados por um longo tempo e têm-se revelado bastante útil.

1.1.1 Fosfato de Ferro

O fosfato não-cristalino de ferro é indicado como agente de aderência da pintura podendo ser aplicado por spray ou imersão. Quando utilizado como base para pintura, este fosfato confere à superfície metálica uma boa proteção anticorrosiva, porém exige que a aplicação de pintura seja realizada logo após a fosfatização, pois nos minutos seguintes à aplicação do fosfato a peça se vê tomada por uma fina camada de ferrugem, devido a um fenômeno denominado flash rust.

Desta forma, é necessária uma boa sincronização entre as operações de fosfatização e pintura.

Não é indicado o uso de fosfato de ferro em substratos metálicos que possam vir a ficar expostos a ambientes agressivos ou intempéries, pois se a película de tinta for removida ou ocorrer uma fissura na camada de tinta, que promove proteção por barreira, naquele ponto será iniciado um processo corrosivo. Por esta limitação o processo de fosfato de ferro, é indicado como pré-tratamento apenas em casos onde peças tratadas e com filme de tinta ficarão em ambientes menos agressivos ou em locais de interiores ficando protegido de intempéries, embora a proteção oferecida seja razoável, quando em combinação com a película de tinta.

As principais vantagens deste tipo de fosfato são, baixo custo de processo e baixas concentrações de uso, pode ser aditivado com tensoativos não iônicos podendo combinar ações de desengraxe e fosfatização em apenas uma operação e apresenta controles analíticos simplificados, basicamente por titulação ácido-base (ZEMPULSKI; ZEMPULSKI, 2007).

1.1.2 Fosfato de Zinco

Devido ao processo de pré-tratamento com fosfato de zinco ser mais eficiente e também de fácil aplicação ele é atualmente o pré-tratamento mais utilizado combinado com posterior pintura. Pode ser aplicado em sistemas por spray ou imersão, apresenta algumas particularidades que agregam valor a camada depositada ao substrato metálico como alta qualidade em relação ao peso de camada, densidade, tamanho dos cristais e composição da camada. É possível de obter camadas mais finas ou mais espessas (tamanho dos cristais) com a variação de concentração dos constituintes do banho. Sua performance é superior ao processo com fosfato de ferro apresentando maior resistência a ambientes agressivos podendo ficar exposto em ambientes corrosivos ou a intempéries após recebimento de camada orgânica (ZEMPULSKI; ZEMPULSKI, 2007).

O fosfato de zinco é um produto líquido de coloração verde-claro e odor característico, formulado a base de sais de zinco, ácidos orgânicos e

inorgânicos e inibidores especiais. Para maximizar a ação deste banho, é adicionado um acelerador, ou seja, um agente tamponante de pH. Este é um produto líquido, a base de nitrito de sódio, onde o balanceamento entre os agentes tamponadores, faz com que este produto precipite o ferro que se encontra em solução (CAOVILLA, 2007).

Segundo Kuehner (1985), adições do íon níquel, além de acelerar o processo de fosfatização, melhoram também a uniformidade da camada formada sendo depositado primeiro e assim aumentando o número de sítios ativos que dão origem a formação de cristais de fosfatos (AGUIAR, 2003).

As camadas obtidas com o fosfato de zinco apresentam, em geral, granulação grosseira. Ao microscópio, os cristais se assemelham às agulhas, que se projetam em ângulos da superfície tratada, formando um emaranhado. O refinamento promove o que se pode chamar de uma “programação” da superfície metálica a ser fosfatada, uma vez que se caracteriza pela formação de microcristais de titânio que auxiliam na correta formação da camada de fosfatos. São criados pontos preferenciais de cristalização, num processo de “sementera”.

O objetivo da etapa de ativação ou refinamento é condicionar a superfície metálica após o desengraxe, aumentando sua reatividade, para receber a camada de fosfatos, imergindo-a numa solução de ativação por um curto intervalo de tempo. Estes banhos são usados sem enxaguamento intermediário, sendo anterior a solução de fosfatização de zinco ou tricatiônicos. Esta solução é constituída de produtos destinados a produzir camadas mais uniformes e micro cristalinas sobre a superfície metálica nos processos de fosfatização para pintura e deformação a frio.

1.1.3 Fosfato Tricatiônico

Neste processo temos 3 íons como componentes da camada cristalina depositada sobre o metal que podem ser uma mistura de metais com outros metais como ferro, manganês, níquel, zinco, cobre ou cálcio.

Segundo Narayanan (1996), adição de íons níquel e manganês ao fosfato de zinco, promovem modificações nas camadas do fosfato de zinco

formando fosfatos duplos de zinco e níquel e/ou zinco e manganês, do tipo $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ e $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, respectivamente, porém o zinco continua sendo o principal constituinte da camada, apesar da adição dos íons níquel e manganês promoverem um refinamento dos grãos e, supostamente, um aumento da resistência à corrosão (AGUIAR, 2003).

1.1.4 Nanocerâmico Comercial

Produto a base de ácido hexafluorzircônio que proporciona um revestimento nanocerâmico de óxido de zircônio em substratos metálicos. Especificamente formulado para uso em superfícies de aço, alumínio e zinco este material nanocerâmico aumenta consideravelmente a resistência à corrosão em superfícies do metal com recebimento de camada orgânica, devido ao diâmetro nanométrico tem-se uma excelente proteção por barreira dos filmes nanocerâmicos depositados e com relação a adesão da camada orgânica ao substrato, tem-se também um ganho, pois a área superficial do substrato é aumentada consideravelmente portanto aumentando assim pontos de ancoragem que promovem maior adesão da camada orgânica.

1.1.5 Nanocerâmico Al_2O_3 / ZrO_2

Este é o material em estudo com matriz em alumina e aditivado com zircônia que confere uma maior resistência ao filme nanocerâmico do que os óxidos isoladamente.

Nos últimos anos, a União Européia criou diretivas relativas às restrições no uso de metais pesados, tais como cromo VI, chumbo, mercúrio e cádmio em veículos e dispositivos eletrônicos. Em especial as limitações no uso de cromo VI, abriu grande campo para novas formulações de inibidores de corrosão caracterizada pelo baixo impacto ambiental, com as mesmas propriedades, prevenção e proteção a corrosão (GUSMANO et al., 2007).

Em particular, fosfato microcristalino tricatiônico depositado sobre aço, e em aço galvanizado têm mostrado bons resultados, mas fosfatos não são a melhor opção em termos ecológicos, por este motivo, a indústria está procurando alternativas de processo com o desenvolvimento de novos tratamentos de superfícies ambientalmente menos impactantes. Surgiu-se então a necessidade de novos tratamentos de conversão, com o objetivo da substituição de produtos e substâncias nocivas, porém com desempenho semelhante tanto quanto processos que envolviam fosfatos e cromatos, levando em conta aderência do revestimento e propriedades de inibição da corrosão. Novos tratamentos químicos de conversão, contendo titânio, zircônio ou sais molibdênio, têm mostrado resultados promissores quando aplicado ao alumínio ou ligas de aço galvanizado, a utilização destas soluções são usados na prática dentro das indústrias atualmente, apesar do comportamento não ser tão bom como a obtida com o tradicional cromato ou fosfatos tricatiônicos como tratamentos de superfície para inibição de corrosão (FEDRIZZI et al., 2001). Porém em alguns casos possa atingir resultados bastante semelhantes aos obtidos com cromatos, principalmente no caso do alumínio e resultados semelhantes para o aço carbono quando comparado com fosfato tricatiônicos.

Uma solução adequada parece ser a utilização de filmes inorgânicos baseados em filmes nanocerâmicos de alumina/zircônia.

As características desses filmes anticorrosivos em um sistema dependem de uma série de características tais como: interfaces metal/filme, filme/película orgânica e aderência. Os filmes primeiramente necessitam ser depositados de maneira uniforme sobre todo o corpo do substrato de preferência que não apresente nenhuma imperfeição ou fissura onde provavelmente iniciaria processos corrosivos, este fator é fundamental, pois uma das vantagens destes tratamentos é a excelente proteção por barreira pois trata-se de nanopartículas, portanto menores que os cristais microcristalinos de fosfato, isto leva a uma camada mais compactada e promovem maior isolamento do metal. Na interface filme/película orgânica, o filme deve promover uma ancoragem da camada orgânica onde possa atingir níveis de aderência desejada para o processo, este aspecto é superior do que os obtidos na fosfatização já que a área superficial é aumentada, promovendo maiores pontos de ancoragem para camada orgânica.

Atualmente o processo de fosfatização vem sendo substituído significativamente por processos através da deposição de filmes nanocerâmicos, que vem sendo aplicados como tratamentos preventivos contra corrosão. Estes são de fácil aplicação em tanques por imersão ou processos por aspersão em equipamentos convencionais de pré-tratamento, apresentando uma redução no consumo de água, energia e insumos químicos bem como redução da linha de tratamento e tempo de exposição ao processo o que confere maior produtividade.

Cerâmicas de alumina são muito utilizadas como materiais estruturais devido ao seu elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste e ao ataque químico e estabilidade a elevadas temperaturas (RAVIKIRAN, 2002; LEE et al, 2006). No entanto, a cerâmica alumina isoladamente apresenta algumas restrições quanto as suas propriedades, tais como: a baixa tenacidade à fratura e, para cerâmicas de alumina mais comuns (microestruturas mais grosseiras) baixa resistência à flexão que limitam sua aplicação isoladamente, porém tem se estudado a inclusão nanométrica de outros óxidos para melhoria destas propriedades da alumina. Com a adição micrométrica de zircônia, por exemplo, tem-se uma maior propriedade de tenacidade no compósito alumina/zircônia, porém estes mecanismos de tenacificação dependem das dimensões destas inclusões e fases das mesmas (LEE, 2006; MUNRO, 1997; LEE et al., 1998; LEE; HIRAGA, 1994).

O nanocompósito alumina/zircônia é ainda pouco estudado e o efeito nas propriedades devido a inclusões nanométricas ainda pouco se sabe. Trabalhos atuais mostram que com inclusões nanométricas de zircônia em matriz de alumina apresentam uma inibição do crescimento de grãos este feito favorece um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito (PIERRI et al., 2005).

Consta na literatura a dificuldade de dispersão das partículas nanométricas de zircônia na matriz alumina por métodos de mistura mecânica, por este motivo que é utilizado técnicas sol-gel para obter microestruturas em que as inclusões de zircônia aparecem como grãos individuais, onde aglomerados de duas ou mais dessas inclusões estão ausentes (PIERRI et al., 2005). Os métodos sol-gel são uma rota rápida, simples e eficiente para inclusão de nanopartículas de zircônia em matriz alumina quando se quer melhorar propriedades mecânicas da alumina e também estabilizar a zircônia.

Materiais cerâmicos têm como propriedades um elevado módulo de elasticidade, elevada resistência à compressão, inércia química e a boa relação entre resistência à fratura e ao desgaste, portanto essas propriedades tem despertado na comunidade de estudos de biomateriais grande interesse em materiais cerâmicos. Atualmente próteses ortopédicas e dentárias com base metálicas são largamente utilizada no mundo, porém elas não estão livres de problemas como desgastes, toxicidade de elementos de liga e corrosão, devido a esses inconvenientes é que abriu-se o estudo de materiais cerâmicos para revestimentos destes metais. A alumina apresenta boa estabilidade in vivo, porém tem-se a necessidade de inclusões de zircônia para melhoria das propriedades resistência e tenacidade à fratura (PIERRI et al., 2007). A alumina e zircônia vêm sendo bastante estudada devido suas propriedades como biomaterial (PICONI; MACCAURO, 1999). Filmes de alumina tem-se mostrado excelente biocompatibilidade e resistências química e física, com inclusões de zircônia para aumento da tenacidade, sendo que a zircônia não pode ser utilizada isoladamente para fabricação de peças sendo necessários estabilizadores, portanto a adição de zircônio em cerâmica como base a alumina tem como objetivo a síntese de cerâmicas densas. O endurecimento da cerâmica de alumina com a adição de zircônia foi reconhecido nos últimos 20 anos. A introdução de zircônia em pequenas quantidades em matriz alumina forma uma solução sólida e densa devido a introdução de defeitos na matriz da cerâmica onde a microestrutura do compósito alumina/zircônia é formado a partir da adição de uma segunda fase. Materiais compósitos são utilizados quando se quer aumentar a vida útil dos materiais cerâmicos, proporcionando melhores propriedades mecânicas como maior dureza e resistência mecânica.

A ciência de materiais já esta familiarizada com o compósito biocompatível alumina/zircônia, porém a comunidade de biomateriais tem um grande campo de estudo para este compósito, já que eles possuem vasta quantidade de material para zircônia e alumina separadamente, e muito pouco estudos para o compósito em questão como um biomaterial (LAURENT et al., 1996).

Os materiais cerâmicos como alumina e zircônia são classificados como bioinertes e/ou biotoleráveis com elevada resistência mecânica, quando comparados com os materiais bioativos. O fato de serem bioinertes e não apresentarem propriedades de ligar-se ao tecido ósseo cria nos dias atuais o desafio

do desenvolvimento de materiais biocerâmicos que atendam as perspectivas da comunidade médico-odontológico (PIERRI et al., 2007).

Filmes finos de alumina-zircônia têm sido estudados para um grande número de aplicações, tais como barreiras (isolando substrato revestido com filme nanocerâmico), entre elas, revestimentos de barreira térmica, e também revestimentos resistentes à corrosão. A mais variada gama de aplicações destes filmes nanocerâmicos esta diretamente ligada a variedade de diferentes microestruturas e fases que podem ser alcançados nesse material (SARKAR et al., 2006). Muitas das propriedades dos filmes nanocerâmicos de alumina/zircônia estão controladas por estabilidade da matriz, sua microestrutura e inclusões de aditivos como no caso da matriz cerâmica alumina com pequenas inclusões de zircônia que podem conferir novas propriedades para cerâmica alumina. Revestimentos de alumina desde muito tempo apresentam várias e importantes aplicações tecnológicas na óptica, microeletrônica, componentes, protetora, decorativa, resistentes ao desgaste e revestimentos anticorrosivos, devido à sua baixa reatividade química, boa resistência mecânica e de alta dureza, transparência e boas propriedades isolantes. Filmes de alumina são preparados por técnicas, como deposição física de vapor (PVD), sol-gel, feixe de íons deposição assistida e deposição de vapor químico (CVD) (GUIDI et al., 2005).

Revestimentos obtidos com a técnica sol-gel podem substituir processos que contenham cromatos, estes óxidos nanocerâmicos sintetizados via sol-gel podem fornecer boa aderência e propriedades de barreira nos substratos metálicos inibindo-os de processos corrosivos e quando recobertos com a camada orgânica impedindo o alastramento da corrosão. A técnica sol-gel é amplamente utilizadas para a produção de materiais cerâmicos a partir de metais-orgânicos, precursores solúveis ou sais metálicos (FEDRIZZI, 2001).

Segundo Fedrizzi (2001), filmes amorfos de zircônia podem ser depositados no alumínio onde a maior aderência dos filmes amorfos de zircônia é fortemente dependente dos parâmetros de deposição.

Diferentes técnicas podem ser empregadas para a caracterização do comportamento eletroquímico do pré-tratamento de ligas de alumínio. Utilizou-se técnicas eletroquímicas para estudo do aço carbono, galvanizado minimizado e alumínio. Estes substratos foram selecionados pois tratam-se dos metais mais utilizados em linhas de pinturas industriais eletrostáticas, que consiste na tinta em

forma de pó depositada no metal eletrostaticamente por pistolas de aplicação, a tinta é polimerizada em estufa para acabamento final, os pré-tratamentos adotados para cada substrato também foi selecionado de acordo com os pré-tratamentos adotados pela indústria atualmente com exceção do nanocompósito alumina/zircônia que foi o material estudado neste trabalho.

O foco principal deste trabalho consiste no estudo de inibição de corrosão em substratos metálicos utilizando-se como ferramenta principal a polarização potenciodinâmica. Esta técnica tem sido empregada para a caracterização das transformações ocorridas nas regiões catódicas e anódicas onde permite a avaliação da possível inibição da corrosão. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas são úteis para o estudo da ruptura do filme depositado sobre as ligas de superfície (propriedade de barreira). Além disso, medições de potenciais em circuito aberto podem ser usados para estudar recuperação dinâmica de passividade (auto-curativas) (ANDREATTA et al., 2007).

