



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



## ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Estudo do revestimento nanocerâmico à base de Zr no aço zincado por  
eletrodeposição

Josiane Soares Costa  
00140098

Professor Orientador: Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre

Junho 2011

## **Agradecimentos**

À Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira, minha orientadora neste trabalho, pelo apoio e tempo dedicado à mim.

Aos colegas do LACOR pela ajuda com os materiais e equipamentos, principalmente à Técnica Ivone, que colaborou muito para que este trabalho desse certo, à Mestre Juliana, à Técnica Regina e ao futuro Mestre Gustavo pelo auxílio nos ensaios.

Aos meus pais, Gelson e Elisabete, pelo carinho e apoio incondicional que recebi e recebo em todas minhas decisões, e também por me incentivarem sempre a realizar o meu melhor. Agradeço a eles por tudo isso.

Aos meus amigos de curso, em especial minhas amigas irmãs que sempre levarei comigo no pensamento e no coração: Aline, Caroline, Karine, Maria Luisa, Paula e Raquel, por terem de certa forma me ajudado na conclusão deste trabalho, obrigada pelas conversas, pelos momentos de alegria e estudos compartilhados.

Ao meu amigo Guilherme por sempre estar presente quando precisava de um ombro amigo para desabafar e para botar em prática este trabalho.

À minha dinda Rejane, que mesmo com muitos afazeres se propôs a corrigir este trabalho com muito carinho e amor, muito obrigada.

Aos meus avós que sempre torceram por mim e sempre me deram conselhos maravilhosos.

Aos demais familiares que não citei neste trabalho, mas que sempre estiveram torcendo por mim.

À UFRGS por proporcionar um curso de ótima qualidade e pela oportunidade de poder cursá-lo.

A todos que colaboraram para o sucesso deste trabalho.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS .....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	Corrosão.....	3
3.1.1	Formas de corrosão.....	4
3.1.2	Mecanismos de proteção.....	5
3.1.3	Corrosão em aço zincado por eletrodeposição .....	8
3.2	Fosfatização .....	9
3.2.1	Soluções de fosfatização .....	10
3.3	Cromatização .....	14
3.4	Nanotecnologia.....	15
3.4.1	Revestimento Nanocerâmico .....	18
3.5	Ensaio.....	22
3.5.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	22
3.5.2	Ensaio de Polarização .....	24
3.5.3	Ensaio de Névoa Salina .....	25
3.5.4	Ensaio de Câmara Úmida.....	26
3.6	Ensaio de Resistência Mecânica .....	27
3.6.1	Impacto.....	27
3.6.2	Aderência .....	27
3.6.3	Flexão.....	28
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.1	Corpos-de-prova.....	28
4.2	Tratamento das superfícies .....	31
4.2.1	Revestimento com fosfato de zinco .....	31
4.2.2	Revestimento com cromatização amarela .....	31
4.2.3	Revestimento nanocerâmico .....	32
4.2.4	Tintas .....	33
4.3	Ensaio de Resistência à Corrosão .....	33
4.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	33
4.3.2	Polarização.....	34
4.3.3	Ensaio de Névoa Salina .....	34

4.3.4	Ensaio de Câmara Úmida.....	35
4.4	Ensaio de Resistência Mecânica .....	35
4.4.1	Impacto.....	35
4.4.2	Aderência .....	36
4.4.3	Flexão.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1	Ensaio Eletroquímico .....	37
5.1.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	37
5.1.2	Polarização.....	41
5.1.3	Névoa Salina .....	42
5.1.4	Câmara Úmida .....	44
5.2	Ensaio de Resistência Mecânica .....	45
5.2.1	Impacto.....	45
5.2.2	Aderência .....	46
5.2.3	Flexão.....	47
6	CONCLUSÕES.....	48
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	49
8	BIBLIOGRAFIA.....	50

