

AValiação DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO PINTADO COM O PRÉ-TRATAMENTO A BASE DE NANOTECNOLOGIA DESTINADO À INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA¹

Alberto Nei Carvalho Costa²
José Carlos dos Santos³
José Eduardo Ribeiro de Carvalho⁴
Neilor da Silva Oliveira⁵
Thiago de Souza Martins⁶

Resumo

As atuais exigências no que se refere a segurança, impactos ambientais e desempenho, têm colocado a indústria automotiva numa busca por novas alternativas, não somente de novos materiais para carroceria, como também de novos tratamentos de superfície das chapas, utilizados no processo de pintura, visando adequação simultânea aos requisitos ambientais e manutenção da resistência à corrosão, característica fundamental nas garantias oferecidas pelas montadoras e determinante na durabilidade do veículo. Este fato assume grande importância considerando que além dos vários tipos de aços e seus revestimentos metálicos, outro fator que influencia diretamente na resistência à corrosão é o sistema de pintura empregado. Dentro desse contexto, a GMB, em parceria com a CSN, tem realizado vários trabalhos, somando o conhecimento do fornecedor com a tecnologia automotiva. Um exemplo dessa parceria destaca-se o presente trabalho, que teve como objetivo avaliar comparativamente a resistência à corrosão de dois sistemas de aços galvanizados pintados, um com pré-tratamento a base de um fosfato tradicional e outro baseado na nanotecnologia. Estes tratamentos constituem um dos principais fatores que influenciam na resistência à corrosão pelo seu efeito na aderência da camada de tinta ao substrato. Neste trabalho, verificou-se que os materiais com pré-tratamento a base de nanotecnologia apresentaram resultados de resistência à corrosão semelhantes aos materiais fosfatizados de forma tradicional.

Palavras-chave: Corrosão; Fosfatização; Nanotecnologia; Galvanizado.

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF STEEL PAINTED WITH PRE-TREATMENT NANOTECHNOLOGY-BASED FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY

Abstract

Current requirements regarding safety, environmental impacts and performance, the automotive industry have put in a search for new alternatives, not only of new materials for the body, but also of new surface treatments of plates used in the process of painting, simultaneous fit in order to maintain the environmental and corrosion resistance, a fundamental characteristic of the guarantees offered by automakers and determining the durability of the vehicle. This fact is of great importance considering that in addition to various types of steels and their metal coatings, another factor that directly influences the corrosion resistance of the paint system is employed. Within this context, the GMB, in partnership with CSN, has held various jobs, adding to the knowledge of the automotive technology provider. An example of this partnership stands out this work, which aimed to comparatively assess the corrosion resistance of two systems of painted galvanized steel, pre-treatment with a base of traditional and other phosphate-based nanotechnology. These treatments are one of the main factors that influence the corrosion resistance by its effect on the adhesion of ink to the substrate. In this work, it was found that materials with pre-treatment based on nanotechnology presented results of corrosion resistance similar to the phosphatized materials in traditional ways.

Key words: Corrosion; Fosphatized; Nanotechnology; Galvanized.

¹ Contribuição técnica ao 48º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 24 a 27 de outubro de 2011, Santos, SP.

² Engº Químico, M.Sc., Engenheiro de desenvolvimento Sênior, CSN.

³ Engº de Materiais, M. Sc., Coordenador de Engenharia de Materiais da GMB.

⁴ Engº Metalúrgico, M.Sc., Gerente de Desenvolvimento de produtos, CSN.

⁵ Técnico Químico, Técnico de desenvolvimento, CSN.

⁶ Técnico Químico, Técnico de Laboratório, CSN.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fosfatização

A fosfatização é um dos métodos mais importantes do setor de tratamento de superfície, sendo largamente aplicada para as seguintes finalidades:

- como base para pintura;
- para resistência à corrosão, após aplicação de óleos, graxas ou ceras;
- para resistência ao desgaste; e
- para facilitar as operações de conformação mecânica.

