

Análise do processo de *sputtering* como alternativa ao processo galvânico

Mônia Aline Hunger Geiger¹

Luã Tainachi Mueller¹

Fernando Dal Pont Morisso¹

Sandra Raquel Kunst¹

Carlos Leonardo Pandolfo Carone¹

Cláudia Trindade Oliveira^{1*} 

Resumo

O processo galvânico tem alto grau poluidor devido à quantidade de efluentes geradas e à toxicidade dos produtos químicos utilizados no processo. Sabe-se que o cromo hexavalente é conhecido como um agente cancerígeno e os resíduos associados são perigosos e difíceis de serem tratados. Frente a isso, o desenvolvimento de novas tecnologias tem visado à obtenção de processos resistentes à corrosão, ambientalmente corretos e economicamente viáveis. A tecnologia alternativa que pode ir ao encontro desta necessidade é o PVD - physical vapor deposition, com o processo de *sputtering*. Neste contexto, este estudo tem como objetivo avaliar e comparar o desempenho de revestimentos de alumínio aplicados por *sputtering* com verniz em relação ao desempenho do revestimento de cromo eletrodepositado. Para tanto, os revestimentos foram aplicados em zamac e foram caracterizados morfológicamente e eletroquimicamente. Os resultados mostraram que os acabamentos de alumínio depositados por *sputtering* apresentam características equivalentes tanto no desempenho eletroquímico bem como nos ensaios morfológicos quando comparados ao revestimento cromado no processo convencional (galvanoplastia), podendo ser uma alternativa de substituição com âmbito sustentável.

Palavras-chave: Galvanização; *Sputtering*; Alumínio; Resistência à corrosão.

Analys of sputtering process as alternative to galvanic process

Abstract

The galvanic process has a high degree of pollution due to the amount of effluents generated and the toxicity of the chemicals used in the process. You know if hexavalent chromium is known as a carcinogen and the associated residues are dangerous and difficult to use. In view of this, the development of new technologies has been used to use corrosion resistant, environmentally friendly and economically viable processes. An alternative technology that can meet this need is PVD - physical vapor deposition, with a spray process. In this context, this study aims to evaluate and compare the performance of aluminum coatings applied by sputtering with varnish in relation to the performance of the electrodeposited chrome coating. For that, the coatings were applied in zamak and were characterized morphologically and electrochemically. The results shown when the aluminum finishes deposited by spraying show equivalent characteristics both in electrochemical performance and in morphological tests when compared to the chrome plating in the conventional process (electroplating), being an alternative of substitution with sustainable use.

Keywords: Electroplating; Sputtering; Aluminum; Corrosion resistance.

1 Introdução

A corrosão em superfícies metálicas tem um elevado impacto econômico, ambiental e de segurança na sociedade. Um dos processos mais utilizados e muito eficiente para conferir resistência frente à corrosão e prevenir os danos causados

pela mesma é a galvanoplastia, porém ela hoje é reconhecida como uma importante fonte de poluição ambiental. Diferentes resíduos líquidos são gerados no processo, e podem conter uma carga poluidora considerável de produtos químicos tais

¹Instituto de Ciências Criativas e Tecnológicas, ICCT, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

*Autor correspondente: ctofeevale@gmail.com



como metais pesados, além de cianetos e solventes [1,2]. Além disso, os produtos utilizados no processo produtivo são, em sua maioria, altamente tóxicos, com destaque aos riscos químicos pela exposição a névoas ácidas, básicas e vapores ou névoas contendo contaminantes metálicos [3]. Os depósitos de cromo são obtidos tradicionalmente a partir de eletrólitos contendo o cromo VI. Este metal tem sido associado ao aparecimento de câncer em seres humanos com inalação prolongada, além de ser tóxico a vida aquática [4]. Neste sentido, os processos de Physical vapor deposition (PVD), e com destaque o *sputtering* [5], têm se mostrado uma solução promissora, tanto no aspecto tecnológico como econômico, para substituir processos galvânicos. Seus revestimentos apresentam bom aspecto visual, resistência à corrosão, e baixo consumo de insumos se comparados aos da galvanoplastia. O PVD é uma tecnologia limpa e que não gera danos para a saúde do trabalhador.

Os revestimentos de PVD representam um meio confiável e de baixo custo para a melhoria de ferramentas e peças de máquinas. Além disso, as tecnologias modernas de PVD permitem produção em lotes com altas taxas de rendimento e controle, tão altas como aquelas típicas de processos de galvanoplastia. A estimativa do custo de capital para uma nova instalação de *sputtering* é alta em relação a uma galvânica. Já os custos operacionais são semelhantes aos da galvanoplastia, embora o *sputtering* possa ter custo inferior [6]. O custo de um revestimento a vácuo depende da dimensão e da quantidade de partes a serem revestidas, do número de ciclos de produção para cada hora, de turnos de trabalho por dia e pelas solicitações do ciclo de processo, isto é, se exige também um plasma inicial ou final, da espessura do revestimento metálico, da escolha do metal. As partes podem precisar da aplicação de verniz, tanto do verniz de base quanto em seguida ao revestimento (verniz top). As estatísticas mostram que os custos de revestimento por *sputtering* são iguais a 1/6 dos métodos tradicionais de cobertura (ex.: cromagem galvânica). Além disso, pode-se otimizar o processo aumentando o volume da câmara e gerenciando as formulações. A deposição por *sputtering* é largamente utilizada para depositar filmes finos sobre materiais condutores, revestimentos sobre vidro arquitetônico, revestimentos brilhantes sobre polímeros, filmes magnéticos para veículo de memória, filmes condutivos eletricamente e transparentes sobre vidro e redes flexíveis, lubrificante de filme a seco, revestimentos resistentes sobre ferramentas e revestimentos decorativos [7]. A elevada resistência à corrosão dos revestimentos decorativos de cromo hexavalente obtidos nos processos de galvanoplastia é bem conhecida pela sua grande utilização, e alta eficiência. Esse revestimento tem sido largamente utilizado na indústria moveleira e de calçados, obtido por eletrodeposição em peças de zamac. Podem ser citadas como vantagens da deposição por *sputtering* o fato do processo oferecer uma variedade de opções de depósitos, poder depositar elementos, ligas, estabilidade e alta durabilidade do alvo, processo inteiramente a seco e ambientalmente correto e possibilidade de camadas muito finas (espessuras de 0,5 a 3 μm) [7,8]. Como desvantagens do processo pode-se

