



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 - Trabalho de Diplomação

Avaliação de revestimento orgânico sobre aço galvanizado de diferentes tamanhos de grão

Aluno: Vitor Bonamigo Moreira

Matrícula: 00150018

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Co-orientador: Lorenzo Liguori Bastos

Porto Alegre, Julho de 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Álvaro Meneguzzi pelo auxílio. A tranquilidade com que a realização deste trabalho transcorreu é a prova do seu êxito como orientador.

Ao colega e amigo Lorenzo Liguori Bastos, cuja ajuda em absolutamente todas as etapas do trabalho foi fundamental.

Ao grande amigo Guilherme Pinton Delfino pela luz e pelo fornecimento dos materiais utilizados ao longo do trabalho.

À equipe de pesquisadores e técnicos do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem (LACOR). A execução de partes importantes deste trabalho foi possível apenas em virtude de sua paciência e altruísmo.

À minha família, grande fonte de motivação para a realização deste trabalho e força motriz na busca pela realização dos meus sonhos.

À Thirza, para quem quero ser cada dia mais e melhor.

RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de avaliar as diferenças no desempenho de sistemas duplex utilizando aços galvanizados de dois tamanhos de grão diferentes e de verificar a possibilidade de atenuar eventuais diferenças de comportamento com a aplicação de pré-tratamentos de superfície ao aço galvanizado antes do processo de pintura. Foram preparadas amostras de aço galvanizado de grão grosseiro e de grão refinado passando pelos seguintes tratamentos superficiais: desengraxe + pintura, desengraxe + fosfatização + pintura e desengraxe + nanocerâmico + pintura. Tais amostras foram avaliadas através de ensaios de medida de espessura da película seca, flexão com mandril cônico, impacto, aderência de tinta, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potencioestática e corrosão acelerada em névoa salina. Nas amostras desengraxadas foi verificada melhor aderência do revestimento orgânico ao aço galvanizado de grão refinado, diferença eliminada pela fosfatização e pelo nanocerâmico. Foi também observado que o aço galvanizado de grão grosseiro apresentou melhores resultados que o de grão refinado em todos os ensaios que avaliaram a proteção contra a corrosão. Deste modo, cogitou-se a possibilidade de o aço galvanizado de grão grosseiro possuir algum outro pré-tratamento de superfície que aumente a sua proteção contra a corrosão. Sabe-se que um tratamento de superfície eficiente para fornecer maior proteção contra a corrosão ao aço galvanizado é a cromatização. Em ataque com ácido sulfúrico na presença de difenilcarbazida foi confirmada a presença de cromo na superfície do aço galvanizado de grão grosseiro, evidência da cromatização. Presença esta que não se repete no aço galvanizado de grão refinado, o que explica a diferença de desempenho entre ambos os aços galvanizados estudados.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 3.1 Corrosão | 3 |
| 3.1.1 Mecanismos de proteção contra a corrosão | 4 |
| 3.1.1.1 Proteção por barreira | 4 |
| 3.1.1.2 Proteção anódica | 5 |
| 3.1.1.3 Proteção catódica | 5 |
| 3.2 Aço galvanizado | 5 |
| 3.2.1 Pintura de aço galvanizado | 7 |
| 3.3 Fosfatização | 9 |
| 3.3.1 Mecanismo de formação | 11 |
| 3.3.2 Etapas do processo | 11 |
| 3.4 Cromatização | 12 |
| 3.5 Revestimento nanocerâmico | 13 |
| 3.5.1 Obtenção do revestimento nanocerâmico | 13 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 15 |
| 4.1 Materiais | 15 |
| 4.2 Método de confecção das amostras | 15 |
| 4.2.1 Desengraxe | 16 |
| 4.2.2 Fosfatização | 16 |
| 4.2.3 Aplicação de revestimento nanocerâmico | 16 |
| 4.2.4 Pintura | 17 |
| 4.3 Métodos de análise | 18 |
| 4.3.1 Medida da espessura da película seca | 18 |
| 4.3.2 Ensaio de flexão com mandril cônico | 18 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.3.3 | Ensaio de impacto | 18 |
| 4.3.4 | Ensaio de aderência da tinta | 19 |
| 4.3.5 | Ensaio eletroquímicos | 20 |
| 4.3.5.1 | Espectroscopia de impedância eletroquímica | 21 |
| 4.3.5.2 | Ensaio de polarização potencioestática | 21 |
| 4.3.6 | Ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina | 21 |
| 4.3.7 | Verificação da presença de cromo na superfície | 22 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 23 |
| 5.1 | Medida da espessura da película seca | 23 |
| 5.2 | Ensaio de flexão com mandril cônico | 24 |
| 5.3 | Ensaio de impacto | 25 |
| 5.4 | Ensaio de aderência da tinta | 26 |
| 5.5 | Ensaio eletroquímicos | 27 |
| 5.5.1 | Espectroscopia de impedância eletroquímica | 27 |
| 5.5.2 | Ensaio de polarização potencioestática | 31 |
| 5.6 | Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina | 34 |
| 5.7 | Verificação da presença de cromo na superfície | 35 |
| 6. | CONCLUSÕES | 37 |
| 7. | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 38 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 39 |

1. INTRODUÇÃO

As boas propriedades de resistência à corrosão e a relativa simplicidade de sua produção fazem do aço galvanizado um material de grande uso em vários setores da indústria. A proteção fornecida pelo revestimento de zinco no aço é fruto da combinação de dois diferentes mecanismos de proteção contra a corrosão: a proteção por barreira e a proteção catódica. Há ainda a possibilidade de se aumentar esta proteção lançando mão dos sistemas duplex, que consistem na pintura do aço galvanizado, resultando em um efeito sinérgico de proteção.

O Grupo Colmeia, com quase vinte anos de história, situado no município de Esteio, produz, comercializa e aluga containers habitáveis e ecossanitários para clientes em toda a América Latina e na África. Um recurso adotado pela empresa para atender às diferentes solicitações desta vasta gama de clientes é o uso de sistemas duplex na confecção de seus produtos.

Apesar de ser um material consolidado no mercado, o aço galvanizado tem, por vezes, o seu fornecimento um tanto escasso, obrigando a empresa a utilizar diferentes fornecedores de aços galvanizados em função da sua disponibilidade. Esta experiência permitiu à empresa observar que a aderência das tintas de seus sistemas duplex ao aço galvanizado é reduzida quando o grão de zinco na superfície galvanizada é maior.

Mesmo que o desempenho dos seus produtos nunca tenha sido afetado significativamente por este efeito, é de grande interesse a realização de uma análise dos efeitos desta diferença de aderência nas propriedades de proteção do sistema duplex obtido.

Sendo assim, este trabalho tem a finalidade de caracterizar os sistemas duplex obtidos com dois aços galvanizados de diferentes tamanhos de grão, além da verificação da influência dos tratamentos prévios de fosfatização e nanocerâmico nas propriedades dos sistemas com ambos os aços galvanizados utilizados.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Verificar a influência do tamanho de grão da camada de zinco do aço galvanizado na aderência de tinta;
- Avaliar a possibilidade de atenuação desta influência com uso de pré-tratamentos de superfície;
- Comparar as propriedades de proteção contra a corrosão do aço galvanizado de dois diferentes tamanhos de grão em sistemas duplex com e sem pré-tratamentos de superfície.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos importantes para o desenvolvimento e contextualização deste trabalho.

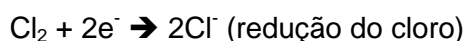
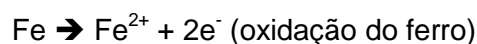
3.1 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. É, em geral, um processo espontâneo que transforma os materiais, comprometendo o desempenho e a durabilidade dos mesmos. É influenciado por fatores relacionados à composição do material e às condições do ambiente ao qual ele está exposto (1) (2). Seu efeito causa perdas econômicas relacionadas à troca ou manutenção de peças, podendo levar a gastos de difícil mensuração, como perda de produto em um vazamento ou custo de uma paralisação acidental, entre outros (1).

O controle da corrosão é de grande importância, pois a modificação de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de materiais corroídos pode ter consequências catastróficas. Embora pareçam insignificantes, os custos com corrosão podem representar até 5% do Produto Interno Bruto de um país, desde os gastos com a prevenção até a reparação de materiais (3).

Corrosão é o inverso do processo metalúrgico, onde o metal é extraído de um mineral através de fontes externas de energia. No processo de corrosão ocorre a oxidação do metal, que pode ser acelerada por fatores externos, como o meio corrosivo, cuja importância é fundamental no estudo da corrosão. Cada material se comporta de diferentes maneiras em diferentes meios, podendo um material ter ótimo desempenho em ambiente severo, mas não mostrar as mesmas virtudes em um ambiente natural (1) (4).

O mecanismo de corrosão baseia-se em um par de reações simultâneas em um sistema metal/solução, onde, na reação chamada de anódica, o metal cede um ou mais elétrons para o meio, e na reação catódica, outro elemento recebe estes elétrons. Um exemplo de par de reações de corrosão é a oxidação do ferro metálico em presença de cloro:



3.1.1 Mecanismos de proteção contra a corrosão

Existem diferentes mecanismos para evitar ou retardar o processo corrosivo, como a modificação da superfície metálica, proteção catódica, proteção anódica e o uso de inibidores no meio.

Os revestimentos protetores, um caso de modificação da superfície, podem atuar de três diferentes maneiras. São elas:

3.1.1.1 Proteção por barreira

É o mecanismo mais utilizado na proteção de substratos metálicos. Consiste na formação de uma camada entre o metal e o meio corrosivo, podendo esta camada ser de origem natural ou artificial. No caso da formação natural de filmes provenientes de oxidação, a camada formada é geralmente porosa, que não fornece uma proteção eficiente contra a corrosão.

Os revestimentos utilizados devem ter suficiente aderência à superfície a ser protegida, e podem ser inorgânicos, orgânicos ou metálicos.

Os revestimentos inorgânicos são também chamados de revestimentos de conversão, em função da forma como são obtidos através da conversão de um metal em um óxido, sal ou hidróxido do metal. Fosfatização, anodização e cromatização são exemplos de processos que resultam na formação de revestimentos inorgânicos (1).

Os revestimentos orgânicos são amplamente utilizados e, além de formarem a barreira física entre o metal e o ambiente, podem conter aditivos inibidores de corrosão. São revestimentos orgânicos: tintas, vernizes, lacas, resinas e alguns polímeros oxidáveis (5).

Para a proteção por um revestimento metálico utiliza-se outro metal mais nobre ou mais ativo, para revestir o material base. Quando o metal do revestimento é mais nobre, o revestimento deve ser uniforme, sem apresentar ranhuras ou falhas, evitando a exposição do metal base, que seria preferencialmente corroído caso exposto. Já no caso dos revestimentos com metais mais ativos, o metal do revestimento atuará como ânodo de sacrifício, corroendo-se antes de ocorrer a corrosão do substrato. Para a aplicação de revestimentos metálicos são utilizados processos de cladização, imersão a quente, deposição química, aspersão térmica, evaporação em vácuo e eletrodeposição (1).

3.1.1.2 Proteção anódica

A proteção anódica baseia-se na aplicação de corrente externa visando a formação de uma película de conversão protetora sobre a superfície do material. A corrente possibilita a passivação do material, ocasionando a formação de um filme de óxidos aderido à superfície.

Para que haja proteção anódica eficaz o filme formado não pode ser dissolvido, e caso ocorra alguma falha no filme, ela será reparada pela formação de uma nova camada de óxidos na parte afetada (1).

3.1.1.3 Proteção catódica

Em revestimentos, ocorre a proteção catódica quando um metal mais ativo é utilizado como revestimento de um metal mais nobre. Em caso de falha do revestimento haverá a exposição de um par galvânico, onde o metal do revestimento será o ânodo e o substrato será o cátodo. Desta maneira, o revestimento é corroído, evitando-se assim a corrosão do metal base. Um exemplo de proteção catódica é o do aço galvanizado (1).