1.2 CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (WOLYNEC, 2003).

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a

temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (WOLYNEC, 2003). A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, utilizando-se do conceito de densidade de corrente. A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potencioestático é uma técnica muito utilizada em estudos de corrosão, uma vez que importantes informações podem ser obtidas, tais como, potencial de corrosão, potencial de passivação, entre outros (WOLYNEC, 2003).

Essa curva é obtida em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos. A curva experimental obtida utilizando este procedimento denomina-se curva de polarização potenciodinâmica ou quase estacionária. A figura 1 ilustra um exemplo de tal curva. Inicialmente na escala de potencial está dividido entre as regiões catódicas e anódicas, identificadas como região ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, isto dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico.

Na ocorrência simultânea dos processos catódico e anódico, estabelecem-se as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal, conduzindo-se a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{cor}), entre a região catódica e anódica, conforme observado na Figura 01.

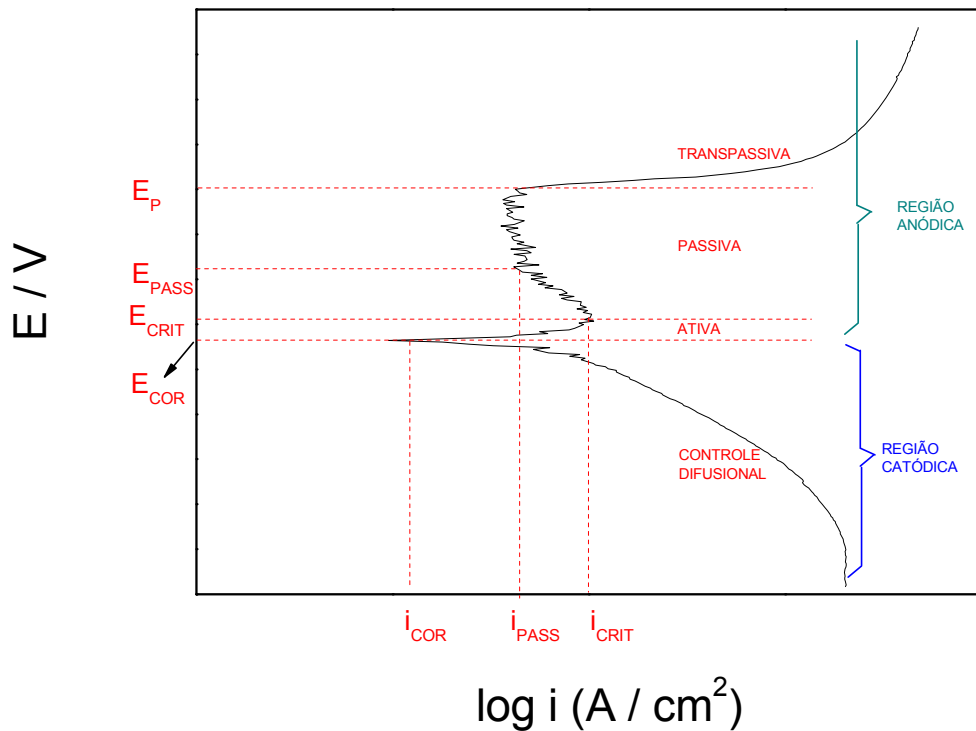


Figura 1 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (Adaptado de WOLYNEC, 2003).

O potencial de corrosão (E_{cor}) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. No E_{cor} as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude compondo a corrente de corrosão (i_{cor}).

A partir de E_{cor} , observa-se na Figura 2 que a medida que aumenta-se o potencial, a densidade de corrente também aumenta (esta medida de densidade de corrente é diretamente proporcional a taxa de corrosão) até serem atingidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e a de densidade crítica de passivação (i_{crit}), na qual a transição ativo-passivo ocorre.

O intervalo de potencial de E_{cor} e E_{crit} representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Na segunda divisão da região anódica, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução,

ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta.

A região passiva, que corresponde à segunda divisão da região anódica, inicia-se no potencial crítico de passivação (E_{crit}) e estende-se até o potencial de pite (E_p), apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação (I_{pass}). Após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite (E_p), este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passivadora superficial. Esta região é denominada de transpassiva.

Quanto menores os valores de densidade de corrente crítica de passivação (I_{crit}) e o potencial crítico de passivação (E_{crit}) maior a facilidade o material metálico terá para se passivar, em um determinado meio. Quanto menor a densidade de corrente de passivação (I_{pass}), menor será a taxa de corrosão na passividade. A densidade de corrente (i_{cor}) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio.

Apesar de muitos trabalhos na literatura e apresentarem diversos caminhos para proteção e inibição da corrosão, nenhum manuscrito relata o uso de compositos de alumina e zirconia como inibidores do processo corrosivo em aço e alumínio. Assim, neste trabalho foi estudado um compósito nanocerâmico de matriz alumina, com inserção de zircônia obtido pelo processo sol-gel, a partir de precursores de alumínio e zircônio e calcinados a 1000° C. Como forma de caracterizar tais compositos formados estes foram investigados por técnicas tais como, difração de Raios-X e Infravermelho com Transformada de Fourier. Particular enfoque foi dirigido à utilização de métodos eletroquímicos para avaliar os filmes formados sobre os substratos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e estudar o comportamento do filme nanocerâmico na proteção contra a corrosão em chapas de aço, aço galvanizado minimizado e alumínio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese do nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.
- Comparação de seu desempenho na proteção contra a corrosão em diferentes peças metálicas com e sem camada orgânica (pintura eletrostática pó).
- Comparação de seu desempenho com outros métodos de proteção a corrosão (Fosfatização).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Al_2O_3/ZrO_2

Nitrato de alumínio nonahidratado 98%, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich) e Cloreto de zircônio (IV) octahidratado, $Cl_2OZr \cdot 8H_2O$ (Sigma-Aldrich) foram utilizados como precursores para a preparação de compósitos em pó alumina-zircônia. Soluções de nitrato de alumínio (0,5 M) e oxicloreto de zircônio (0,5 M) após seu preparo foram misturadas na proporção necessária para produzir $Al_2O_3-xZrO_2$ (onde $x = 15\%$ mol). O hidrogel foi obtido pela adição e mistura de uma solução de 1:1 de (NH_3) de hidróxido de amônio gota a gota sob vigorosa agitação e monitoramento do pH a uma temperatura ambiente onde a viscosidade vai aumentando gradualmente a medida que a solução de hidróxido de amônio era adicionada até $pH \sim 9$. Em seguida os géis formados foram envelhecidos em temperatura ambiente por 48 horas. Posteriormente, o gel foi repetidamente lavado com água destilada em ebulição para remover íons cloreto e nitrato sendo então filtrada. O gel após a filtração foi levado a mufla onde foram calcinados com temperaturas variando de 200 a 1000 °C com um tempo de 2 horas (SARKAR et al., 2007).

Para preparação dos óxidos isolados procedeu-se de forma idêntica ao descrito acima, porem não é realizada a mistura de soluções preparadas com os precursores de alumina e zircônia, em seguida realizou-se caracterização dos óxidos por infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios X.

3.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

Todos os pré-tratamentos dos corpos de prova com dimensões de 2cm x 1cm foram simulados no laboratório seguindo procedimentos e parâmetros adotados na indústria de pré-tratamento de pintura. Nenhum dos substratos

apresentavam início de processos corrosivos portanto não houve a necessidade de ataque ácido para remoção de oxidações.

Todos os produtos químicos para o pré-tratamento, com exceção do nanocompósito zircônia / alumina, já são largamente empregados na indústria de pré-tratamento. Todas as amostras e pré-tratamentos realizados neste trabalho passaram pelos estágios de desengraxe e enxágües.

3.2.1 Desengraxe/Enxágües

Todos os substratos analisados neste trabalho (aço laminado a frio, aço galvanizado minimizado e alumínio) foram primeiramente desengraxado em solução alcalina preparada com desengraxante comercial já utilizado na indústria, com concentração de 3,0 % (v/v) preparados em copo béquer de 500 mL sendo mantido uma faixa de temperatura de 60 à 70° C aquecido por uma chapa de aquecimento e monitorado a temperatura com termômetro, tempo de imersão sob agitação de 5 a 10 minutos. Neste primeiro estágio tem-se o objetivo da remoção de óleos protetivos, graxas, resíduo de manufatura e outros contaminantes que estejam em sua superfície.

Num primeiro enxágüe, o corpo de prova foi imerso já desengraxado num copo béquer contendo 500 mL de água da rede de abastecimento de Londrina para remoção do resíduo de desengraxante e algum outro contaminante que ainda não houvesse sido removido.

No segundo enxágüe, o corpo de prova foi imerso já previamente enxaguado num copo béquer de 500 mL contendo água destilada, para remoção do resíduo de enxágüe anterior e algum outro contaminante que ainda não houvesse sido removido bem como minimizar possível contaminação dos processos seguintes.

Após o estágio acima os corpos de prova foram submetidos a secagem em estufa a temperatura de 110° C por cerca de 10 minutos. Procedeu-se então a testes de curvas de polarização potenciodinâmica para os substratos aço carbono laminado a frio, aço galvanizado minimizado e alumínio, todos apenas desengraxado para investigação eletroquímica do metal.

3.2.2 Processo de Fosfatização

3.2.2.1 Fosfato de ferro

No processo de fosfatização, logo após o segundo estágio de enxágüe, os substratos utilizados no estudo foram imersos em um copo béquer contendo solução de fosfato de ferro com uma concentração de 5,0 % (v/v), temperatura de 60° C por um tempo de imersão de 5 minutos sob agitação. Após fosfatização do corpo de prova na solução de fosfato de ferro os substratos foram imersos em um copo béquer de 500 mL contendo água destilada para remoção de resíduos do processo anterior e sais residuais do processo de fosfatização.

Com os substratos devidamente fosfatizados e enxaguados, eles foram submetidos a estufa de secagem por um tempo de cerca de 10 minutos a uma temperatura de 110° C.

Em seguida foi realizado testes de polarização potenciodinâmica para os substratos aço laminado, aço laminado galvanizado minimizado e alumínio.

3.2.2.2 Fosfato de zinco

Em resumo, concentração de ativador: em geral, dióxido de titânio é de 0,1 a 0,3% (m/m) (para a maior parte dos produtos do mercado), trabalha a temperatura ambiente com um tempo de imersão de aproximadamente 1 minuto.

Após o segundo enxágüe, como descrito no item 3.2.1, os corpos de prova aço carbono laminado a frio foram imersos em copo béquer de 500 mL sob agitação por cerca de 1 minuto a temperatura ambiente em solução com 0,3 % (m/m) de concentração de refinador de camada na solução.

Após etapa de refinamento da camada os corpos de prova aço laminado a frio foram imersos na solução de fosfato de zinco em copo béquer de 500 mL a uma concentração de 5% (v/v) e uma temperatura de 35° C.

Após fosfatização dos corpos de prova na solução de fosfato de zinco/níquel, os substratos foram imersos em um copo béquer de 500 mL contendo

água destilada sob agitação para remoção de resíduos do processo anterior e sais residuais do processo de fosfatização.

Com os substratos devidamente fosfatizados e enxaguados, eles foram submetidos a estufa de secagem por um tempo de cerca de 10 minutos a uma temperatura de 110° C.

Em seguida realizou-se os testes de polarização potenciodinâmica para os substratos aço carbono laminado a frio.

3.2.2.3 Fosfato tricatiônico

Após estágio de refinamento ou ativação de camada, já descrito acima os corpos de prova aço laminado a frio e aço galvanizado minimizado foram imersos em uma solução de fosfato tricatiônico em um copo béquer de 500 mL adicionou-se 2,5 % (v/v) de solução fosfática e mais aditivos de processo em uma temperatura de 50° C e 5 minutos de imersão. Após fosfatização dos corpos de prova na solução de fosfato de tricatiônico, os substratos foram imersos em um copo béquer de 500 mL contendo água destilada sob agitação para remoção de resíduos do processo anterior e sais residuais do processo de fosfatização.

Com os substratos devidamente fosfatizados e enxaguados, eles foram submetidos a estufa de secagem por um tempo de cerca de 10 minutos a uma temperatura de 110° C.

Em seguida realizou-se os testes de polarização potenciodinâmica para os substratos aço carbono laminado a frio e aço galvanizado minimizado.

3.2.3 Nanocerâmico Comercial

Este processo não necessita de refinação como em processos de fosfatização, também a deposição não é por reação eletroquímica de óxido redução. A deposição ocorre com o crescimento de filme nanocerâmico sinterizado, seguido de secagem em estufa.

Foram tratados neste processo aço laminado a frio, aço galvanizado e alumínio, após o desengraxe e enxágües já citados os substratos foram submetidos a deposição.

Em um copo béquer de 500 mL com agitação inicialmente corrigiu o pH da água miliq para 6,5 com a adição de um aditivo a base de ácido nítrico e em seguida adicionou-se o concentrado da solução nanocerâmica a uma concentração de 6,0 % (v/v) sob vigorosa agitação, foi observado que o pH caiu para um valor de 2,8 sendo ajustado para 4,7, considerado boa faixa de trabalho com aditivo alcalino a base de hidróxido de amônio sendo assim temos a solução para as deposições com um tempo de imersão de 70 segundos.

Após deposição os corpos de prova na solução nanocerâmica comercial os substratos foram imersos em um copo béquer de 500 mL contendo água destilada sob agitação para remoção de resíduos do processo anterior e sais residuais do processo.

Com os filmes devidamente depositados nos substratos e enxaguados, eles foram submetidos a estufa de secagem por um tempo de cerca de 10 minutos a uma temperatura de 110° C.

Em seguida realizou-se os testes de polarização potenciodinâmica para os substratos aço carbono laminado a frio, aço galvanizado e alumínio.

3.2.4 Nanocerâmico Al_2O_3 / ZrO_2

Deposição do filme ocorre a temperatura ambiente apresenta-se reativo para os substratos em estudo sem necessidade de refinamento ou ativação de camada, não gera resíduo após deposição, também isento de metais pesados e fósforo.

Após calcinados preparou-se solução para deposição dos óxidos nos substratos em estudo pesando-se 0,1g do material sintetizados e $1,0 \cdot 10^{-3}$ g de Brometo de cetil trimetil amônio, $C_{19}H_{42}BrN$ (Vetec). Primeiramente adicionou-se Al_2O_3/ZrO_2 em copo béquer de 500 mL sob agitação e em seguida adicionou-se o CTAB, pH de trabalho para a deposição foi de 4,7 com tempo de imersão com agitação de 1 minuto.

Após os substratos aço laminado a frio, aço galvanizado minimizado e alumínio estar devidamente desengraxado e enxaguado efetuou-se a deposição em solução descrita acima.

Após deposição os corpos de prova na solução nanocerâmica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ os substratos foram imersos em um copo béquer de 500 mL contendo água destilada sob agitação para remoção de resíduos do processo anterior e sais residuais do processo.

Com os filmes nanocerâmicos devidamente depositados nos substratos e enxaguados, eles foram submetidos a estufa de secagem por um tempo de cerca de 10 minutos a uma temperatura de 110°C .

Em seguida realizou-se os testes de polarização potenciodinâmica, e teste de salt spray para os substratos aço carbono laminado a frio, aço galvanizado e alumínio. Também para o aço realizou-se o ensaio eletroquímico de potencial em circuito aberto.

3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Para a realização das leituras no espectro na região do infravermelho, as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ sintetizadas por via sol-gel foram colhidos, após calcinados em mufla, e agregados com maceração para formação de pastilhas de KBr em valores de concentração de analito em 1% para a verificação e influência nas diferentes bandas observáveis do compósito. O estudo de absorção pelo infravermelho foi realizado utilizando uma varredura na região entre 400 e 4000 cm^{-1} para identificação e reconhecimento de bandas características de absorção dos grupamentos para os compostos analisados e sintetizados, foram realizadas 30 varreduras.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os materiais Al_2O_3 , ZrO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sintetizados foram caracterizados através da técnica de Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó.

As medidas de difração foram realizadas na Central de Laboratórios da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku D/Max- 2100/PC (radiação $\text{CuK}\alpha$), como segue na Figura 02, controlado por um microcomputador e os dados foram coletados automaticamente. O registro foi obtido pela varredura a velocidade de $2^\circ / \text{min}$ entre os ângulos de 20° a 90° . Os difratogramas assim obtidos são apresentados nesse trabalho após correções de fundo de escala e radiações secundárias. Os picos apresentados foram comparados aos resultados encontrados na literatura, permitindo atestar as características cristalográficas dos materiais. Esta técnica teve como finalidade específica estimar o tamanho médio e confirmar a composição do produto final, bem como determinar os valores dos parâmetros de rede das respectivas estruturas cristalinas.

