INTERCORR2008_005

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

NANOTECNOLOGIA APLICADA A TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA O AÇO CARBONO 1020 COMO ALTERNATIVA AO FOSFATO DE ZINCO

Kelly Bossardi[1], Jane Zoppas Ferreira[2]

Abstract

Steel treatment systems had been to increase the corrosion resistance and to improve the paint adhesion on substratum. However, the conventional phosphatation causes damage to the environment. With the purpose to permit a sustainable development, new treatments process haves been developed in order to replace the phosphatation process, to minimize the environmental impact and to promote the progress in the treatments. This work has been carried out an assessment comparative between two different steel treatments free of heavy metals for low carbon steel, nanoceramic and silane and the phosphatation. Steel carbon plate 1020 was used as a substrate. The results of mechanical resistance demonstrated a good performance of all treatments. Regarding anticorrosive resistance, can be verified that the tested treatments have had a peculiar performance in each different situations, showing a small superiority considering the phosphating of zinc. However the results of corrosion resistance, for the samples whose treatments had been conjugated with painting, showed that all systems had a similar and satisfactory behavior.

Resumo

Diversos sistemas de tratamento superficial têm sido utilizados com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão e melhorar a adesão da tinta sobre o substrato ferroso. O tratamento mais utilizado, a fosfatização convencional, apesar de eficiente, traz danos ao meio ambiente. Com o intuito de realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de tratamentos têm sido desenvolvidos a fim de substituir o processo de fosfatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso na área. Neste trabalho, foi realizada uma avaliação comparativa entre dois tratamentos superficiais para aço de baixo carbono isento de metais pesados, como nanocerâmico e silano e a fosfatização. Para este estudo foram utilizadas chapas de aço-carbono ABNT 1020 laminado a frio como substrato. Os resultados de resistência mecânica demonstraram um bom desempenho de todos os tratamentos. Quanto à resistência anticorrosiva pode-se verificar, a partir das curvas de polarização, que os tratamentos testados se comportam de maneira peculiar nos diferentes meios, mostrando uma ligeira superioridade com relação ao fosfato de zinco. Os resultados quanto à resistência à corrosão, para as amostras cujos tratamentos foram conjugados com pintura a pó, mostraram que todos os sistemas obtiveram comportamento semelhante e satisfatório.

Palavras-chave: corrosão, nanotecnologia, fosfatização, meio ambiente

[1] Mestre, Analista da Qualidade – MARCOPOLO SA
[2] Doutor, LACOR/PPGEM/UFRGS

Introdução

Com o desenvolvimento tecnológico das formulações de tintas e métodos de aplicação, o processo de fosfatização sofreu diversas alterações. Porém, as altas exigências no aperfeiçoamento ainda maior do sistema de tratamento visando baixíssimas quantidades de resíduos gerados no processo, limitam o ciclo de vida deste sistema. O uso da nanotecnologia, como fornecedora dos recursos necessários para cobrir as exigências atuais do processo de fosfatização, aponta como uma tecnologia promissora para o tratamento de superfícies metálicas[1,3].

O segmento de tratamento de superfície prévio à pintura emprega grandes esforços para o desenvolvimento de novos processos, sendo objetivada a busca por revestimentos que proporcionam melhor desempenho em relação à resistência à corrosão, maior produtividade e menor geração de resíduos. Devido à alta competitividade existente, os novos sistemas necessitam de maior dinamismo, como por exemplo, processos com menor tempo de processamento. Não é apenas o aumento de produtividade que é requerido, mas também processos que proporcionem reduções significativas em relação ao uso de recursos naturais[2].

Uma nova geração de tratamentos de conversão tem sido descoberta recentemente para substituir os revestimentos de fosfatos, com a melhoria significativa tanto no campo ecológico como na questão econômica. Estes processos, estando livres de metais pesados tais como níquel, manganês, zinco, fósforo e cromo, apresentam segurança aos trabalhadores e promovem a redução no uso de águas[4].