3.2 Aço galvanizado

O processo de galvanização é um dos métodos mais ecológicos de prevenção à corrosão. Além de proporcionar um consumo baixo de energia, a galvanização por imersão a quente resulta em um produto que pode ser facilmente reciclado com outras sucatas de aço (6).

Durante a imersão do aço no zinco fundido a aproximadamente 450 °C, há a formação de camadas intermetálicas pela interação entre o ferro e o zinco. A taxa de reação entre os dois metais durante o processo é parabólica, portanto no início do banho a formação da camada de proteção é mais rápida, representando a maior parte da espessura de revestimento obtida. Sendo assim, o tempo de imersão usualmente utilizado é de quatro ou cinco minutos. Durante a retirada da peça do banho ocorre o arraste de zinco, formando-se assim uma camada de zinco quase puro na superfície (6).

A Tabela 1 mostra as camadas intermetálicas obtidas no processo de galvanização a quente:

Tabela 1. Fases obtidas no revestimento de aço com zinco no processo de galvanização a quente (7).

| Fase | Fórmula | Estrutura cristalina | Dureza (DPN) |
|--------------|----------------------------------|----------------------|--------------|
| Eta | Zn(Fe) | Hexagonal Compacta | 70 |
| Zeta | FeZn ₁₃ | Monoclínica | 179 |
| Delta | FeZn ₁₀ | Hexagonal | 244 |
| Gama | Fe ₃ Zn ₁₀ | CCC | 250 |

Uma micrografia da seção transversal de um revestimento obtido por galvanização a quente é mostrada na Figura 1:

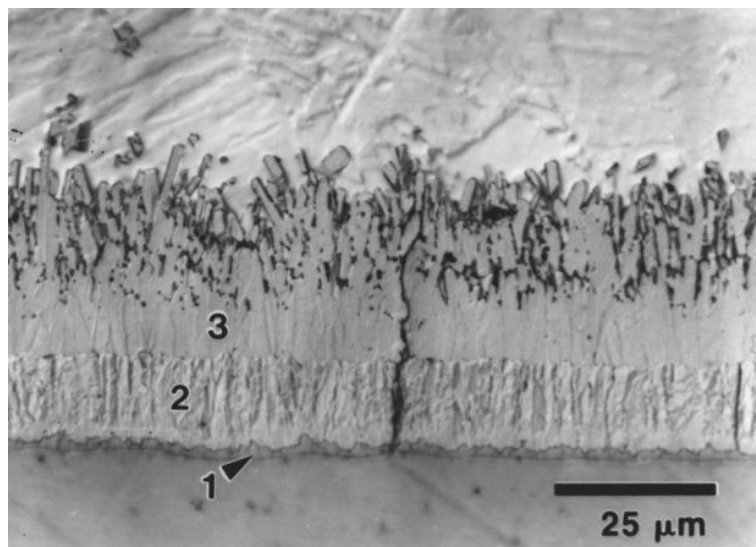


Figura 1. Micrografia da camada de zinco formada após 300 segundos de imersão em um banho a 450° C sobre aço. (1) Fase gama (2) Fase delta (3) Fase zeta (7).

O revestimento obtido, formado pelo zinco e pelos compostos intermetálicos Fe/Zn, fornece proteção por barreira com a camada de zinco, de uma barreira secundária dos produtos de corrosão do zinco e da proteção catódica do zinco em alguma parte eventualmente exposta do aço, atuando como ânodo de sacrifício (8).

A vida útil do revestimento depende da espessura da camada protetora e do ambiente ao qual o material estará exposto, como é visto na Figura 2:

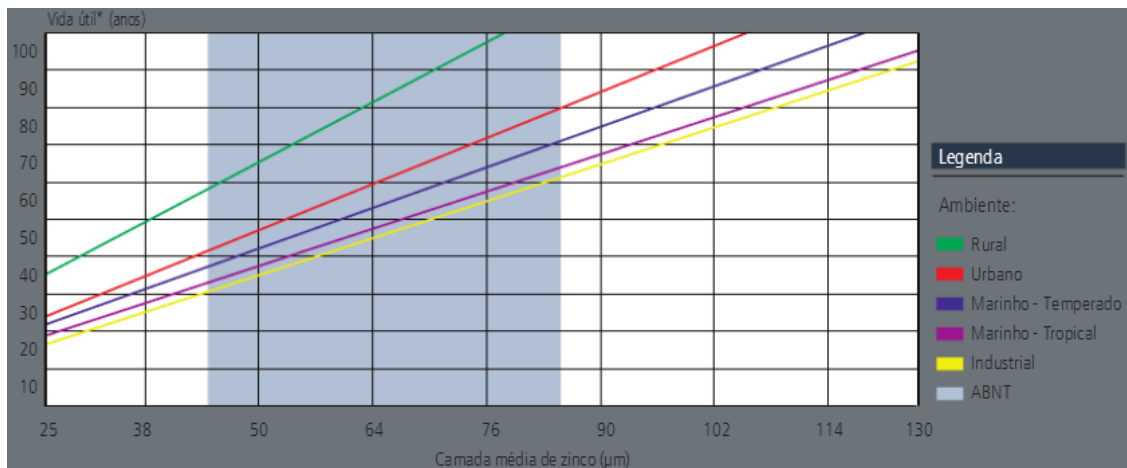


Figura 2. Vida útil do aço galvanizado em função da camada média de zinco para diferentes ambientes (6).

O tamanho do grão da superfície de zinco depende da concorrência de dois fatores: a taxa de crescimento das dendritas do metal durante a solidificação, que levam a um tamanho de grão maior, e da taxa de nucleação de novos grãos, que levariam a uma maior quantidade de grãos menores. Uma característica dos grãos da superfície de zinco é que eles são mais grossos no seu centro e mais finos nas regiões de contorno de grão. Tal efeito é mais pronunciado em revestimentos com grãos de zinco maiores (9).

A taxa de resfriamento, em conjunto com a composição do banho, comanda os fatores citados anteriormente, conduzindo, geralmente, a grãos maiores no caso de resfriamento ao ar e a grãos menores para o resfriamento em água, vapor, soluções químicas ou pela aspersão de pó de zinco (7).

3.2.1 Pintura de aço galvanizado

O uso de revestimentos orgânicos sobre a superfície de zinco (sistemas duplex) é de grande importância como um método de proteção contra a corrosão, principalmente em ambientes agressivos, onde o revestimento de zinco não forneceria proteção suficiente (10).

As vantagens dos sistemas duplex são as seguintes:

- Prevenção da destruição prematura da camada de revestimento pela formação de produtos de corrosão volumosos;
- Selagem de poros e pequenas áreas danificadas do revestimento orgânico pela formação de sais insolúveis de zinco;

- c) A superfície do aço é selada pelas camadas de zinco e compostos de zinco e ferro, prevenindo a formação de óxidos de ferro na interface zinco/tinta;
- d) Quando se obtém boa aderência da tinta na superfície do zinco, após a degradação da mesma será exposta uma camada intacta de zinco, dando continuidade à proteção;
- e) Após a corrosão da camada de zinco, as camadas de compostos intermetálicos de zinco e ferro fornecem boa proteção;
- f) Quando houver descascamento da película de tinta, há necessidade somente de se realizar uma limpeza da superfície antes da aplicação de uma nova camada, desde que este procedimento seja feito antes de 5% da superfície apresentar pontos de corrosão do ferro;
- g) Excelente proteção de pontas e arestas em função da boa cobertura formada pelas camadas de zinco e compostos intermetálicos;
- h) Prevenção da formação de pares galvânicos envolvendo o aço, impedindo o seu contato com metais mais nobres;
- i) Efeito sinérgico ótimo e pela proteção mútua contra a corrosão são obtidos;
- j) Menor necessidade de acondicionamento e reparo do revestimento após transporte e instalação do componente no local de serviço (11).

A combinação da camada de zinco com o revestimento orgânico age de uma maneira sinérgica, fornecendo propriedades de proteção superiores à soma das propriedades da camada de zinco e do revestimento orgânico separadamente. Esta combinação de propriedades conduz a uma durabilidade muito maior, como pode ser visto na Figura 3 (11).



Figura 3. Efeito sinérgico da proteção proporcionada pelo sistema duplex (12).

O que permite o aumento da vida útil do material é o fato de os produtos de corrosão do zinco serem menos volumosos e menos solúveis que os produtos de corrosão do aço. Quando ocorre a corrosão do aço não galvanizado os produtos de corrosão formados rompem a barreira de tinta, acelerando a degradação do material. Esta diferença entre os produtos de corrosão é ilustrada pela Figura 4 (12).

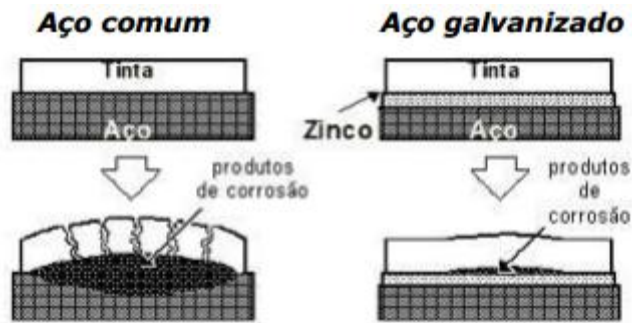


Figura 4. A diferença de volume entre os produtos de corrosão do aço comum e do aço galvanizado (12).

A fraca interação entre a superfície metálica e a tinta pode levar à aderência insuficiente do revestimento orgânico, o que tende a comprometer a capacidade do revestimento de proteger o substrato metálico da corrosão. Já foi observado que há influência do tamanho de grão de zinco da superfície a ser pintada na aderência de revestimentos orgânicos, sendo preferencial o uso de aços galvanizados de grão minimizado em casos onde haja necessidade de pintura. Isto pode ocorrer devido à maior presença de sítios de ancoramento em contornos de grão do revestimento nos aços galvanizados com grãos de zinco menores e também pela maior tendência do galvanizado de grão grande de reter resíduos de produtos utilizados no desengraxe da superfície (13) (14) (9).

Uma maneira eficiente de se melhorar a aderência da tinta à superfície é o estabelecimento de ligação química com a superfície metálica. Neste sentido, camadas de conversão de fosfatos e cromatos são largamente empregadas como pré-tratamentos em aços galvanizados, existindo também a possibilidade do uso de outros promotores de aderência, como organo-silanos, como alternativas mais ecologicamente corretas (15) (16) (17).

3.3 Fosfatização

A fosfatização é um tratamento de conversão amplamente utilizado em diversas indústrias, como a automotiva e a de eletrodoméstico, quando há necessidade de transformar superfícies metálicas. Um tratamento de conversão consiste na conversão de um metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal por meio de reações eletroquímicas, que podem ocorrer em virtude da aplicação de corrente elétrica no metal ou pela presença em solução de um oxidante que ataca o metal. No caso da fosfatização, ocorre a conversão do metal em um fosfato, cujos cristais insolúveis depositam-se na superfície do metal alterando suas propriedades superficiais. A

formação do filme se deve à corrosão eletroquímica realizada em condições que propiciam a formação de uma camada superficial protetora (18).

As principais motivações para o uso do processo de fosfatização são como pré-tratamento para a pintura de superfícies e como lubrificante em processos de conformação de metais, como trefilação e forjamento. O uso de revestimentos fosfatizados em processos de conformação se deve ao impedimento do contato entre duas superfícies metálicas que ele causa nos estágios iniciais da conformação, mesmo que o revestimento não tenha propriedades intrínsecas de baixa fricção, e pela sua capacidade de reter lubrificantes. O que permite a retenção de lubrificantes é a morfologia da superfície obtida, mostrada na Figura 5, e esta mesma característica é de interesse na aplicação como pré-tratamento para pintura (19) (20) (18).

