



21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE AÇO COM REVESTIMENTO A BASE DE ALUMINATO

Livia Ávila Oliveira, livinhavla@hotmail.com¹

Bruna Almeida Barbosa, brunna_barbosa@hotmail.com²

Hebert Filipe Caetano Cangussu, filipecangussu@hotmail.com³

Maria Eliziane Pires de Souza, maria.eliziane@ufma.br⁴

¹Universidade Federal de São João del Rei, Campus Santo Antônio, Praça Frei Orlando, 170 CEP 36307-352 São João del Rei - MG,

²Brintel Sistemas de Segurança, Av Presidente Vargas 1461 CEP 35661-000 Pará de Minas – MG,

³Instituto Federal de Rondônia, Campus Ji-Paraná, Rua Rio Amazonas, 151 CEP 76900-730 Ji-Paraná - RO,

⁴Universidade Federal do Maranhão, Av. dos Portugueses, 1966 Bacanga - CEP 65080-805 São Luís - MA

Resumo: A modificação na superfície do aço tem sido uma boa alternativa para aumentar sua vida útil, já que ele é bastante vulnerável à corrosão e ao desgaste. Um método eficiente para esta situação consiste na preparação de um revestimento cerâmico na superfície do metal através da oxidação por plasma eletrolítico. Neste trabalho, o revestimento foi preparado utilizando-se solução de aluminato de sódio e fosfato de sódio como eletrólito. A caracterização da superfície do filme foi realizada através dos ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica (EIE). Os filmes obtidos apresentaram um certo aumento na resistência à corrosão em relação ao aço sem revestimento, como observado nos resultados de polarização potenciodinâmica. Através da avaliação por EIE foi observado que os revestimentos obtidos apresentaram uma certa porosidade e um deslocamento nos valores de impedância quando comparados ao aço sem revestimento. Um comportamento pouco protetivo foi observado, o que pode ser atribuído à espessura dos revestimentos obtidos.

Palavras-chave: aço, aluminato, EIE

1. INTRODUÇÃO

O aço é um dos materiais mais utilizados na engenharia devido às suas inúmeras propriedades como alta resistência, alta tenacidade, boa capacidade de usinagem e soldagem e também por apresentar baixo custo. Porém, devido à sua vulnerabilidade em relação à corrosão e ao desgaste, o seu uso fica comprometido (Callister, 2006; Wang, 2009).

A modificação da superfície de um material tem sido uma boa alternativa para aumentar a sua vida útil. Um método bastante eficiente para tal situação consiste na preparação de um revestimento cerâmico na superfície do metal (Wang et al. (2009)). Nesse sentido, a utilização do plasma eletrolítico surge como uma nova técnica ambientalmente correta, capaz de criar uma camada cerâmica protetora em metais. Esta técnica tem sido amplamente estudada e apresenta várias denominações como Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO), Oxidação por Micro Arcos (MAO), Oxidação por Micro Plasma (MPO) ou Oxidação de Descarga Anódica (Wang et al. (2009); Wang et al. (2010); Meletis et al. (2002)).

A oxidação por plasma eletrolítico é uma técnica na qual um revestimento cerâmico pode ser formado in situ em Al, Ti, Mg e em várias outras ligas metálicas. A técnica PEO é realizada através de um tratamento eletroquímico e resulta na conversão da superfície de metais em uma camada de óxido cerâmico, que pode ser de alumina, sílica ou titânia, dependendo do eletrólito utilizado. O princípio básico da oxidação por plasma eletrolítico consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica aquosa, com o substrato disposto no anodo. Inicia-se então a formação de subprodutos gasosos da eletrólise, que envolvem a amostra. A partir de um determinado valor de tensão estes gases começam a ser ionizados, surgindo uma luminescência característica em toda a superfície da amostra imersa na solução. O filme é então depositado sobre o eletrodo mediante a constituição do plasma produzido na solução aquosa (Oliveira, 2010; Yao, 2008).

A técnica PEO tem apresentado melhoras em algumas propriedades dos metais, como por exemplo, o aumento da resistência à corrosão e ao desgaste, melhoria das propriedades catalíticas e biomédicas. Dessa forma, cresce cada vez mais o interesse dos pesquisadores em estudar e pesquisar essa técnica devido à sua simplicidade, alta eficiência e

notável efeito de produzir revestimentos cerâmicos com excelentes propriedades nas superfícies de metais (Wang *et al.* (2009)).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do revestimento cerâmico a plasma eletrolítico foi empregado um sistema composto por uma fonte de corrente contínua (Supplier DC Power Source), um medidor de tensão, um medidor de corrente, um sistema mecânico para a sustentação dos eletrodos e uma célula composta por um béquer de 600 mL, um agitador mecânico para evitar a estagnação do eletrólito, a solução eletrolítica, a amostra a ser recoberta que é o eletrodo de trabalho (anodo) e dois aços inoxidáveis atuando como contra eletrodos (catodo), a célula está ilustrada na Fig. 1.