citar a exigência dos movimentos para obtenção de filmes de espessura uniforme em todas as regiões da peça, já que a distribuição do fluxo não é homogênea; necessidade de refrigeração, já que a maior parte da energia incidente se transforma em calor, que deve ser removido, além de se ter o cuidado necessário com as contaminações [7]. Os substratos podem variar em tamanho e forma, podendo se depositar inclusive sobre geometrias complexas, tais como pulseiras e brocas. A taxa típica de deposição do *sputtering* fica entre 1-10 nanômetros por segundo. Processos de deposição física de vapor podem ser utilizados para depositar filmes de elementos e ligas, assim como compostos que utilizam processos de deposição reativos. Em processos reativos, os compostos são formados pela reação do material de deposição com um gás introduzido no ambiente, tais como o nitrogênio (por exemplo, nitreto de titânio, TiN), ou com um material de co-deposição (por exemplo, carboneto de titânio, TiC). Algumas das aplicações mais utilizadas de processos de deposição de PVD incluem revestimentos decorativos, filmes resistentes ao desgaste, filmes resistentes à corrosão, filmes com alta dureza para revestimentos de ferramentas e filmes magnéticos [9]. O alumínio é uma opção de depósito, não tóxica e que pode apresentar coloração próxima ao padrão do revestimento de cromo eletrodepositado [6]. Desta forma, o objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de uso do processo de *sputtering* de alumínio em substituição ao processo convencional galvânico no revestimento de peças de zamac, analisando a influência de vernizes protetores, sendo um deles por cura térmica e outro por radiação ultravioleta.

2 Materiais e métodos

2.1 Preparação da superfície

No processo industrial o máximo de peças engajeiradas correspondem ao preenchimento de 4 satélites (número máximo de satélites que o equipamento de *sputtering* suporta) com 50 peças cada. As amostras de zamac 5 apresentaram geometria circular com diâmetro de 40 mm, espessura de 5 mm e 2385 mm² de área total. As amostras foram preparadas pelo processo de vibro-acabamento, por um período de 4h, para a remoção de rebarbas e nivelamento da superfície e polidas [10]. Posteriormente as peças foram lavadas com tricloroetileno para remover as sujidades. As amostras com e sem polimento foram desengraxadas quimicamente em uma solução contendo 5% de hidróxido de sódio e 5% de cianeto de sódio por imersão, com agitação. Depois de lavadas e secadas em centrífuga, as peças foram fixadas em dispositivos denominados satélites e colocadas em estufa por uma hora a 90 °C para complementar a secagem realizada na centrífuga. Em seguida, as amostras foram envernizadas pelo processo de pistolas pressurizadas com o verniz base em um sistema semi-automatizado com as especificações do processo descritas na Tabela 1. Este verniz base auxilia no processo de nivelamento da superfície e confere o brilho necessário ao substrato.

Tabela 1. Dados do processo de aplicação do verniz base UV

Verniz	Composição	Viscosidade (CP – 25 °C)	Aplicação	Flash-off (min)	Intensidade de cura (MW/cm ²)	Lâmpada
Base UV	Poliéster acrilado	37,13	Pistola	10	UVA 280,3 UVB 229,6 UVC 71,1 UVV 244,9	Mercúrio de média pressão

Tabela 2. Condições operacionais de aplicação do revestimento de cromo eletrodepositado

Banho	Cobre alcalino	Cobre ácido	Níquel	Cromo
Ânodo	Cobre	Cobre fosforoso	Níquel	Chumbo
Densidade de corrente (A/dm ²)	1	4	4	10
Tempo (min)	30	20	25	2,5
Temp. (°C)	45-50	18-28	55-60	43-45
Agitação	Catódica	Ar	Ar	Não
Eletrólitos	60 g/L CuCN 28 g/L KCN Aditivos orgânicos	220 g/L CuSO ₄ 80 g/L H ₂ SO ₄ Aditivos orgânicos	250 g/L NiSO ₄ 7,5 g/L NiCl ₂ 45 g/L H ₃ BO ₃ 45 g/L H ₃ BO ₃	250 g/L H ₂ CrO ₄ 1,25 g/L H ₂ SO ₄
Após banho	lavagens e ativação ácida com H ₂ SO ₄ 5%	lavagens e ativação	lavagens	lavagens

Tabela 3. Parâmetros do processo de deposição de alumínio por *sputtering*

Parâmetro	Alumínio
Tipo de Alvo utilizado	Al 5052 F
% Pureza	96-97% Al, 2,2-2,8% Mg 0,4% Fe, 0,15-0,35% Cr 0,25% Si, 0,10% Cu, 0,10% Mn, 0,10% Zn
Distância entre o Alvo e as peças (mm)	150
Voltagem nominal (V)	1000
Amperagem Nominal (A)	25
Gás de trabalho	Argônio
Vazão de gás (sccm)	80
Pressão (mbar)	6x10 ⁻⁴

Após o envernizamento, as peças foram colocadas em um sistema de rotação para alastramento do verniz, permanecendo por cerca de 10 minutos e, depois disso, foram curadas no sistema de cura UV.