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo entre um processo de fosfatização comercial e dois outros tipos de revestimentos, nanocerâmico e silano, também comerciais. Chapas de aço-carbono 1020 laminado a frio foram utilizadas como substrato. Com o objetivo de verificar a resistência anticorrosiva dos tratamentos sem pintura foram realizados ensaios de exposição à umidade, imersão em água, imersão em soluções aquosas de pH 2 e pH 10 e curvas de polarização em soluções de NaCl, NaOH e H_2SO_4. As amostras pintadas com tinta a pó microtexturizada foram submetidas aos ensaios de exposição à névoa salina neutra, dióxido de enxofre e umidade, além dos ensaios mecânicos de aderência, flexibilidade e impacto.

Experimental

Foram utilizados três diferentes tratamentos superficiais comerciais conforme descrito a seguir. Todos os tratamentos foram efetuados através do processo de imersão.

Os parâmetros de concentração, tempo e temperatura dos banhos permaneceram constantes durante o processamento das chapas. As etapas dos processos estão descritas na **tabela 1**. É importante ressaltar que, na 4ª etapa, os sistemas silano e nanocerêmico foram montados com água deionizada, conforme especificações dos fornecedores dos produtos.

Para alguns ensaios foram confeccionadas amostras tratadas e pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta. A aplicação da tinta em pó nos corpos-de-prova foi efetuada por um sistema eletrostático. Após a aplicação da tinta as amostras foram curadas em estufa convencional com tempo de cura de 10 minutos a 200ºC. A espessura da camada de tinta nos corpos-de-prova variou entre 70 μm. a 75 μm.

Para verificar o comportamento dos tratamentos, foram realizados ensaios de resistência mecânica e química. Os ensaios mecânicos de flexibilidade, impacto e aderência foram realizados com a finalidade de verificar a ancoragem da tinta nos tratamentos estudados. Os corpos-de-prova, após passarem pelos tratamentos estudados, foram pintados com tinta em pó preta poliéster microtexturizada. Os ensaios de resistência à corrosão foram realizados com todas as amostras, ou seja somente tratadas e/ou tratadas e pintadas:

Curvas de polarização: para o levantamento das curvas de polarização, foi utilizado um potenciostato PAR 362 da EG&G. Todos os reagentes empregados para a preparação das soluções eram de pureza analítica. Foram utilizadas soluções 0,1 M de ácido sulfúrico, 0,1 M de cloreto de sódio e 0,1 M de hidróxido de sódio.

Ensaios de imersão: as amostras foram colocadas em imersão em água a $(38 \pm 2)^{o}C$, e em soluções com pH 2 e pH 10 a temperatura ambiente.

Ensaios acelerados em câmaras: foram realizados ensaios de exposição a atmosferas controladas de dióxido de enxofre (SO_2), névoa salina neutra e umidade relativa 100%, conforme normas ASTM G085, ASTM B117 e NBR 7351, respectivamente.

Ensaios mecânicos: os ensaios de flexbilidade, impacto e aderência foram realizados nas amostras pintadas.

Resultados

Na **figura 1,** é possível observar o aspecto das chapas de aço-carbono após serem tratadas com os três tratamentos descritos anteriormente. A figura 1(a) apresenta o aspecto acinzentado característico do tratamento com fosfato de zinco. As figuras 1 (b) e (c) mostram as chapas tratadas com nanocerâmico e com silano, respectivamente. Como pode ser observado, ao invés de uma camada cinza e cristalina produzida pela fosfatização, obtém-se uma camada dourada nas chapas tratadas com silano e levemente amarelada, com nanocerâmico. A figura 1 (d) mostra a amostra tratada e pintada com tinta em pó preta.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos mostraram um excelente desempenho em todos os casos, ou seja, não houve aparecimento de rachaduras ou destacamento do filme de tinta, indicando uma boa ancoragem da tinta.