Figura 1: Célula de processamento utilizada na obtenção do revestimento.

As amostras de aço carbono utilizadas no presente trabalho foram fornecidas pela empresa Usiminas. Antes de cada processo de revestimento, as amostras foram lavadas em uma cuba ultrassônica (Sanders Medical Soniclean 2PS) com detergente, seguido de água destilada e, posteriormente, álcool isopropílico, cada etapa de lavagem teve duração de 15 minutos. Após esse processo, as amostras foram secas uma a uma utilizando-se um soprador de ar quente.

2.1. Preparo dos revestimentos

O meio eletrolítico utilizado no preparo do revestimento é composto por uma solução de aluminato de sódio (Sigma Aldrich) e fosfato de sódio bibásico heptahidratado (Vetec Química Fina), nas concentrações de 10 g.L^{-1} e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente. Para cada ensaio foi utilizado cerca de 300 mL de solução. A cada amostragem foram preparadas novas soluções para garantir condições de igualdade no tratamento.

Três procedimentos foram empregados para a formação dos revestimentos, variando em cada um o tempo de processamento e as condições de tensão empregada. O primeiro procedimento teve duração total de 25 minutos. A tensão foi mantida constante a 50 V durante 15 minutos e posteriormente 100 V durante 10 minutos. No segundo procedimento a tensão inicial foi mantida constante a 20 V e a cada 5 minutos ela foi aumentada em 20 V, até a duração total de 25 minutos e 100 V. Já no terceiro procedimento a tensão inicial foi mantida a 10 V e a cada 3 minutos ela era aumentada em 10 V, até a tensão total de 100 V e 30 minutos de procedimento. Os ensaios se encontram representados na Fig. 2.

A tensão em todos os ensaios foi mantida no máximo de 100 V devido ao aquecimento que ocorria durante o processamento. Por não se ter no laboratório aparato apropriado para manter a temperatura do banho, esse valor de 100 V foi o máximo onde se conseguia uma temperatura máxima de 75°C , que não colocava em risco o preparo do revestimento.

2.2. Caracterização dos revestimentos

Antes e após a deposição do revestimento as amostras foram pesadas, como parte da caracterização. As caracterizações eletroquímicas foram: polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo essas realizadas no laboratório Engecorr, da Faculdade de Engenharia Mecânica, departamento de Materiais, UNICAMP. Para a polarização potenciodinâmica foi utilizado um Potenciostato EG&G 273A (PAR), controlado pelo software Powercorr®. O ensaio realizado cobria uma faixa de potência de $-0,25 \text{ V}$ a $0,40 \text{ V}$, em relação ao potencial de circuito aberto, e uma área de 1 cm^2 . A taxa de variação do potencial foi de $0,3 \text{ mV/s}$. Para a EIE o Potenciostato EG&G 273A da Princeton Applied Research (PAR) foi acoplado a um amplificador lock-in, modelo 5210(EG & G), controlado pelo software Powersine®. A amplitude da tensão alternada aplicada foi de 10 mV com frequências de 10 Hz a 0,01 Hz. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto. Para ambos os ensaios foi utilizado uma célula eletroquímica equipada com três eletrodos, sendo a amostra o eletrodo de trabalho com 1 cm^2 , a platina o contra-eletrodo e Ag/AgCl usado como eletrodo de referência. Como eletrólito foi utilizado NaCl 0,1 molar.