Dentre as aplicações citadas acima, podemos destacar como a maior aplicação das camadas fosfatizadas a base para pintura. Para esta aplicação, a ação benéfica da camada fosfatizada é devida:

- à obtenção de uma superfície limpa, livre de óleos e graxas;
- ao aumento da aderência das camadas de tintas sobre ela aplicadas; e
- ao aumento do desempenho das tintas sob o ponto de vista da corrosão.

A primeira ação benéfica citada, muitas vezes, não é levada em consideração, pois camadas fosfatizadas de bom aspecto visual são provas de que qualquer sujidade presente na superfície dos metais foi removida, caso contrário, não se teria sucesso na fosfatização, uma vez que é uma exigência da própria fosfatização a limpeza da superfície do substrato. Assim, pode-se dizer que a presença da camada fosfatizada é um indicativo de superfície livre de óleos e graxas. Como é bem conhecido, esquemas de pintura, por melhor que sejam, podem falhar quando aplicadas sobre superfícies engorduradas. A garantia da remoção de qualquer sujidade é um dos primeiros passos para o bom desempenho de tintas protetoras.

O aumento da aderência é devido tanto a fatores físicos (aumento dos sítios de ancoragem) como a fatores químicos (reação dos fosfatos solúveis com resinas insaturadas).

Quanto ao desempenho das camadas de tinta, é regra geral que um mesmo esquema de pintura, apresentará sempre desempenho superior quando aplicado sobre o aço fosfatizado. Este efeito pode ser explicado se for lembrada que a corrosão dos metais nos meios naturais é eletroquímica e, portanto está associada a uma corrente elétrica caracterizada por uma condução iônica no meio, condução eletrônica no metal e transferência de cargas através de reações eletroquímicas na interface metal/meio. Assim qualquer fator que diminua a intensidade da corrente elétrica diminuirá a intensidade da corrosão. No caso de superfícies pintadas, a corrosão do substrato metálico, nos locais de danificação da tinta, será menos intensa na presença de uma camada de caráter isolante na superfície do metal, mesmo que porosa como é o caso das camadas fosfatizadas. Além deste mecanismo, a presença da camada fosfatizada constitui mais uma barreira contra a penetração da água e do oxigênio até a superfície do metal.

As camadas fosfatizadas utilizadas como base de pintura são geralmente constituídas de cristais finos e, portanto são de baixa espessura. Podem ser obtidas por aspersão (as mais finas) ou por imersão (as mais espessas). Os seguintes tipos de fosfatos podem ser utilizados:

- fosfato de ferro obtido a partir de banhos a base de fosfato de metais alcalinos ou de amônio;
- fosfato de zinco (fosfato de zinco com teores normais e com baixo teor de zinco (*low zinc*)), fosfato de zinco modificado com cálcio, fosfato de zinco

modificado com níquel e manganês (fosfato tricatiônico) e fosfato de zinco modificado com manganês.

A escolha de um ou de outro dependerá dos seguintes fatores:

- da natureza do substrato;
- da geometria e da quantidade do produto a ser fosfatizado;
- da espessura da camada de fosfatização requerida;
- da necessidade de conformação do produto a ser pintado;
- do meio de exposição; e
- do tipo de tinta a ser aplicado, principalmente a tinta de fundo, pois entrará diretamente em contato com a camada fosfatizada.

Qualquer que seja a escolha, as camadas fosfatizadas utilizadas como base para pintura são geralmente submetidas a uma lavagem em uma solução contendo íons de cromo (hexa ou trivalente) ou compostos orgânicos como taninos. Esta prática aumenta de maneira significativa o desempenho das peças pintadas em relação à resistência à corrosão. Além disso, de uma maneira geral, adota-se a lavagem final com água deionizada para se ter garantia de ausência de contaminantes na superfície os quais podem determinar a formação de bolhas sob as camadas de tintas.

Os valores de espessura de camadas de fosfato mais adequadas para uma determinada aplicação são apresentadas por faixas indicadas por normas. A Tabela 1 apresenta os valores de massa por unidade de área de camadas fosfatizadas utilizadas como base de pintura.