## Índice de figuras

Figura 1. Formas de Corrosão. (5).....	4
Figura 2. Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro. (11).....	7
Figura 3. Proteção anódica do Ferro. Uma falha no revestimento e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. (11) .....	8
Figura 4. Etapas de um processo convencional de fosfatização. (15).....	12
Figura 5. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia. (29).....	16
Figura 6. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. (30).....	20
Figura 7. Evolução de massa de revestimento depositado com o passar do tempo. (32).....	21
Figura 8. Revestimento nanocerâmico como camada intermediária, antes da pintura por cataforese. (36).....	22
Figura 9. Diagrama de Nyquist.(39).....	23
Figura 10. Curvas de Polarização. (41) .....	25
Figura 11. Câmara de Névoa Salina. (41).....	26
Figura 12. Câmara Úmida.(41).....	26
Figura 13. Fluxograma das etapas de obtenção do aço zincado por eletrodeposição. ....	29
Figura 14. Fluxograma das peças a serem analisadas. ....	33
Figura 15. Potenciostato e célula eletrolítica. ....	34
Figura 16. Equipamento para realização do ensaio de impacto .....	35
Figura 17. Aspecto visual de como fica a placa antes de realizar o teste de aderência. ....	36
Figura 18. Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino sem pré-tratamento, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas. ....	38
Figura 19. Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino fosfatizado, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas. ....	38
Figura 20. Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino cromatizado, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas. ....	39
Figura 21. Diagrama de Nyquist de um aço zincado alcalino com nanocerâmico à base de Zr obtido em solução de NaCl 0,1M, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas. ....	40

<b>Figura 22. Diagrama de Nyquist de um aço zincado ácido com nanocerâmico à base de Zr obtido em solução de NaCl 0,1M, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas. ....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 23. Curvas de Polarização para aço zincado alcalino sem pré-tratamento, fosfatizado, cromatizado, nanocerâmico e nanocerâmico ácido em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora.. ....</b>	<b>42</b>
<b>Figura 24. Amostras após 288 horas de exposição em Névoa Salina.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 25. Amostras após 288 horas de exposição em Câmara Úmida.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 26. Ensaio de impacto para os diferentes pré-tratamentos recobertos com filme de tinta. ....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 27. Amostras após o ensaio de aderência. ....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 28. Amostras após o ensaio de flexão.....</b>	<b>47</b>

## Lista de tabelas

Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado/zincado em diferentes ambientes. (9) ..	9
Tabela 2. Grau de aderência ilustrado conforme norma ABNT NBR 11003/1990.....	27
Tabela 3. Composição química do aço AISI 1010 conforme fornecedor. (47) .....	28
Tabela 4. Condições do processo de zincagem alcalina .....	30
Tabela 5. Condições do processo de zincagem ácida .....	30
Tabela 6. Condições do processo de fosfatização .....	31
Tabela 7. Condições do processo de cromatização amarela .....	32
Tabela 8. Etapas do processo de revestimento nanocerâmico .....	32
Tabela 9. Resultado das amostras expostas em Névoa Salina.....	43
Tabela 10. Resultado das amostras expostas em Câmara Úmida .....	44
Tabela 11. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pré- tratamentos conforme a norma NBR 11003. ....	46

## RESUMO

O pré-tratamento de superfícies metálicas tem sido utilizado para aumentar o desempenho contra a corrosão e também melhorar a aderência entre o substrato e a tinta. Como a fosfatização convencional e a cromatização apresentam problemas ao meio ambiente, novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais. O presente trabalho apresenta um estudo comparativo do revestimento nanocerâmico em relação aos revestimentos fosfatizado e cromatizado em aço zincado por eletrodeposição. O revestimento nanocerâmico é obtido através de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônio formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície.

Com o intuito de verificar a resistência anticorrosiva dos pré-tratamentos utilizados foram realizados diversos ensaios. O comportamento eletroquímico foi analisado através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização em amostras zincadas por eletrodeposição sem pintura. O comportamento anticorrosivo foi analisado através de ensaios de Câmara Úmida e Névoa Salina em peças também sem pintura. Já as amostras pintadas foram utilizadas para avaliar o comportamento contra a corrosão através de ensaios mecânicos, como os ensaios de Impacto, Aderência e Flexão.