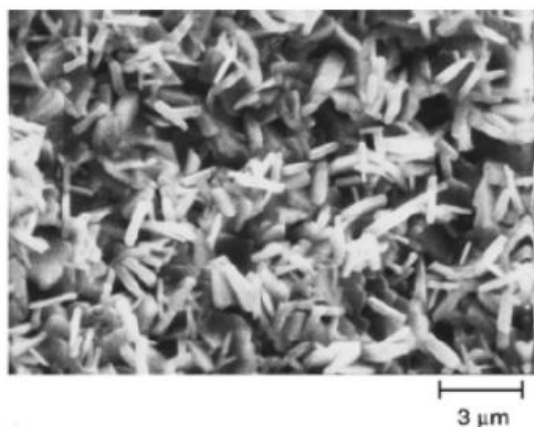


Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura mostrando uma superfície com fosfatos cristalinos (21).

Os processos de fosfatização podem ser classificados em função dos seguintes aspectos:

- a) Composição do banho;
- b) Temperatura;
- c) Tempo;
- d) Modo de aplicação.

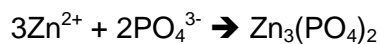
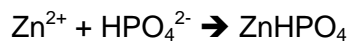
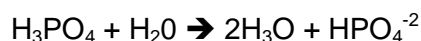
Estes fatores influenciam a camada formada, modificando o tamanho e forma dos cristais, assim como a quantidade de lodo formado no processo.

A solução fosfatizante, normalmente referida como banho de fosfatização, pode ser de quatro tipos: fosfato de ferro, fosfato de zinco, fosfato de manganês e fosfato tricatiónico (Zn, Mn e Ni). Apesar do seu custo mais elevado, os fosfatos de zinco são

mais utilizados por atenderem a solicitações mais rigorosas, como é o caso da indústria automobilística (18).

3.3.1 Mecanismo de formação

Quando a peça de aço galvanizado a ser fosfatizada é imersa em uma solução diluída de ácido fosfórico ocorre o ataque do zinco, dando início à formação da camada de fosfatos. Este ataque ocorre, inicialmente, nos contornos de grão pela ação corrosiva do ácido fosfórico. À medida que se forma gás hidrogênio na superfície do metal, o pH na interface metal/solução aumenta gradativamente, o que propicia o início da segunda etapa da reação, quando se forma um fosfato diácido do metal. O fosfato diácido se transforma em fosfato monoácido e, finalmente, em fosfato neutro. Como este fosfato neutro é insolúvel ele se precipita na superfície do metal, formando a camada fosfatizada. A sequência de reações químicas envolvidas é mostrada abaixo (18):



3.3.2 Etapas do processo

O processo de fosfatização por imersão segue as seguintes etapas:

- Desengraxe alcalino: remove óleo e sujidades da superfície;
- Decapagem ácida: remove óxidos da superfície, não sendo utilizado na fosfatização de aços galvanizados, onde pode ser prejudicial;
- Refinador: cria pontos de nucleação na superfície do metal, que, quando presentes em grande quantidade, levam à formação de cristais pequenos e aderidos;
- Fosfatização: é a etapa fundamental do processo, onde ocorre a formação de fosfatos aderidos à superfície;
- Passivação: tratamento que fornece resistência à corrosão, aparência desejada e outras propriedades, uma vez que a camada de fosfato é porosa. Caso a peça seja pintada posteriormente esta etapa é prescindível;
- Secagem.

Entre todas as etapas ocorre a lavagem da peça para evitar o arraste de componentes de uma etapa à outra. O processo de fosfatização é ilustrado pela Figura 6 (18).

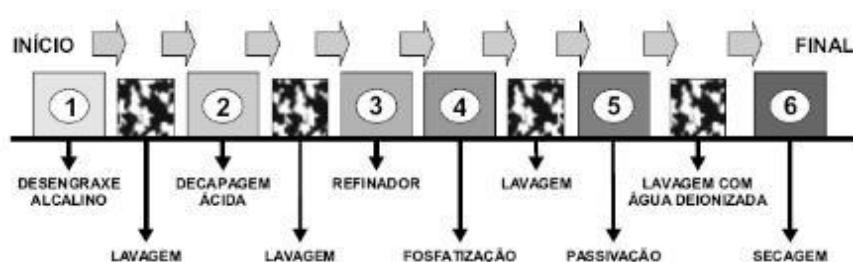


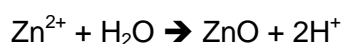
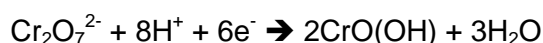
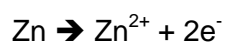
Figura 6. Etapas usualmente utilizadas para a fosfatização de aço (22).

3.4 Cromatização

A camada de conversão de cromatos é um revestimento de alta eficiência para proteger superfícies metálicas contra a corrosão. A sua formação se dá quando as superfícies metálicas a serem protegidas, revestidas ou não por camadas de óxidos e fosfatos, entram em contato com soluções contendo cromato ou ácido crômico. A proteção contra a corrosão oferecida pela camada ocorre em função da presença de cromo hexavalente e cromo trivalente no filme (1).

Na cromatização do aço galvanizado ocorre a formação de diferentes óxidos de cromo ($\text{CrO}(\text{OH})$, Cr_2O_3 , Cr_2O_5 , CrO_3) e cromato de zinco (ZnCrO_4). Os íons cromato são bastante móveis. Sendo assim, se a camada de zinco sofre algum dano, o cromato será difundido até a área afetada e repassivará a superfície, conferindo a este revestimento a vantagem de ser um revestimento cuja proteção é regenerada sem a necessidade de realizarem-se novos procedimentos (23).

A cromatização do zinco em solução de ácido dicrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ocorre conforme as reações abaixo (23):



Em função da espessura do revestimento têm-se diferentes colorações na superfície tratada, o que possibilita a existência de camadas cromatizadas incolores, azuis, amarelas, verde-oliva, entre outras (1).

A cromatização pode também ser feita em superfícies fosfatizadas, pois fazem uma selagem, preenchendo os poros da camada fosfatizada. Parte do cromo reage com o aço, passivando-o, e parte reage com os fosfatos, formando fosfatos de cromo que preenchem os poros existentes (24).

As propriedades tóxicas do cromato acarretaram em uma demanda por tratamentos alternativos. Uma alternativa é o tratamento da superfície com hexafluorzirconatos, formando um revestimento nanocerâmico na superfície do metal (23).

3.5 Revestimento nanocerâmico

Conforme mencionado anteriormente, os custos ecológicos da produção de revestimentos de conversão à base de fosfatos e cromatos impulsionam a busca por outras tecnologias igualmente eficientes, mas com processos menos agressivos ao meio ambiente (25).

Neste contexto, o uso de revestimentos nanoestruturados desponta como uma alternativa viável, por serem frutos de tratamentos considerados ambientalmente amigáveis, visto que a sua produção não envolve metais tóxicos nem acarreta na produção de lodo. Dentre os revestimentos nanoestruturados podem ser destacados os revestimentos nanocerâmicos, pois eles possuem boas propriedades térmicas e elétricas, além de serem mais resistentes à corrosão e à erosão em temperaturas elevadas que os metais. Além disso, as camadas formadas pela deposição de óxidos metálicos nanoestruturados possuem dimensões de escala nanométrica, enquanto as camadas de revestimento de fosfato convencionais são da escala de micrometros (26).

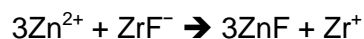
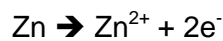
Entre os principais usuários das tecnologias de revestimentos nanoestruturados estão as indústrias de equipamentos agrícolas, de eletrodomésticos e de construção civil, e a tendência é de que este tipo revestimento continue a ganhar mercado em função das suas boas propriedades de serviço e de seu impacto ambiental reduzido (27).

3.5.1 Obtenção do revestimento nanocerâmico

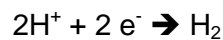
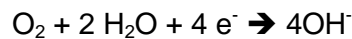
O revestimento pode ser obtido em banhos de soluções aquosas de zircônio, titânio, sílica, entre outros. Além disso, o banho pode conter hexaflúor, que aumenta a

dissolução do filme de óxido formado, e polímeros orgânicos, cuja função é fornecer maior proteção à corrosão.

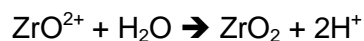
Os íons fluoreto dissolvem a camada de óxido natural da superfície de zinco, deslocando o potencial de corrosão no sentido negativo, ocasionando a dissolução do metal e a formação de complexos. A concentração de flúor no filme obtido é baixa, o que leva a crer que ocorre pouca deposição de fluoreto de zircônio em comparação à deposição de óxido de zircônio. Ocorrem, portanto, as seguintes reações (28):



Ocorre a redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio:



A reação ocorre preferencialmente em defeitos superficiais. A alcalinidade localizada formada nas regiões de centros ativos favorece a seguinte sequência de reações químicas, que levam à precipitação da camada de óxido de zircônio.



A deposição desta camada atinge um patamar nos primeiros 30 segundos de reação, depois dos quais permanece aproximadamente constante (29).

O processo de deposição se dá de em diversas etapas, mas é mais simples que a fosfatização. As etapas seguidas são as seguintes:

- a) Desengraxe alcalino;
- b) Lavagem com água;
- c) Imersão no banho do nanocerâmico;
- d) Lavagem com água.

As etapas de passivação e de ativação, ambas utilizadas na fosfatização, não são necessárias.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados na confecção das amostras:

- Chapas de aço galvanizado por imersão a quente de grão grosseiro (6 cm x 12 cm);
- Chapas de aço galvanizado por imersão a quente de grão refinado (6 cm x 12 cm);
- Desengraxante Saloclean 667N (Klintex);
- Solução aquosa para fosfatização, contendo H_3PO_4 , HNO_3 , ZnO e $NaSO_4$;
- Solução para formação de revestimento nanocerâmico à base de óxido de zircônio contendo ácido hexafluorzircônio;
- Revestimento à base de resina acrílica modificada Likgalvite (Liko Tintas Industriais).

4.2 Método de confecção das amostras

A confecção das amostras seguiu o fluxograma da Figura 7, abaixo.

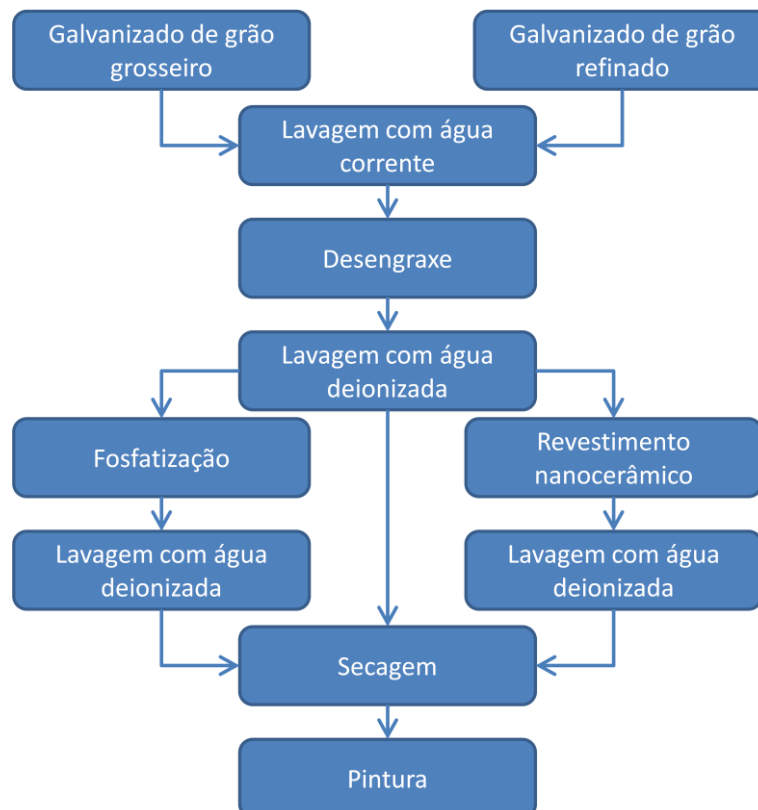


Figura 7. Fluxograma seguido na confecção das amostras.

