Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA O AÇO-CARBONO: NANOTECNOLOGIA COMO ALTERNATIVA AO FOSFATO DE ZINCO

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

Abstract

With the technological development of paint formulations and application methods, the phosphate process suffered several alterations. However, the high demands for further improvements aiming at decreasing the amount of residues generated in this process limit the cycle of its useful life. The use of the nanotecnology, as a replacer for the phosphate process, appears as a promising technology for the treatment of metallic surfaces. In this work, a comparative evaluation was accomplished among two surface treatments for carbon steel: a nanoceramic and a phosphate coatings. In this study, SAE 1020 carbon steel laminated plates, as well as, pieces with complex geometries and solders were used as substrates. The results of mechanical resistance tests demonstrated a good performance of both treatments. Through polarization curves, different anticorrosive properties between the two treatments were observed, being the nanocoat slightly superior to the phosphate coat. The results obtained with complex shape pieces and solders shown low corrosion performance.
Keywords: corrosion, nanotechnology, phosphate, environment.

Resumo

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. Neste trabalho, foi realizada uma avaliação comparativa entre dois tratamentos superficiais para aço-carbono, como nanocerâmico e a fosfatização. Para este estudo foram utilizadas chapas de aço-carbono ABNT 1020 laminado a frio, e peças com geometrias complexas e soldas 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 estudados 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 mostraram que peças com geometria complexa e soldas apresentam resultados pouco satisfatórios.

Palavras-chave: Corrosão, Nanotecnologia, Fosfatização, Meio ambiente**.**

[1]Mestre - Engenheira - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
[2]Doutor - LACOR/PPGEM/UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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 [1,2]. 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 [3].
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].

Experimental

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo entre os processo de fosfatização e nanocerâmico, ambos comerciais. 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. As amostras com geometria complexa foram submetidas ao ensaio de exposição à névoa salina neutra.

Foram utilizados dois diferentes tratamentos superficiais comerciais conforme descrito a seguir. Os parâmetros de concentração, tempo e temperatura dos banhos permaneceram constantes durante o processamento. As etapas dos processos estão descritas na **tabela 1**. É importante ressaltar que não foi utilizada água deionizada em qualquer etapa do processo nanocerâmico, mesmo sendo indicado pelo fornecedor.

Chapas de aço-carbono ABNT 1020 laminado a frio foram utilizadas como substrato. 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 200 ºC. 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 mol/L de ácido sulfúrico, 0,1 mol/L de cloreto de sódio e 0,1 mol/L 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 G85, 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 tratados com os dois tratamentos descritos anteriormente. A figura 1(a) apresenta o aspecto acinzentado característico do tratamento com fosfato de zinco. A figuras 1(b) mostra a chapa tratada com nanocerâmico. Como pode ser observado, ao invés de uma camada cinza e cristalina produzida pela fosfatização, obtém-se uma camada levemente amarelada com nanocerâmico. A figura 1(c) 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,** é possível observar as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. Ambos 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.

A **figura 3** mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. 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 4,** mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio 0,1 mol/L. 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}; para o aço revestido com fosfato de zinco, -400 $mV_{(ECS)}$ e para o aço revestido com nanocerâmico, -438 $mV_{(ECS)}$. Isto mostra que o revestimento nanocerâmico pode apresentar porosidade ou defeitos que deixam o substrato à mostra. Em meio salino, o mesmo comportamento em ambos os tratamentos estudados pode ser observado.

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. Por meio das fotos (mencionar figura) 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. É possível observar a evolução gradativa da corrosão vermelha 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 em ambos os 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. Pontos de corrosão vermelha apareceram nas chapas fosfatizadas e com nanocerâmico com 48 horas. 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 nanocerâmico. Os resultados dos ensaios de imersão em pH 10 estão de acordo com os resultados da curva de polarização em NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$ 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 -* Kesternich*): após o primeiro ciclo do ensaio de Kesternich já foi possível observar o produto de corrosão em toda a superfície das chapas com os tratamentos estudados, entretanto nas amostras tratadas com nanocerâmico a corrosão foi menos intensa. Ou seja, o revestimento nanocerâmico parece 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 dois 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.
Os resultados quanto à resistência à corrosão mostraram que peças com geometria complexa e soldas, pintadas, apresentaram resultados poucos satisfatórios. Com 48 horas de exposição começaram a aparecer pontos de corrosão vermelha nas regiões de solda e bordas.
***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. 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.