A utilização do nanocerâmico à base de Zr melhora a resistência à corrosão do aço zincado. Os ensaios de Aderência, Impacto, EIE, Polarização, Névoa Salina e Câmara Úmida demonstraram que a utilização do revestimento nanocerâmico apresenta desempenho equivalente ao revestimento fosfatizado. Os resultados demonstraram que o uso deste tipo de revestimento é promissor na substituição do processo de fosfatização.



# 1 INTRODUÇÃO

Antes de receber a pintura final, a grande maioria das peças metálicas recebe uma camada de conversão química, principalmente em produtos onde se busca uma grande resistência à corrosão e produtos de elevada qualidade. O processo mais usado atualmente para este tipo de pré-tratamento é a fosfatização. (1)

O estudo na área de tratamentos de superfície tem sido cada vez maior. A exigência de tecnologias mais limpas e conseqüentemente uma menor quantidade de resíduos gerados, faz com que o uso do processo de fosfatização e cromatização sejam colocados em risco. Isso porque no mercado atual, muitas peças e dos mais diferentes tamanhos são fosfatizadas e ou cromatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. Tudo isso vai contra a grande preocupação do mundo atualmente: sustentabilidade e redução do impacto ambiental. (2; 3; 4)

Atualmente diversas tecnologias estão sendo estudadas visando a substituição do processo de fosfatização, algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial. Dentre esses novos processos, podemos citar revestimentos nanocerâmicos que utilizam uma composição à base de zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isenta de metais pesados e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas.

Neste trabalho é mostrado o desempenho dos diferentes tipos de revestimentos: fosfatizado, cromatizado e nanocerâmico em chapas de aço zincado por eletrodeposição, em banho de Zn alcalino e em banho de Zn ácido. Para a análise dos resultados, foram feitos testes de Impedância Eletroquímica, Polarização, Câmara Úmida, Névoa Salina, Aderência, Impacto e Flexão.

## **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de revestimento nanocerâmico à base de zircônio em chapas de aço zincado por eletrodeposição em banhos de zinco ácido e zinco alcalino, além da avaliação comparativa do seu desempenho em relação à fosfatização e à cromatização, através de técnicas eletroquímicas, ensaios acelerados de corrosão e ensaios mecânicos.

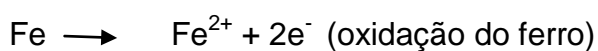
## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração prejudica o desempenho do material deixando-o muitas vezes impróprio para o uso. Problemas de corrosão acontecem nas mais diversas atividades, e pelo fato de em muitas delas os investimentos serem de grande valor, a exigência é de que o material seja resistente à corrosão e tenha uma grande durabilidade. (8)

A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, entre outros, nas quais são tomadas algumas medidas, tais como: utilização de maiores coeficientes de segurança, necessidade de manutenção preventiva (pintura), utilização de materiais mais nobres, parada da utilização do equipamento ou da estrutura. Em relação às propriedades, a corrosão prejudica a resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, além do aspecto decorativo para algumas situações. O controle da corrosão deve ser realizado para evitar desde pequenos reparos até grandes catástrofes. Embora pareçam insignificantes, os custos com a corrosão podem representar até 5 % do PIB de um país, desde a prevenção da corrosão até investimento para reparação. Em alguns casos, o fenômeno da corrosão é desejável, formando uma camada passiva na superfície. (9)

A corrosão geralmente é um processo espontâneo, e caso não existisse o emprego de revestimentos protetores, teríamos total destruição dos materiais metálicos. Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas, onde acontece uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Assim, o ferro metálico em presença de cloro se oxida enquanto o cloro se reduz, conforme exemplificado nas reações abaixo:



Além disso, o meio corrosivo é de extrema importância no estudo de problemas de corrosão. Cada material possui suas propriedades específicas para cada meio, podendo ser resistente em ambiente severo, mas susceptível à corrosão em ambientes naturais.