4.2.1 Desengraxe

Anteriormente ao desengraxe, as amostras foram lavadas com água corrente. O objetivo deste procedimento foi a remoção de maiores sujidades da superfície, evitando saturação prematura da solução desengraxante.

O desengraxe das amostras foi realizado com a utilização de solução do desengraxante Saloclean 667N, da marca Klintex, em solução de 70 g/L em água deionizada.

As amostras foram imersas na solução desengraxante a 60° C durante 10 minutos. Em seguida foram lavadas com água deionizada para remover eventuais resquícios do desengraxante. Neste momento foi feito o teste de quebra d'água para verificar-se a efetividade do desengraxe.

4.2.2 Fosfatização

A solução fosfatizante concentrada foi preparada com a mistura dos componentes mostrados na Tabela 2 em água deionizada.

Tabela 2. Componentes presentes na solução concentrada de fosfatização e suas respectivas concentrações.

| Componente | Concentração (g/L) |
|------------------------------------|--------------------|
| H₃PO₄ | 350 |
| HNO₃ | 400 |
| ZnO | 230 |
| NaSO₄ | 5 |

A solução concentrada foi então diluída em água deionizada a 5%.

As amostras foram imersas por 10 minutos na solução de fosfatização diluída a aproximadamente 85° C.

Após a retirada das amostras do banho fosfatizante, as mesmas foram lavadas com água deionizada e secas com jato de ar quente.

4.2.3 Aplicação de revestimento nanocerâmico

Uma solução com 50% de ácido hexafluorzircônio foi diluída a 9% em água deionizada e teve o seu pH ajustado para 4 com solução de NaOH.

As peças foram então imersas por 5 minutos na solução à temperatura ambiente utilizando-se o equipamento Elevador de Disco MA 765 – Marconi. A velocidade de imersão e de retirada das amostras do banho foi de 420 mm/min.

As amostras foram então lavadas com água deionizada e secas com jato de ar quente.

4.2.4 Pintura

As peças provenientes das etapas descritas nas seções anteriores foram imersas na tinta Likgalvite, do fabricante Liko Tintas Industriais, utilizando-se o equipamento Elevador de Disco MA 765 – Marconi. As velocidades de imersão e de retirada das amostras do banho de tinta foram, respectivamente, de 420 mm/min e 210 mm/min. O tempo de imersão das amostras na tinta foi de 5 segundos.

As amostras pintadas foram então penduradas de modo que fosse evitado o contato entre as mesmas, mantendo-se a integridade da camada de revestimento orgânico ainda não curado, por um período mínimo de 48 h.

Nota-se pelo fluxograma da Figura 7 que amostras de dois tipos de aço galvanizado foram utilizadas e que estas amostras passaram por três diferentes tratamentos, sendo eles:

- a) Desengraxe + pintura;
- b) Desengraxe + fosfatização + pintura;
- c) Desengraxe + nanocerâmico + pintura.

Sendo assim, obtiveram-se seis diferentes grupos de amostras, que serão referidos ao longo do trabalho da seguinte maneira:

- a) Galvanizado de grão refinado desengraxado (RD);
- b) Galvanizado de grão grosseiro desengraxado (GD);
- c) Galvanizado de grão refinado fosfatizado (RF);
- d) Galvanizado de grão grosseiro fosfatizado (GF);
- e) Galvanizado de grão refinado com revestimento nanocerâmico (RN);
- f) Galvanizado de grão grosseiro com revestimento nanocerâmico (GN).

4.3 Métodos de análise

As amostras pintadas foram submetidas a diferentes ensaios com o objetivo de se obter uma caracterização detalhada dos revestimentos formados.

4.3.1 Medida da espessura da película seca

A espessura da película do revestimento foi medida conforme a norma ABNT NBR 10443 com um aparelho Fischer DualScope – FMP20.

4.3.2 Ensaio de flexão com mandril cônico

Este ensaio foi realizado com o intuito de determinar-se a flexibilidade do revestimento obtido em ambos os tipos de aço galvanizado utilizados neste trabalho de acordo com a norma ABNT NBR 10545. O mandril cônico utilizado, da marca Omicron Instrumentos, modelo 181, é igual ao mostrado na Figura 8.



Figura 8. Fotografia de um mandril cônico Omicron Instrumentos, modelo 181.

A amostra é posicionada entre o rolete e o mandril, onde é fixada pelo prensa-chapa, e é protegida com papel no lado em contato com o rolete. A alavanca é então movimentada até o ângulo de 180° e a medida da flexibilidade é obtida a partir da extensão do mandril, desde a sua extremidade mais fina, onde ocorreu o defeito.

4.3.3 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto, que foi realizado de acordo com a norma ASTM D2394 – 93, é feito levantando-se uma massa com ponteira metálica acima da amostra pintada. A massa é então liberada e a ponteira metálica se choca com o revestimento. Avalia-se

a resistência ao impacto de um revestimento a partir da altura da qual a massa é liberada.

Para a realização deste ensaio foi usado o equipamento Omicron Instrumentos modelo 192, semelhante ao da Figura 9.



Figura 9. Omicron Instrumentos modelo 192 semelhante ao utilizado em ensaios de impacto.

4.3.4 Ensaio de aderência da tinta

Este ensaio tem o objetivo de verificar o grau de adesão do revestimento na superfície pintada. Este procedimento é especificado pela norma ABNT NBR 11003.

São feitas ranhuras na camada de revestimento da amostra de modo a produzir 25 quadrados separados de 1 mm x 1 mm de tinta aderidos ao substrato. O resultado deste procedimento é ilustrado na Figura 10.

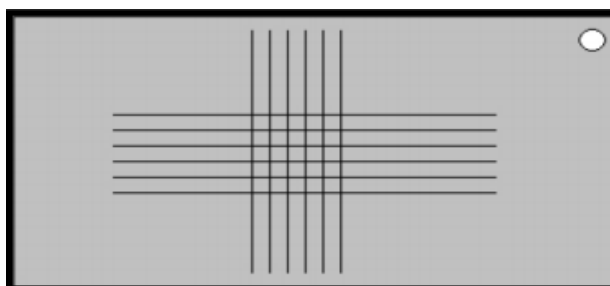


Figura 10. Grade de ranhuras produzida no revestimento para a realização de ensaio de aderência.

Uma fita adesiva é colada na superfície e, após ser garantido um bom contato com o filme, é retirada rapidamente com um golpe instantâneo.

O grau de aderência do revestimento é então medido em função da quantidade de revestimento desprendido do substrato na retirada da fita adesiva, conforme mostra a Figura 11.

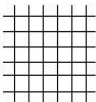
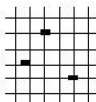
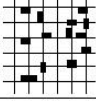
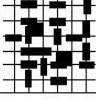

| Grau de aderência | Descrição da fita após destacá-la | Imagem |
|-------------------|---|---|
| Gr ₀ | Nenhuma área da película destacada. |  |
| Gr ₁ | Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada |  |
| Gr ₂ | Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada |  |
| Gr ₃ | Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada |  |
| Gr ₄ | Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada |  |

Figura 11. Grau de aderência do revestimento, ilustrado conforme a norma ABNT NBR 11003.

Neste trabalho, este ensaio foi conduzido pela equipe técnica do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR).

4.3.5 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados foram os ensaios de polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica. Para a realização dos ensaios foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT 302, do fabricante Ecochemie, e uma célula convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de Ag/AgCl o eletrodo de referência e um eletrodo de platina o contra-eletrodo.

As medidas foram executadas em solução de NaCl 0,1 mol/L, sendo a área da amostra exposta à solução de 0,63 cm².

4.3.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Neste ensaio foi utilizado o software FRA em conjunto com o potenciostato citado anteriormente. As medidas foram realizadas 3, 24, 48 e 72 h após a montagem da célula.

A amostra é submetida a um potencial de corrente alternada em frequências decrescentes, indo de 10^5 a 10^{-2} Hz. O sistema é modelado como um conjunto capacitor/indutor/resistor, e há mudança do comportamento em função da frequência.

Esta medida fornece valores de Z em função das frequências utilizadas. Como resultado, tem-se um diagrama de Nyquist, que mostra a relação entre as parcelas imaginária e real de impedância.

4.3.5.2 Ensaio de polarização potenciostática

Um potencial é aplicado pelo potenciostato no eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo de referência e o valor da corrente resultante é medido. O resultado obtido são curvas de polarização: diagramas de potencial versus densidade de corrente.

4.3.6 Ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina

É um ensaio comparativo, cujos resultados não devem ser extrapolados para ambientes naturais, que consiste na exposição das amostras a um ambiente corrosivo, conforme a norma ASTM B117. Foi utilizada para a condução deste ensaio a câmara de névoa salina do LACOR, cuja equipe técnica conduziu o ensaio em questão.

As amostras foram posicionadas com um ângulo de 30° com a vertical no interior de uma câmara com temperatura controlada em torno de 35°C e pH aproximadamente 7, onde é pulverizada uma névoa de solução salina de NaCl 5%.

As amostras são analisadas periodicamente, tendo o seu grau de corrosão avaliado ao longo do tempo através das seguintes análises:

- a) Tamanho (T0 → T5) e densidade (D0 → D5) de bolhas, pela norma NBR 5841;
- b) Grau de enferrujamento (F0 → F5), pela norma NBR 5770.

4.3.7 Verificação da presença de cromo na superfície

A presença de cromo na superfície do aço galvanizado é um indício da utilização do tratamento de cromatização no material, o que altera significativamente as suas propriedades de corrosão.

A detecção da presença de cromo na superfície do aço galvanizado é feita da seguinte maneira:

- a) Ataque à superfície de zinco em meio com ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- b) Adição de indicador (difenilcarbazida) ao meio.

A avaliação da presença baseia-se na alteração da coloração da solução, já que a difenilcarbazida confere à solução uma coloração rosada na presença de cromo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Todas as amostras que foram analisadas através dos ensaios descritos na seção 4.3 serão referidas da seguinte maneira:

XY

Onde X refere-se ao tamanho de grão do zinco da galvanização (G para grosseiro e R para refinado), Y se refere ao pré-tratamento utilizado (D para desengraxe, F para fosfatização e N para nanocerâmico) e # é o número de identificação da amostra. Sendo assim, RN 3, por exemplo, refere-se a uma amostra de galvanizado de grão refinado com revestimento nanocerâmico cujo número de identificação é 3.

5.1 Medida da espessura da película seca

As espessuras dos revestimentos obtidos segundo a norma ABNT NBR 10443, são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Espessuras das películas secas de revestimento sobre amostras com todos os pré-tratamentos utilizados.

| Amostra | Espessura em μm (\pm desvio padrão) |
|--------------|---|
| GD 14 | 92,36 (\pm 5,19) |
| GD 15 | 88,37 (\pm 5,53) |
| RD 14 | 79,04 (\pm 5,37) |
| RD15 | 77,11 (\pm 4,72) |
| GF14 | 104,8 (\pm 4,05) |
| GF15 | 107,9 (\pm 3,64) |
| RF 14 | 112,2 (\pm 4,20) |
| RF 15 | 114,4 (\pm 5,32) |
| GN 14 | 139,3 (\pm 8,01) |
| GN 15 | 131,9 (\pm 6,15) |
| RN 14 | 114,3 (\pm 6,03) |
| RN 15 | 113,8 (\pm 4,29) |

Observou-se um aumento da espessura do filme de tinta quando foram utilizados os pré-tratamentos de fosfatização e nanocerâmicos com relação ao filme das amostras desengraxadas.