2.2 Eletrodeposição de cromo

Anterior à etapa de eletrodeposição de cromo, foi feita a limpeza das peças de zamac por meio de pré-tratamento químico, limpeza em ultrassom, desengraxe catódico em solução alcalina contendo tensoativos, ativação ácida e lavagens.

O processo de eletrodeposição consistiu na imersão em banho de cobre alcalino, que confere proteção à corrosão, seguido de cobre ácido, para nivelamento e brilho das peças. Depois disso, as amostras foram imersas em banho de níquel, com a finalidade de auxiliar o brilho para conferir o aspecto decorativo, e após foram cromadas.

A Tabela 2 apresenta as condições operacionais utilizadas em cada etapa do processo da galvanoplastia. Após a eletrodeposição de cromo e lavagens, as peças foram secadas com ar pressurizado e estufa a 100 °C.

2.3 Revestimento de alumínio depositado por *sputtering*

Após a aplicação do verniz base as amostras passaram pelo processo de *sputtering* para a deposição do alumínio. O equipamento utilizado para o *sputtering* tem capacidade para 6 satélites e 2 alvos, modelo DGK-36, marca Kolzer. Os principais parâmetros de deposição estão apresentados na Tabela 3.

Após a deposição por *sputtering*, foram aplicados dois tipos de verniz nas amostras, denominados verniz top UV e verniz top térmico. O verniz top UV apresenta composição Poliéster uretânico acrilado com subsequente cura UV. O verniz top térmico apresenta composição Acrílico uretânico catalisado com isocianato alifático com subsequente cura térmica. As condições de operação destes processos podem ser verificadas nas Tabelas 4 e 5. E na Tabela 6 é apresentado a nomenclatura das amostras de zamac de acordo com os revestimentos depositados.

2.4 Caracterização das amostras

A análise de morfologia e espessura de camada foram realizadas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura

Tabela 4. Variáveis do processo de aplicação do verniz top UV

Verniz	Composição	Viscosidade (cp – 25 °C)	Aplicação	Flash-off (min)	Intensidade cura (mw/cm ²)	Lâmpada
Top UV	Poliéster uretânico acrilado	32,29	Pistola	10	UVA 372,2 UVB 320,4 UVC 102,5 UVV 327,5	Mercúrio de média pressão

Tabela 5. Variáveis do processo de aplicação do verniz top térmico

Verniz	Composição	Viscosidade (cp – 25 °C)	Aplicação	Flash-off (min)	Temp (°C)	Tempo de estufa
Top térmico	Acrílico uretânico (A) catalisado com isocianato alifático (B) Proporção 2 A:1B	26,20	Pistola	10	80 °C	40 minutos

Tabela 6. Nomenclatura das amostras de zamac de acordo com os revestimentos depositados

Descrição do revestimento	Sigla utilizada
Zamac da liga Z5 polida sem revestimento	Zamac Z5
Cromo eletrodepositado	Cr ED
Alumínio depositado por <i>sputtering</i> sem verniz top	Al PVD
Alumínio depositado por <i>sputtering</i> com verniz top curado por UV	Al PVD UV
Alumínio depositado pelo processo de <i>sputtering</i> com verniz top com cura térmica	Al PVD T

(MEV) modelo JEOL-JSM 6510CV com resolução de 129 eV. As análises de composição química foram realizadas por meio de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), acoplado ao MEV, da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry. A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica, com uso de potenciostato Autolab PGSTAT302 com faixa de potencial de aproximadamente 10V e o software NOVA 1.8. As análises foram realizadas a temperatura ambiente (23 °C) com aplicação de varredura de potencial de 0,01 V/s iniciando em -0,2 V até 1 V com relação ao potencial de corrosão. As medições foram realizadas em uma solução de 0,85 mol/L de NaCl pH 6,87 em uma célula de três eletrodos, em que o fio de platina era o contra eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado (SCE) o de referência e o eletrodo de trabalho, com área de 1 cm².

3 Resultados e discussões

A Figura 1 apresenta a seção transversal da amostra de zamac com revestimento obtido por eletrodeposição (Zamac Z5). Observa-se que, no revestimento eletrodepositado, os filmes de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo apresentaram as seguintes médias de espessura: 8,97; 19,97; 24,92 e 0,267 µm, respectivamente. De acordo com os parâmetros de densidade de corrente utilizados no processo produtivo, as espessuras de camada esperadas para o banho galvânico seriam de 10 µm de cobre alcalino, 20 µm de cobre proveniente do banho de cobre ácido, 25 µm de níquel e cerca de 0,25 µm de cromo. O banho de cobre alcalino

cianídrico tem eficiência catódica de 75% e a deposição é de 1 µm a cada 3 minutos, com aplicação de densidade de corrente de 1 A/dm². A eficiência catódica do banho de cobre ácido é de 100%, o que corresponde a deposição de 1 µm por minuto, com aplicação de densidade de corrente de 4 A/dm². O banho de níquel possui eficiência de 95% e deposita cerca de 1 µm por minuto, com aplicação de 4 A/dm² de densidade de corrente. Já o cromo tem eficiência catódica de apenas 15% e deposita cerca de 0,25 µm a cada 2,5 A/dm² aplicado [11]. Isso indica que as espessuras estão de acordo com os valores esperados.