Tabela 1. Valores de massa por unidade de área para camadas fosfatizadas utilizadas como base para pintura.

Tipo de fosfato	Massa por unidade de área (g/m ²)
Fosfato de ferro II obtido a partir de fosfato de metais alcalinos ou de amônia	0,1 a 1,0
Fosfato de zinco	1 a 10 (de preferência 1 a 4)
Fosfato de zinco e cálcio	1 a 10 (de preferência 1 a 4)

1.2 Nanotecnologia

Devido às restrições ambientais impostas pela legislação, a indústria automobilísticas tem buscado novas tecnologias alternativas referentes à sua linha de pintura, visando à geração de menores quantidades de resíduos e reduções significativas do uso de recursos naturais. A nanotecnologia aparece neste contexto, como uma alternativa ao processo de fosfatização, ao qual podemos definir como um processo que utiliza uma composição a base de fluor e zircônio para produzir uma camada nanocerâmica sobre substratos metálicos, isentos de metais pesados e componentes orgânicos. Podemos destacar dois tipos de tecnologias nanocerâmicas, uma que utiliza produtos a base de oxilanos, formando sobre o substrato uma nanocamada inorgânica que necessita de uma posterior etapa de secagem e outro baseado em oxifluoreto de zircônio, formando uma camada de conversão óxido metálico/óxifluoreto de zircônio, que não necessita de secagem. A camada nanocerâmica apresenta-se significativamente mais fina e com grãos menores que a camada de fosfato, conforme pode ser observado na Figura 1, que apresenta imagens das superfícies das camadas nanocerâmica e fosfato de ferro, ambas depositadas sobre o aço,⁽¹⁾ realizadas por microscopia de força atômica.

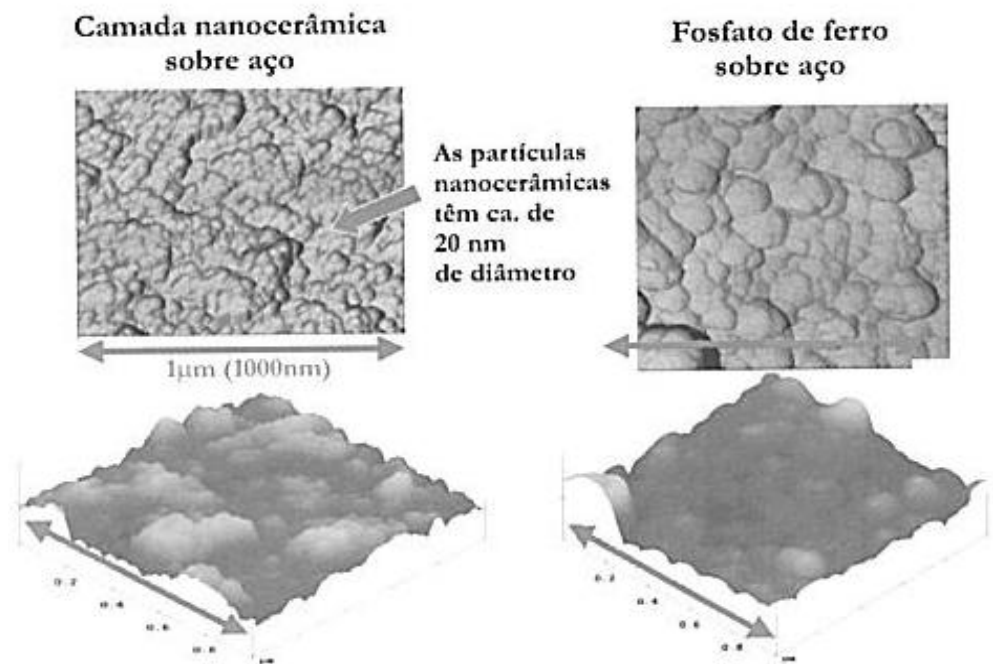


Figura 1. Micrografias de superfície realizadas por microscopia de força atômica.⁽¹⁾

Comparando-se o uso de nanotecnologia em relação à fosfatização, podemos destacar as seguintes vantagens:

- a nanotecnologia apresenta menor consumo de energia, visto que na maioria de seus estágios, opera-se a temperatura ambiente;
- baixíssima formação de lama;
- menor número de estágio e menor custo de manutenção;
- menor consumo de água; e
- isento de fosfato, níquel e manganês.