Discussões

A partir das curvas de polarização anódica em solução de H_2SO_4 0,1 mol.L^{-1} é possível supor que os picos presentes na curva do tratamento nanocerâmico podem indicar porosidade ou defeitos na camada. Entretanto, foi o tratamento superficial que apresentou menores densidades de corrente e manteve uma certa região de passividade. Acredita-se que uma camada mais compacta, ou com menos defeitos, possa garantir uma melhor zona passiva. Todas as amostras apresentaram potenciais de corrosão muito parecidos o que pode indicar o substrato aparente, independente do tipo de tratamento.

Nas curvas de polarização anódica em solução de NaOH 0,1 mol.L^{-1}, não há desenvolvimento de corrente mesmo após polarização de mais de 1,0 V , mantendo a corrente praticamente nula. Apresenta, portanto, passivação desde o potencial de corrosão, - 500$mV_{(ECS)}$, até 700 $mV_{(ECS)}$ independente do revestimento.

Já as curvas de polarização tanto anódica quanto catódica em solução de NaCl 0,1 mol.L^{-1} não apresentaram alteração no comportamento para os dois tratamentos estudados.

Quanto aos resultados apresentados no ensaio de imersão em água destilada se observou que o tratamento nanocerâmico retarda o aparecimento da corrosão vermelha, apresentando melhor resultado neste ensaio. Apesar da camada nanocerâmica ter menor espessura, quando comparada à camada de fosfato de zinco, esta apresenta, possivelmente, menor porosidade.

A partir dos resultados de imersão em solução pH 2, as camadas de fosfato de zinco e nanocerâmica apresentaram o mesmo comportamento. Em pH 10, se observou um leve amarelamento das chapas fosfatizadas e nenhuma alteração nas chapas com tratamento nanocerâmico. Este resultado vem ao encontro daquele observado nas curvas de polarização anódica em meio alcalino, que começou a desenvolver corrente somente em potenciais elevados. No potencial de corrosão não se observou desenvolvimento de corrente.

No ensaio acelerado de exposição ao dióxido de enxofre, ambos tratamentos estudados apresentaram comportamentos semelhantes, sendo fortemente oxidadas já no primeiro ciclo. O mesmo comportamento foi observado nas amostras somente tratadas expostas à névoa salina.

Os resultados obtidos das amostras pintadas submetidas ao ensaio de exposição à névoa salina mostraram que o tratamento nanocerâmico apresentou comportamento ligeiramente mais resistentes à corrosão que o fosfato de zinco. É importante ressaltar que não se observou o aparecimento de empolamento da tinta durante todo ensaio, indicando a perfeita ancoragem da tinta nos dois 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.

Quanto aos resultados do ensaio de exposição à umidade, ambos tratamentos apresentaram comportamentos muito semelhantes, tanto para as amostras com e sem pintura.

O fosfato de zinco ainda é o tratamento mais utilizado nas indústrias, porém gera muito efluente e resíduo passivo. O tratamento nanocerâmico está surgindo com a imagem de processo ecologicamente correto.

O tratamento nanocerâmico é um processo mais curto. Enquanto que o fosfato tem um tempo total de tratamento de 38 minutos, o nanocerâmico pouco menos, 34 minutos, podendo estes tempos serem melhorados. Esta redução no tempo de processo é muito significativa industrialmente.

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.

Conclusão

O revestimento nanocerâmico apresentou um melhor desempenho em meio ácido, por desenvolver densidades de corrente inferiores ao aço nu ou tratado com fosfato.

Em meio alcalino, de -500 $mV_{(ECS)}$ até, aproximadamente 700 $mV_{(ECS)}$, ambos tratamentos superficiais conferem uma passivação ao substrato de aço, pois não houve desenvolvimento de corrente, permanecendo em praticamente zero, independente do tratamento superficial.

Os resultados mostraram que, nas condições estudadas, o processo nanocerâmico apresentou, de uma maneira geral, comportamento semelhante e, em alguns casos, até superior ao fosfato de zinco.

Os resultados quanto á resistência á corrosão mostraram que peças com geometria complexa e soldas apresentam resultados poucos satisfatórios.