A Figura 2 mostra as micrografias das seções transversais das peças de zamac com revestimento de alumínio obtido por PVD, com posterior tratamento por UV e térmico.

Observa-se na Figura 2bc que o verniz base UV copia a superfície do zamac e nivela-a para receber os depósitos metálicos. Segundo Weber [12], o verniz base UV deve proporcionar uma superfície nivelada, de alto brilho, aderente ao substrato e auxiliar na proteção corrosão. A espessura média de camada para o depósito de alumínio é de 0,144 µm. Observou-se uma variação na espessura no depósito de alumínio. Uma provável alternativa para explicar isso, seria o fato de que a condição de preparação da amostra de alumínio não foi suficiente para obter uma espessura precisa medida por MEV. Apesar disso, se observa que houve a deposição de alumínio. Segundo Mattox [9], o rendimento de *sputtering* é o número de átomos desalojados da superfície do material por íon de bombardeamento. Este rendimento influencia largamente a sua taxa de deposição. Seu valor depende do material do alvo, da massa do íon de bombardeamento e de sua energia. Itikawa et al. [13] em

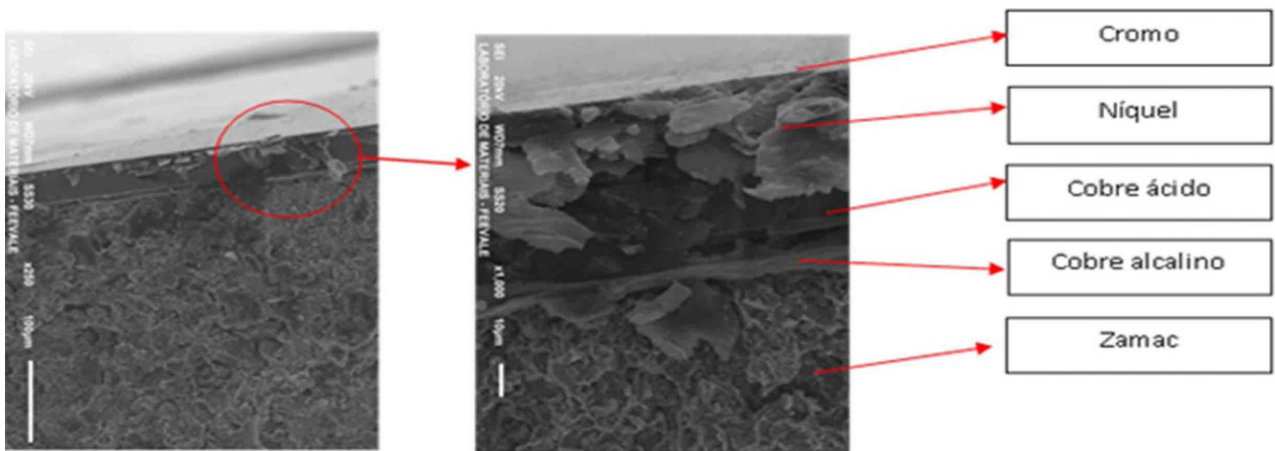


Figura 1. Seção transversal da amostra de zamac revestida com cromo eletrodepositado.