5.2 Ensaio de flexão com mandril cônico

Todos os corpos de prova ensaiados apresentaram fissuras quando flexionados na seção mais espessa do mandril cônico. Sendo assim, é possível afirmar que o revestimento orgânico utilizado, mesmo quando combinado com os pré-tratamentos de fosfatização e de nanocerâmicos, sempre apresentou flexibilidade inferior a 2,3%, segundo a norma ABNT NBR 10545.

Apesar do desempenho do revestimento ter sido quantitativamente igual em todos os casos, é relevante uma análise qualitativa do comportamento dos corpos-de-prova. A Figura 12 mostra seis fotografias de corpos-de-prova ensaiados, sendo um de cada grupo citado na seção 4.2.4.

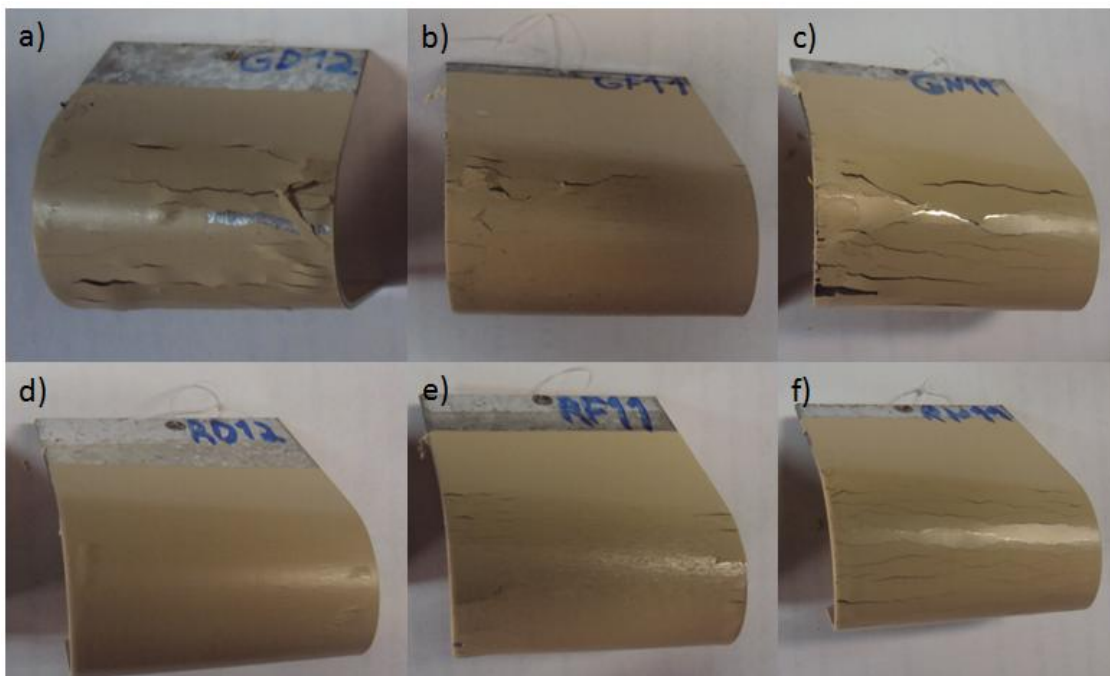


Figura 12. Corpos-de-prova após ensaio de flexão em mandril cônico. a) Grão grosseiro desengraxado b) Grão grosseiro fosfatizado c) Grão grosseiro com nanocerâmico d) Grão refinado desengraxado e) Grão refinado fosfatizado f) Grão refinado com nanocerâmico

Pela análise visual das fotografias é possível perceber que houve maior descascamento do revestimento em todos os galvanizados de grão grosseiro, se comparados com os seus equivalentes de grão refinado. Isto leva a crer que a tinta teve melhor aderência nos galvanizados de grão refinado, o que será analisado na seção 5.3.

5.3 Ensaio de impacto

Foram ensaiados dois corpos-de-prova de cada um dos grupos de amostras confeccionadas. A Tabela 4, abaixo, mostrará os dados obtidos pela análise.

Tabela 4. Resultados do ensaio de impacto.

| Corpo-de-prova | Último nível sem falha | Primeiro nível com falha |
|----------------|------------------------|--------------------------|
| GD 6 | 12 | 14 |
| GD 7 | 12 | 14 |
| RD 6 | 10 | 12 |
| RD 7 | 8 | 10 |
| GF 4 | 10 | 12 |
| GF 5 | 10 | 12 |
| RF 4 | 12 | 14 |
| RF 5 | 12 | 14 |
| GN 4 | 6 | 8 |
| GN 5 | 8 | 10 |
| RN 4 | 8 | 10 |
| RN 5 | 8 | 10 |

As amostras do grupo GD apresentaram resultados ligeiramente melhores que as do grupo RD. Na comparação das amostras fosfatizadas, o desempenho daquelas de grão refinado foi um pouco superior. O revestimento de nanocerâmico resultou em desempenhos semelhantes para ambos os aços galvanizados testados.

Nota-se também que a fosfatização produziu melhora de desempenho no galvanizado de grão refinado e piora do desempenho do galvanizado de grão grosseiro. Isto mostra que há certa inconsistência no comportamento dos revestimentos e que, apesar de existirem variações entre os resultados de diferentes amostras, não há nenhuma grande discrepância de desempenho entre os grupos, o que impede conclusões definitivas sobre o desempenho dos revestimentos estudados.

5.4 Ensaio de aderência da tinta

Foram ensaiados dois corpos-de-prova de cada grupo, e os graus de aderência obtidos foram os mostrados na Tabela 5, segundo a norma ABNT NBR 11003.

Tabela 5. Resultados do ensaio de aderência conforme a norma ABNT NBR 11003.

| Amostra | Grau de aderência obtido |
|-------------|--------------------------|
| GD 4 | 4 |
| GD 5 | 4 |
| RD 4 | 3 |
| RD 5 | 1 |
| GF 1 | 0 |
| GF 2 | 0 |
| RF 2 | 0 |
| RF 3 | 0 |
| GN 2 | 0 |
| GN 3 | 0 |
| RN 2 | 0 |
| RN 3 | 0 |

Lembrando que o grau de aderência medido pela norma é em função da área de revestimento destacada ao se remover a fita adesiva, um grau de aderência maior indica uma pior aderência, enquanto que uma melhor aderência é indicada pelo não destacamento de tinta, resultando em um grau menor.

Percebe-se que nas amostras desengraxadas a aderência da tinta é superior para o galvanizado de grão refinado. Além disso, é notório o aumento da aderência da tinta com o emprego dos pré-tratamentos, que resultaram em grau de aderência máximo para ambos os galvanizados.

5.5 Ensaio eletroquímico

5.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com três amostras de cada grupo com períodos de 3, 24, 48 e 72 h após a montagem das respectivas células.

As curvas de Nyquist foram traçadas com o objetivo de comparar-se a resistência à corrosão das amostras. Os gráficos indicam a resistência à passagem de corrente de cada amostra, sendo que uma maior resistência resulta em uma curva maior e indica uma menor tendência a sofrer corrosão.

A Figura 13 mostra as curvas de Nyquist para os ensaios realizados com amostras de todos os grupos três horas após a montagem da célula.

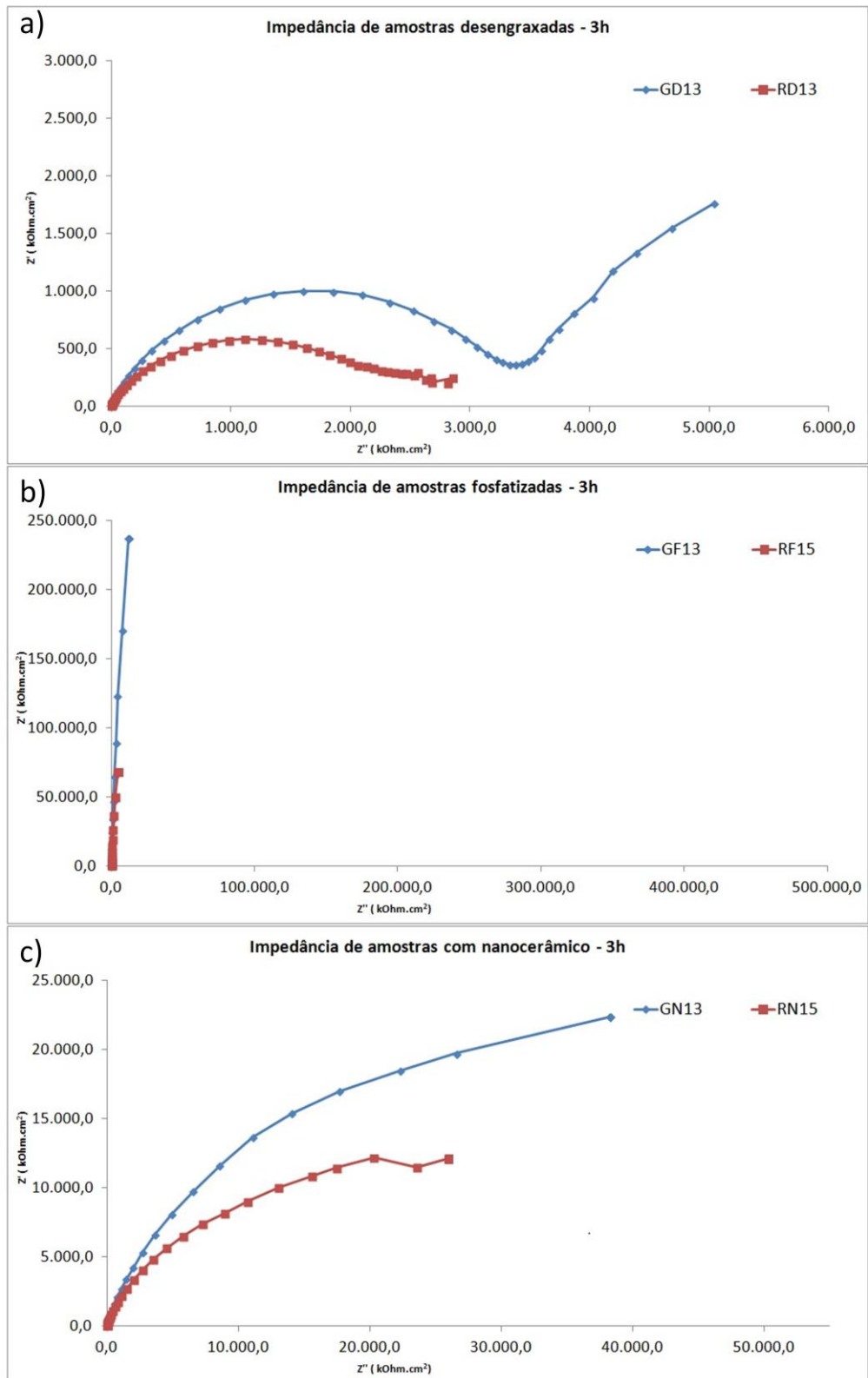


Figura 13. Espectroscopias de impedância eletroquímica realizadas três horas após a montagem das células. a) Desengraxadas e pintadas b) fosfatizadas e pintadas c) com revestimento nanocerâmico e pintadas.

A Figura 14 traz os resultados do ensaio realizado com as amostras desengraxadas e pintadas 24, 48 e 72 h após a montagem das células.