O desempenho de resistência à corrosão foi verificado em diferentes meios e condições:

Curvas de polarização:
Na **figura 2 (a)** é possível observar as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de ácido sulfúrico 0,1 M. Todos os tratamentos apresentaram potencial de corrosão muito próximos ao do substrato, em torno de –500 $mV_{(ECS)}$. Pode-se notar que o tratamento nanocerâmico apresentou menores densidade de corrente desde o potencial de corrosão até 800 $mV_{(ECS)}$, que resulta em uma melhor proteção contra corrosão nesta faixa de potencial. A partir deste potencial, os picos de corrente podem ser interpretados como ataque localizado, talvez através de porosidade do filme, impedindo a passivação. Já para o silano, a partir de 800 $mV_{(ECS)}$, ocorre uma faixa de passivação bem definida, se comparada ao substrato nu ou tratado com fosfato de zinco. A **figura 2 (b)** mostra as curvas de polarização catódica na mesma solução. É possível observar que os revestimentos que desenvolveram menores

densidades de corrente em meio ácido foram o silano e o nanocerâmico, indicando uma maior polarização catódica da superfície revestida.
A **figura 3 (a)** mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de hidróxido de sódio 0,1 M. Na área demarcada é possível observar que desde o potencial de corrosão, - 500 $mV_{(ECS)}$ até, aproximadamente 700 $mV_{(ECS)}$, não houve desenvolvimento da corrente, permanecendo em, praticamente, zero. Em meio alcalino, portanto, o sistema não desenvolve corrente mesmo após polarização de mais de 1,0 V, independente do revestimento.
A **figura 3 (b)** apresenta as curvas de polarização catódica em solução de hidróxido de sódio 0,1M. Observa-se que não há alteração do comportamento eletroquímico. Portanto, em meio alcalino, os revestimentos estudados, aparentemente, não se degradam e mantém a passividade do substrato.
A **figura 4 (a)** mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio 0,1 M. Podem ser observadas pequenas diferenças nos potencias de corrosão (Ecorr), que foram medidos a partir do levantamento das curvas. Os valores dos Ecorr foram para o aço nu, -440 mV_{ECS}; revestido com fosfato de zinco, -400 mV_{ECS}; revestido com nanocerâmico, -438 mV_{ECS} e com silano, -380$mV_{ECS.}$ Isto mostra que o revestimento nanocerâmico pode apresentar porosidade ou defeitos, que deixam o substrato à mostra. Em meio salino o mesmo comportamento nos três tratamentos propostos pode ser observado. A **figura 4 (b)** mostra as curvas de polarização catódica na mesma solução. Não se observou alteração significativa na densidade de corrente entre os tratamentos estudados.

Ensaios de imersão em água:
Com 24 horas de exposição já é possível observar pontos de corrosão vermelha na amostra fosfatizada e amarelamento na amostra tratada com nanocerâmico. Através das fotos é possível observar a evolução gradativa da corrosão nas chapas tratadas com fosfato de zinco. Nas chapas tratadas com nanocerâmico, com 48 horas a mancha amarela se intensifica e pontos de corrosão vermelha aparecem nesta região após 72 horas de imersão. O tratamento nanocerâmico retarda o aparecimento da corrosão vermelha. Já as chapas tratadas com silano mostram que a camada de silano apresenta pontos de corrosão vermelha mais intensos que nas amostras fosfatizadas já nas primeiras 24 horas. Com 48 horas observou-se o aparecimento de pontos pretos. É possível observar a evolução gradativa da corrosão vermelha e dos pontos pretos até o final do ensaio, conforme **tabela 2**.

Ensaios de imersão em soluções com pH 2 e pH 10:
No ensaio de imersão em pH 2 foi observada alteração acentuada nos três tratamentos estudados. A perda da proteção foi constatada já na primeira hora de imersão. Foi observada a presença de pontos pretos por toda superfície nas chapas fosfatizadas e na região das bordas nas chapas com nanocerâmico após 30 horas de imersão. Estes pontos pretos só apareceram nas chapas tratadas com silano após 48 horas de imersão. Pontos de corrosão vermelha apareceram nas chapas fosfatizadas e com nanocerâmico com 48 horas, e nas chapas tratadas com silano após 72 horas. Em 96 horas de imersão constatou-se intensa corrosão vermelha e a presença de pontos pretos. Durante todo ensaio ocorreu alteração do pH, sendo ajustado em $2 \pm 0,2$ a cada análise. O pH da solução, após 20 horas encontrava-se alterado, sempre com valor mais elevado, sugerindo a alcalinização do meio. O pH era ajustado após cada observação.
Já em pH 10 se observou um leve amarelamento das chapas fosfatizadas e nenhuma alteração nas chapas com os outros dois tratamentos propostos. Foi necessário ajuste de pH no ensaio das chapas tratadas com silano em 30 horas de imersão.
Os resultados dos ensaios de imersão em pH 10 estão de acordo com os resultados da curva de polarização em NaOH 0,1 M que desenvolveu corrente anódica somente em potenciais mais positivos. Isto mostra que no potencial de repouso (corrosão) não se observa alteração.