3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O estudo eletroquímico realizado utilizou-se dos seguintes materiais:

- Uma cela eletroquímica desenvolvida durante o estudo, **Figura 02**;
- Um eletrodo de referência Ag / AgCl em eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$;
- Um contra eletrodo de platina;
- Eletrodos de trabalho (chapas de aço, aço galvanizado e alumínio apenas desengraxadas, fosfatizadas ou tratadas com material nanocerâmico comercial e sintetizado) com área exposta de $0,45 \text{ cm}^2$;
- Eletrólito de NaCl 3 % (m/m) em temperatura ambiente e aerado naturalmente;
- Um equipamento Potenciostato MPQ 01 (Microquímica) com computador acoplado.



Figura 2 - Cella eletroquímica

3.5.1 Potencial Versus Tempo em Circuito Aberto

Após desengraxe, enxágüe com água destilada e tratamento com nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ seguido de enxágüe com água destilada e secagem em estufa a 120°C o corpo de prova aço laminado a frio foi submetido a estudo eletroquímico de potencial vs tempo, em circuito aberto os registros foram iniciados a partir de 10 segundos de imersão dos corpos de prova em solução de NaCl a 3 % com um tempo de monitoramento de 120 minutos.

3.5.2 Curvas de Polarização de Potenciodinâmica

As medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica foram realizadas à temperatura ambiente sem agitação utilizando-se como eletrodo de trabalho, aço laminado a frio, aço galvanizado minimizado e alumínio, todos apenas desengraxado e também submetidos a pré-tratamento de superfície.

Para os ensaios de polarização foi utilizada uma solução de cloreto de sódio a 3 % (m/m). Com o auxílio do potenciostato do MPQ-01 foi realizada a polarização das amostras dos metais em estudo. Após recebimento das amostras cortadas em 1 cm x 2 cm e com área de exposição de $0,45 \text{ cm}^2$; em seguida, foram

imersas na solução de teste aerada naturalmente, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo de do potencial -1.800 V, realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 2 mVs^{-1} ; o ensaio foi encerrado quando se atingiu o potencial + 0.500 V.

Os ensaios foram repetidos três vezes por substrato, e a temperatura de ensaio foi ambiente. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de prata/cloreto de prata e como contra-eletrodo um eletrodo de platina.

3.5.3 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos.

Os ciclos voltamétricos foram aplicados para o aço carbono desengraxado e com filme nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ depositado entre os potenciais $E_{\text{inicial}} = -1,800 \text{ V}$, $E_{\text{inversão}} = 0,500 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -1,800 \text{ V}$ com velocidade de varredura de $50,0 \text{ mVs}^{-1}$, em meio de solução de NaCl 3,0 % (m/m). Foram realizados 3 ciclos para cada amostra, porem assumimos o terceiro ciclo registrado como resultado onde podemos observar o comportamento do aço carbono durante o processo onde foi submetido as perturbações impostas as interfaces em estudo .

3.6 TESTE DE RESISTÊNCIA À NÉVOA SALINA (“SALT SPRAY”) (NORMA NBR 8094)

O painel pintado (e com seu filme cortado em forma de X) foi exposto, numa câmara úmida a uma temperatura de 40°C com ação de uma névoa

salina (solução a 5% (m/m) de NaCl). Esta solução é pulverizada dentro da câmara, por um bico atomizador.

A atomização da solução foi modo contínuo. O tempo de teste pode variar de acordo com as especificações.

Normalmente para tintas em pó, após 500 horas não são registradas alterações em relação ao estado original do painel, após tempos prolongados de exposição, o resultado é expresso medindo-se, em milímetros, a penetração da corrosão nas imediações do corte praticado no filme de tinta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Como demonstrado na literatura, para a síntese precursora para os compósitos contendo alumina e 15% de zircônia, durante a calcinação a alumina segue as seguintes transformações de fase com o aumento de temperatura, pseudoboemita $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, enquanto a zircônia segue de amorfo $\rightarrow \text{t-ZrO}_2 \rightarrow (\text{t+m})\text{-ZrO}_2$ (SAKAR, 2007).

4.1.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Nas **Figuras 03 e 04** são apresentados os espectros FTIR de Al_2O_3 ; ZrO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, foram obtidos na região de $1900 - 450 \text{ cm}^{-1}$, pois é nesta faixa que se encontra as absorções de interesse. Na primeira figura temos o espectro sobreposto para a alumina e zircônia individualmente e calcinadas a 1000° C .

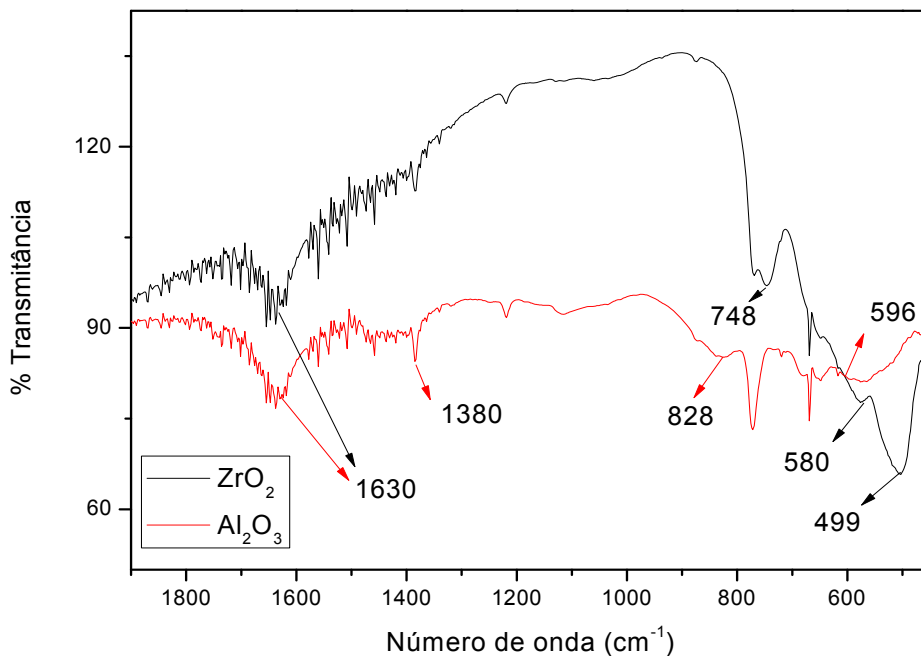


Figura 3 - Espectros FTIR para Al_2O_3 e ZrO_2 calcinadas a 1000° C .

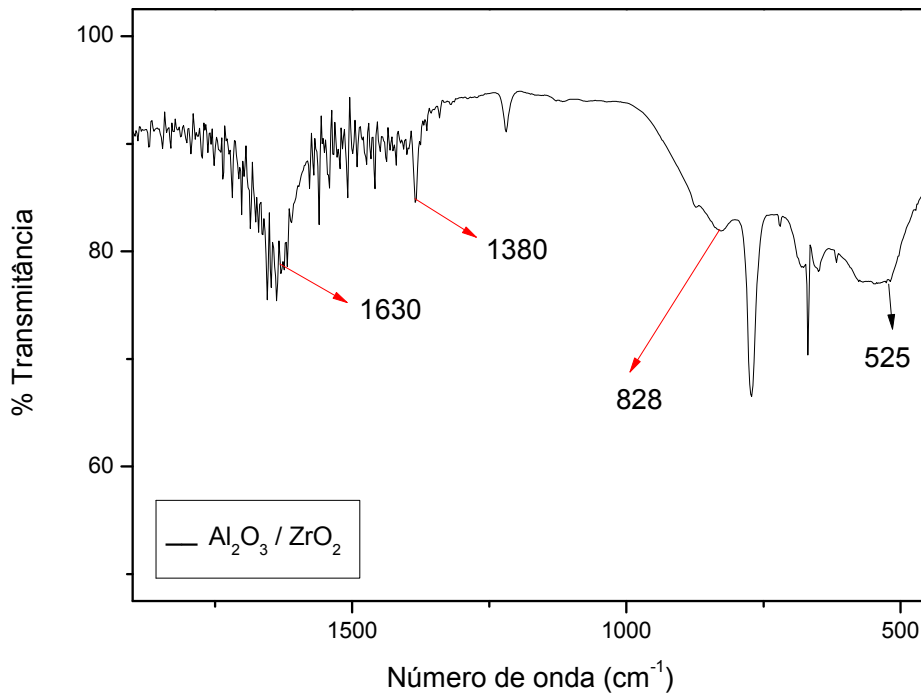


Figura 4 - Espectro FTIR para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ calcinada a 1000°C .

A banda de absorção em torno de 1630 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração $-\text{OH}$ o que confirma a presença de água livre. A absorção de cerca de 1380 cm^{-1} corresponde a vibração de Al-OH . Uma banda de absorção foi observada em 828 cm^{-1} correspondente a quatro coordenação de íons alumínio (SARKAR, 2006).

A banda de absorção em 499 cm^{-1} e em 748 cm^{-1} corresponde a vibrações Zr-O e em 596 cm^{-1} é observado que pode estar relacionado com a vibração Al-O . Com a temperatura de calcinação de 1000°C foi possível de se constatar os picos correspondentes à Al-O e Zr-O (SARKAR, 2006). Os resultados são coerentes com a literatura, demonstrando a qualidade dos óxidos obtidos.

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

No intuito de uma compreensão melhor dos compósitos formados foi utilizada a técnica de Difração de Raios X como ferramenta para a caracterização da estrutura cristalina dos óxidos e com auxílio da Equação de Scherrer foi determinado o diâmetro médio das nanopartículas. Nas **Figuras 05, 06 e 07** são apresentados os difratogramas para a zircônia, alumina e compósito alumina / zircônia. Com esta técnica podemos descobrir os diâmetros médios das nanopartículas isoladamente e observar um decréscimo de diâmetro no nanocompósito. Também foi utilizado as fichas cristalográficas da alumina, zircônia e alumina, obtida através do banco de dados (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD) onde estão apresentados nas **Figuras 08, 09 e 10**, com esta técnica podemos caracterizar os óxidos sintetizados.

A **Figura 05** apresenta o difratograma da ZrO_2 calcinada a $1000^\circ C$, onde este material apresenta uma única fase, picos de difração correspondem a ficha cristalográfica card number 83-0944 obtidos através do banco de dados (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD). Este material apresentam estrutura cristalina monoclinica primitiva (**P2₁/c (14)**) com os respectivos parâmetros de rede, $a = 5.142 \text{ \AA}$, $b = 5.200 \text{ \AA}$ e $c = 5.311 \text{ \AA}$.

Através da Equação de Scherrer foi determinado o diâmetro:

$$D_{(nm)} = k \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Onde: $k=0.9$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ($Cu\alpha_1$), B =largura a meia altura em radianos e θ em radianos. Logo encontramos um diâmetro de aproximadamente 38 nm para zircônia calcinada a $1000^\circ C$.

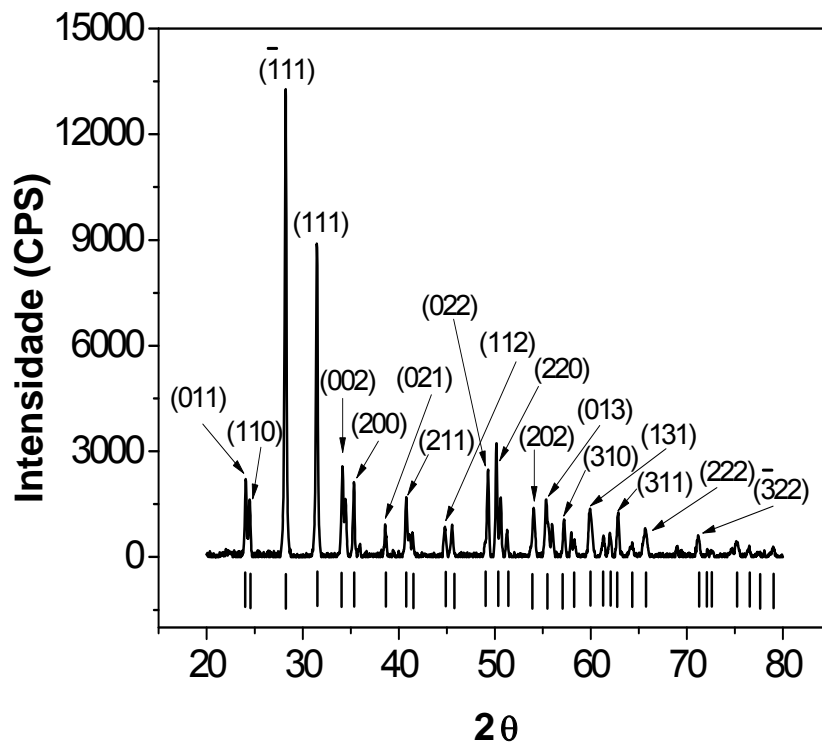


Figura 5 – Difratoograma de Raios-X para amostra de ZrO_2 calcinado a $1000^\circ C$.

Na **Figura 06** é apresentado o difratograma de Al_2O_3 calcinado a $1000^\circ C$. Este material apresenta uma fase majoritária de Al_2O_3 , ou seja, em maior proporção, sendo que os picos de difração demarcados correspondem a ficha cristalográfica card number 73-1512 obtidos através do banco de dados (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD). Este fase apresenta estrutura cristalina romboédrica (**R3c (167)**) com os respectivos parâmetros de rede, $a = 4.7502 \text{ \AA}$ e $c = 12.970 \text{ \AA}$. Este material apresentou um diâmetro de aproximadamente 39,4 nm.

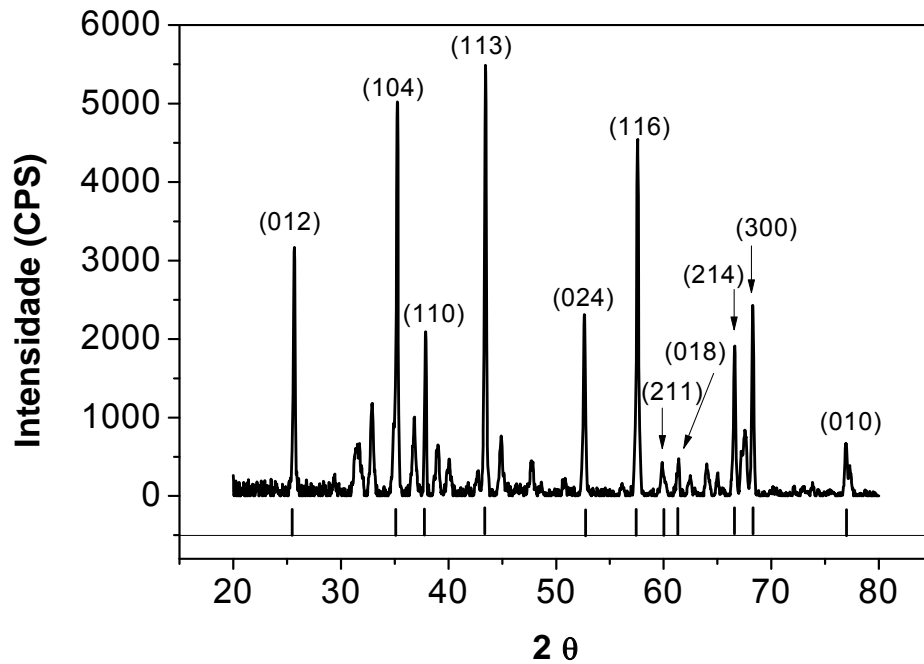


Figura 6 – Difratoograma de Raios-X para amostra de Al₂O₃ calcinado a 1000° C

A **Figura 07** tem-se o difratograma de Al₂O₃/ZrO₂ calcinado a 1000° C, e os picos de difração demarcados correspondem a ficha cristalográfica card number 53-0548 obtidos através do banco de dados (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD). Esta fase apresenta estrutura cristalina Tetragonal Primitiva (**P4₂/nmc (137)**) com os respectivos parâmetros de rede, $a = 3.594 \text{ \AA}$ e $c = 5.165 \text{ \AA}$. Este material apresentou um diâmetro de aproximadamente 14,6 nm, esta diminuição expressiva de diâmetro pode ser devido a interações do retículo cristalino da ZrO₂ com a Al₂O₃.