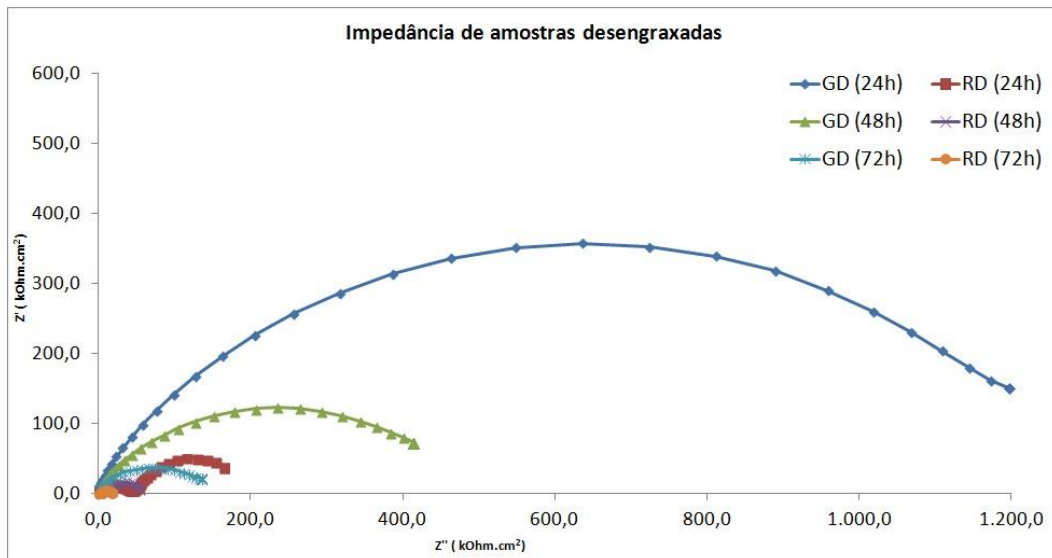


Figura 14. Espectroscopias de impedância eletroquímica realizadas 24, 48 e 72 h após a montagem das células em amostras desengraxadas e pintadas.

A Figura 15 mostra os mesmos ensaios da Figura 14, porém estes foram realizados com as amostras desengraxadas, com revestimento nanocerâmico e pintadas.

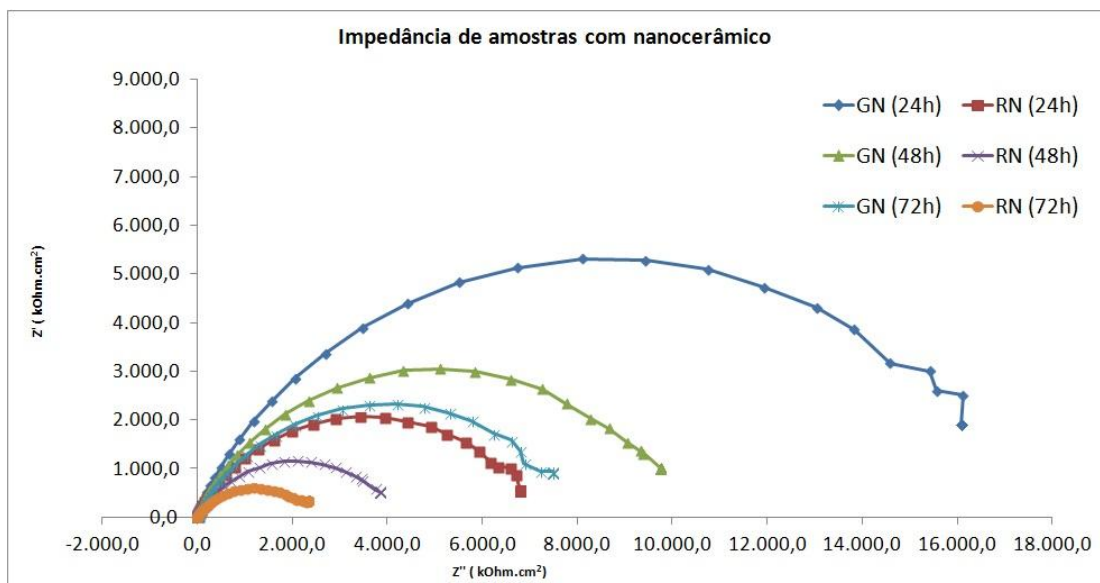


Figura 15. Espectroscopias de impedância eletroquímica realizadas 24, 48 e 72 h após a montagem das células em amostras com revestimento nanocerâmico e pintadas.

A Figura 16 mostra as curvas de Nyquist para os ensaios realizados em amostras desengraxadas, fosfatizadas e pintadas realizados 24 h após a montagem das células.

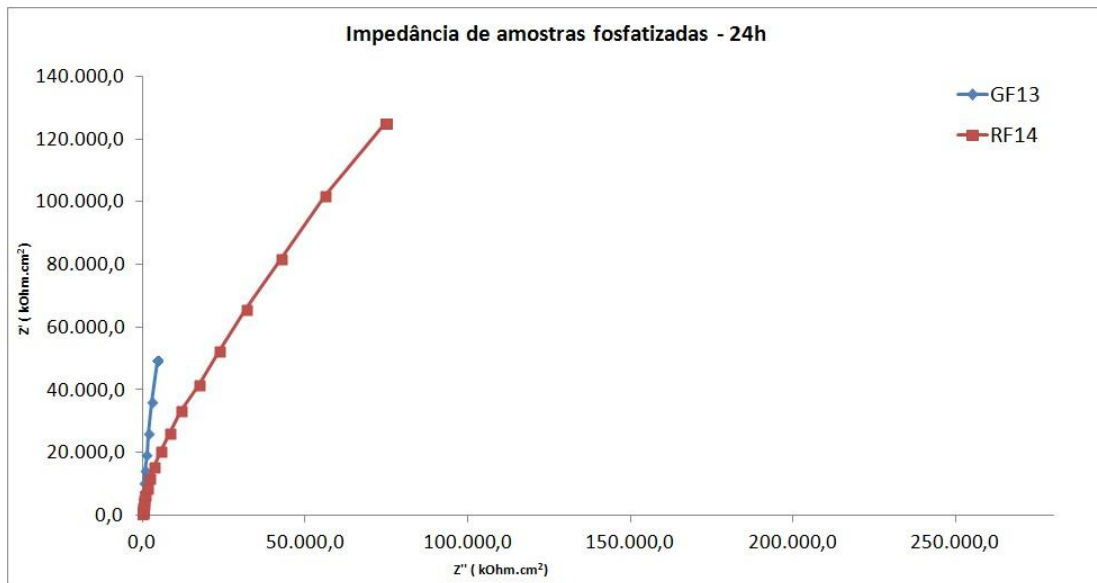


Figura 16. Espectroscopias de impedância eletroquímica realizadas 24 h após a montagem das células com amostras fosfatizadas e pintadas.

A Figura 17 traz as curvas de Nyquist para os ensaios realizados 48 h após a montagem das células de peças fosfatizadas.

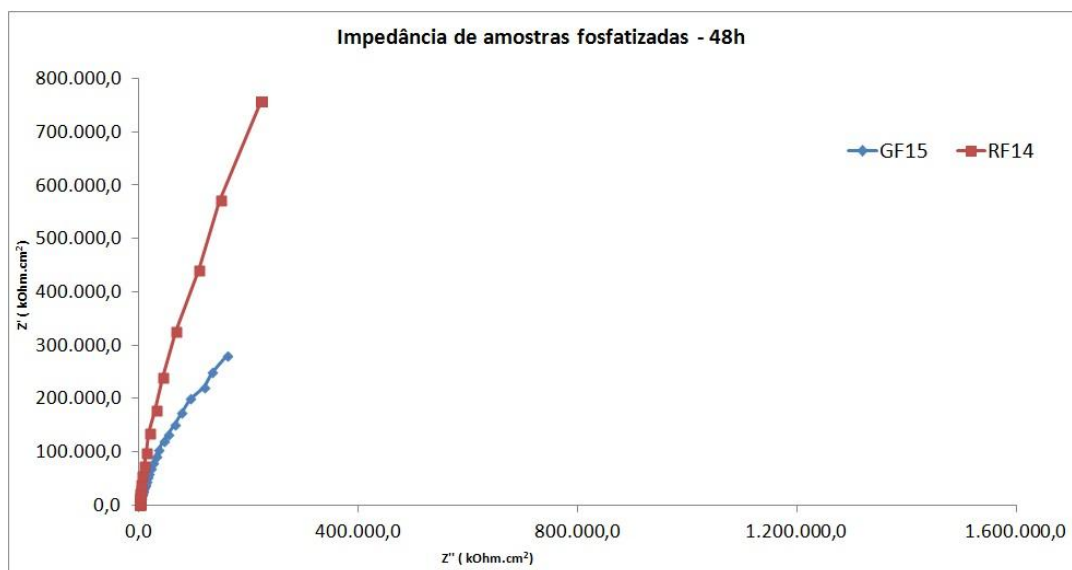


Figura 17. Espectroscopias de impedância eletroquímica realizadas 48 h após a montagem das células com amostras fosfatizadas e pintadas.

A Figura 18 mostra as curvas de Nyquist para os ensaios realizados 72 h após a montagem das células de amostras fosfatizadas.

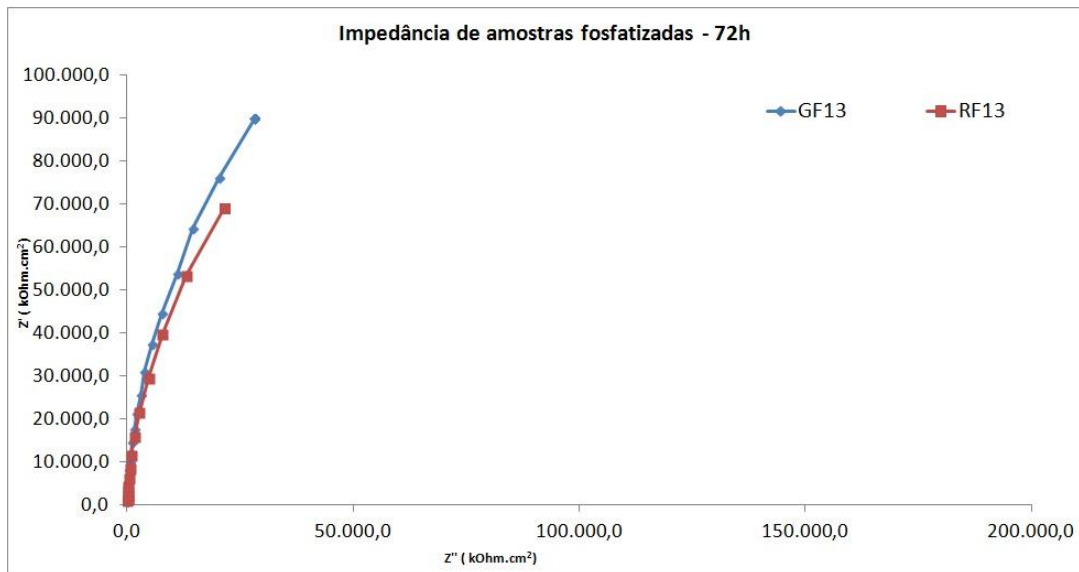


Figura 18. Espectroscopias de impedância eletroquímica realizadas 72 h após a montagem das células com amostras fosfatizadas e pintadas.

Nota-se que as impedâncias medidas para as amostras de galvanizado de grão grosso, independentemente do pré-tratamento superficial utilizado, são superiores àquelas medidas para os galvanizados de grão refinado. A única exceção é o caso da Figura 17, onde ocorreu o oposto.

Esta observação vai de encontro à expectativa criada em função dos resultados de aderência, visto que é esperado que, dentre amostras com mesmo tratamento superficial, aquelas amostras com maior aderência da tinta, cujo objetivo é a proteção da superfície, apresentassem maiores impedâncias.

Os tratamentos superficiais utilizados resultaram em aumentos significativos das impedâncias medidas, sendo que as amostras fosfatizadas apresentaram maiores valores de impedância que aquelas com nanocerâmico para todos os tempos de ensaio utilizados.

5.5.2 Ensaio de polarização potencioestática

Assim como nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, estes ensaios têm o objetivo de se comparar o comportamento das amostras frente à corrosão. O eixo horizontal dos gráficos indica a corrente de corrosão, portanto é mais suscetível à corrosão aquela amostra cuja curva de polarização encontra-se mais à direita, com valores maiores de corrente.