Ensaios acelerados em câmaras:
Dióxido de Enxofre (SO_2): após o primeiro ciclo do ensaio de Kesternich já é possívell observar o produto de corrosão em toda a superfície nas chapas com os três tratamentos estudados, entretanto nas amostras tratadas com nanocerâmico e silano a corrosão foi menos intensa. Ou seja, os revestimentos silano e nanocerâmico parecem retardar levemente o início do processo corrosivo. As amostras tratadas e pintadas expostas à atmosfera de dióxido de enxofre não apresentaram alterações significativas. Somente foi observado o aparecimento da corrosão vermelha no corte. Não se observou empolamento e desplacamento da tinta. As amostras ficaram expostas por 10 ciclos.

Névoa Salina Neutra (salt-spray): após as primeiras 24 h de exposição todas as amostras apresentam corrosão intensa, independente do tratamento utilizado, mostrando que os três tipos de tratamento não devem ser utilizados como tratamento superficial final, em função de porosidades e/ou imperfeições, deixando o substrato aparente ao meio agressivo. Os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina neutra das chapas tratadas e pintadas com tinta em pó poliéster microtexturizada na cor preta, mostraram que após 48 horas de exposição começaram a aparecer alguns pontos de corrosão vermelha no corte. As chapas ficaram expostas à atmosfera salina até 628 horas. É importante ressaltar que não se observou o aparecimento de empolamento da tinta durante todo ensaio, indicando a perfeita ancoragem da tinta nos tratamentos estudados. Após o término do ensaio as chapas foram retiradas da câmara e submetidas ao ensaio de desplacamento da tinta. Em nenhuma das amostras houve o desplacamento da tinta

Resistência à umidade: nas primeiras 24 horas já se observou o aparecimento de pontos de corrosão vermelha nas chapas fosfatizadas, e pontos de corrosão vermelha e pontos pretos nas chapas tratadas com nanocerâmico e com silano. A intensificação da corrosão se observou com 72 horas de exposição à umidade. Comparando com os resultados do ensaio de imersão em água destilada observa-se comportamento semelhante, com uma ligeira superioridade nas chapas tratadas com nanocerâmico quando em imersão.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

A **figura 5 (a)** mostra a microscopia eletrônica de uma chapa de aço-carbono 1020 sem tratamento superficial. Na **figura 5 (b)** é possível observar a camada de fosfato de zinco com grãos bem formados e bem compactos. Comparando a chapa sem tratamento superficial com a **figura 5 (c)** , chapa de aço tratada com nanocerâmico, é possível observar o encobrimento das imperfeições, indicando a presença de camada nanocerâmica. Estas imperfeições são visíveis na chapa crua. Não é possível visualizar morfologia da camada de nanocerâmico por se tratar de um revestimento nanométrico. O mesmo é observado na **figura 5 (d),** que mostra a imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra de aço-carbono tratada com silano. É observado o encobrimento das imperfeições mostrando a presença de um filme sobre o substrato.

Conclusões

Os revestimentos nanocerâmico e silano apresentaram um melhor desempenho em meio ácido, por desenvolverem densidades de corrente inferiores ao aço nu ou tratado com fosfato; Ainda em meio ácido, o tratamento silano apresentou uma maior faixa de passivação se comparado ao aço nu ou tratado com fosfato de zinco; Em meio alcalino, de -500 mV até,