O processo nanocerâmico é realizado em tempo mais curto, quando comparados ao processo de fosfato de zinco, o que significa um ganho sob o ponto de vista industrial.

Ambos os tratamentos superficiais conferiram excelente aderência da camada de tinta aplicada.

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.

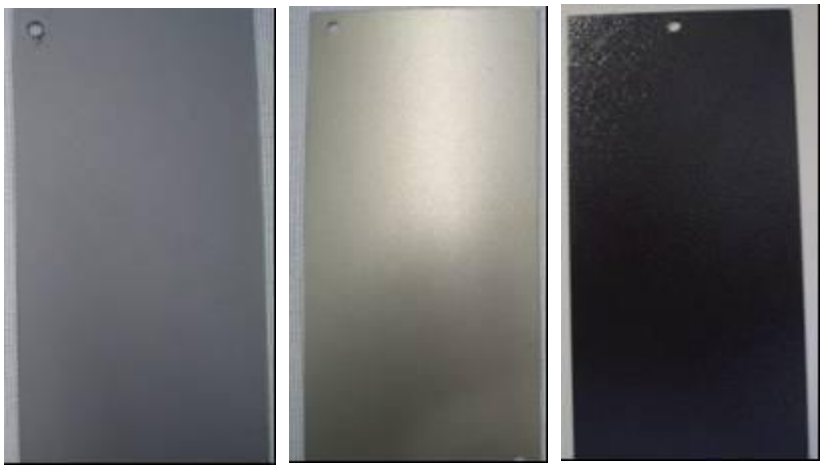
2 TESTA, A. Camadas de conversão nanocerâmicas. **Tratamento de Superfície,** n. 130: v. 25, p. 38 – 43, 2005.

3 REIS, F. M. dos. Novas tecnologias em tratamento de superfície metálica – silanos. **Tratamento de Superfície,** n. 134, p. 36-40, nov./dez. 2005.

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

Tabela 1. Etapas dos processos de tratamento superficial.

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



(a) (b) (c)