No que diz respeito à resistência à corrosão, a nanotecnologia apresenta características semelhantes ou levemente inferiores às apresentadas pela fosfatização. Em recente trabalho, Bossardi⁽²⁾ realizou ensaios eletroquímicos em aço pintado, com pré-tratamento a base de fosfato e nanotecnologia. Em meio ácido, Bossardi verificou que o aço pintado com pré-tratamento a base de nanotecnologia apresentou resistência à corrosão ligeiramente superior o aço pintado com pré-tratamento a base de fosfato.

2 MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais Utilizados

Neste trabalho foram avaliados quatro substratos comercialmente disponíveis. A Tabela 2 apresenta os materiais testados, com as espessuras e tipos das camadas de revestimentos utilizadas.

Tabela 2. Materiais utilizados e os respectivos pesos de revestimento metálico

MATERIAIS UTILIZADOS	PESO DE REVESTIMENTO NOMINAL (g/m ²)	
	Face Superior	Face inferior
Revestimento Zn-Fe	50	50
Aço zincado por imersão a quente	50	50
Aço eletrozincado (2 faces)	50	50
Aço eletrozincado (uma face)	40	0

Todos os materiais foram cortados nas dimensões de 300 mm x 1.000 mm e foram pintados nas linhas de pintura da GMB, seguindo todas as etapas de pré-tratamento e pintura do processo normal de produção. A Tabela 3 apresenta os tipos de pré-tratamentos utilizados em cada linha de pintura.

Tabela 3. Linhas de pintura com o respectivo sistema de pré-tratamento

LINHA DE PINTURA	PRÉ-TRATAMENTO
Linha de pintura 1	Fosfato tricatiônico
Linha de pintura 2	Fosfato tricatiônico
Linha de pintura 3	nanocerâmico

Antes da realização dos ensaios, foi efetuada a proteção de bordas dos corpos de prova com tinta epoxi, visando com isto obter maior resistência na região de contato entre as bordas e os fixadores dos ensaios acelerados. Na realização de danos nos corpos de prova foi utilizada a técnica *spotface*, que consiste em realizar um dano em formato circular, expondo o aço base ao ambiente corrosivo.

2.2 Ensaios Realizados

2.2.1 Ensaio de aderência do sistema de pintura

O ensaio de aderência sobre os substratos metálicos foi realizado conforme a norma NBR 11003,⁽³⁾ empregando o método da grade. Os resultados de aderência do sistema de pintura são apresentados para as condições de recém pintados.

A Tabela 4 apresenta o critério para atribuição de notas representativas do desempenho do material, segundo a norma do ensaio de aderência.

Tabela 4. Critério de avaliação da aderência do sistema de pintura ao substrato, segundo a norma NBR 11003⁽³⁾

VALORES	DESCRIÇÃO
0	Sem nenhuma região avaliada com destacamento.
1	5% da região avaliada com destacamento.
2	15% da região avaliada com destacamento.
3	35% da região avaliada com destacamento.
4	65% da região avaliada com destacamento.
5	> 65% da região avaliada com destacamento.

2.2.2 Caracterização da camada de fosfato tricatiônico e nanocerâmico

Com intuito de avaliar as variáveis que podem influenciar na resistência à corrosão dos aços pintados, realizou-se a caracterização do filme de fosfato ou nanocerâmico, visto que estes filmes são responsáveis pela aderência do sistema de pintura ao substrato metálico. Realizou-se imagens por microscopia eletrônica de varredura, apresentando a morfologia desses filmes, para cada tipo de aço revestido avaliado.