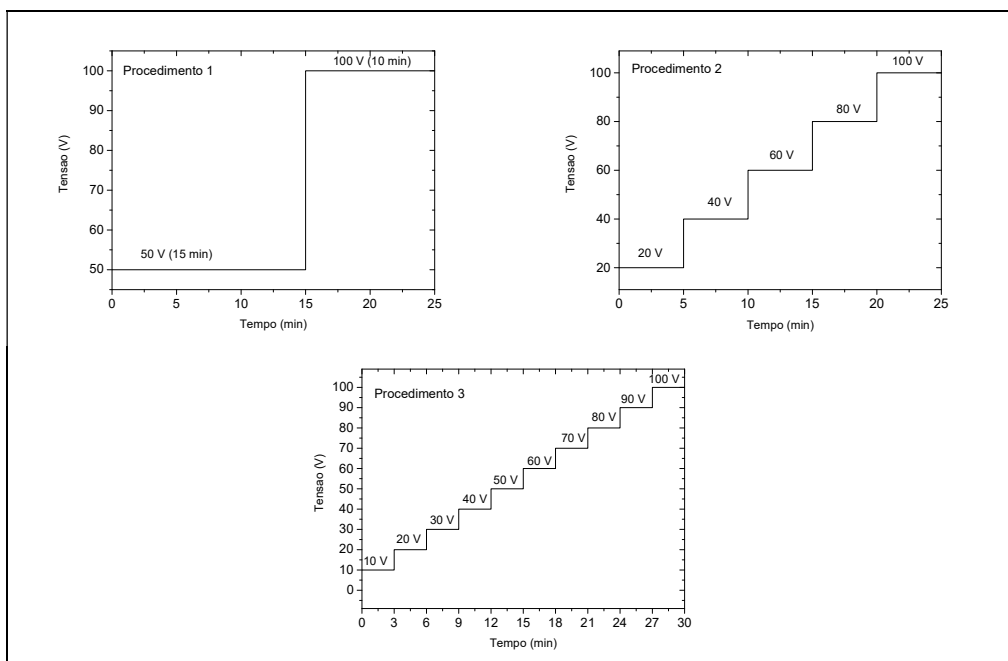


Figura 2. Procedimentos empregados para a obtenção dos revestimentos.

3. RESULTADOS

Durante a formação do filme foi analisada a variação da corrente elétrica com o tempo, para os três procedimentos, Fig. 3. Como pode ser observado, o valor da corrente aumenta com o decorrer do tempo e a partir de aproximadamente 20 minutos ela se mantém constante em $36,5\mu\text{A}$. A formação do filme acontece no período em que a corrente se mantém constante. Dessa forma, percebe-se que o filme se forma em um curto intervalo de tempo, 5 minutos para os procedimentos 1 e 2, e 10 minutos para o procedimento 3.

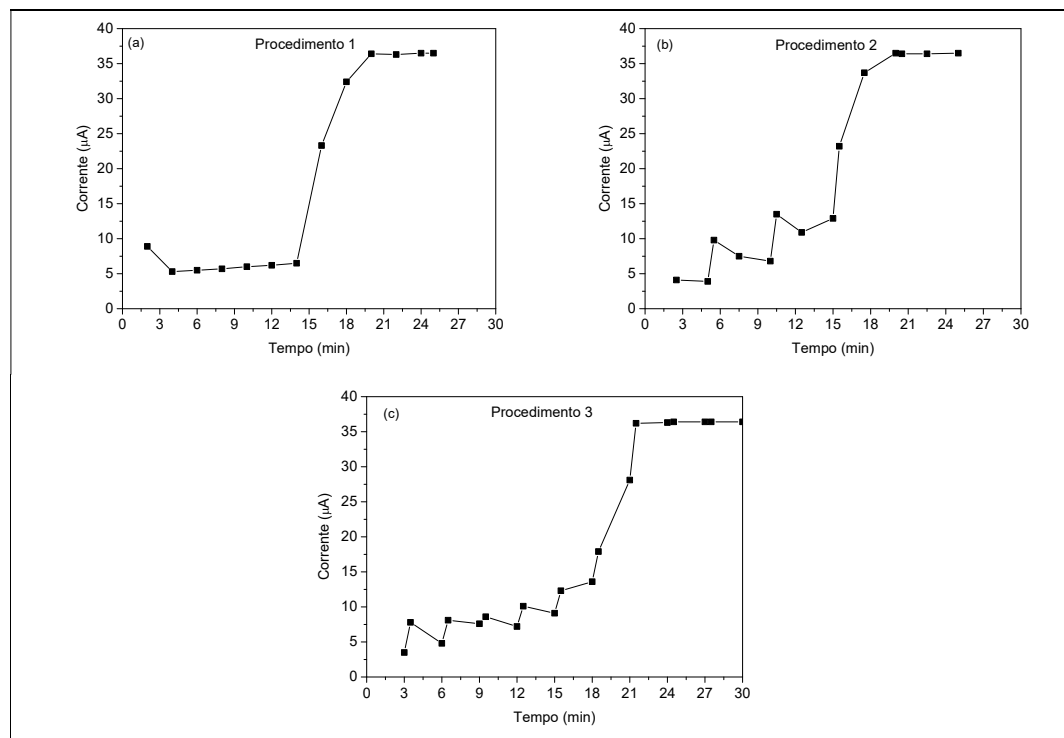


Figura 3. Evolução da corrente durante o preparo dos revestimentos para os três procedimentos empregados.