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

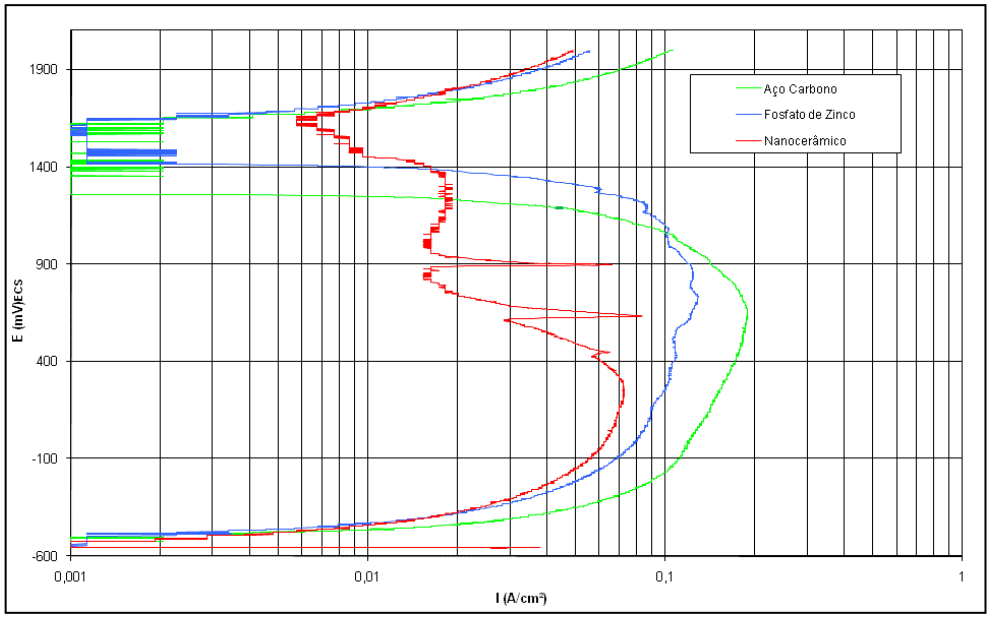


Figura 2. Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L^{-1}

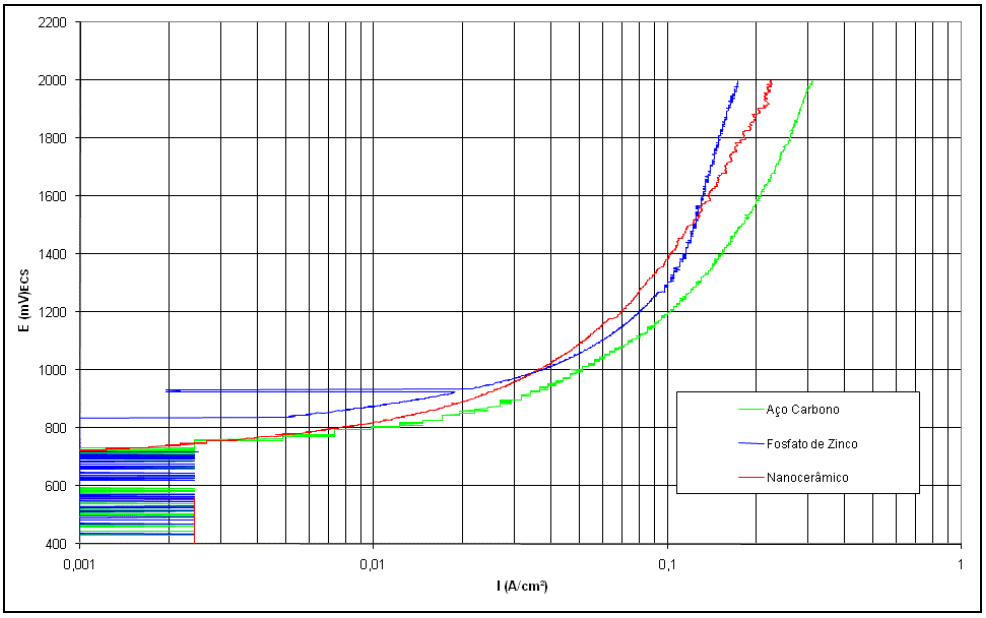


Figura 3. Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L^{-1}.

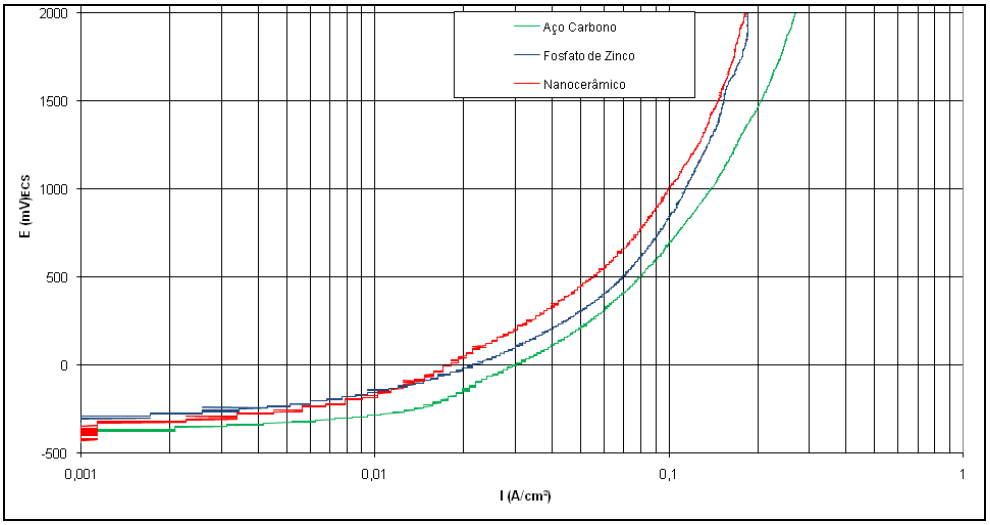
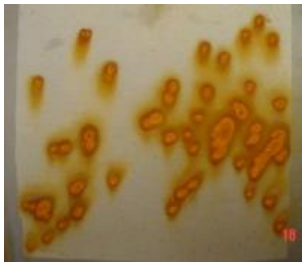


Figura 4. Curva de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio 0,1 mol.L^{-1}.

Tabela 2. Resultados do ensaio de imersão em água destilada.

Pré-tratamento / Tempo	**Fosfato de Zinco**	**Nanocerâmico**
24 horas	Pontos de corrosão vermelha.	Amarelamento generalizado.
144 horas	Pontos de corrosão vermelha acentuados 	Manchas amarelas localizadas e pontos de corrosão vermelha acentuados