aproximadamente 700 mV, os três tratamentos superficiais conferem uma passivação ao substrato de aço, pois não houve desenvolvimento de corrente, permanecendo em praticamente zero, independente do tratamento superficial;
Os processos nanocerâmico e silano são realizados em tempos mais curtos, quando comparados ao processo de fosfato de zinco, o que significa um ganho sob o ponto de vista industrial.
Os resultados mostraram que, nas condições estudadas, os processos nanocerâmico e silano apresentaram, de uma maneira geral, comportamento semelhante e, em alguns casos, até superior ao fosfato de zinco. Convém ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho foram com chapas, por isso não devem ser usados como parâmetros para amostras de geometria complexa com soldas e/ou cantos vivos. Os mesmos tratamentos, nas mesmas condições de processo podem apresentar resultados diferentes em função da geometria das peças.
No decorrer dos processos de aplicação dos tratamentos nanocerâmico e silano foi observado que estes banhos apresentaram sensibilidade à contaminação, o que não se observa com o processo de fosfatização. Foram necessários descartes dos banhos e montagem de novos banhos devido à contaminação, especialmente pelo desengraxante. Isso mostra que esses novos processos de tratamento superficial exigem maior controle, tornando-os mais dispendiosos quando na aplicação industrial.

Referências bibliográficas

[1] REIS, F. M. dos; GRECCO, J. C. O uso da nanotecnologia para substituição do fosfato de zinco. In: INTERFINISH LATINOAMERICANO., São Paulo, 2006. XII EBRATS; II INTERFINISH. **Anais ...** São Paulo : ABTS, 2006. 1 CD-ROM.

[2] REIS, F. M. dos. Novas tecnologias em tratamento de superfície metálica – silanos. **Tratamento de Superfície,** n. 134, p. 36-40, Nov./Dez. 2005.

[3] TESTA, A. Camadas de conversão nanocerâmicas. **Tratamento de Superfície,** n. 130: v. 25, P. 38 – 43, 2005.

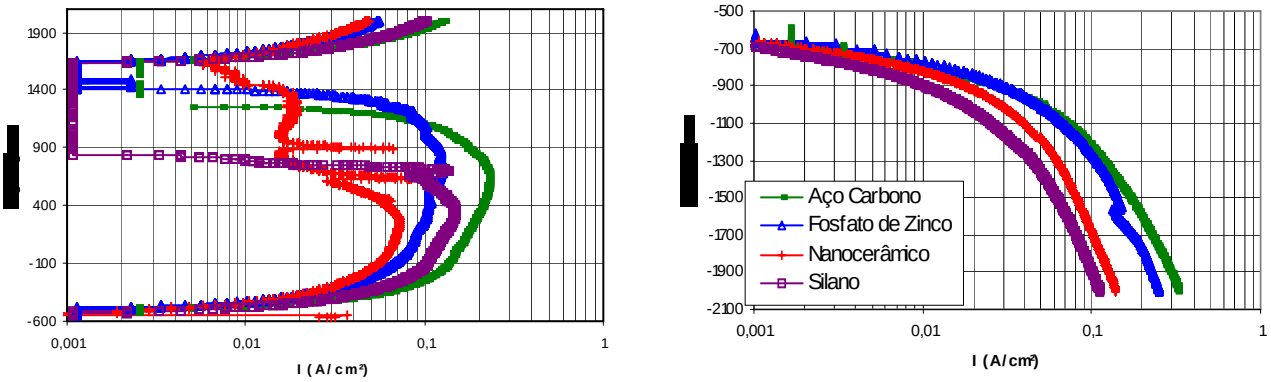
[4] WENG, D.; WANG, R.; ZHANG, G. Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals. **Metal Finishing,** p. 54-57, Set. 1998.

Tabela 1 - Etapas dos processos de tratamento superficial

		Fosfato de zinco	**Silano**	**Nanocerâmico**
Etapas	**1**	Desengraxe	Desengraxe	Desengraxe
	2	Lavagem	Lavagem - DI	Lavagem
	3	Refinador	Lavagem - DI	Lavagem - DI
	4	Fosfato de Zinco	Silano	Nanocerâmico
	5	Lavagem	Lavagem - DI	Lavagem - DI
	6	Passivador	******	******
	7	Secagem	Secagem	Secagem
Tempo de processo		**39 min.**	**35 min.**	**34 min.**