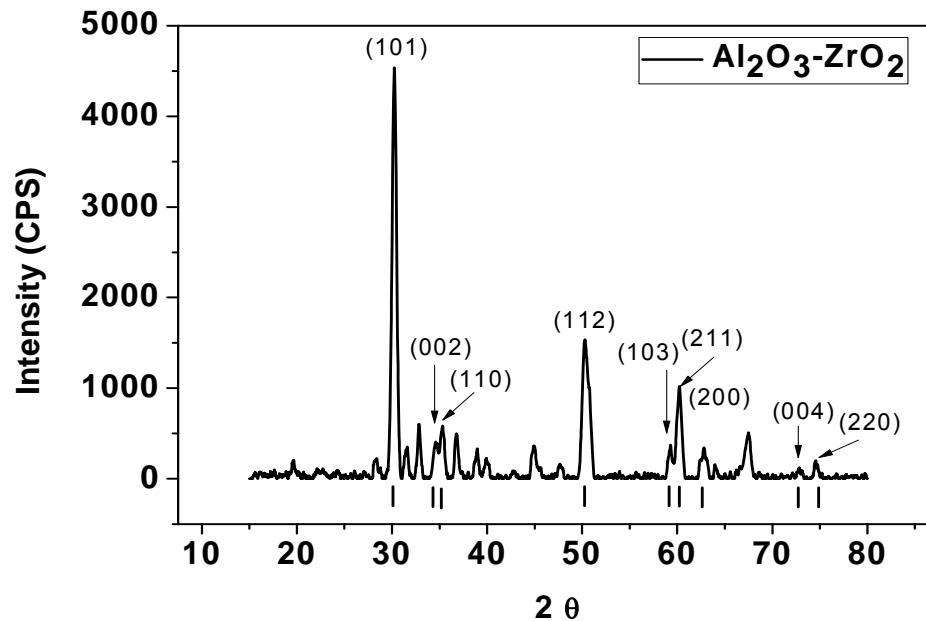


Figura 7 – Difratoograma de Raios-X para amostra de Al₂O₃/ZrO₂ calcinado a 1000° C

4.2.1 Tratamento Comparativo entre os Espectros de Difração das Amostras com suas Respectivas Fichas Cristalográficas.

Com auxílio do banco de dados foi possível caracterizar os óxidos de maneira eficaz, já que os principais picos se sobrepuseram. Na **Figura 08** tem-se a ficha cristalográfica para a zircônia, onde se pode observar grande semelhança entre os picos obtidos na amostra submetida a teste e a ficha cristalográfica da zircônia obtida no banco de dados do equipamento.

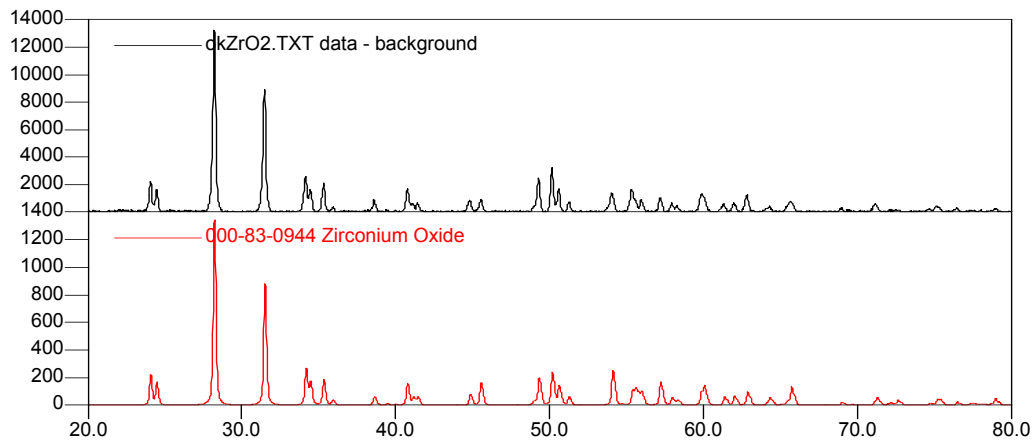


Figura 8 - Tratamento comparativo entre difratograma e ficha cristalográfica para ZrO_2 .

Na **Figura 09** observa-se comparativo da ficha cristalográfica para a alumina obtida no banco de dados do equipamento com os dados obtidos da amostra sintetizada no estudo. Pode ser verificado que os principais picos se sobrepõem levando a crer que realmente temos como material sintetizado a alumina.

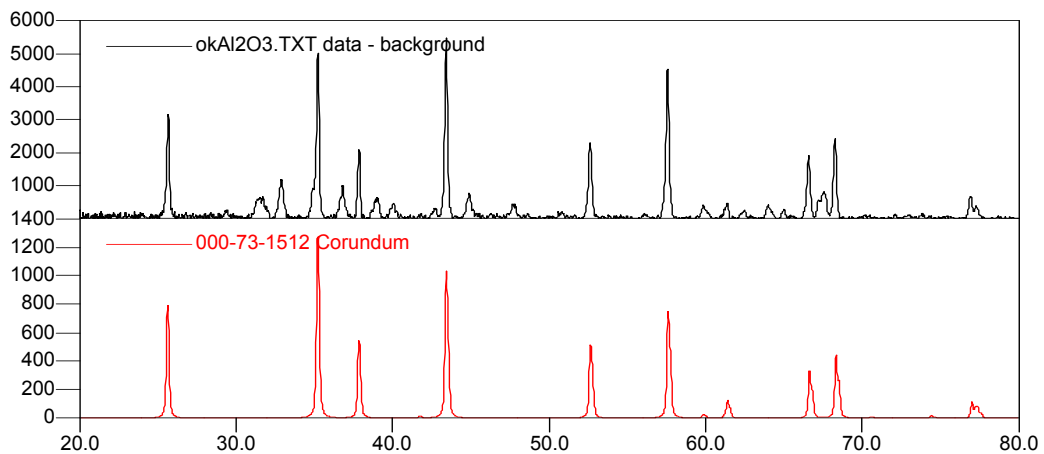


Figura 9 - Tratamento comparativo entre difratograma e ficha cristalográfica para Al_2O_3 .

Na **Figura 10** temos o comparativo de maior interesse pois foi o material utilizado no estudo de inibição de corrosão, compósito de alumina / zircônia,

que apresentou sobreposição para os principais picos obtidos na amostra sintetizada por método sol-gel quando comparada com a ficha cristalográfica do banco de dados para a alumina / zircônia.

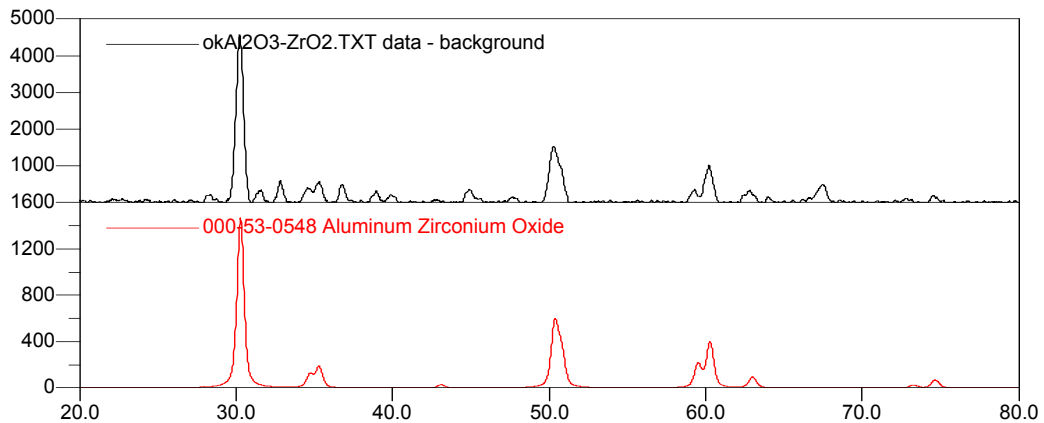


Figura 10 - Tratamento comparativo entre difratograma e ficha cristalográfica para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.3.1 Curva de Potencial Versus Tempo em Circuito Aberto

Com auxílio desta técnica foi possível estudar a estabilidade do material metálico num meio aquoso eletrolítico, sem a passagem de corrente elétrica, pois quando um material metálico é imerso em uma solução salina seu potencial (E) varia com o tempo porque a solução esta livre de íons do material e não se pode estabelecer imediatamente o equilíbrio termodinâmico. A corrosão gera esses íons e outros produtos formados a partir deles, que podem acumular-se na interface material /solução. Então espera-se que o potencial alcance um valor estacionário quando algum produto da corrosão comece a precipitar sobre a superfície metálica, já que nesse momento, a concentração de íons ficará constante num valor determinado pelo produto de solubilidade (K_{ps}). Em caso contrário, o

potencial variará de forma que dependerá da velocidade de dissolução (AGUIAR, 2003).

Observando a **Figura 11** verifica-se que o ensaio foi monitorado por 2 horas, tempo suficiente para haver estabilidade de potencial. Uma queda brusca de potencial de $-8,89 \cdot 10^{-3}$ mV para $-0,1714$ mV foi observada após a imersão atingindo um valor estável de $-0,2315$ V, devido a movimentação de íons na porosidade do material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ depositado na superfície do metal, após cerca de 15 minutos de monitoramento onde forma-se o primeiro depósito de corrosão.

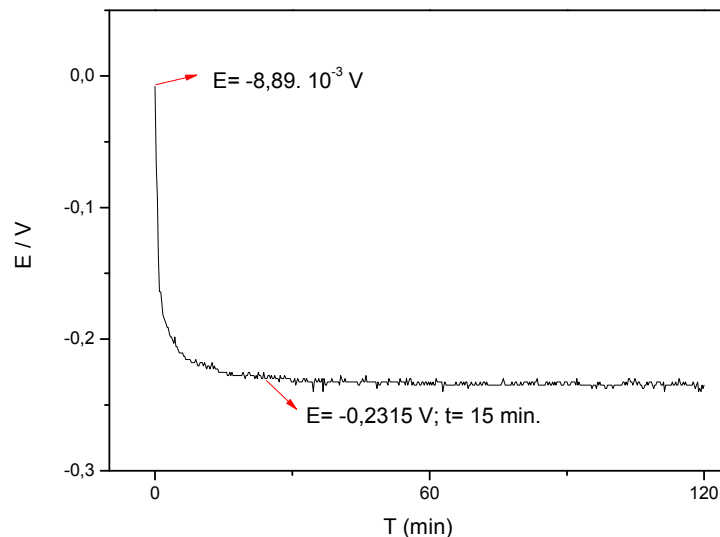


Figura 11 - Curva de potencial vs tempo em circuito aberto para aço laminado a frio tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$.

4.3.2 Voltametria Cíclica

Na **Figura 12** são apresentadas as curvas voltamétricas para o aço carbono laminado a frio, as quais se referem ao terceiro ciclo voltamétrico (terceira varredura). Verifica-se que o aço carbono com filme nanocerâmico alumina / zircônia depositado em sua superfície e utilizado como eletrodo de trabalho apresentou uma diminuição de corrente quando comparado com o aço apenas desengraxado, o que confirma uma inibição dos processos corrosivos.

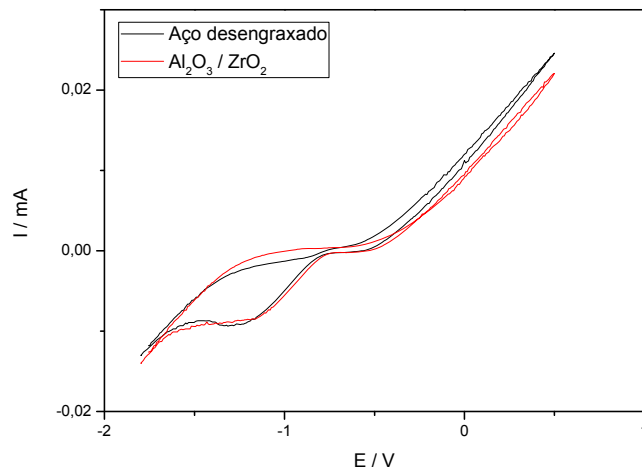


Figura 12 – Voltamograma cíclico para aço carbono apenas desengraxado e com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ depositado sobre o aço. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica foram realizadas à temperatura ambiente sem agitação utilizando-se de aço laminado a frio, aço galvanizado minimizado e alumínio todos apenas desengraxado e também submetidos a pré-tratamento de superfície.

Para os ensaios de polarização foi utilizada uma solução de cloreto de sódio a 3 % (m/m). Com o auxílio do potenciostato do MPQ-01 foi realizada a polarização das amostras dos metais em estudo. Após recebimento das amostras cortadas em 1 cm x 2 cm e com área de exposição de $0,45 \text{ cm}^2$; em seguida, foram imersas na solução de teste aerada naturalmente, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo de do potencial -1,800 V, realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 2 mV/s; o ensaio foi encerrado quando se atingiu o potencial + 0,500 V.

Os ensaios foram repetidos três vezes por substrato, e a temperatura de ensaio foi ambiente. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de prata/cloreto de prata e como contra-eletrodo um eletrodo de platina.

4.3.3.1 Aço laminado

A princípio, foi investigado o comportamento do aço carbono sem nenhum recobrimento, para um melhor entendimento e investigação da superfície do material. A varredura de potencial em 2 mV s^{-1} em solução de NaCl 3% apresentou um perfil de corrente como mostrado na **Figura 13**, onde inicialmente há uma região catódica, que se localiza na curva de polarização, na região abaixo do potencial de corrosão encontrado pelo método de extrapolação de Tafel (WOLYNEC, 2003). Nesta região catódica a corrosão é mínima e apresenta também valores de corrente denominado de corrente catódica (i_c). O aumento no potencial leva a atingir o potencial de corrosão ($E_{\text{cor}} = -0,693 \text{ V}$) e a corrente de corrosão ($i_{\text{cor}} = 5,06 \mu\text{A cm}^{-2}$) onde as correntes catódicas (i_c) se igualam em valores com as correntes anódicas (i_a). Em valores acima do potencial de corrosão tem início a região anódica ativa, onde os processos de corrosão eletroquímicos são mais intensos e o metal começa a se dissolver ocorrendo reversão de corrente na região acima do potencial de corrosão (E_{cor}). Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada, nesta região as correntes anódicas (i_a) representam a taxa de corrosão. Diferente dos metais analisados, para o aço carbono (sem nenhum tratamento) não foi observado a região de passivação (região anódica passiva) onde em determinado potencial ocorre deposição no substrato metálico de uma camada de óxido proveniente da solução. Este processo minimiza a corrosão sendo caracterizada pela estabilização da corrente anódica (i_a) e em determinado potencial ocorre a ruptura deste filme no potencial de pite (E_p) e o metal volta e se dissolver tendo início a região anódica transpassiva.

Na **Figura 14**, é apresentada a curva de polarização potenciodinâmica para o aço carbono fosfatizado com fosfato de ferro. O perfil observado é semelhante do apresentado para o aço carbono apenas desengraxado, o ensaio foi realizado nos mesmos parâmetros adotados para o experimento cujo resultado está apresentado na **Figura 13**.

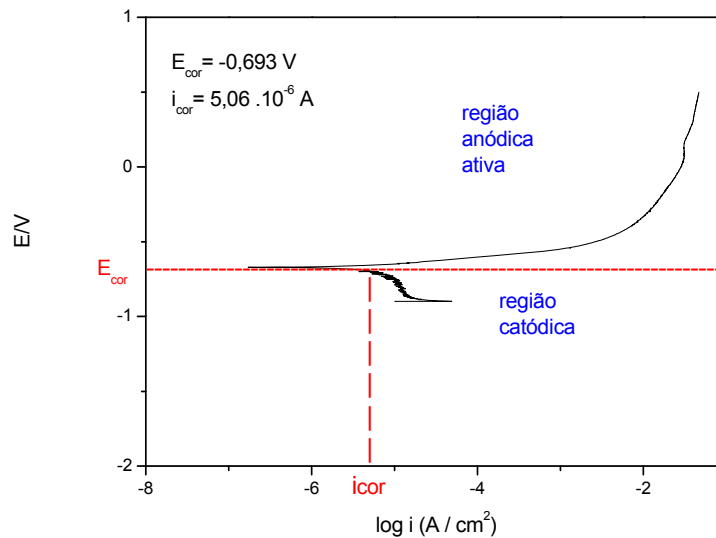


Figura 13 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio desengraxada. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

No início da varredura há a região catódica onde o filme fosfático protege o substrato e a dissolução do metal é mínima até atingir o potencial E_c ($E_c = -0,961 \text{ V}$) onde temos um pico que é provavelmente devido a ruído do equipamento potenciostato utilizado neste estudo, ou mesmo desprendimento do filme de fosfato de ferro em parte do eletrodo de trabalho, mas esta segunda explicação é menos provável pois não ocorre um aumento significativo de corrente caracterizando processos corrosivos, portanto podemos concluir que se trata de ruído do equipamento.