### 3.1.1 Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer de diversas formas, sendo que o conhecimento delas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a maneira que ela se manifesta, aparência ou forma de ataque, sendo algumas mostradas a seguir, conforme Figura 1. (8; 9)



Figura 1: Formas de corrosão. (5)

- Uniforme ou generalizada – perda uniforme de espessura;
- Galvânica – resultante do contato elétrico de materiais dissimilares, em presença de um eletrólito;
- Por placas – localizadas em algumas partes da peça;

- Pite – corrosão localizada formando defeitos pontuais, sendo uma forma de corrosão traiçoeira, pois pode levar à perfuração;
- Intergranular – se processa entre grãos da rede cristalina;
- Intragranular – se processa através dos grãos da rede cristalina;
- Filiforme – finos filamentos, porém não profundos que se propagam em diferentes direções;
- Corrosão sob tensão – ação combinada de uma tensão de tração e um ambiente corrosivo.
- Esfoliação – ocorre de forma paralela à superfície metálica de chapas onde se tem grãos achatados e ou alongados;
- Empolamento por H — penetração no metal, difundindo rapidamente na rede cristalina.

### **3.1.2 Mecanismos de proteção**

Para proteger a peça metálica e evitar ou retardar o processo de corrosão, há diversos mecanismos: uso de inibidores de corrosão no meio, modificação da superfície metálica, proteção catódica e proteção anódica. No caso de modificação superficial, os revestimentos protetores atuam basicamente por três mecanismos de proteção: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica.

#### **3.1.2.1 Proteção por Barreira**

É o mecanismo mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos. Esse mecanismo consiste em formar uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo, sendo que em muitas vezes esse processo pode ser natural ou artificial. Em casos onde acontece uma proteção natural (filme de oxidação), essa camada formada geralmente é porosa e permeável permitindo assim a corrosão do material. Os revestimentos usados para reduzir a corrosão podem ser inorgânicos, orgânicos ou metálicos, devendo possuir um grau elevado de adesão à superfície.

Os revestimentos inorgânicos são chamados de revestimentos de conversão devido à forma como são obtidos. Normalmente são porosos, necessitando um tratamento posterior. Como exemplo desse tipo de revestimento podemos citar a fosfatização, a anodização e a cromatização.

Os revestimentos orgânicos são largamente utilizados e compreendem as tintas, vernizes e alguns polímeros oxidáveis.

Já no revestimento metálico usa-se outro metal mais nobre ou mais ativo para revestir o metal base. No caso de usar um metal mais ativo, esse mesmo atuará como anodo de sacrifício corroendo antes que o substrato. Em caso de revestimento com metal mais nobre, a proteção será maior desde que o revestimento seja uniforme e não contenha ranhuras ou falhas, pois caso isso ocorra, o substrato irá corroer, independente do revestimento. Cladização, imersão a quente e eletrodeposição são os processos empregados para obtenção de revestimentos metálicos. (8)

### **3.1.2.2 Proteção catódica**

A proteção catódica é uma técnica usada para proteger tubulações enterradas (gasodutos, oleodutos), plataformas marinhas, navios e embarcações e em grande parte de peças que envolvem o transporte de petróleo. Tem como grande virtude um controle seguro da corrosão, não sendo necessário desenterrar a tubulação, por exemplo, para avaliação. A proteção catódica pode ser por dois sistemas: usando anodo de sacrifício ou por corrente impressa. (10)

No caso de revestimentos, a proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema que exemplifica bem é o aço galvanizado/zincado. Caso ocorra uma falha nesse material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como anodo e o ferro como cátodo, como é mostrado na Figura 2.