A Figura 19 apresenta as curvas de polarização para amostras desengraxadas e pintadas de ambos os tipos de aço galvanizado analisados.

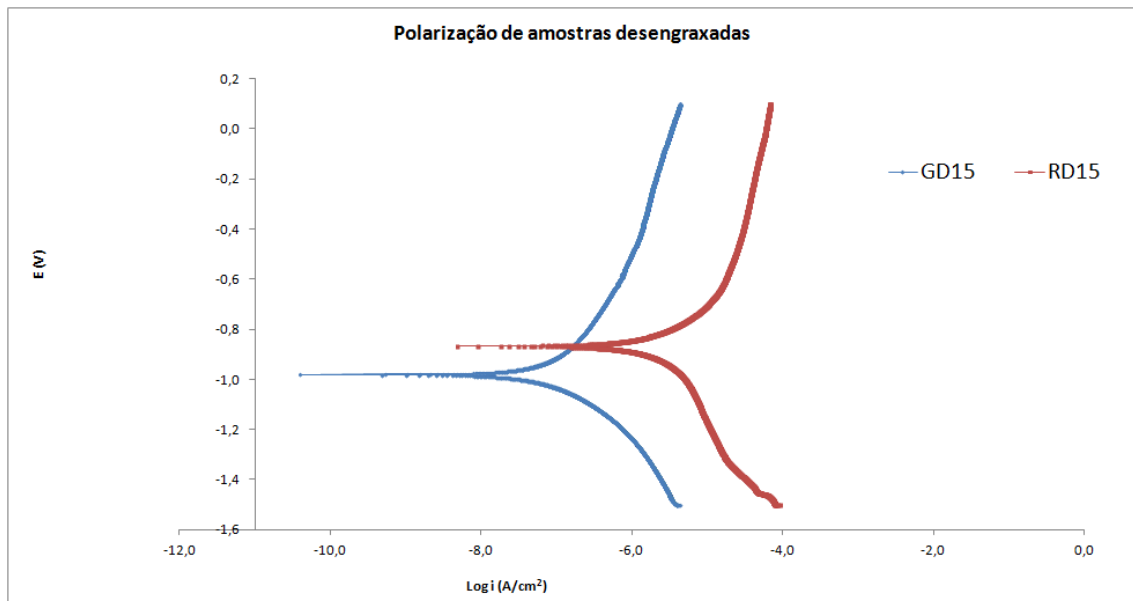


Figura 19. Curvas de polarização de amostras desengraxadas e pintadas de ambos galvanizados.

Na Figura 20 são mostradas as curvas de polarização para amostras fosfatizadas e pintadas.

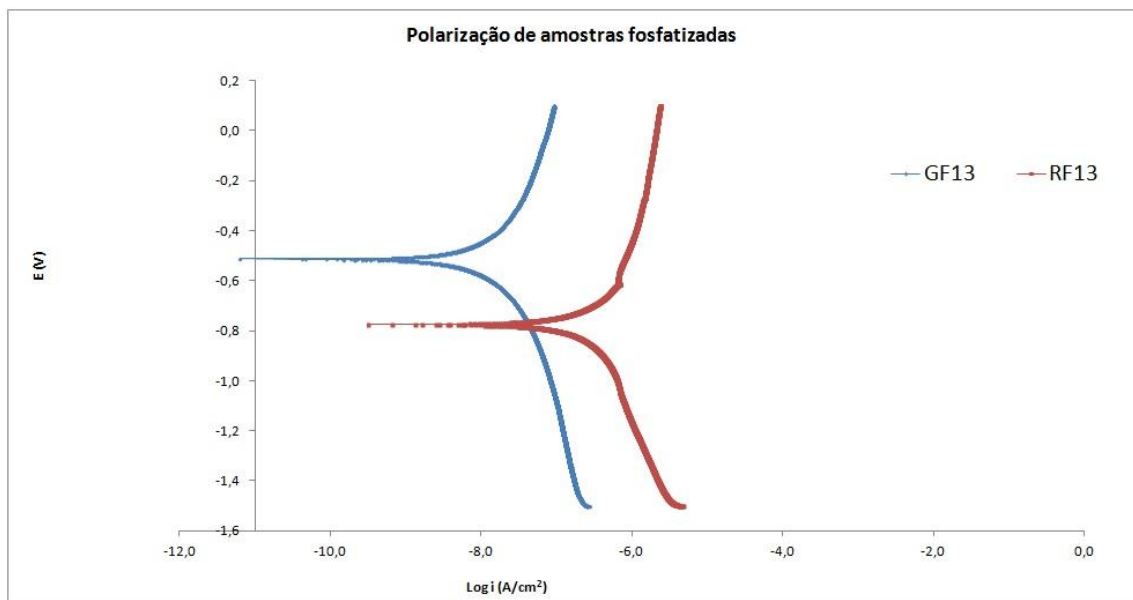


Figura 20. Curvas de polarização de amostras fosfatizadas e pintadas de ambos galvanizados.

A Figura 21 traz as curvas de polarização obtidas em amostras com revestimento nanocerâmico e pintadas.

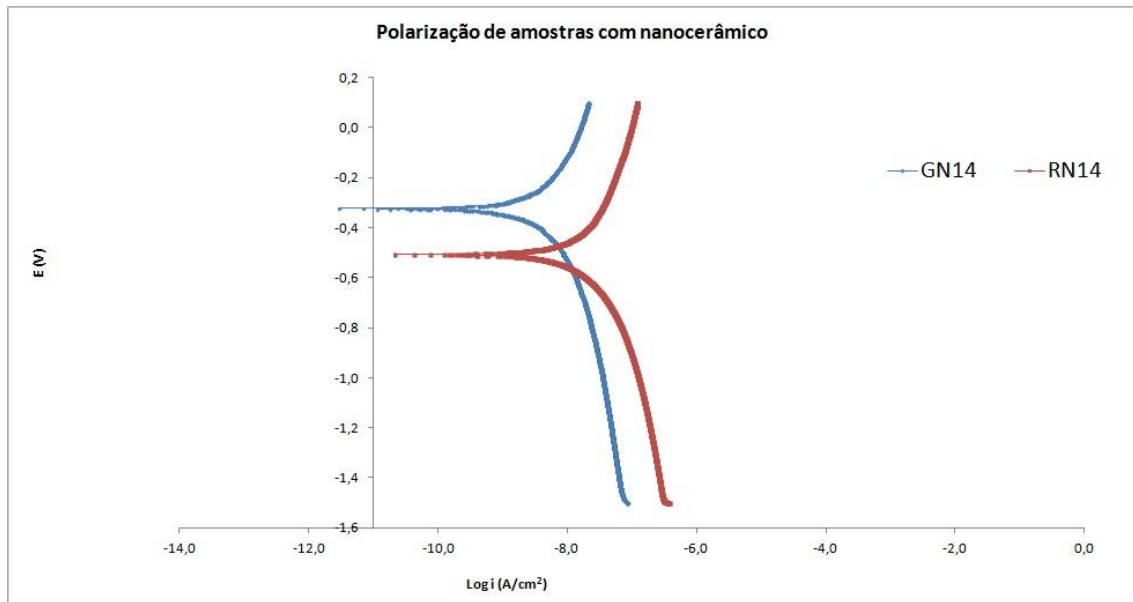


Figura 21. Curvas de polarização de amostras com revestimento nanocerâmico e pintadas de ambos galvanizados.

Percebe-se que a corrente de corrosão para amostras com todos os pré-tratamentos é menor nas amostras de aço galvanizado de grão grosseiro. Isso está de acordo com os resultados obtidos nas espectroscopias de impedância eletroquímicas, que indicavam uma melhor resistência à corrosão do aço galvanizado de grão grosseiro em comparação ao de grão refinado com mesmo pré-tratamento.

A Figura 22 mostra as curvas de polarização para amostras de grão refinado para os três pré-tratamentos utilizados.

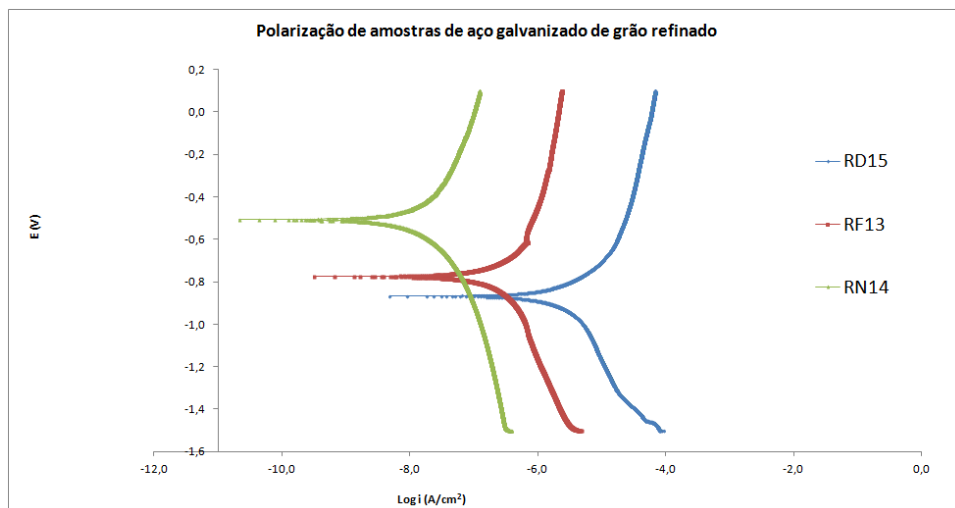


Figura 22. Curvas de polarização para amostras de aço galvanizado de grão refinado para os três pré-tratamentos de superfície utilizados.

Percebe-se pela corrente de corrosão das curvas de polarização que os pré-tratamentos com fosfatos e com nanocerâmico proporcionaram acréscimo na proteção

contra a corrosão das amostras de aço galvanizado de grão refinado. Além disso, as amostras com revestimento nanocerâmico apresentaram o melhor desempenho dentre os três pré-tratamentos utilizados.

5.6 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

Em ensaio de corrosão acelerada em névoa salina com duração de 360 h foi avaliado o desempenho dos revestimentos estudados. Esta avaliação foi feita a partir do tamanho e densidade de bolhas, segundo a norma ABNT NBR 5841, e o grau de enferrujamento das amostras, segundo a norma ABNT NBR 5770.

No início do ensaio todas as amostras apresentavam graus T0, D0 e F0. Os resultados são apresentados na Tabela 6. O caractere “-“ indica que tal grau de corrosão não foi observado. Além disso, é válido ressaltar que as medidas foram feitas apenas em dias úteis, o que justifica a ocorrência de casos como o da amostra RD 3, por exemplo, onde não foi observado o tamanho de bolhas do grau T1, observando-se diretamente o grau T2.