Ao atingir o potencial de corrosão ($E_{cor} = -0,795 \text{ V}$) e corrente de corrosão, ($i_{cor} = 5,54 \mu\text{A cm}^{-2}$), observa-se também, que a corrente de corrosão (i_{cor}) e o potencial de corrosão (E_{cor}) são menores que para o aço desengraxado, como esperado, evidenciando a inibição da corrosão pelo fosfato de ferro. Acima do E_{cor} tem-se a região anódica ativa onde o metal sofre maior intensidade os processos corrosivos. Este tratamento de fosfato de ferro para o aço carbono não apresentou região de passivação. Observou-se também para o aço carbono tratado com fosfato de ferro, um efeito também observado para outros tratamentos e substratos que serão descritos a seguir, o fato de, com o tratamento de superfície obter potenciais de corrosão menores (mais nobres), e aumentar o valor a corrente de corrosão,

justifica-se o fato de apesar do E_{cor} ir para valores mais nobres evidenciando a inibição da corrosão por isolamento do metal, por barreira, esta barreira seja ela uma camada amorfa como a do fosfato de ferro ou micro cristalina como a do fosfato de zinco/níquel e tricatiônico, estes materiais tem por propriedade isolar o metal base, tendo como conseqüência um aumento da área superficial do metal tratado isto é devido a uma maior rugosidade da camada depositada, portanto é aumentado o contato da interface filme depositado/solução e conseqüentemente temos um aumento na corrente de corrosão devido a maior interação entre esta interface.

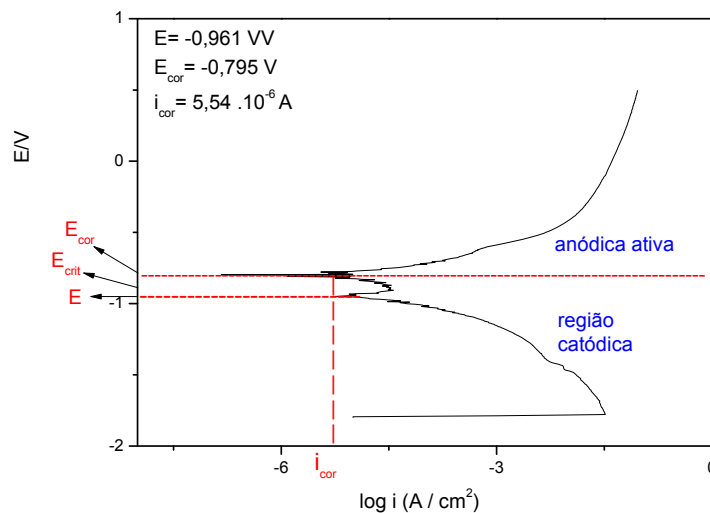


Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com fosfato de ferro. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Uma vez que comercialmente é muito utilizado o tratamento de fosfatização com fosfato de zinco/níquel, foram realizados ensaios com chapas de aço desengraxado com esse recobrimento. Na **Figura 15** é apresentado uma curva de polarização potenciodinâmica com este material, onde foi observado nitidamente um comportamento eletroquímico diferente dos outros materiais estudados como esperado, pois o metal recebeu uma camada microcristalina de fosfato de zinco/níquel o que confere um melhor isolamento do metal quando comparado a camada amorfa de fosfato de ferro, portanto apresentou uma maior resistência a corrosão eletroquímica.

Na **Figura 15** é observado que após início da varredura temos a região catódica da curva onde o ataque corrosivo é mínimo até atingir o potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,238 \text{ V}$) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 37,3 \mu\text{A cm}^{-2}$). Podemos observar que o potencial de corrosão foi consideravelmente reduzido quando comparado com o fosfato de ferro e aço desengraxado, porém a corrente de corrosão (i_{cor}) não apresentou ganhos em valores, como discutido anteriormente, temos o aço com um revestimento micro cristalino de fosfato de zinco/níquel o que aumenta ainda mais o contato filme depositado/solução quando comparado com a camada amorfa de fosfato de ferro. Na região compreendida entre E_{cor} e o potencial crítico ($E_{crit} = -1,166 \text{ V}$) fica compreendida a região anódica ativa onde a corrente de corrosão (i_c) volta a aumentar, isto é a taxa de corrosão vai aumentando o que caracteriza o processo de corrosão mais intenso do metal até atingir valor máximo de densidade de corrente no ponto E_{crit} que tem-se a corrente crítica ($i_{crit} = 72,3 \mu\text{A cm}^{-2}$). Sabemos que quanto menor for os valores de E_{crit} e i_{crit} maior será a facilidade do metal se passivar, então podemos constatar que o aço carbono com superfície depositada com fosfato de zinco/níquel tem como característica, facilidade de se passivar, diferente do aço carbono tratado com fosfato de ferro ou apenas desengraxado. No intervalo que vai do E_{crit} até E_p temos a região de passivação, onde obtivemos o potencial e corrente de passivação de $E_{pass} = -1,001 \text{ V}$ e $i_{pass} = 49,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente. Na região anódica de passivação inicialmente a densidade de corrente varia muito pouco, e em seguida diminui bruscamente voltando a aumentar dando origem ao potencial de pite ($E_p = -0,495 \text{ V}$), quando atinge este valor a camada de óxido que se formou na superfície do metal se rompe desencadeando novamente os processos corrosivos caracterizando a região anódica transpassiva.

Na **Figura 16**, é demonstrada a curva de polarização potenciodinâmica para o aço carbono desengraxado e fosfatizado com fosfato tricatiônico (zinco, níquel e manganês). Este fosfato tricatiônico é dos processos de fosfatização o que confere melhor desempenho como agente inibidor de corrosão. Com a curva do aço revestido com esse fosfato pode ser estudado seu comportamento eletroquímico pela varredura de potencial contra corrente, onde partimos como nos outros ensaios eletroquímicos de um potencial de $-1,800 \text{ V}$ até $0,500 \text{ V}$ em escala de corrente automática e velocidade de varredura de $2,0 \text{ mV/s}$,

estes parâmetros serão mantidos para todos ensaios de polarização potenciodinâmica.

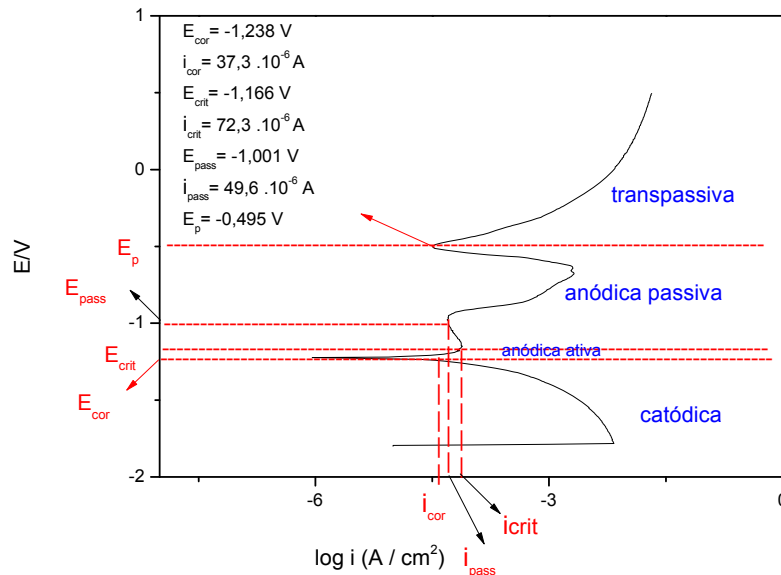


Figura 15 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com fosfato de zinco/níquel. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Inicialmente, como nas curvas anteriores temos a região catódica, abaixo do potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,219 \text{ V}$) onde também situam-se as correntes catódicas (i_c). No E_{cor} as correntes catódicas (i_c) e anódicas (i_a) se igualam em valor, tem-se o início da corrente de corrosão (i_{cor}). A partir do potencial de corrosão a corrente de corrosão tende a aumentar até o potencial e corrente crítico ($E_{crit} = -1,116 \text{ V}$; $i_{crit} = 36,5 \mu\text{A cm}^{-2}$), neste intervalo temos a região anódica ativa onde o metal sofre maior ataque corrosivo. Para valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que potencial de pite ($E_p = -0,537 \text{ V}$) temos a região anódica de passivação onde uma camada de óxido é depositada sobre o metal amenizando o ataque corrosivo no metal com um potencial e corrente de passivação $E_{pass} = -1,023 \text{ V}$ e $i_{pas} = 43,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente, neste estágio de passivação a corrente pouco varia até atingir o E_p onde o filme passivante de óxidos sofre uma ruptura e os processos corrosivos voltam a ocorrer no metal, valores acima do E_p encontra-se a região anódica transpassiva.

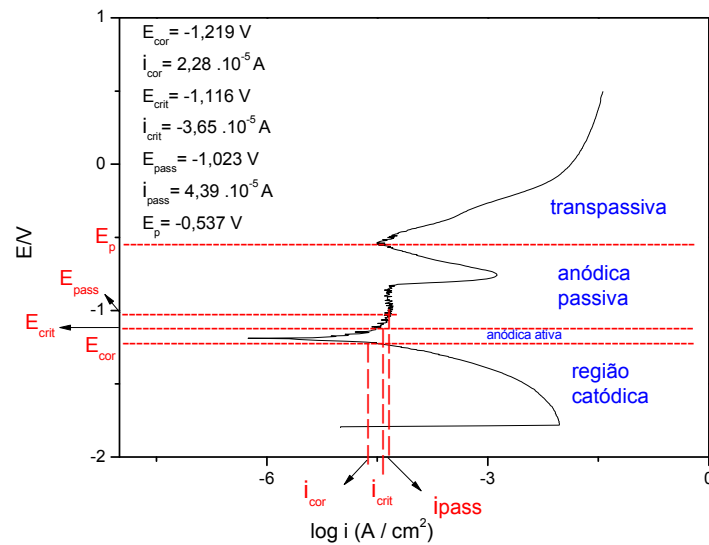


Figura 16 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com fosfato tricatiônico. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Nas **Figuras 17 e 18** são mostrados as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço laminado recoberto os filmes nanocerâmicos comercial e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, respectivamente. Estes materiais tem demonstrado serem boas alternativas para pré-tratamentos de pintura, e com as curvas de polarização potenciodinâmicas podemos constatar esta propriedade.

Na **Figura 17**, temos curva de polarização potenciodinâmica para o aço carbono com um filme nanocerâmico comercial de zircônia depositado em sua superfície. Inicialmente temos a região catódica onde o metal sofre pouco ataque corrosivo eletroquímico até o potencial e corrente de corrosão ($E_{\text{cor}} = -0,951 \text{ V}$; $i_{\text{cor}} = 12,3 \mu\text{A cm}^{-2}$), neste ponto as correntes catódicas (i_c) e anódicas (i_a) se igualam. Valores de potenciais maiores que E_{cor} até potencial e corrente crítica de passivação ($E_{\text{crit}} = -0,775 \text{ V}$ e $i_{\text{crit}} = 38,2 \mu\text{A cm}^{-2}$) fica compreendido a região anódica ativa onde o metal sofre um ataque mais intenso de corrosão.

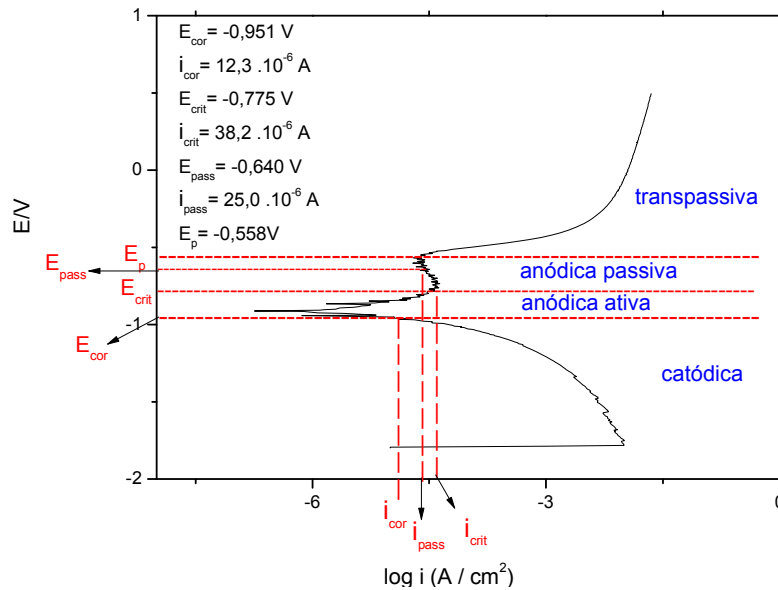


Figura 17 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com com filme nanocerâmico de zircônia comercial. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

A região compreendida entre o E_{crit} e potencial de pite $E_p = -0,558 \text{ V}$ temos região anódica de passivação nesta região o metal é recoberto por uma camada de óxido o que ameniza a intensidade de corrosão, mensurada pelo valor da densidade de corrente que pouco varia até atingir o E_p onde este filme passivante se rompe e os processos corrosivos voltam a se acentuar, esta região se denomina região anódica transpassiva.

Podemos observar que ao compararmos valores encontrados nesta curva de polarização da **Figura 17** com as curvas anteriores, que o material nanocerâmico comercial apresentou menor potencial de corrosão que o aço desengraxado e fosfato de ferro, o que prova seu efeito inibidor de corrosão, porém ainda os fosfatos de zinco/níquel e tricatiônicos são mais eficazes com relação a resistência a corrosão apresentando menores E_{cor} .

Como os valores de i_{crit} e E_{crit} foram maiores para o aço com nanocerâmico comercial quando comparado com os processos de fosfatização, também podemos concluir que o aço apresentou menor capacidade de sofrer passivação, valendo ressaltar que apresentou uma proteção por passivação o que não foi observado para o aço com fosfato de ferro.

Na **Figura 18**, temos curva de polarização potenciodinâmica para o aço carbono desengraxado e com filme nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ depositado em sua superfície. A curva de polarização foi realizada utilizando-se como eletrodo de trabalho aço carbono com filme nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e os parâmetros adotados para o ensaio eletroquímico também foram mantidos.

O aspecto da **Figura 18** é bem semelhante ao obtido para **Figura 17**, o que é compreensível, pois ambos os eletrodos de trabalho foram recobertos com filme nanocerâmico.

Inicialmente como nas curvas anteriores temos a região catódica onde situam-se correntes catódicas (i_c) que se estendem até atingir o potencial de corrosão $E_{\text{cor}} = 0,898 \text{ V}$ onde i_c intercepta corrente anódica (i_a) e a partir daí temos que chamamos de corrente de corrosão $i_{\text{cor}} = 7,36 \mu\text{A cm}^{-2}$.

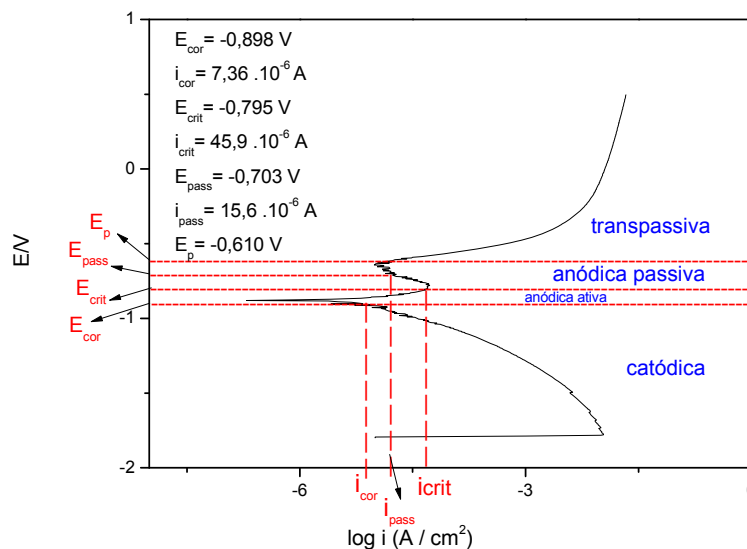


Figura 18 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço laminado a frio tratada com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (com 15% mol de ZrO_2). Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

O valor encontrado na **Figura 18** de E_{cor} foi menor do que para o aço desengraxado e com depósito de fosfato de ferro, logo conseguimos provar que o material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ pode ser utilizado como pré-tratamento para aço carbono, agindo como inibidor de corrosão, também apresentou a menor corrente de corrosão (i_{cor}) que pré-tratamentos a base de fosfato de zinco/níquel, tricatiônico e

nanocerâmico comercial, porém apresentou um valor um pouco maior que o aço com tratado com fosfato de ferro, o que justifica-se como já descrito, a maior interação do filme nanocerâmico com a solução.