2.2.3 Ensaio cíclico de corrosão – *scab corrosion test*

Como ensaio cíclico de corrosão, utilizou-se o ensaio *scab corrosion test*, que consiste em expor os materiais a vários ciclos em meios agressivos diferentes. Cada ciclo tem a duração de uma semana e é subdividido em cinco etapas. O objetivo é avaliar a resistência à corrosão do material pintado, resultando na perda de adesão da tinta devido ao avanço da corrosão sob o revestimento orgânico.

Para a realização deste trabalho, as amostras foram ensaiadas durante oito ciclos (8 semanas), utilizando-se a câmara de umidade e temperatura controlada.

No presente trabalho, após a retirada dos corpos de prova do ensaio acelerado de corrosão, os mesmos foram lavados em água corrente, para retirar as sujeiras provenientes do ensaio. Em seguida, os revestimentos orgânicos não aderidos devido ao processo corrosivo bem como os produtos de corrosão foram removidos com auxílio de um bico com ar comprimido. O ar comprimido foi passado radialmente ao dano *spotface*. Após este procedimento, limpou-se com algodão embebido de álcool, e aplicou-se uma fita adesiva sobre os danos. Após 15 minutos, retirou-se as fitas adesivas em movimentos contínuos para a remoção do resto da tinta que, por ventura, ainda estivesse aderida nos corpos de prova. Por fim, mediu-se o avanço médio da corrosão em cada corpo de prova.

3 RESULTADOS

3.1 Ensaio de Aderência do Sistema de Pintura

A Figura 2 apresenta as imagens dos materiais analisados após ensaio de aderência conforme a norma NBR 11003.⁽³⁾