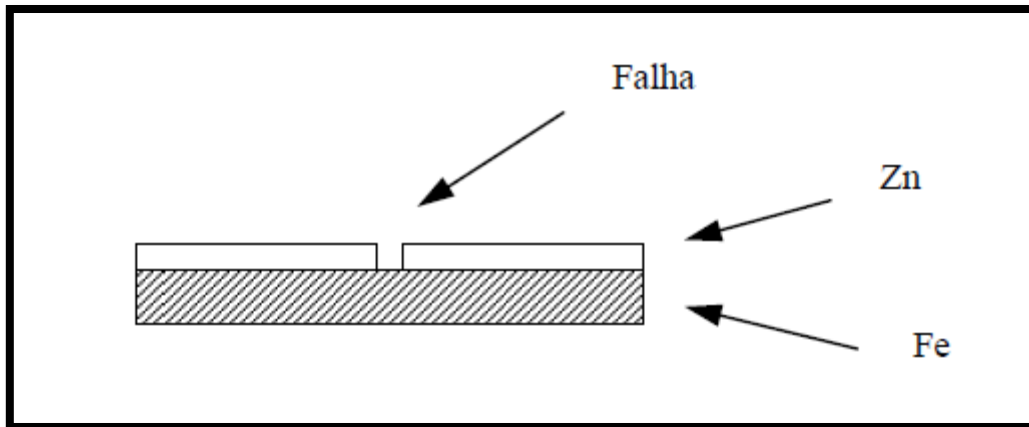


Figura 2. Proteção catódica do ferro. O zinco vai corroer e evitar a corrosão do ferro. (11)

### 3.1.2.3 Proteção anódica

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora, através da aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente possibilita a passivação do material metálico, porém deve-se ter o controle do potencial, uma vez que um potencial muito alto pode voltar a dissolver o metal. É uma técnica usada em condições extremamente corrosivas. Nessa técnica há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas um só catodo auxiliar para proteger grandes extensões.

Outra possibilidade de acontecer a proteção anódica de um metal é permitir a passivação de um material ativo, como por exemplo, o alumínio. Uma anodização permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, impedindo a continuidade da corrosão. Outra possibilidade é revestir com outro metal mais nobre, como por exemplo, a proteção do aço por cromo (mais nobre). Porém esse tipo de proteção requer um grande cuidado, uma vez que uma falha no revestimento provocará corrosão severa no substrato como é mostrado na Figura 3. Neste caso, o revestimento de cromo está protegido anodicamente pela formação do óxido.

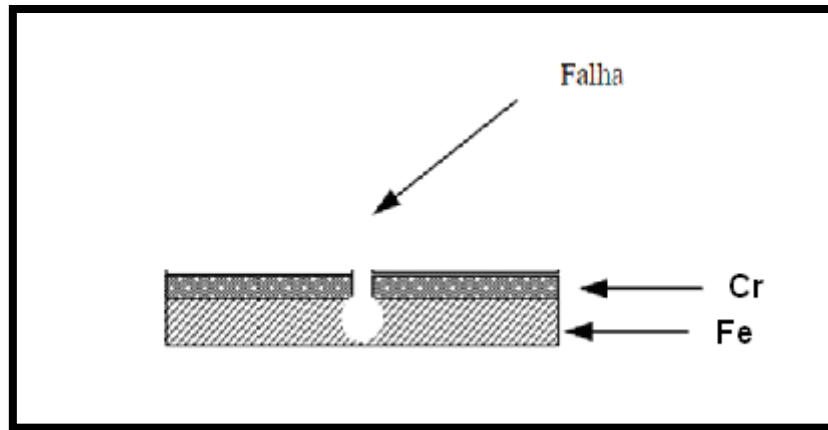


Figura 3. Proteção anódica do Ferro. Uma falha no revestimento, e o substrato sofrerá corrosão localizada, muito mais perigosa. (11)

### 3.1.3 Corrosão em aço zincado por eletrodeposição

O zinco é muito utilizado em revestimentos, sendo o exemplo mais empregado no aço galvanizado ou eletrodepositado. O aço eletrodepositado é comumente utilizado, pois se consegue camadas com espessuras controladas de zinco e relativamente livre de poros. É economicamente importante porque se consegue uma proteção adequada que pode ser obtida com uma camada fina, evitando assim o excesso do metal eletrodepositado, que pode encarecer a peça. (8)

No processo de eletrodeposição, o material a ser protegido é colocado como catodo de uma cuba eletrolítica, onde o eletrólito contém sal do metal a ser usado no revestimento podendo o anodo ser também o metal a ser depositado. A espessura da película de zinco, e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos, e natureza do metal-base (catodo).