No intervalo da curva entre E_{cor} e potencial crítico de passivação $E_{crit} = -0,795$ V onde também temos corrente crítica de passivação $i_{crit} = 45,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ temos a região anódica ativa onde a densidade de corrente de corrosão aumenta consideravelmente e o metal sofre processos mais intensos de corrosão. Com relação ao E_{crit} e i_{crit} o aço com filme de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ apresentou maior tendência a passivação que o nanocerâmico comercial por ter valores mais baixos de E_{crit} e i_{crit} . No intervalo que vai de E_{crit} até potencial de pite $E_p = -0,610$ V, temos a região anódica passiva onde a densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) volta a diminuir e em seguida pouco varia onde temos corrente de passivação $i_{pass} = 15,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ e potencial de passivação $E_{pass} = -0,703$ V o que caracteriza que a corrosão diminuiu de intensidade, esta diminuição se deve a uma camada de óxido que se deposita sobre a camada do metal passivando sua superfície de ataques corrosivos do meio, ao atingir E_p este filme passivante se rompe e a partir daí temos a região anódica transpassiva que caracteriza-se pelo ataque mais intenso de corrosão ao metal. Os resultados obtidos estão sumarizados na tabela 01.

Tabela 1 – Valores experimentais: Parâmetros eletroquímicos. Fosfato de ferro (Fe fosf); Fosfato zinco/níquel (Di fosf); Fosfato tricatiônico (Tris fosf); Nanocerâmico comercial (Nano I); Nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Parâmetro	Aço	Fe fosf	Di fosf	Tri fosf	Nano I	Nano II
$-E_{cor}/\text{V}$	0,693	0,795	1,238	1,219	0,951	0,898
$i_{cor}/\mu\text{A cm}^{-2}$	5,06	5,54	37,3	22,8	12,3	7,36
$-E_{crit}/\text{V}$	-	-	1,166	1,116	0,775	0,795
$i_{crit}/\mu\text{A cm}^{-2}$	-	-	72,3	36,5	38,2	45,9
$-E_{pass}/\text{V}$	-	-	1,001	1,023	0,640	0,703
$i_{pass}/\mu\text{A cm}^{-2}$	-	-	49,6	43,9	25,0	15,6
$-E_p/\text{V}$	-	-	0,495	0,537	0,558	0,610
$E_p - E_{cor}/\text{V}$	-	-	0,743	0,682	0,393	0,288

Podemos observar que para o aço depositado com uma camada de fosfato zinco/níquel e tricatiônico tivemos um menor E_{cor} , o que já era esperado. Ao analisarmos o parâmetro i_{cor} , vemos que entre os fosfatos, os que apresentam camada micro cristalina (zinco/níquel e tricatiônico) apresentaram um valor maior do que o fosfato de ferro com camada amorfa, isto já foi descrito anteriormente. Comparando se ainda o parâmetro i_{cor} dos filmes nanocerâmicos observamos que mesmo apresentando uma maior área superficial que os processos de fosfatização, apresentou menores valores que os fosfato zinco/níquel e tricatiônico, isto se deve a inércia química dos materiais cerâmicos, apresentam pouca reatividade química, logo os processos corrosivos são minimizados. Os resultados experimentais para o E_{crit} e i_{crit} mostra que fosfatos tricatiônico e zinco/níquel sofrem passivação mais facilmente do que aço com materiais nanocerâmicos, isto proporciona uma maior durabilidade do metal em meios agressivos com relação a resistência a corrosão.

Ao comparar o parâmetro eletroquímico $E_p - E_{cor}/V$, observamos que os fosfatos zinco/níquel e tricatiônico apresentaram maior valor, evidenciando melhor performance como agente inibidor de corrosão, os filmes nanocerâmicos apresentaram valores próximos porém menores que fosfatos. Os filmes nanocerâmicos apresentaram passivação, e E_{cor} menor do que fosfato de ferro, portanto, mais eficientes na inibição a corrosão do que processos de fosfato de ferro. Podem vir a ser utilizados como pré-tratamento na inibição da corrosão agindo como intermediários na resistência a corrosão quando comparados com fosfatos de tricatiônico e zinco/níquel.

4.3.3.2 Aço galvanizado minimizado

Na **Figura 19** é apresentada curva de polarização para o aço galvanizado minimizado, apenas desengraxado. Para este substrato observa-se que o potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,209$ V) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 14,2 \mu A \text{ cm}^{-2}$) são diferentes ao comparar com o aço carbono apenas desengraxado, isto é decorrente do aço galvanizado proporcionar uma excelente proteção catódica ao aço, por isto o E_{cor} encontrado é menor, o parâmetro i_{cor} é maior neste caso devido a superfície do aço estar coberta por uma camada de zinco. Os tratamentos de

superfície para este substrato vem como um aditivo para resistência a corrosão, porém quando se fala em pré-tratamento de pintura os revestimentos a base fosfatos ou filmes nanocerâmicos tem uma finalidade de gerar maior adesão entre o substrato e a camada orgânica, principalmente no caso de aços galvanizados que tem como características pouca propriedade de adesão em tintas quando pintados sem pré-tratamento.

A curva de polarização foi realizada em solução de NaCl 3 % (v/v) a temperatura ambiente onde partiu-se de um potencial de -1,800 V efetuando uma varredura de potencial 2 mV/s até 0,500 V.

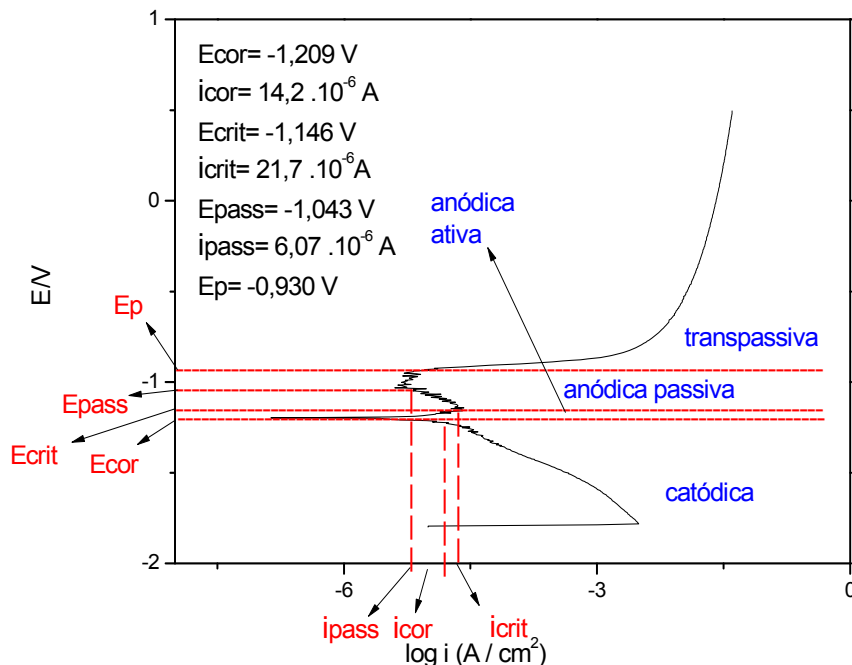


Figura 19 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para chapa aço galvanizado minimizada desengraxada. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Com relação a curva de polarização da **Figura 19**, inicialmente temos a região abaixo do E_{cor} onde a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico denominada região catódica. Nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas (i_a) se interceptam e tem-se início a corrente de corrosão ($i_{cor} = 14,2 \cdot \mu\text{A cm}^{-2}$). No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{crit} = -1,146 \text{ V}$) e corrente crítica ($i_{crit} = 21,7 \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, denominada região anódica ativa,

que é caracterizada pela maior dissolução do metal. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,930 \text{ V}$) a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta. Nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{pass} = -1,043 \text{ V}$; $i_{pass} = 6,07 \mu\text{A cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se transpassiva.

Na **Figura 20**, temos a curva de polarização para o aço galvanizado minimizado desengraxado e fosfatizado em solução de fosfato de ferro, neste substrato observamos potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,249 \text{ V}$) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 11,2 \mu\text{A cm}^{-2}$), comparado com o minimizado apenas desengraxado observamos um leve decréscimo no potencial de corrosão e a taxa de corrosão também pouco varia nos dois processos.

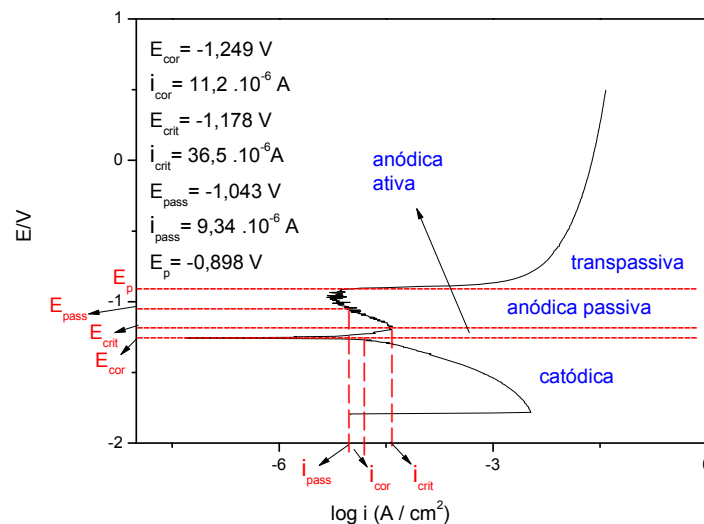


Figura 20 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de aço galvanizado minimizado tratada com fosfato de ferro. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Com relação a curva de polarização da **Figura 20**, inicialmente temos a região abaixo do E_{cor} , denominada região catódica, nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas se interceptam e tem-se início a corrente de corrosão. No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{crit} = -1,178$ V) e corrente crítica ($i_{crit} = 36,5 \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a região denominada, anódica ativa, que é caracterizada pela maior dissolução do metal. Podemos observar que o aço galvanizado minimizado tratado com fosfato de ferro, apresentou menor E_{crit} e i_{crit} o que significa que ele tem maior facilidade de se passivar do que o minimizado apenas desengraxado. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,898$ V), nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{pass} = -1,043$ V; $i_{pass} = 9,34 \text{ mA cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se transpassiva.

Na **Figura 21**, temos curva de polarização para o aço galvanizado minimizado desengraxado e fosfatizado em solução de fosfato tricatiônico, neste substrato revestido com camada de fosfato tricatiônico, observamos potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,229$ V) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 20,6 \mu\text{A cm}^{-2}$), ao comparar com o minimizado apenas desengraxado observamos um leve decréscimo no potencial de corrosão e aumento na corrente de corrosão devido a maior rugosidade da superfície fosfatizada com tricatiônico, quando comparado com o fosfato de ferro.

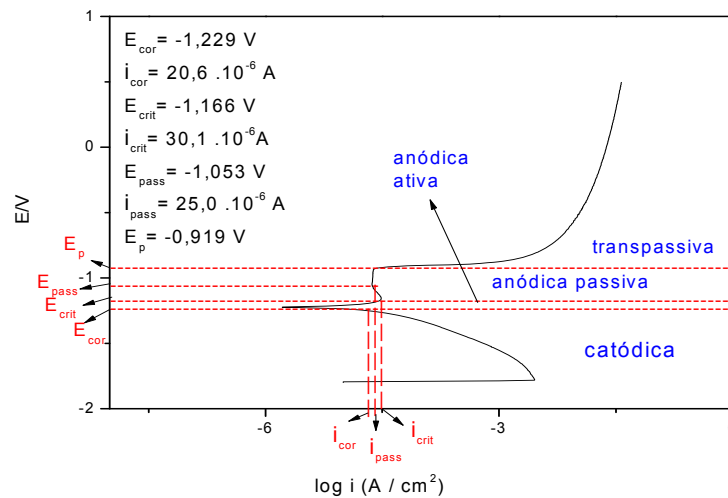


Figura 21 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa galvanizado minimizado tratada com fosfato de tricatiônico. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Na curva de polarização da **Figura 21**, inicialmente temos a região abaixo do E_{cor} , região catódica, nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas se interceptam e tem-se início a corrente de corrosão. No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{crit} = -1,166 \text{ V}$) e corrente crítica ($i_{crit} = 30,1 \cdot \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, região anódica ativa, que é caracterizada pela maior dissolução do metal. Podemos observar que o aço galvanizado minimizado com depósito de fosfato tricatiônico apresentou menor E_{crit} e i_{crit} que o minimizado desengraxado o que significa que ele proporcionou, maior facilidade de se passivar do que o minimizado apenas desengraxado. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,919 \text{ V}$), temos região de passivação já descrita anteriormente, nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{pass} = -1,053 \text{ V}$; $i_{pass} = 25,0 \mu\text{A cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se transpassiva.

Na **Figura 22**, temos a curva de polarização para o aço galvanizado minimizado desengraxado e com superfície coberta por um filme nanocerâmico comercial, neste substrato observamos potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,239 \text{ V}$) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 23,9 \mu\text{A cm}^{-2}$), ao comparar com o minimizado apenas

desengraxado observamos um decréscimo no potencial de corrosão e comparado com o fosfato de ferro uma diferença mínima, fosfato de ferro apresentou menor E_{cor} , porem apresentou maior i_{cor} , o que nos leva a crer que houve neste substrato maior interação do meio agressivo no substrato devido a maior área exposta a solução, como já descrito anteriormente.

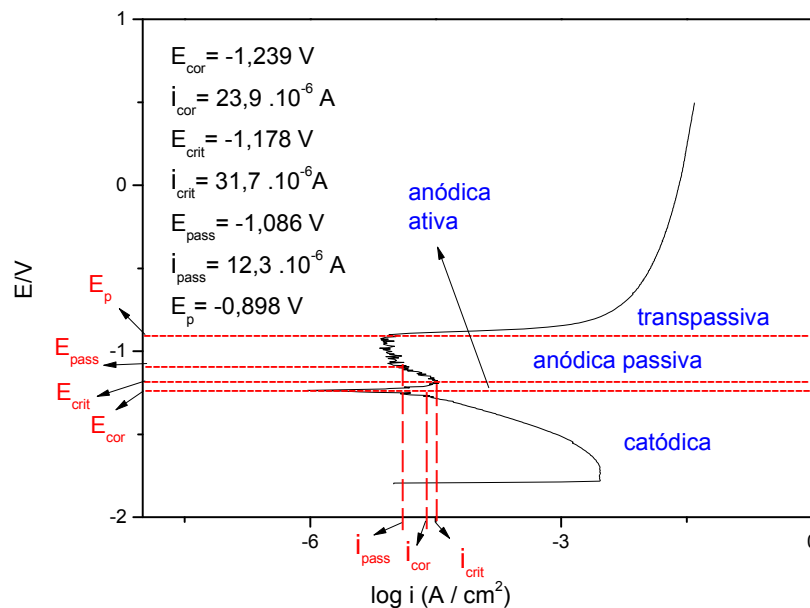


Figura 22 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa galvanizado minimizado tratada com filme nanocerâmico de zircônia comercial. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Na **Figura 22**, inicialmente observa-se a região abaixo do E_{cor} denominada região catódica, caracterizada pelo baixo ataque corrosivo, nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas se interceptam e tem-se inicio a corrente ou taxa de corrosão. No intervalo, E_{cor} e potencial critico ($E_{crit} = -1,178 \text{ V}$) e corrente crítica ($i_{crit} = 31,7 \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, denominada região anódica ativa, que é caracterizada pela maior dissolução do metal. Podemos observar que o aço galvanizado minimizado com filme nanocerâmico apresentou menor E_{crit} e i_{crit} que o minimizado desengraxado e fosfatizado com fosfato tricatiônico o que significa que ele tam maior facilidade de se passivar do que estes dois processos, apresentou mesmo E_{crit} que o minimizado tratado com fosfato de ferro, no entanto o minimizado

tratado com fosfato de ferro apresentou menor i_{crit} o que nos leva a crer que ele tem maior facilidade de se passivar. Na segunda divisão da região anódica (passiva), localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,898V$), nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{pass} = -1,086 V$; $i_{pass} = 12,3 \mu A cm^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se região anódica transpassiva.