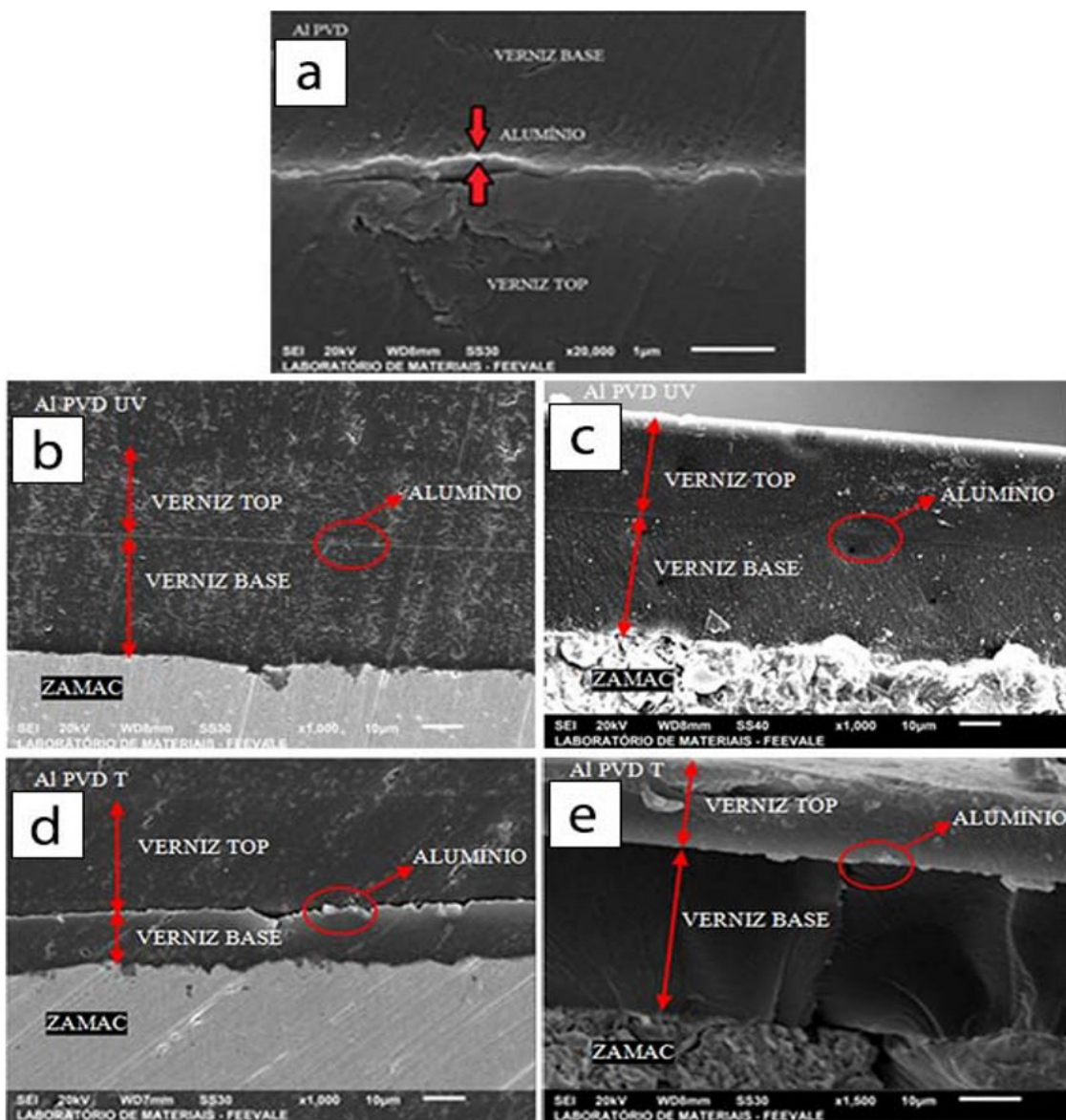


Figura 2. Micrografias das seções transversais das amostras (a) Al PVD; (b) amostra Al PVD UV embutida em resina; (c) amostra Al PVD UV quebrada por imersão em nitrogênio; (d) amostra Al PVD T embutida em resina; (e) amostra Al PVD T quebrada por imersão em nitrogênio.

seus estudos concluíram que o rendimento da deposição de cromo com um alvo de alta pureza utilizando uma energia de 1000 eV e gás argônio é de 2,009; e que o rendimento da deposição de alumínio para um alvo de alta pureza e gás argônio é de 1,527 nas mesmas condições de energia [14]. O rendimento para o alumínio é 24% inferior ao do cromo. Neste caso, é preciso considerar que o alvo de alumínio não era de alta pureza e as medidas de espessura tratam-se de médias de amostragem. A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados para a espessura de camada dos sistemas verniz base e verniz top. A preparação destas amostras foi realizada pelo método de embutimento em resina epóxi e por quebra da amostra utilizando nitrogênio líquido.

Em boa parte das amostras, as espessuras de camadas são uniformes em toda a extensão avaliada. No entanto, observa-se que os vernizes base e top do Al PVD T apresentaram disparidades nas medidas. Na amostra embutida, as medidas foram de 13,867 μm para o base e 27,873 μm para o top, enquanto na peça quebrada no nitrogênio, 29,237 μm no base e no top 14,279 μm . Esse comportamento pode ser observado nas micrografias obtidas ao MEV, conforme Figura 2. Excluindo estas exceções, a média geral de espessura do verniz base UV variou entre 29,702 μm , sendo o verniz top UV apresentando 24,694 μm e o verniz top térmico obteve a média geral de 21,552 e 21,076 μm .

A Figura 3 apresenta as micrografias de topo dos sistemas Cr ED, Al PVD UV, Al PVD T. Na amostra de Cr ED, observa-se uma superfície homogênea, livre de poros. Já as amostras Al PVD UV, Al PVD T apresentaram um filme homogêneo e sem fissura e/ou microporos. Na amostra de Al PVD UV, percebe-se a presença de microporos que se estendem por todo o revestimento. A ocorrência desses poros podem estar relacionados com a presença de bolhas de ar em função da evaporação do solvente retido. O filme de alumínio adere à

camada polimérica (verniz curado por radiação ultravioleta), iniciando as reações de polimerização e reticulação entre os produtos químicos das espécies presentes [15]. Essas reações ocorrem através da ação da radiação UV, sendo necessário adicionar à composição química uma substância sensível a essa radiação: o fotoiniciador. Ele é a molécula responsável pela absorção da radiação UV, na qual o mecanismo de cura inicia a reação de polimerização do radical livre. Para que essa reação ocorra, a luz ultravioleta deve penetrar no revestimento, para que o fotoiniciador possa absorve-la. Para tanto, duas condições são necessárias: a luz ultravioleta deve ter energia suficiente para penetrar no material e o revestimento não deve ser opaco, para não interferir na absorção dessa radiação [16]. O processo pelo qual uma substância líquida curada por UV é convertido em revestimento sólido após exposição à radiação UV pode ser dividida em quatro etapas: (1) interação entre luz UV e o fotoiniciador; (2) o rearranjo químico do fotoiniciador resultando na formação de radicais livres; (3) a reação desses radicais livres com a insaturação dos monômeros chamado de solvente reativo, iniciando as reações de polimerização por adição; (4) a continuação da polimerização dos radicais livres através da insaturação dos monômeros resultando no acoplamento com o polímero (tinta por cura UV), para que as interações resultem em excelente adesão no substrato [15]. As duas primeiras fases (interações do fotoiniciador com a luz UV e a formação dos radicais livres) pode ocorrer de acordo com os mecanismos de fragmentação homolítica do iniciador ou subtração de hidrogênio [17]. Na Figura 3 observa-se a presença de bolhas de ar em função da evaporação do solvente retido, que consiste no solvente reativo que não foi totalmente polimerizado.