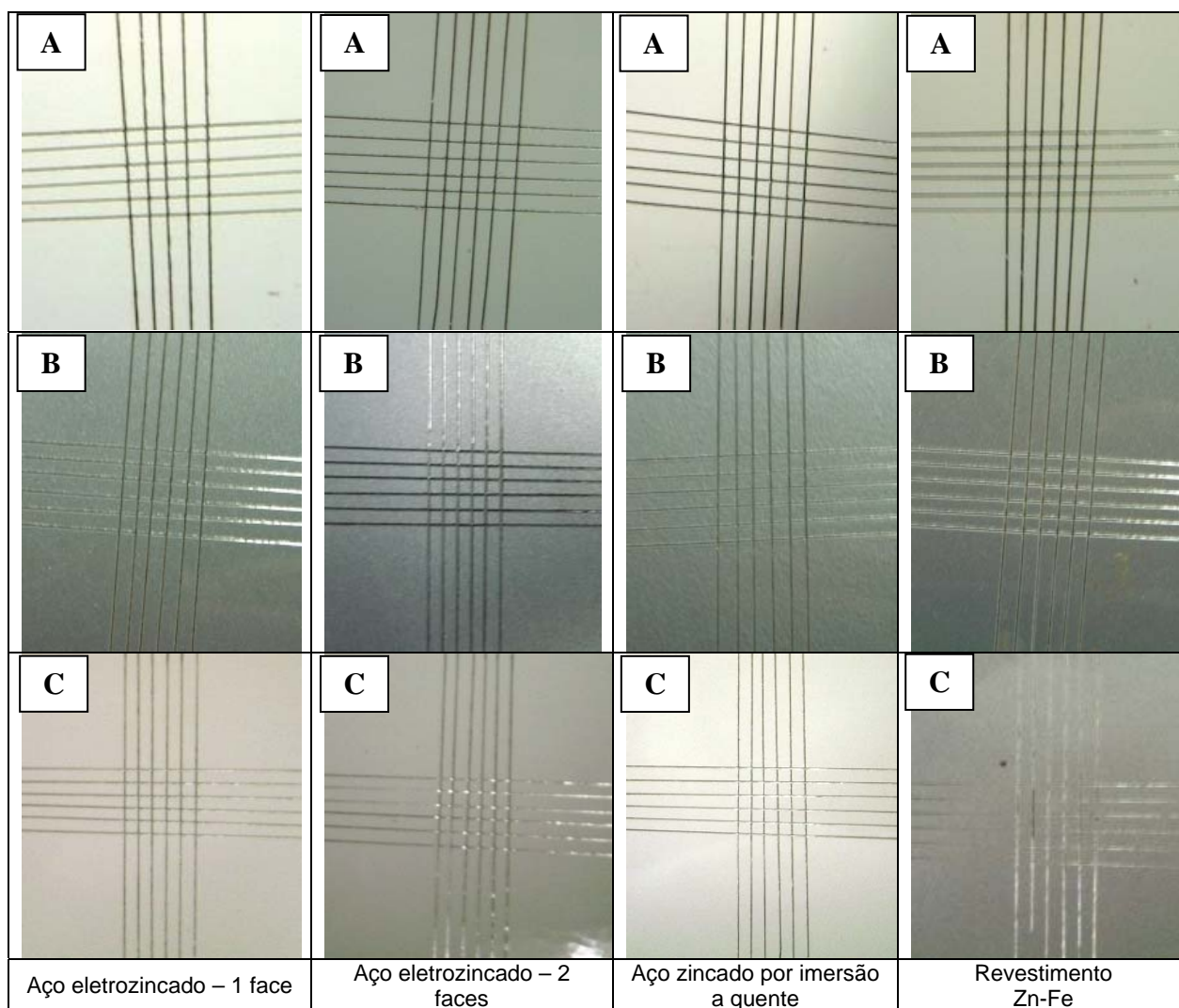


Figura 2. Imagem do ensaio de aderência. (a) linha de pintura 1 - fosfatização; (b) Linha de pintura 2 - fosfatização; e (c) Linha de pintura 3 – nanocerâmico.

De acordo com as imagens apresentadas na Figura 2, verifica-se que os materiais processados nas três linhas de pintura apresentaram melhor condição de aderência (grau 0). Com isso, verifica-se que o pré-tratamento nanocerâmico apresentou resultado de aderência semelhante ao pré-tratamento fosfato tricatiônico.

3.2 Caracterização da Camada de Fosfato e Nanocerâmico

Com intuito de avaliar a morfologia da superfície dos materiais em estudo, após o processamento na linha de pintura até a etapa de pré-tratamento, realizou-se imagens com 1.000 vezes de ampliação por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 3 apresenta as imagens das superfícies das amostras obtidas.