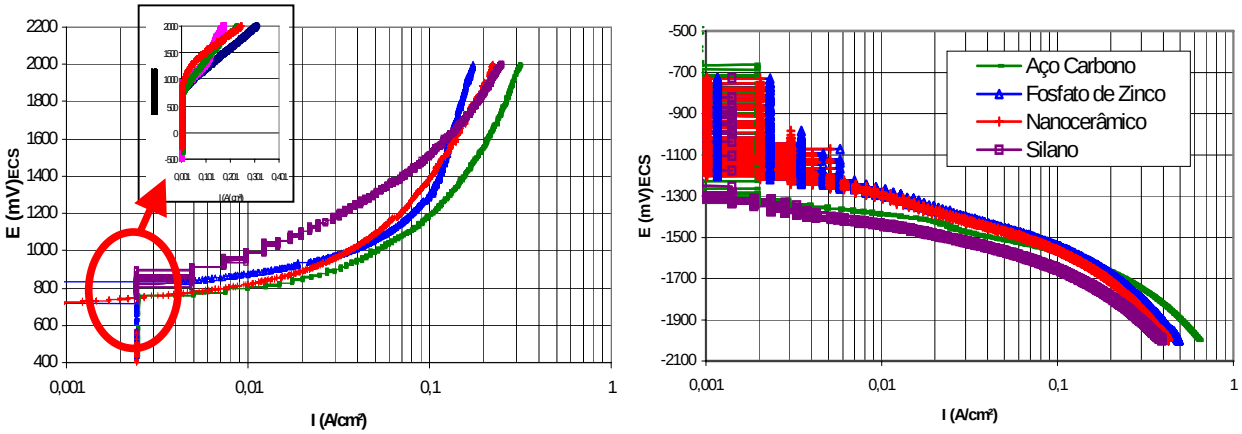
(a) (b) (c) (d)

Figura 1 – Aspecto dos três diferentes tratamentos em aço carbono:
(a) Fosfato de zinco, (b) Silano, (c) Nanocerâmico e (d) Pintada



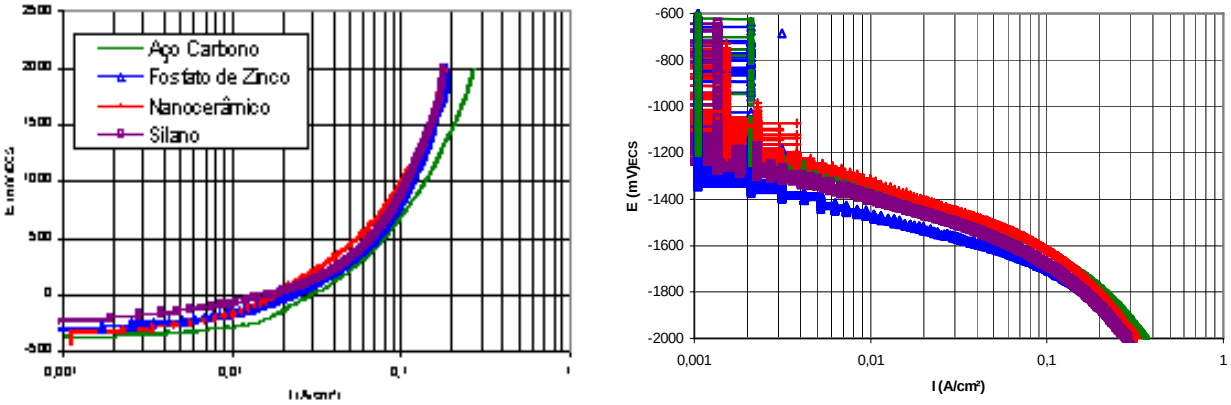
(a) (b)

Figura 2 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica (a) e catódica (b) em solução de ácido sulfúrico 0,1M



(a) (b)

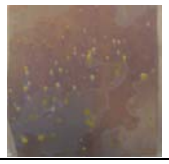
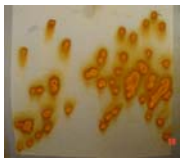
Figura 3 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica (a) e catódica (b) em solução de hidróxido de sódio 0,1M