A Figura 4 apresenta os resultados dos ensaios de polarização do Zamac Z5, Al PVDUV, Al PVD T e Al PVD.

Na Figura 4, observa-se que todos os revestimentos apresentam uma região anódica e uma região catódica bem definida, com potencial de corrosão aproximadamente constante para quase todos os revestimentos, incluindo o Zamac Z5. A única amostra que apresentou potencial de corrosão inferior foi a amostra AL PVD.

Além disso, todos os revestimentos com depósito de alumínio com verniz mostraram corrente de corrosão e densidade de corrente limite inferior ao do Zamac Z5. Isso indica que os revestimentos promoveram a formação de

Tabela 7. Espessuras de camada de verniz aplicada (μm)

Amostra	Verniz	Média por mbutimento	Média por quebra com N_2	Média Geral
Al PVD UV	Base	31,271	28,133	29,702
	Top	22,605	26,784	24,694
Al PVD T	Base	13,867	29,237	21,552
	Top	27,873	14,279	21,076

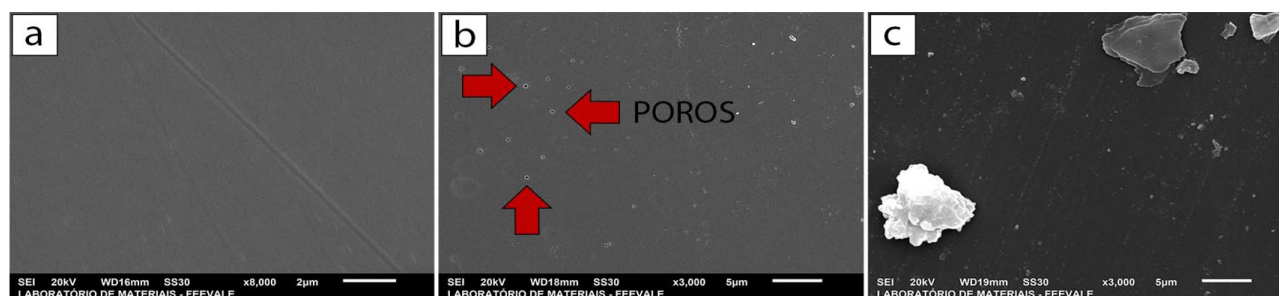


Figura 3. Micrografias da região de topo das amostras: (a) Cr ED, (b) Al PVD UV e (c) Al PVD T.

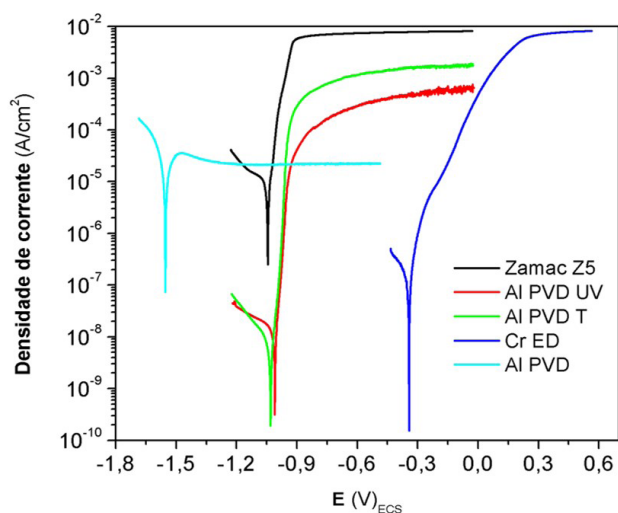


Figura 4. Curvas de polarização de amostras de Zamac Z5, Al PVD 1, Al PVD UV, Al PVD T e Al PVD em NaCl 0,85 M, pH 6,87.

uma barreira efetiva entre o substrato e o meio, protegendo efetivamente o substrato do ambiente corrosivo.

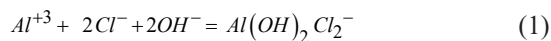
De acordo com a Figura 4, o potencial de corrosão encontrado para o Zamac Z5 foi de aproximadamente -1,04V. Este valor está de acordo com os resultados de outros estudos em Zamac 5, em que os ensaios de OCP e curvas de polarização em NaCl 0,6M mostraram potencial de corrosão entre -1 e -1,03V [18,19]. Esse comportamento pode estar relacionado com a reação de redução do oxigênio ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$), a qual é a principal reação catódica de corrosão do zinco neste meio. Observa-se que os valores de potencial de corrosão encontrados para o Zamac Z5 são muito próximos aos do zinco puro (-1,06V) e zinco eletrodepositado (-1,02), o que indica que o comportamento da liga frente à corrosão segue os mesmos padrões de comportamento do zinco [20].