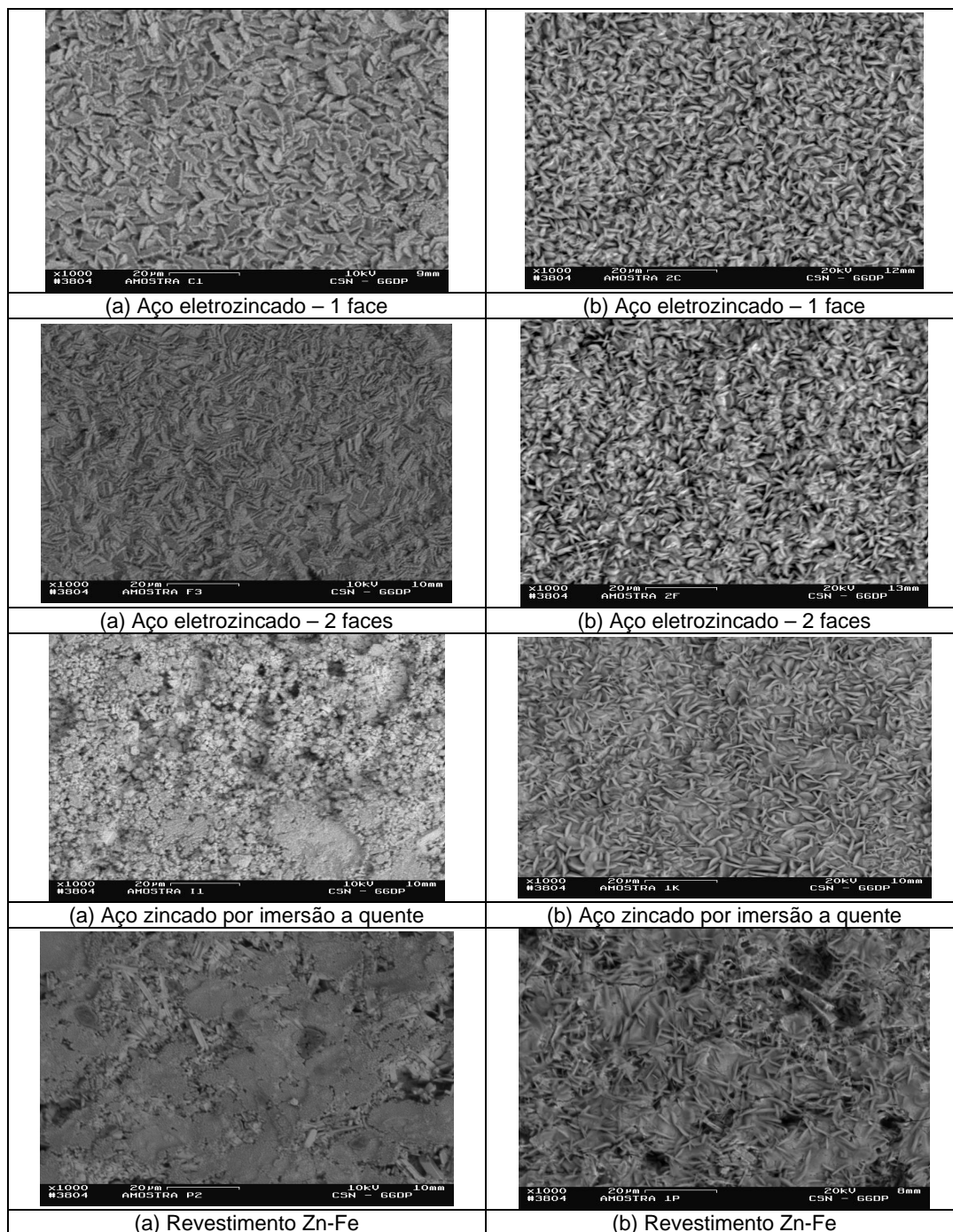


Figura 3. Imagem com 1.000 vezes de ampliação da superfície dos materiais com pré-tratamento nanocerâmico (a); e fosfato tricatiônico (b).

Conforme pode ser observado nas imagens apresentadas na Figura 3, verifica-se que o pré-tratamento fosfato tricatiônico apresenta a morfologia sob a forma de cristais, diferentemente do pré-tratamento nanocerâmico, que apresenta variação em suas morfologias, em função do substrato utilizado.

3.3 Ensaio Cíclico de Corrosão – Scab Corrosion Test

A Figura 4 apresenta o gráfico do avanço da corrosão e a Figura 5 apresenta as imagens dos materiais em estudo após 2 meses de ensaio acelerado de corrosão.