(a) (b)

Figura 4 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica (a) e catódica (b) em solução de cloreto de sódio 0,1M

Tabela 2 – Resultados do ensaio de imersão em água destilada

pré-tratamento / tempo	**Fosfato de Zinco**	**Nanocerâmico**	**Silano**
24 horas	Pontos de Corrosão vermelha	Amarelamento generalizado	Pontos de corrosão vermelha 
144 horas	Pontos de corrosão vermelha acentuados 	Manchas amarelas localizadas e pontos de corrosão vermelha acentuados	Pontos de corrosão vermelha e mancha preta ainda mais acentuados

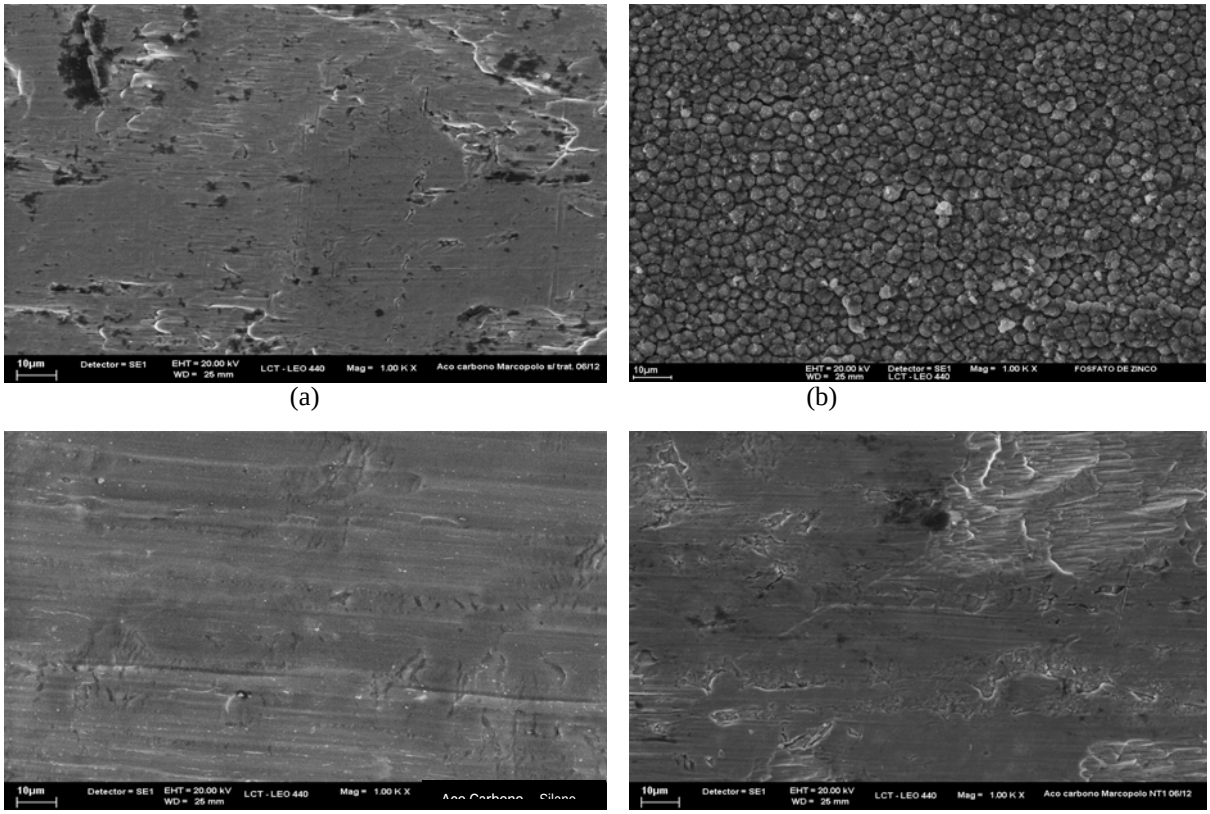


Figura 5 - Microscopia eletrônica de uma chapa de aço carbono: (a) sem tratamento superficial, (b) com fosfato de zinco, (c) com nanocerâmico e (d) com silano.