Ainda com relação ao Zamac Z5, pode-se observar um aumento de densidade de corrente a partir do potencial de corrosão característico da formação de produto de corrosão sem apresentar uma região passiva bem definida. Inicialmente há dissolução do metal, juntamente com polarização por concentração. A dissolução continua dando início à formação de uma camada de produtos de corrosão sobre a superfície. Por fim, a curva apresenta um aumento de potencial associado a uma estabilidade da densidade de corrente, chegando à corrente limite e formação de camada pseudo-passiva, não totalmente passiva pois não há decaimento da densidade de corrente [19]. Com relação ao revestimento Cr ED observa-se que a densidade de corrente de corrosão foi menor e a resistência à polarização maior do que o Zamac Z5. Além disso, houve um aumento considerável na inclinação anódica e estabilização da corrente numa região que pode ser indicada como pseudo-passiva, que inicialmente bloqueia a dissolução dos revestimentos. Este efeito pode estar associado com a resposta de um óxido não-condutor e de película fina (5-25 Å) formado espontaneamente sobre a superfície do cromo em contato com o ar, composto de

hidróxido de cromo não cristalino na parte exterior com ilhas de Cr_2O_3 cristalino disperso na parte interna. Esta região passiva se estende até potenciais mais altos e depois é seguido por um aumento acentuado na densidade de corrente, comportamento este relacionado com a ruptura local da película de óxido protetor e crescimento de um pite estável. Este revestimento teve uma baixa corrente de corrosão pela formação da barreira anódica e uma inibição catódica de reação de redução de oxigênio, ambos atribuídos ao efeito protetor contínuo da película de óxido/hidróxido de cromo formada nas superfícies [21]. O revestimento de Al PVD não exibiu microfissuras, mas sim defeitos de porosidade e vazios comuns para o processo de PVD. Observa-se que o potencial de corrosão do revestimento de Al PVD é mais nobre que o Cr ED. Este resultado demonstrou que o revestimento obtido por PVD foi mais resistente à corrosão, potencialmente devido ao filme de óxido passivo [21].

Para o revestimento Al PVD, que não foi aplicado verniz, observou-se maior densidade de corrente de corrosão, seguido do Zamac Z5 e da amostra Cr ED. O alumínio apresentou uma camada descontínua por MEV (Figura 2), o que poderia estar associado a este fato, porém, neste caso, esperava-se que o comportamento fosse o do zamac, o que não foi encontrado. Uma possível razão para este potencial seria a presença de magnésio presente na liga Al 5052-F utilizada como alvo para o depósito de *sputtering*. Segundo a série galvânica no fluxo de água do mar utilizando como padrão o eletrodo de calomelano saturado, o potencial de corrosão do magnésio varia de -1,60 a -1,63 [22]. Outra provável explicação para a amostra Al PVD apresentar comportamento menos nobre seria devido à espessura da camada de alumínio depositada não ser suficiente para resistência à corrosão.

Caporali et al. [23] estudaram a ação protetora de camadas finas de alumínio eletrodepositado sobre aço carbono, obtido por meio de eletrorredução a partir de líquido iônico. Potencial de circuito aberto e curvas de polarização foram realizadas utilizando solução de NaCl 3,5% e ECS. As amostras com revestimento de alumínio caracterizaram-se por um período inicial em que o potencial permaneceu praticamente inalterado, seguido por uma mudança para potenciais mais negativos. Este comportamento foi muito próximo ao do alumínio puro, e pode ser relacionado com a alteração da superfície devido à degradação da fina camada de óxido de alumínio presente na amostra que é removido nas soluções contendo cloreto, de acordo com a seguinte reação (Equação 1):



As amostras revestidas com 12, 24 e 40 μm de alumínio apresentaram potenciais variando entre - 0,90 e - 1,05 V. Espessuras maiores apresentaram maior resistência, mas em todos os casos houve corrosão por pite.

Khireche et al. [24] estudaram os efeitos da adição de zinco e estanho na liga de alumínio puro. Foram realizadas

curvas de polarização utilizando solução de 3% NaCl em SCE. O potencial encontrado para alumínio puro foi de -1,02V, com taxa de corrosão de 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e resistência de polarização de 78 $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$.

O filme de Al_2O_3 não é estável em água. Torna-se $\text{Al}(\text{OH})_3$ por hidratação. Neste caso, a acumulação de óxido / hidróxido sobre superfície do eletrodo retarda a dissolução de Al, bem como a evolução de H_2 através do bloqueio de locais ativos. O comportamento passivo é observado nas curvas de polarização anódica de Al puro e ligas de Al-Zn. Este é o mesmo comportamento que ocorreu com Al PVD. Contudo, ligas Al-Zn-Sn não exibem nenhuma região passiva. Este estado passivo é seguido por um aumento acentuado para o potencial de pite.

Para as amostras contendo verniz, Al PVD UV e Al PVD T, observaram-se as menores densidades de corrente e menores taxas de corrosão, bem como maior resistência a polarização, o que indica um comportamento melhor com respeito a corrosão em comparação ao revestimento de cromo eletrodepositado. Percebe-se que o verniz inibe a oxidação do cromo e do alumínio quando aplicado logo após a deposição de *sputtering*. Além disso, este comportamento ainda foi melhor para o verniz térmico, em comparação ao UV, apresentando uma resistência de polarização de 3 ordens de grandeza comparativamente a duas ordens de grandeza do UV.

4 Conclusões

Os testes de caracterização apresentaram melhor desempenho para os revestimentos obtidos por *sputtering* com aplicação de verniz em comparação ao revestimento eletrodepositado, sendo que os vernizes top térmico acrílico uretânico catalisado e a base de oligômeros poliéster uretânico acrilado curado por UV aplicado sobre o alumínio não apresentaram uma diferença significativa.