Tabela 6. Avaliação da corrosão de corpos de prova em ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

| Amostra | Tempo até atingir grau de corrosão avaliado (horas) | | | | | | | | | |
|-------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|--|
| | T1 | T2 | T3 | T4 | D1 | D2 | D3 | D4 | F1 | |
| GD 3 | 144 | 360 | - | - | - | 144 | 288 | - | - | |
| GD 4 | 144 | 336 | - | - | - | 144 | 288 | - | - | |
| GD 5 | 288 | - | - | - | - | 288 | - | - | - | |
| RD 3 | - | 120 | 288 | - | - | 120 | - | 288 | - | |
| RD 4 | - | 120 | - | 144 | - | - | 120 | 288 | - | |
| RD 5 | - | 120 | 144 | 360 | - | - | 120 | 288 | - | |
| GF 1 | - | 144 | 360 | - | - | 144 | 360 | - | - | |
| GF 2 | - | 144 | 360 | - | 144 | 336 | 360 | - | - | |
| GF 3 | - | 144 | - | - | 144 | 360 | - | - | - | |
| RF 1 | - | 144 | 288 | 360 | - | - | 144 | 288 | - | |

| | | | | | | | | | |
|-------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| RF 2 | - | 144 | 288 | 360 | - | - | 144 | 288 | - |
| RF 3 | - | 120 | 288 | 360 | | | 120 | 336 | - |
| GN 1 | - | 144 | - | - | 144 | - | - | - | - |
| GN 2 | - | 144 | - | - | 144 | - | - | - | - |
| GN 3 | - | 144 | - | - | 144 | - | - | - | - |
| RN 1 | - | 288 | 336 | - | - | 288 | 336 | - | - |
| RN 2 | - | 144 | - | - | - | 144 | - | - | - |
| RN 3 | - | 144 | 336 | - | 144 | 336 | - | - | - |

Verificou-se que, dentre as amostras desengraxadas, o desempenho daquelas com grão grosseiro foi superior, o que está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos.

Com a aplicação dos pré-tratamentos de fosfatização e nanocerâmico, a diferença de resistência à corrosão observada nas amostras desengraxadas não se repete. Ambos os pré-tratamentos equilibram o desempenho entre os galvanizados de grão grosseiro e de grão refinado, resultando em uma ligeira diferença na evolução do processo corrosivo, que é mais lento nas amostras de grão grosseiro.

Não houve aumento do grau de enferrujamento de nenhuma das amostras ensaiadas, resultado este justificado pela grande capacidade protetora do sistema duplex aplicado no aço.

5.7 Verificação da presença de cromo na superfície

Em virtude do desempenho superior das amostras de grão de galvanizado grosseiro no que diz respeito à resistência à corrosão, mesmo com grau de aderência inferior no caso das amostras desengraxadas, ponderou-se sobre a possibilidade da existência de algum outro pré-tratamento anterior à coleta das amostras.

Sendo assim, fez-se a verificação da presença de cromo na superfície, uma vez que a cromatização é um tratamento largamente utilizado para melhorar as propriedades corrosivas de aços galvanizados.

A Figura 23 mostra o resultado do teste realizado, onde a coloração rosada indica a presença de cromo.

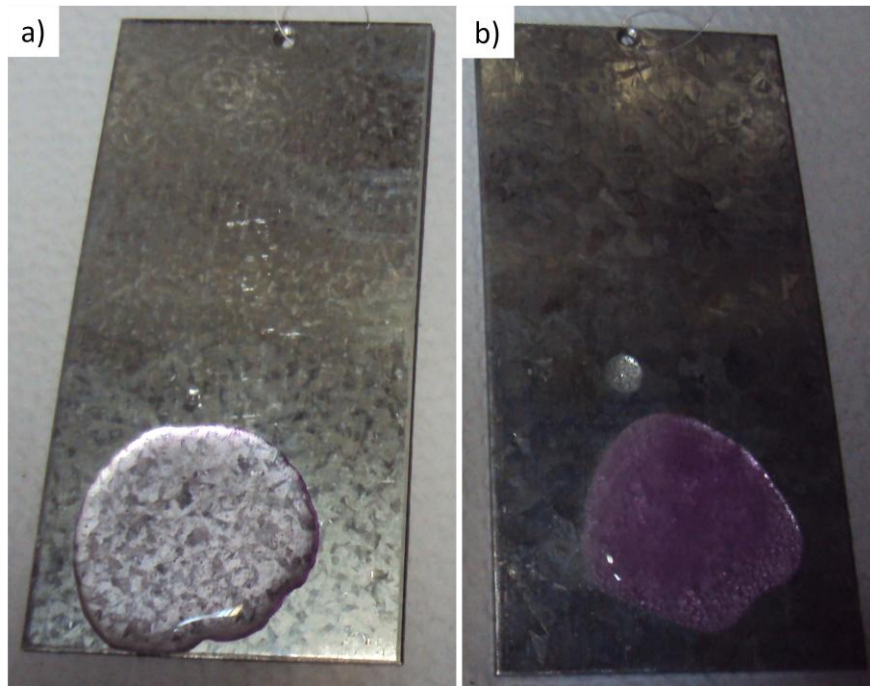


Figura 23. Verificação da presença de cromo na superfície dos aços galvanizados desengraxados. a) Aço galvanizado de grão refinado b) Aço galvanizado de grão grosseiro.

Este teste mostra que houve tratamento de cromatização no aço galvanizado de grão grosseiro anteriormente à coleta das mesmas. Isto pode ser um dos motivos para o seu melhor desempenho em proteção à corrosão.

6. CONCLUSÕES

Notou-se uma diferença do grau de aderência da tinta sobre os dois aços galvanizados avaliados. O aço galvanizado de grão refinado propiciou melhor aderência da tinta, o que é de grande interesse para as aplicações de sistemas duplex. Essa diferença, porém, é reduzida tanto com a fosfatização da peça quanto com a aplicação de revestimento nanocerâmico na mesma, conferindo, em ambos os casos, grau de aderência máximo para os dois aços galvanizados utilizados.

Os ensaios eletroquímicos revelaram que o aço galvanizado de grão grosseiro desengraxado e pintado apresentava melhor resistência à corrosão que o aço galvanizado de grão refinado nas mesmas condições, tendência esta confirmada pelos ensaios de corrosão acelerada.

A fosfatização de ambos os galvanizados proporcionou um desempenho semelhante para os dois, superior àquele das amostras apenas desengraxadas, com uma evolução da corrosão um pouco mais lenta para o aço galvanizado de grão grosseiro. Já com a aplicação de revestimento nanocerâmico, o desempenho observado foi superior ao das amostras fosfatizadas e, mais uma vez, houve melhora significativa no comportamento de ambos os galvanizados, com ligeira superioridade para o aço galvanizado de grão grosseiro.

O desempenho superior do aço galvanizado de grão grosseiro foi inesperado, uma vez que ambos os aços, segundo o fornecedor, possuem a mesma proporção de zinco por área. Além disso, era esperado que a pior aderência da tinta resultasse em piores resultados no ensaio de corrosão acelerada, mas ocorreu justamente o contrário, o que resultou na formulação da hipótese de que este aço havia passado por algum outro tratamento de superfície, como a cromatização, que não havia sido informado pelo fornecedor.

A verificação da presença de cromo na superfície dos aços galvanizados trouxe a resposta a esta questão, uma vez que o aço galvanizado de grão refinado não possui cromo em sua superfície, enquanto que o aço galvanizado de grão grosseiro possui. Esta confirmação justifica a obtenção de melhores resultados nos ensaios de corrosão do mesmo, mas tal diferença de desempenho pode ser fruto de outros fatores, como diferença na data de fabricação das amostras, por exemplo.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, seguem algumas sugestões para o desenvolvimento do tema em eventuais trabalhos futuros:

- Realização de ensaios de aderência conforme a norma ASTM D4541, possibilitando-se a obtenção de dados mais precisos para a comparação entre os diferentes sistemas;
- Retirada, por tratamento químico, dos cromatos provenientes da cromatização.
- Medição da rugosidade das superfícies dos galvanizados após o desengraxe;
- Avaliação da influência do uso de outras tintas nas propriedades mensuradas ao longo do trabalho;
- Verificação de outros fatores de influência no desempenho superior das amostras de grão grosseiro.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. Rio de Janeiro : LTC, 2005.
2. **Bardal, E.** *Corrosion and protection*. Londres : Springer-Verlag, 2004.
3. **Junior, William D. Callister.** *Fundamentos de ciência e engenharia de materiais - uma abordagem integrada*. Rio de Janeiro : LTC, 2006.
4. **PIMENTA, G.S.** Técnicas de monitoração da corrosão. *INTERCORR 2012*. Salvador : s.n., 2012.
5. **Roberge, P.R.** *Corrosion Engineering, Principles and Practice*. EUA : McGraw-Hill eBooks, 2008.
6. **ICZ e ferrosos, Intituto de metais não.** *Guia da Galvanização*. São Paulo : s.n., 2012.
7. **Marder, A. R.** The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in materials science*. 2000, 45.
8. **Asgari, H., Toroghinejad, M.R. e Golozar, M.A.** Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. *Current Applied Physics* . 2009, Vols. 9 p.59–66.
9. **Center, GalvInfo.** GalvInfo Note 2.6. *GalvInfo*. [Online] 03 de 08 de 2011. [Consultado em: 25 de 05 de 2014.] http://galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_6.pdf.
10. **N. Koulombi, G. M. Tsangaris, S. Nitodas, S. Kyvelidis.** Evaluation of the anticorrosive behaviour of organic coatings applied on galvanised steel surfaces. *Surface Coatings International*. 1998.
11. **Eijnsberger, J. F. H. van.** *Duplex systems: hot-dip galvanizing plus painting*. Amsterdã : Elsevier, 1994.
12. **Gnecco, Celso.** Dicas de aço galvanizado. *Tintas Sumaré*. [Online] [Consultado em: 28 de 05 de 2014.] http://www.tintassumare.com.br/imagens/dica/dica_galvanizado.pdf.
13. **Dickie, R. A.** Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry. *Progress in organic coatings*. 1994, 25.
14. **Leidheiser Jr., Henry e Kim, Dong. K.** Chemistry of the surface of hot dipp-galvanized steel and its relation to paint adherence. *Surface Technology*. 1977, 5.
15. **Bender, Howard S., Cheever, G. Dale e Wojtkoviak, Joseph J.** Zonc phosphate treatment of metals. *Progress in organic coatings*. 1980, 8.
16. **Maeda, Shigeyoshi.** Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance. *Progress in Organic Coatings*. 1996, 28.

17. **Montemor, M. F., et al.** The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel. *Progress in organic coatings*. 2000, Vol. 38, 1.
18. **Panossian, Zebhour.** *Curso de Fosfatização de metais ferrosos*. São Paulo : ABM, 2004.
19. **Farias, M. C. M., et al.** Friction behaviour of lubricated zinc phosphate coatings. *Wear*. 266, 2009.
20. **Bay, N.** The state of art in cold forging Lubrication. *Journal of Materials Processing Technology*. 46, 1994.
21. **Ogle, Kevin e Wolpers, Michael.** Phosphate conversion coatings. [A. do livro] ASM. *ASM Handbook Volume 13A, Corrosion: fundamentals, testing and protection*. 2003.
22. **Gnecco, Celso, Mariano, Roberto e Fernandes, Fernando.** *Tratamento de superfície e pintura*. Rio de Janeiro : IBS/SBCA, 2003.
23. **Plieth, Waldfried.** *Electrochemistry for Materials Science*. s.l. : Elsevier, 2008.
24. **Ramezanzadeh, B., Attar, M.M. e Farzam, M.** Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surface & Coatings Technology* . 2010, Vols. 205 p. 874–884.
25. **Zaparolli, Domingos.** Tratamento de superfície: Nanotecnologia substitui fosfatização. *Química*. [Online] [Consultado em: 29 de 05 de 2014.] http://www.quimica.com.br/revista/qd439/tratamento_de_superficie1.html.
26. **Saji, V. S. e Thomas, J.** Nanomaterials for corrosion protection. *Current Science*. 2007, Vol. 92.
27. Tratamento de superfície. [Online] Revista química e derivados, 05 de 2008. [Consultado em: 29 de 05 de 2014.] <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd473/superficie/superficie02.html>.
28. **Taheri, P., et al.** Effects of Zinc Surface Acid-Based Properties on Formation Mechanisms and Interfacial Bonding Properties of Zirconium-Based Conversion Layers. *J. Phys. Chem. C* . 2012, Vol. 116 p.8426–8436.
29. **Droniou, Patrick, Fristad, William E. e Liang, Jeng-Li.** Nanoceramic-based conversion coating. *Organic finishing*. 2005.
30. **Pareja, R. R., et al.** Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*. 200, 2006.