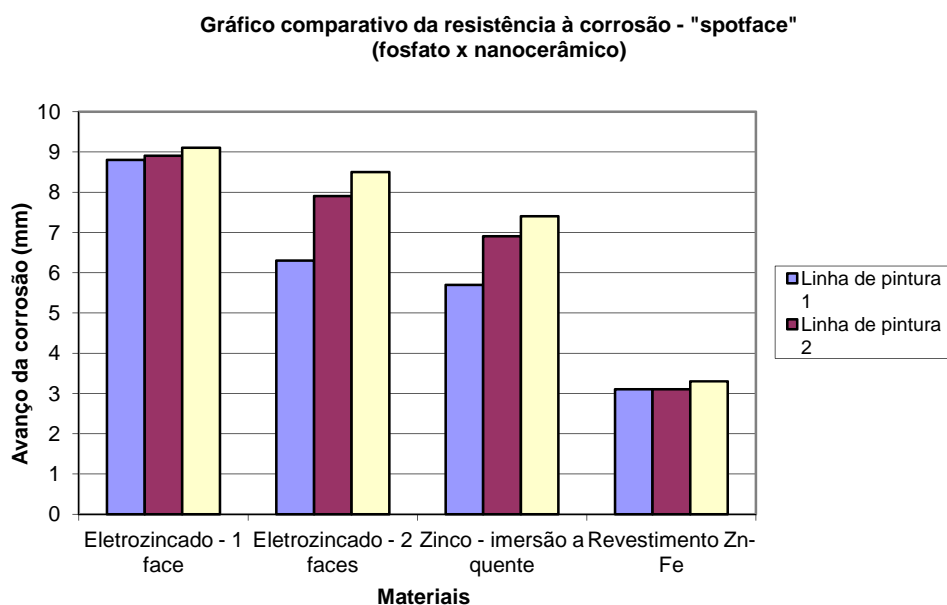


Figura 4. Gráfico do avanço da corrosão após 2 meses de ensaio acelerado de corrosão.

Linhas de pintura Revestimento	Linha de pintura 1 Fosfato tricatiônico	Linha de pintura 2 Fosfato tricatiônico	Linha de pintura 3 Nanocerâmico
Zinco Eletrozincado 1 face			
Zinco Eletrozincado 2 faces			
Zinco Imersão a quente			
Zn-Fe			

Figura 5. Imagens dos materiais após 2 meses de ensaio cíclico de corrosão.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 4, verifica-se que o aço revestido com a liga Zn-Fe apresentou menor avanço da corrosão que os demais materiais, enquanto que o aço eletrozincado apenas em uma face apresentou o maior avanço de corrosão. A menor resistência à corrosão do aço eletrozincado apenas em uma face deve-se principalmente a menor relação de área anódica/catódica apresentada por este material, devido a menor espessura do revestimento de zinco.

Avaliando de forma comparativa o sistema de pré-tratamento utilizado, verifica-se também que os materiais processados na linha de pintura com pré-tratamento nanocerâmico (linha de pintura 3), apresentaram avanço da corrosão semelhante ou ligeiramente superior aos materiais processados nas linhas de pintura com pré-tratamento fosfato tricatiônico (linhas de pintura 1 e 2), indicando que este pré-tratamento pode substituir o pré-tratamento fosfato tricatiônico, sem diminuir significativamente a resistência à corrosão dos materiais, com a vantagem de gerar menor quantidade de lama de processo e diminuir o consumo de energia e água.

4 CONCLUSÕES

- Verificou-se que independente da linha de pintura que foi processado os materiais, o desempenho da resistência à corrosão comparativa entre os materiais avaliados apresentou tendências similares.
- verificou-se que os materiais com pré-tratamento nanocerâmico apresentaram resistência à corrosão semelhantes ou levemente inferiores aos materiais com pré-tratamento de fosfato tricatiônico.
- os materiais processados na linha de pintura 1 (fosfato tricatiônico), de forma geral, apresentaram maior resistência à corrosão que os materiais processados nas linhas de pintura 2 (fosfato tricatiônico) e 3 (nanocerâmico).
- verificou-se que o material com o revestimento Zn-Fe apresentou melhor resistência à corrosão que os demais materiais.
- o material eletrozincado - 1 face apresentou menor resistência à corrosão que os demais materiais, devido principalmente à menor relação de área anódica/catódica.

REFERÊNCIAS

- 1 Camadas de conversão nanocerâmicas. Adhemar Testa. Revisa Tratamento de superfície, nº134, pag. 36-40, 2005.
- 2 Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para aço carbono AISI 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. Kelly Bossardi, Jane Zoppas Ferreira. Revisa Tratamento de superfície, nº158, pag. 42-48, 2009.
- 3 Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Tintas – Determinação da Aderência: NBR 11003:2009.