Seis amostras de cada ensaio foram preparadas durante a formação do revestimento e seus pesos foram analisados antes e após a formação do filme. A média das diferenças entre as massas iniciais e finais das amostras, para cada procedimento é apresentada na Fig. 4. Como pode ser observado nessa figura, o aumento de massa para os diferentes procedimentos é muito semelhante, ou seja, houve pouca formação de revestimento nas amostras, o que pode ser relacionado ao curto tempo de formação do filme, como explanado anteriormente e apresentado na Fig. 3.

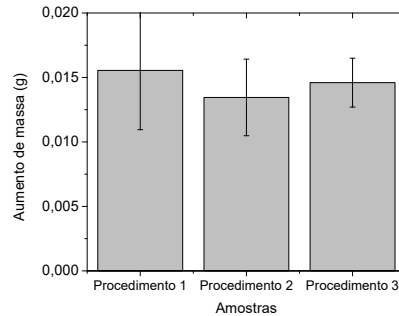


Figura 4. Média do aumento de massa para as amostras submetidas aos diferentes procedimentos de formação do revestimento.

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os três revestimentos e para o aço (substrato) são apresentadas na Fig. 5. Pela análise das curvas percebe-se que a presença dos revestimentos leva a um deslocamento das curvas para a região anódica, quando comparadas com o aço sem revestimento. Esse comportamento indica uma melhora em termos de resistência à corrosão para as amostras que foram tratadas com o plasma eletrolítico. Para a obtenção dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e do potencial de corrosão (E_{corr}), foi empregada a extrapolação das retas de Tafel na região anódica e catódica, e os valores obtidos são plotados na Fig. 6.

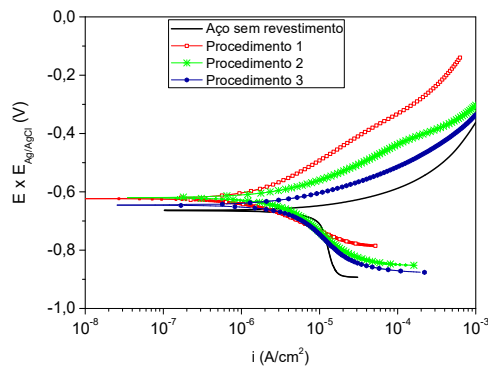


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica para os três revestimentos e para o substrato.

A partir da Fig. 6 pode ser observado que o potencial de corrosão para as amostras revestidas possuem valores maiores que o do aço sem revestimento (Aço-SR). Porém, uma comparação entre os diferentes ensaios mostra que os valores são muito próximos, o que indica filmes muito semelhantes. O valor de densidade de corrente de corrosão está relacionado à passagem de espécies responsáveis pela corrosão através da camada de proteção. Desta forma, quanto menor a corrente, maior será o caráter protetivo do filme. Observando-se a Fig. 6, percebe-se que todos os ensaios apresentam um valor mais baixo de corrente, quando comparados ao aço sem revestimento, o que indica uma maior resistência à corrosão.

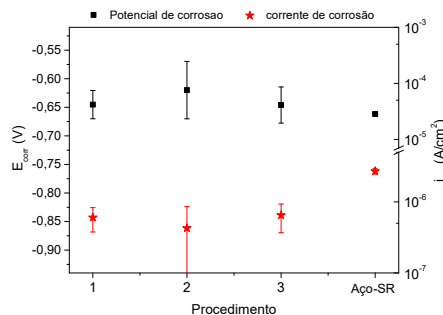


Figura 6. Resultado da extrapolação das retas de Tafel para o potencial e para a corrente de corrosão.

Outro estudo realizado para analisar a resistência das amostras a ambientes corrosivos foi o de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com o tempo de imersão. A Fig. 7 representa o resultado deste teste através dos diagramas Bode $|Z|$ e Bode Fase dos 3 ensaios realizados e do aço sem revestimento no primeiro tempo de imersão.