Referências

- 1 Bernardes AM, Níquel CLV, Schianetz K, Soares MRK, Santos MK, Schneider VE. Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica. 1. ed. Porto Alegre: Senai; 2000.
- 2 Cavalcanti JEW. Manual de tratamento de efluentes industriais. 2. ed. São Paulo: Editora Cavalcanti; 2012.
- 3 Silva CS. Determinação de cromo hexavalente no ambiente de trabalho de galvanoplastias e em fluido biológico de trabalhadores [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1991.
- 4 Meyer E. Chemistry of hazardous materials. New Jersey: Prentice- Hall; 1997.
- 5 Reeve DJ. Environmental improvements in the metal finishing industry in Australasia. Journal of Cleaner Production. 2007;15:756-763.
- 6 Navinsek B, Panjan P, Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. Surface and Coatings Technology. 1999;116:476-487.
- 7 Biassoli M, D'Esposito A. Nanotecnologie e plastiche nanostrutturate. La Revista Del Colore: Verniciatura Industriale. 2004;37:299-306.

Na caracterização morfológica, os sistemas com depósito de alumínio apresentaram uma variação da espessura sendo que a justificativa teria sido a condição de preparação da amostra de alumínio. Além disso, observou-se que a amostra obtidas por *sputtering* com aplicação de verniz UV a presença de microporos que se estenderam por todo o revestimento. A ocorrência desses poros pode estar relacionados com a presença de bolhas de ar em função da evaporação do solvente retido. O filme de alumínio adere à camada polimérica (verniz curado por radiação ultravioleta), iniciando as reações de polimerização e a reticulação entre os produtos químicos das espécies presentes.

Contudo, nos ensaios eletroquímicos, todos os revestimentos com depósito de alumínio com verniz mostraram corrente de corrosão e densidade de corrente limite inferior ao do Zamac Z5. Isso indica que os revestimentos promoveram a formação de uma barreira efetiva entre o substrato e o meio, protegendo efetivamente o substrato do ambiente corrosivo.

No entanto, observou-se que o verniz poliéster acrilado por cura UV não apresentou um desempenho satisfatório conforme indicado pela literatura e necessita de ajustes em sua formulação. Seria interessante utilizar esse mecanismo de cura uma vez que o processo de cura dos vernizes UV é muito mais rápido se comparado ao processo de cura térmica em estufa. Os resultados obtidos indicam que estes revestimentos podem ser uma alternativa viável e sustentável para substituição do cromo galvânico nas aplicações avaliadas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CNPq, FAPERGS e Instituto Nacional de Engenharia de Superfície - INCT.

- 8 Kolev I. Coatings on plastics: technology designed for a wide range of solutions. Venlo: Hauzer Techno Coating B; 2012.
- 9 Mattox DM. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed. Boston: Elsevier; 2010.
- 10 Davis JR. Metals handbook: properties and selection. 2nd ed. Printed in the United States of America: ASM; 2010
- 11 Castro EP, Sillos RM. Manual técnico tratamento de superfícies. 4. ed. São Bernardo do Campo: Surtec do Brasil Ltda; 2012.
- 12 Weber E, Abell P. UV-curable basecoats and clearcoats for automotive lighting. Radtech Report. 2003;17(6):59-65.
- 13 Itikawa NIY, Kasumata S, Matsunami N, Miyagawa KM, Shimizu R, Yacamura Y, et al. Energy dependence of the yields of Ion- Induced Sputtering of Monoatomic Solids. Nagoya: Institute of Plasma Physics, Nagoya University; 1983.
- 14 Schmid M. A simple sputter yield calculator. Nagoya: Institute of Plasma Physics, Nagoya University; 2009 [acesso em 18 maio 2019]. Disponível em: <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>.
- 15 Fazenda JMR. Tintas & vernizes ciência e tecnologia. 2. ed. São Paulo: Abrafati; 2010.
- 16 Lin A. FDA compliant testing for energy curable materials used in flexible packaging. In: UV & EB Conference Proceedings of the RadTech Europe; 2003 Nov 3-5; Berlin, Germany. Hague: RadTech Europe; 2003. Vol. 1; p. 232-335.
- 17 Melby EG, Harman P, Weaver J, Williams R. Novel adhesives and coatings for food packaging with low extractables. In: UV & EB Conference Proceedings of the RadTech International; 2003. Bethesda: RadTech Europe; 2003.
- 18 Führ LT, Ludwig GA, Martins MR, Vecchia FD, Rieder E, Malfatti C, et al. Effects of mould temperature in squeeze casting of zamak 5. Materials Science Forum. 2014;775-776:729-732.
- 19 Mouanga M, Berçot P, Rauch JY. Comparison of corrosion behavior of zinc in NaCl and in NaOH solutions, Part I: corrosion layer characterization. Corrosion Science. 2010;52:3984-3992.
- 20 Li MC, Li LJ, Zhang QW, Qian Y, Luo SZ, Shen JN. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions. Journal of Solid State Electrochemistry. 2007;11:1319-1325.
- 21 Maeng S, Axe L, Tyson TA, Cote P. Corrosion behaviour of electrodeposited and sputtered Cr coatings and sputtered Ta coatings with α and β phases. Surface and Coatings Technology. 2006;200:5767-5777.
- 22 Jafarzadeh S, Adhikari A, Sundell PE, Pan J. Study of PANI-MESA conducting polymer dispersed in UV-curing polyester acrylate on galvanized steel as corrosion protection coating. Progress in Organic Coatings. 2011;70:108-115.
- 23 Caporali S, Fossati A, Lacchi A, Perissi I, Tolstgouzov A, Bardi U. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion. Corrosion Science. 2008;50:534-539.
- 24 Khireche S, Boughrara D, Kadri A, Hamadou L, Benbrahim N. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3wt.% NaCl solution. Corrosion Science. 2014;87:504-516.

Recebido em: 30 Jul. 2020

Aceito em: 18 Maio 2021