Na **Figura 23**, inicialmente observa-se a região abaixo do potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,229 V$), denominada região catódica, nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas (i_a) se interceptam e tem-se inicio a corrente de corrosão ($i_{cor} = 27,4 \mu A cm^{-2}$). No intervalo, E_{cor} e potencial critico ($E_{crit} = -1,168 V$) e corrente crítica ($i_{crit} = 33,2 \mu A cm^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, denominada região anódica ativa, caracterizada pela maior dissolução do metal.

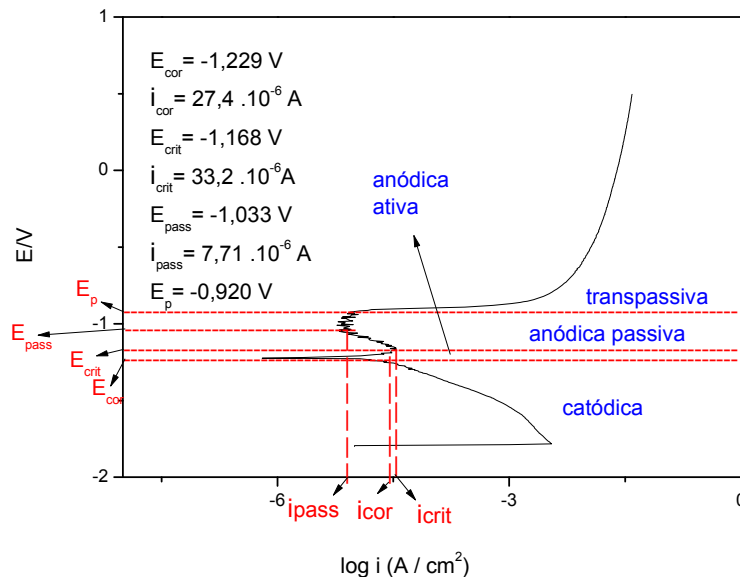


Figura 23 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa galvanizado minimizado tratada com filme nanocerâmico de $Al_2O_3- 15 ZrO_2$ (mol %). Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 mV s^{-1}$.

Podemos observar que o aço galvanizado minimizado com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ apresentou menor E_{crit} e i_{crit} que o minimizado desengraxado, fosfatizado com fosfato tricatiônico o que significa que ele tem maior facilidade de se passivar do que o minimizado apenas desengraxado e tratado com fosfato tricatiônico. Apresentou valor um pouco maior que o E_{crit} e i_{crit} encontrado pelo substrato minimizado tratado com fosfato de ferro. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,920 \text{ V}$), nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{\text{pass}} = -1,083 \text{ V}$; $i_{\text{pass}} = 7,71 \mu\text{A cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se região anódica transpassiva.

Os resultados obtidos estão sumarizados na tabela 02.

Tabela 2 – Valores experimentais: Parâmetros eletroquímicos. Aço galvanizado minimizado desengraxado (Aço min), Fosfato de ferro (Fe fosf); Fosfato tricatiônico (Tris fosf); Nanocerâmico comercial (Nano I); Nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Nano II).

Parâmetro	Aço min	Fe fosf	Tri fosf	Nano I	Nano II
$-E_{\text{cor}}/\text{V}$	1,209	1,249	1,229	1,239	1,219
$i_{\text{cor}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	14,2	11,2	20,6	23,9	27,4
$-E_{\text{crit}}/\text{V}$	1,146	1,178	1,166	1,178	1,168
$i_{\text{crit}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	21,7	36,5	30,1	31,7	33,2
$-E_{\text{pass}}/\text{V}$	1,043	1,043	1,053	1,053	1,033
$i_{\text{pass}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	6,07	9,34	25,0	12,3	7,71
$-E_p/\text{V}$	0,930	0,898	0,919	0,898	0,920
$E_p - E_{\text{cor}}/\text{V}$	0,279	0,351	0,310	0,341	0,299

Tendo em vista a excelente proteção catódica do galvanizado como já mencionado, quase todos os parâmetros eletroquímicos foram aproximados.

Todos pré-tratamentos realizados apresentaram uma redução no potencial de corrosão, amenizando os processos corrosivos, também evidenciado pelos valores obtidos através dos parâmetros $E_p - E_{\text{cor}}/\text{V}$, onde temos o fosfato de

ferro seguido do material nanocerâmico comercial como melhores inibidores de corrosão, material nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ apresentou valores maiores do que o galvanizado minimizado para este parâmetro o que demonstra uma ação inibidora de corrosão neste substrato. Com relação ao i_{cor} , o fosfato de ferro apresentou um menor valor, o que pode estar relacionado com as características da camada de fosfato depositada, porém torna-se evidente nos tratamentos a seguir onde temos um valor crescente para o parâmetro i_{cor} , conforme o diâmetro das partículas que compõem os revestimentos diminuem, o que reforça a idéia inicial de que, quanto menor for as partículas do filme inibidor de corrosão maior é a rugosidade da superfície e as interações com a solução do meio, portanto como consequência temos um aumento nas correntes de corrosão. Temos maior valor de i_{cor} , aço galvanizado com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$. Os outros parâmetros eletroquímicos foram aproximados, com exceção do i_{pass} , para o galvanizado com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$, portanto no período em que o filme passivante estava sob o aço galvanizado, a intensidade de corrosão foi menor para este tratamento, do que nos outros pré-tratamentos, exceto para o aço galvanizado minimizado somente desengraxado.

No entanto o $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ pode ser uma alternativa no incremento da proteção a corrosão e principalmente base para ancoragem em processos de pintura para aço galvanizado.

4.3.3.3 Alumínio

Na **Figura 24** é mostrada a curva de polarização para o alumínio desengraxado. Neste substrato pode-se observar o potencial de corrosão ($E_{\text{cor}} = -1,239 \text{ V}$) e corrente de corrosão ($i_{\text{cor}} = 4,60 \mu\text{A cm}^{-2}$). Os tratamentos de superfície para este substrato como para o aço galvanizado, vêm como um aditivo para resistência a corrosão pois como será evidenciado a seguir o alumínio tende facilmente passivar em meios agressivos, amenizando a dissolução (corrosão) do metal, porém quando se fala em pré-tratamento de pintura os revestimentos a base fosfatos ou filmes nanocerâmicos tem uma finalidade de gerar maior adesão entre o

substrato e a camada orgânica além de evitar a formação de bolhas e empolamento abaixo da camada orgânica.

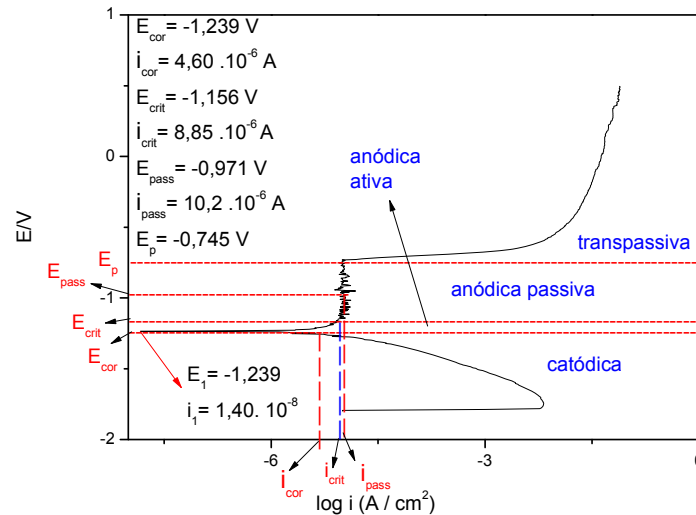


Figura 24 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio desengraxada. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Na curva de polarização da **Figura 24** para o alumínio desengraxado, inicialmente temos a região abaixo do E_{cor} , denominada região catódica, nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas (i_a) se interceptam e tem-se início a corrente de corrosão ($i_{cor} = 4,60 \mu\text{A cm}^{-2}$), este valor muito pequeno de corrente de corrosão é devido a passivação do alumínio durante o desengraxe em solução alcalina, ou mesmo na própria solução de análise. No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{crit} = -1,156 \text{ V}$) e corrente crítica ($i_{crit} = 8,85 \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, denominada região anódica ativa, onde ocorre processos mais acentuados de corrosão eletroquímica. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,745 \text{ V}$) temos a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal reduzindo consideravelmente sua dissolução, nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{pass} = -0,971 \text{ V}$; $i_{pass} = 10,2 \mu\text{A cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme de óxidos passivantes iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do

metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se região anódica transpassiva.

Na **Figura 25**, temos a curva de polarização para o alumínio desengraxado e fosfatizado em solução de fosfato de ferro, neste substrato observamos potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,239$ V) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 2,48$ $\mu\text{A cm}^{-2}$), comparado com o alumínio apenas desengraxado observamos o mesmo potencial de corrosão e uma diminuição na corrente de corrosão, o que nos leva a crer que o alumínio como o aço galvanizado já tem por si próprio uma resistência a corrosão, no galvanizado devido a proteção catódica do zinco e no alumínio a facilidade de se passivar.

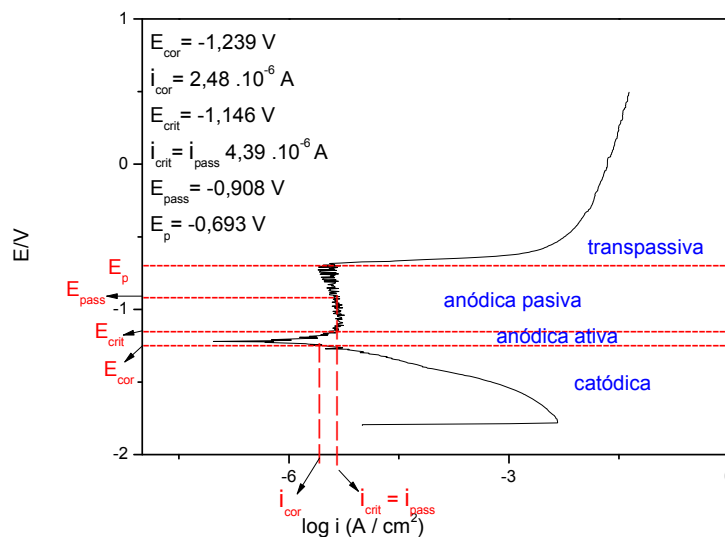


Figura 25 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio tratada com fosfato de ferro. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2$ mV s^{-1} .

Na **Figura 25**, inicialmente se observa a região abaixo do E_{cor} , nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as correntes i_c e correntes anódicas (i_a) se interceptam e tem-se início a corrente de corrosão. No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{crit} = -1,146$ V) e corrente crítica ($i_{crit} = 4,39$ $\mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, denominada região anódica ativa, que é caracterizada pela maior dissolução do metal (corrosão). Podemos observar que o alumínio desengraxado apresentou menor E_{crit} e i_{crit} que o alumínio fosfatizado o que significa que ele tem maior facilidade de se passivar do que o alumínio

fosfatizado, este fato pode ser explicado pelo método de desengraxe do alumínio que foi em solução alcalina a quente e sabe-se que em meios alcalinos o alumínio cria uma camada de óxido em sua superfície, o que foi mais eficaz do que a camada amorfa de fosfato de ferro. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,693$ V) ocorre a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal (região anódica passiva), nesta região temos, potencial e corrente de passivação $E_{pass} = -0,908$ V; $i_{pass} = 4,39 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente. No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se transpassiva.

Na **Figura 26**, temos a curva de polarização para o alumínio desengraxado e com filme nanocerâmico comercial de zircônia depositado na sua superfície, neste substrato observamos potencial de corrosão ($E_{cor} = -1,271$ V) e corrente de corrosão ($i_{cor} = 15,6 \mu\text{A cm}^{-2}$), comparado com o alumínio apenas desengraxado e o alumínio com camada amorfa de fosfato de ferro, podemos observar o menor potencial de corrosão (E_{cor}) encontrado é para o alumínio com filme nanocerâmico comercial, porém a corrente de corrosão foi maior em valor, como já descrito, este fenômeno está associado às características e interações da camada depositada sobre o substrato com o meio (eletrólito). Neste caso temos um filme nanocerâmico com área superficial maior do que processos de fosfatização, este efeito é ainda mais evidente no alumínio com filme de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ depositado em sua superfície.

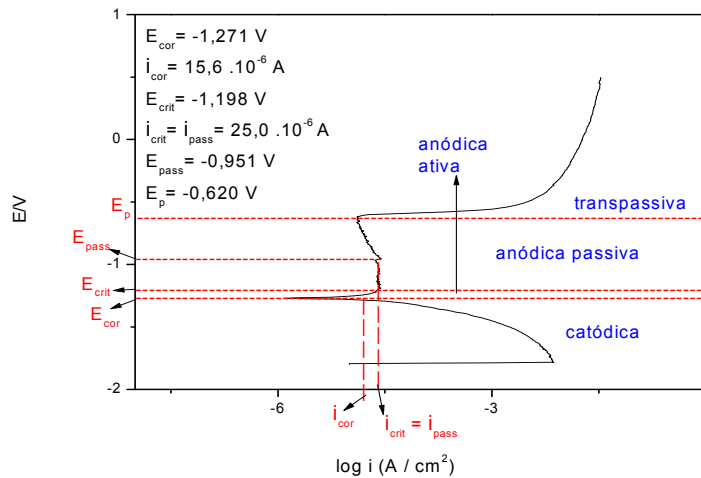


Figura 26 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio tratada com filme nanocerâmico de zircônia comercial. Eletrodo de referência: Ag/AgCl e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Na curva de polarização da **Figura 26**, inicialmente temos a região abaixo do E_{cor} , nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as i_c e correntes anódicas (i_a) se interceptam e tem-se início a corrente ou taxa de corrosão (i_{cor}). No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{\text{crit}} = -1,198 \text{ V}$) e corrente crítica ($i_{\text{crit}} = 25,0 \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a primeira divisão da região anódica, denominada região anódica ativa, que é caracterizada pela maior dissolução do metal (corrosão). Podemos observar que o alumínio desengraxado apresentou menor E_{crit} e i_{crit} que o alumínio fosfatizado, isto demonstra que o alumínio apresenta naturalmente tendência a se passivar. Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,620 \text{ V}$) forma-se uma película de óxido sobre a superfície do metal, denominada região anódica passiva, nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{\text{pass}} = -0,951 \text{ V}$; $i_{\text{pass}} = 25,0 \mu\text{A cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução (corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se transpassiva.

Na **Figura 27** é mostrada a curva de polarização para o alumínio desengraxado e com filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ depositado na sua superfície, neste substrato observamos potencial de corrosão ($E_{\text{cor}} = -1,394 \text{ V}$) e corrente de corrosão ($i_{\text{cor}} = 48,5 \mu\text{A cm}^{-2}$), quando comparado com os processos anteriores, filme nanocerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, foi o material onde tivemos o menor

E_{cor} , o que nos leva a crer que, o alumínio com revestimento nanocerâmico de Al_2O_3/ZrO_2 apresenta o melhor resultado com relação a inibição de corrosão. Como já discutidos anteriormente processos a base de nanocerâmicos apresentaram as maiores i_{cor} devido a características de superfície do filme.

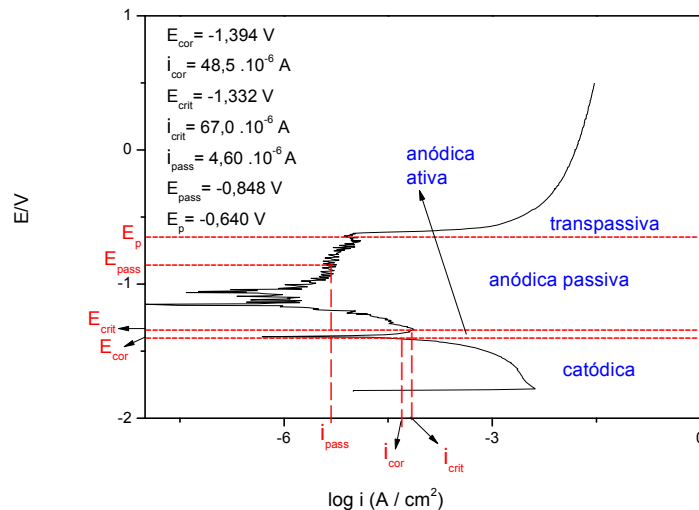


Figura 27 - Curva de polarização potenciodinâmica para chapa de alumínio tratada com filme nanocerâmico de Al_2O_3/ZrO_2 (com 15% mol de ZrO_2). Eletrodo de referência: $Ag/AgCl$ e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Na curva de polarização da **Figura 27**, inicialmente temos a região abaixo do E_{cor} onde a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, denominada região catódica, nesta faixa encontram-se as correntes catódicas (i_c), no E_{cor} as i_c e correntes anódicas (i_a) se interceptam e tem-se início a corrente ou taxa de corrosão (i_{cor}). No intervalo, E_{cor} e potencial crítico ($E_{crit} = -1,332 \text{ V}$) e corrente crítica ($i_{crit} = 67,0 \mu\text{A cm}^{-2}$) encontra-se a região anódica ativa, que é caracterizada pela maior dissolução do metal (corrosão). Na segunda divisão da região anódica, localizada na região de valores de potenciais maiores que E_{crit} e menores que o potencial de pite ($E_p = -0,640 \text{ V}$) a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal que faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta, nesta região temos o potencial e corrente de passivação ($E_{pass} = -0,848 \text{ V}$; $i_{pass} = 4,60 \mu\text{A cm}^{-2}$). No E_p ocorre ruptura do filme passivante iniciando-se novamente a dissolução

(corrosão) do metal, região com valores de potenciais acima do E_p denomina-se transpassiva. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 03.