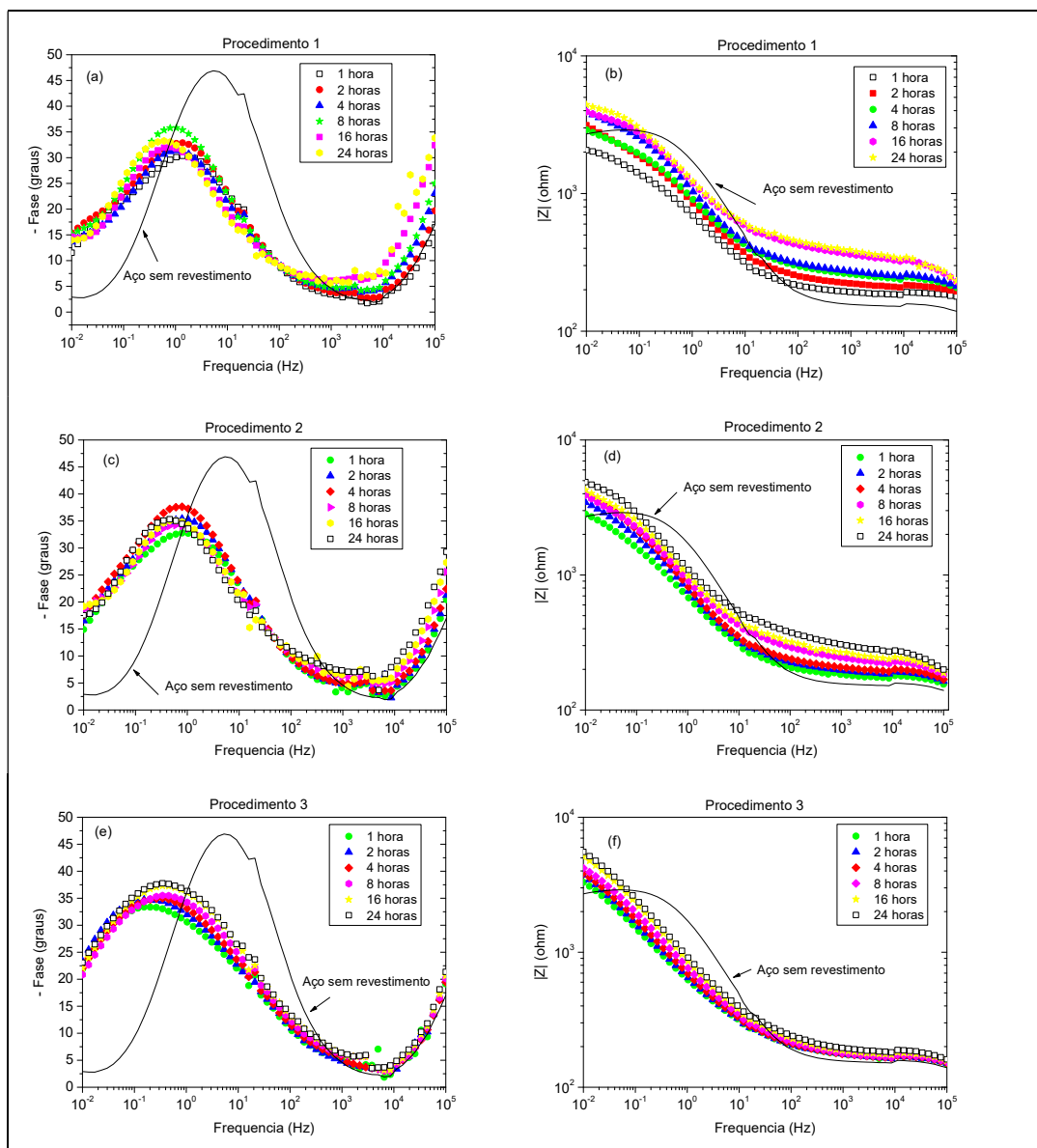


Figura 7: Diagramas Bode Fase e Bode $|Z|$ dos três revestimentos em diferentes tempos de imersão.

Em relação ao diagrama Bode Fase, um aumento no valor das fases das amostras em relação ao substrato indica que os filmes atribuíram um maior caráter capacitivo às amostras em relação ao aço sem revestimento. Analisando-se a Fig. 7, pode-se notar que todos os ensaios apresentam valores de fase abaixo dos valores obtidos para o aço sem revestimento, o que não confere aos revestimentos das amostras um melhor caráter capacitivo em relação ao substrato. Ou seja, os filmes formados não possuem caráter capacitivo, pois os valores de fase em médias e baixas frequências não ultrapassam 35° , o que indica processos corrosivos na superfície das amostras.

Os valores de impedância determinados em baixas frequências (10^{-2} Hz) são utilizados para caracterizar as propriedades de barreira contra a corrosão do material através da resistência total, RT. De acordo com a Fig. 7, a RT do aço sem revestimento no primeiro tempo de imersão corresponde a $2,7 \times 10^3$ ohm. Para as amostras com revestimento, observa-se que com o tempo de imersão ocorre um ligeiro aumento nos valores de $|Z|$, o que pode significar a formação de produtos de corrosão sobre a superfície, levando a um tamponamento dos poros do revestimento. Todos os ensaios apresentam RT próximos à RT do aço sem revestimento, na ordem de 10^3 ohm. Este resultado indica que o revestimento produzido não apresenta uma barreira eficiente contra a corrosão do aço.

4. RESULTADOS

Após o tratamento por plasma eletrolítico com solução de aluminato/fosfato de sódio, as amostras de aço apresentaram um aumento no peso e uma mudança na coloração da superfície, indicando que houve a formação de um revestimento. Os revestimentos obtidos mostraram uma pequena melhora em termos de corrosão na superfície do aço, como observado nos resultados de polarização potenciodinâmica. Porém, por EIE os resultados não foram muito relevantes, o que pode ser atribuído a especificidade da técnica, que é mais sensível à porosidades que possam existir na superfície.

De uma forma geral, o plasma eletrolítico mostrou-se eficiente para a formação de filmes de aluminato sobre o aço. Porém, os procedimentos empregados levaram a formação de revestimentos com características pouco eficientes em termos de resistência a corrosão. Esse fato pode ser atribuído ao pouco tempo de exposição das amostras à solução eletrolítica, bem como ao potencial atingido nas deposições.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro para a realização das análises.

6. REFERÊNCIAS

- Callister JR, W. D., 2006, “Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada”. LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 702 p.
- Meletis, E. I., Nie, X., Wang, F. L., Jiang, J. C., 2002, “Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces” Surface and Coatings Technology, Vol. 150, pp. 246–256.
- Oliveira, C. R., 2010, “Alteração das propriedades superficiais do alumínio via eletrólise a plasma”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba.
- Wang, Y., Jiang, Z., 2009, “In situ formation of low friction ceramic coatings on carbon steel by plasma electrolytic oxidation in two types of electrolytes”, Applied Surface Science, Vol. 255, pp.6240-6243.
- Wang, Y., Jiang, Z., Yao, Z., 2010, “Formation of titania composite coatings on carbon steel by plasma electrolytic oxidation”, Applied Surface Science, Vol. 256, pp.5818-5823.
- Wang, Y., Jiang, Z., Yao, Z., 2009, “Microstructure, bonding strength and thermal shock resistance of ceramic coatings on steels prepared by plasma electrolytic oxidation”, Applied Surface Science, Vol. 256, pp.650-656.
- Wang, Y., Jiang, Z., Yao, Z., Tang, H., 2010, “Microstructure and corrosion resistance of ceramic coating on carbon steel prepared by plasma electrolytic oxidation”, Surface and Coatings Technology, Vol. 204, pp.1685-1688.
- Wang, Y., Jiang, Z., Yao, Z., 2009, “Preparation and properties of ceramic coating on Q235 carbon steel by plasma electrolytic oxidation”, Current Applied Physics, Vol. 9, pp. 1067–1071.
- Yao, Z., Jiang, Y., Jiang, Z., Wang, F., Wu, Z., “Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation”, Vol. 205, pp.303-307.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho”.

STEEL SURFACE MODIFICATION BY ALUMINATE BASE COATING

First Author's Name, e-mail¹

Second Author's Name, e-mail²

Third Author's Name, e-mail²

Fourth Author's Name, e-mail

¹Institution and address for first author

²Institution and address for second and third author

Abstract. *The surface modification of steel has been a good way to increase your life in service, since it has limited corrosion resistance and wear. An efficient method for modifying the steel surface consists on preparing a ceramic coating on the metal surface by electrolytic plasma oxidation. In this work, the coating was prepared using sodium aluminate solution and sodium phosphate as the electrolyte. The characterization of the film surface was carried out by the potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The coatings obtained exhibited an increase in corrosion resistance compared to uncoated steel as can be seen in the results of potentiodynamic polarization. However, by EIS it was possible to detect some porosity on the coatings. The thickness probably did not appropriate to provide barrier protection to steel surface.*

Keywords: *steel, aluminate, EIS*