Tabela 3 – Valores experimentais: Parâmetros eletroquímicos. Alumínio desengraxado (Alum), Fosfato de ferro (Fe fosf); Nanocerâmico comercial (Nano I); Nanocerâmico Al_2O_3/ZrO_2 (Nano II).

Parâmetro	Alum	Fe fosf	Nano I	Nano II
$-E_{cor}/V$	1,239	1,239	1,271	1,394
$i_{corr}/\mu A\ cm^{-2}$	4,60	2,48	15,6	48,5
$-E_{crit}/V$	1,156	1,146	1,198	1,332
$i_{crit}/\mu A\ cm^{-2}$	8,85	4,39	25,0	67,0
$-E_{pass}/V$	0,971	0,908	0,951	0,848
$i_{pass}/\mu A\ cm^{-2}$	10,2	4,39	25,0	4,60
$-E_p/V$	0,745	0,693	0,620	0,640
E_p-E_{cor}/V	0,494	0,546	0,651	0,754

Comparando os parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização vemos que para o alumínio o melhor resultado obtido como pré-tratamento com finalidade de inibição da corrosão foi para o filme nanocerâmico obtido no estudo Al_2O_3/ZrO_2 . Isto se deve ao fato dele apresentar maior tendência a passivação e ter apresentado o menor valor de E_{cor} , E_{crit} e maior valor para o parâmetro $E_p-E_{cor}/V= 0,754$, isto evidencia maior resistência a corrosão localizada. Comparado-se o nanocerâmico obtido no estudo (Al_2O_3 / ZrO_2) com o comercial vemos que apresentaram um comportamento semelhante, exceto no valor de i_{pass} , o que significa que o filme de Al_2O_3 / ZrO_2 foi o que apresentou maior grau de proteção e estabilidade do filme passivo, no entanto o nanocerâmico comercial apresentou maior E_p o que também caracteriza um excelente grau de proteção e estabilidade do filme passivo.

Materiais nanocerâmicos e principalmente o compósito Al_2O_3/ZrO_2 , apresentaram a maior inibição da corrosão que todos os tratamentos em estudo. Os

resultados foram satisfatórios e fica evidente que podem ser utilizados como materiais inibidores de corrosão para o alumínio.

4.4 TESTE DE RESISTÊNCIA À NEVOA SALINA (“SALT SPRAY”)(NORMA NBR 8094)

De acordo com teste realizado, observou-se uma migração de corrosão abaixo da camada orgânica de 3 a 5 mm de espessura para os substratos aço laminado e aço galvanizado, verificou-se que em algumas regiões não houve migração de corrosão para estes dois substratos, o que pode ter ocorrido é que o filme nanocerâmico não ficou homogêneo em toda extensão dos corpos de prova, pois as deposições foram feitas em laboratório em copo béquer com agitação por barra magnética, longe da agitação que é promovida em processos por aspersão ou imersão com circulação da solução nanocerâmica em equipamento de pré-tratamento utilizados na indústria.

Abaixo temos uma foto do resultado de salt spray para o aço carbono e o aço galvanizado minimizado, onde é possível identificar os pontos onde iniciaram processos corrosivos, e as regiões onde o filme apresentou proteção aos processos corrosivos.



Figura 28 - Resultado de teste de salt spray aço laminado a frio tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.



Figura 29 - Resultado de teste de salt spray aço galvanizado minimizado tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Para o aço laminado a frio também observou-se um ponto de corrosão fora da região do corte, devido a alguma fissura na camada orgânica o que possibilitou um ataque do meio agressivo no qual estava submetido, pois durante o teste não apresentou bolhas e empoamentos, e sim leve migração da corrosão na fissura.

Para o alumínio não observou absolutamente nenhum início de processos corrosivos neste período a que foi submetido a teste, não apresentou empoamento na região do corte nem migração de processos corrosivos o que pode-se concluir que o material nanocerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ foi uma excelente base para ancoragem de tinta pó eletrostática e resistência a corrosão.



Figura 30 - Resultado de teste de salt spray alumínio tratado com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Os resultados de salt spray apresentados acima esteve de acordo com o esperado após análise dos estudos eletroquímicos, portanto o material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ podem ser uma boa alternativa para pré-tratamentos de aço carbono laminado a frio, aço galvanizado minimizado e alumínio, já que apresentaram resultados satisfatórios para todos os substratos metálicos utilizados neste trabalho.

5 CONCLUSÕES

Com base nos promissores resultados obtidos neste trabalho conclui-se que materiais a base de nanopartículas de alumina/zircônia podem ser utilizados como pré-tratamentos de superfícies, agindo como excelente base para pintura. Outro sim, tais revestimentos proporcionam maior resistência à corrosão que processos a base de fosfatos de ferro ficando com resultados intermediários entre processos a base de fosfatos de ferro e fosfatos tri-catiônicos. Por se tratar de nanopartículas proporciona uma melhor ancoragem para camada orgânica aplicada nos metais proporcionando uma excelente adesão da tinta ao substrato em especial no alumínio no qual obtemos excelente resultado de “*salt spray*”.

Uma vez que o uso do nanocerâmico de alumina/zircônia não possui metais pesados e fósforo, envolvidos no processo de pré-tratamento, podemos concluir que processos com base de nanocerâmicos são menos agressivos ao meio ambiente do que fosfatização.

Através das análises dos espectros na região do infravermelho foi identificado as absorções referentes as estruturas químicas dos óxidos, e com os difratogramas obtidos por técnicas de difração de raios X foi possível medir o diâmetro das partículas e constatar que a adição de zircônia a alumina faz com que além de melhorar sua propriedade de tenacidade e dureza também diminui em diâmetro as partículas do compósito.

Com a utilização de técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica foi concluído que o compósito alumina/zircônia apresentou resultado satisfatório em todos os substratos em testes, com inibição a corrosão superior a processos a base de fosfatos de ferro. Com o ensaio de potencial em função do tempo, em circuito aberto, foi possível comprovar que o filme nanocerâmico apresenta estabilidade em meios agressivos e apresenta uma proteção por barreira até atingir estabilização do potencial. Com teste de “*salt spray*” foi possível constatar que materiais a base de nanocerâmicos tem uma boa resistência a corrosão e que são estáveis em meios agressivos podendo vir a substituir processo de fosfatização com sucesso com a vantagem de ser um processo simples, mais rápido e menos impactante.

REFERÊNCIAS

- ANDREATTA, F.; ALDIGHERI, P.; PAUSSA, L.; DI MAGGIO, R.; ROSSI, R.; FEDRIZZI, L. Electrochemical behavior of ZrO₂ sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 maio 2008.
- AGUIAR, F. E. C. **Estudo eletroquímico da corrosão em chapas de aço galvanizado e fosfatizado por coil-coating**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 8094**: material metálico revestido e não revestido corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, 1983.
- CAOVILLA, Marcela. **Estudo de diferentes tratamentos de superfície pré-pintura**. Relatório de estágio. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2007.
- CHANDRADASS, J., BALASUBRAMANIAN, M. Sol-gel processing of alumina-zirconia minispheres. **Ceramics International**, v. 31, 2005. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em 15 out. 2008.
- FEDRIZZI, L.; RODRIGUEZ, F. J.; ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; DI MAGGIO, R. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. **Electrochimica Acta**, v. 46, 2001. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 maio 2008.
- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- GUIDI, F.; MORETTI, G.; CARTA, G.; NATALI, M.; ROSSETTO, G.; PIERINO, Z.; SALMASO, G.; RIGATO, V. Electrochemical anticorrosion performance evaluation of Al₂O₃ coatings deposited by MOCVD on an industrial brass substrate. **Electrochimica Acta**, v. 50, 2005. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 maio 2008.
- GUSMANO, G.; MONTESPERELLI, G.; RAPONE, M.; PADELETTI, G.; CUSMÀ, A. KACIULIS, S.; MEZZI, A.; DI MAGGIO, R. Zirconia primers for corrosion resistant coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 jul. 2008.
- LAURENT, C.; ROUSSEL, A.; BONNEFOND, P.; OQUAB, D.; LAVELLE, B. Mechanical properties os alumina-metal-zirconia nano-micro hybrid composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, 1996. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 16 fev. 2007.
- LEE, B. T.; HIRAGA, K. Crack propagation and deformation behavior of Al₂O₃-24 vol% ZrO₂ composite studied by transmission electron microscopy. **Journal of Materials Research**, v. 9, 1994.

LEE, B. T.; LEE, K. H.; HIRAGA, K. Stress-induced phase transformation of ZrO_2 in ZrO_2 (3 mol% Y_2O_3)–25 vol% Al_2O_3 composite studied by transmission electron microscopy. **Scripta Materials**, v. 38, 1998.

LEE, B. T.; SARKAR, S. K.; GAIN, A. K.; YIM, S. J.; SONG, H. Y. Core/shell volume effect on the microstructure and mechanical properties of fibrous Al_2O_3 –(m- ZrO_2)/t- ZrO_2 composite, **Materials Science Engineering**, v. 432, 2006.

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, 1997.

NUNES, L.P.; LOBO, A.C.O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, 1999.

PIERRE, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . **Cerâmica**, v. 51, n. 317. São Paulo, 2005. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 25 jun. 2006.

PIERRI, J. J.; PALLONE, E. M. J. A.; ROSLINDO, E. B.; TOMASI, R. RIGO, E. C. S. Compósitos de Al_2O_3/ZrO_2 recobertos com hidroxiapatita dopada com íons Ag. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, São Paulo, 2007. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 25 jun. 2007.

RAVIKIRAN, A. Influence of appatent pressure on wear behavior of self-mated alumina, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, 2002.

SARKAR, D. et al. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO_2 doped Al_2O_3 nanopowder. **Ceramics International**, v. 33, set. 2006. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 set. 2007.

TRINH, D. H. et al,. Nanocomposite $Al_2O_3-ZrO_2$ thin films grown by reactive dual radio-frequência magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 15, 2007.1.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

ZEMPULSKI, L. N.; ZEMPULSKI, M. F. S. **Dossiê técnico: fosfatização**. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.. Oxide nanoparticle for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors. **Electrochemistry Communications**, n. 7, jun. 2005a. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 jun. 2006.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; YASAKAU, K. A.; SALVADO, I. M. M.; FERREIRA, M. G. S. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3. **Electrochimica Acta**, n. 51, 18 mai. 2005b. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 jun. 2006.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ALVES, V. A. et al. Electrochemical investigation of the passive behavior of biomaterials base don Ag-Sn and Cu-Zn-Al in carbonate buffer in the absence and present of chloride. **Journal Applied Electrochemical**, v. 37, 2007. Disponível em: <www.elsevir.com>. Acesso em: 29 ago. 2008.

ARMSTRONG, R. D.; BRAHAM, V. J. The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions. **Corrosion Science**, v. 38, n. 9, 1996. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 16 fev. 2007.

BALAMURUGAN, A.; KANNAN, S.; RAJESWARI, S. Structural and electrochemical behavior of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment. **Materials Letters**, v. 57, 2003. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

BHADURI, S.; BHADURI, S. B. Enhanced low temperature toughness of Al₂O₃-ZrO₂ nano/nanocomposites. **NanoStructured Materials** v. 8, n. 6, 1997. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

BIAMINO, S.; FINO, P.; PAVESSE, M.; BADINI, C. Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis. **Ceramic International**, v. 32, 2006. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

CHANDRADASS, J.; HONG YOON, J.; BAE, D. Synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by citrate-nitrate process. **Materials Science e Engeniring A**, v. 473, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 out. 2008.

DEGUELDRE, C.; DARDENNE, K. Analysis of zirconia films by grazing incidence X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 238, 2005. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

ESPITIA-CABRERA, I.; OROZCO-HERNÁNDEZ, H.; TORRES-SÁNCHEZ, R. et al. Synthesis of nanoconstruction zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless eteel and its behavior in corrosion resistance assessment. **Materials Letters**, v. 58, 2003. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

GAERTNER, W. F. et al. Zirconia-alumina nanolaminate for perforated pitting corrosion protection of stainless steel. **Vacuum**, v. 22, n. 2, 2004. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 out. 2008.

GUTKNECHT, D. et. Al. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application. **Journal of European Ceramic Society**, v. 27, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 jul. 2008.

IBÁÑEZ, R. L. et. al. Large área zirconia coatings on galvanized steel sheet. **Surface & Coatings Technology**, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 jul. 2008.

JAYARAM, V. et. al. Dense nanometric $ZrO_2-Al_2O_3$ from spray-pyrolised powders. **Colloids and Surfaces**, v. 133, 1998. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 ago. 2007.

JEGANNATHAN, S. et al. Performance of zinc phosphate coatings obtain by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests. **Electrochimica Acta**, v. 51, 2005. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 maio 2008.

LIN, J. M.; HSU, M.; FUNG, K. Z. Deposition of ZrO_2 film by liquid phase deposition. **Journal of Power Sources**, v. 159, 2006. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 maio 2008.

M'PEKO, J. C. et. al. Electrical properties of zirconia-alumina composites. **Solid State Ionics**, v. 156, 2003. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 16 fev. 2007.

MIRABEDINI, S. M. et al. Adhesive strength of powder coated aluminium substrates. **International Journal of Adhesion & Adeshives**, v. 25, 2005. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 16 fev. 2007.

MIKHAIL, L. et al. Oxide nonoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors. **Electrochemistry Communications**, v. 7, 2005. Disponível em: < www.scincdirect.com>. Acesso em: 24 abr. 2007.

MÜLLER, M. S.; CORNELSEN, J. M. **Normas e padrões para teses, dissertações e monografias**. 6.ed. Londrina: Eduel, 2007.

NADERI, R.; ATTAR, M. M. Electrochemical assessing corrosion inhinbiting effects of zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) as modified zinc phosphate pigment. **Electrochimica Acta**, v. 53, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 12 maio 2008.

PAREJA, R. R. et al. Corrosion behavior of zirconia coatings on galvanized steel. **Surface & Coatings Thechnology**, v. 200, 2006. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 jul. 2008.

PUOMI, P. et. al. Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 115, 1999. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 jul. 2008.

SARKAR, D. et. al. Influence of ZrO_2 on the thermo-mechanical response of nano-ZTA. **Ceramic International**, v. 33, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

SAWA, A.; NAKANISHI, K.; HANADA, T. Preparation and properties of radiofrequency sputtered X-ray amorphous films in the system SiO_2-ZrO_2 . **Thin Solid**

Films, v. 516, 2008. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 2 set. 2008.

SHEN, L.; LIU, M.; LIU, X.; LI, B. Thermal shock resistance of the porous Al₂O₃/ZrO₂ ceramics prepared by gelcasting. **Materials Research Bulletin**, v. 42, 2007. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 out. 2008.

SILVA, S. D.; MELQUIADES, R. A. **Pintura industrial em pó**. Jaraguá do Sul: DT 13. WEG, 2008.

TEPE, B.; GUNAY, B. Evaluation of pré-treatment process for HRS (hot rolled steel) in powder coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 out. 2008.

WEIMIN, M. et al. Sintering densification, microstructure and transformation behavior of Al₂O₃/ZrO₂(Y₂O₃) composites. **Materials Science & Engineering A**, v. 477, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 ago. 2007.

VOEVODIN, N. N. et. Al. an organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, 2001. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 22 abr. 2006.

ZHANG, S.; ZHANG, X.; ZHANG, M. Zine phosphating of 6061 – Al alloy using REN as additive. **Journal of Rare Earths**, v. 26, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 out. 2008.

ZHANG, J.; KOBAYASHI, A. Corrosion resistance of the Al₂O₃+ZrO₂ thermal barriercoatings on stainless steel substrates. **Vacuum**, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 out. 2008.