Quando o aço zincado é exposto a atmosferas não-poluídas o óxido formado pelo contato com o  $\text{CO}_2$  é de características protetoras. Já em ambientes industriais ocorre um processo severo de corrosão, pois nesse caso há a formação de sulfato de zinco solúvel, logo não protetor. O aço zincado sofre corrosão mais acentuada quando exposto a um pH muito ácido ou muito



alcalino. A tabela 1 apresenta a taxa média de corrosão do aço galvanizado/zincado em diferentes atmosferas. (8; 9; 10)

**Tabela 1. Taxas de corrosão do aço galvanizado/zincado em diferentes ambientes. (9)**

<b>Atmosfera</b>	<b>Penetração média (µm/ano)</b>
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

As superfícies galvanizadas/zincadas apresentam problemas de aderência para tintas de um modo geral. É comum ver placas de aço galvanizado/zincado pintadas e apresentando descascamento poucos meses após a sua aplicação. Isso acontece porque os sais formados pela oxidação do zinco têm características alcalinas. Eles são formados quando a água e o oxigênio permeiam o filme de tinta e atacam o substrato de zinco. Posteriormente esses sais saponificam a tinta, causando o descascamento. Para o aço galvanizado/zincado o ideal é usar tintas que não sejam saponificáveis. Ou então usar um fundo à base de fosfato, que é uma tinta aplicável para metais não-ferrosos de modo geral. (12)

### **3.2 Fosfatização**

A fosfatização é um tratamento de conversão, onde um metal é convertido em um óxido, hidróxido ou sal do metal através de reações eletroquímicas que podem ocorrer tanto devido à imposição de corrente como devido ao ataque do metal por um oxidante presente na solução. A fosfatização então se trata da conversão do metal em um fosfato insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais. (13)

A fosfatização representa uma etapa essencial em muitas áreas de acabamento superficial. É empregada com a finalidade de pré-tratamento antes da pintura, aumentando a proteção contra a corrosão, auxiliando na

conformação a frio, e melhorando as propriedades de atrito de deslizamento de componentes em contato deslizante. (13)

Os processos de fosfatização podem ser classificados de acordo com os seguintes aspectos:

- Composição do banho;
- Temperatura;
- Tempo;
- Modo de aplicação;

Esses fatores influenciam na camada formada, no tamanho e forma do cristal, na quantidade de lodo, o qual prejudica o desempenho do processo.

### **3.2.1 Soluções de fosfatização**

A solução fosfatizante, conhecida na indústria como banho de fosfatização, pode ser de quatro tipos: fosfato de ferro, fosfato de zinco, fosfato de manganês e fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Ni). Apesar dos fosfatos de zinco apresentarem um custo mais elevado do que o fosfato de ferro, esses são os mais utilizados na prática, sendo o tipo exigido pela maioria das aplicações da indústria automobilística, pois atendem às especificações mais rigorosas desse setor. (13).

#### ***Fosfato de zinco***

Os revestimentos formados à base de fosfato de zinco são obtidos a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores e outros constituintes do banho eventualmente adicionados para controlar o crescimento dos cristais, aumentar ou diminuir a espessura da camada. O processo de obtenção pode ocorrer por imersão ou por aspersão.

As camadas desse tipo, obtidas sobre substrato ferroso a partir da grande maioria dos banhos utilizados na prática, são cristalinas e de coloração acinzentada, formadas por fosfato tetra hidratado de zinco, a hopeíta

( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ), e fosfato duplo de ferro e de zinco tetraidratado, a fosfofilita ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ). A composição do banho e as condições de operação determinam a quantidade relativa de um ou outro composto. A parte da camada mais próxima do substrato é rica em ferro e a mais externa é rica em zinco. A microestrutura da camada depende, além da composição do banho e das condições de operação, do tipo de desengraxe alcalino utilizado no pré-tratamento (13).

A adição de pequenas quantidades de ferro nos banhos de fosfato de zinco é benéfica, pois ajuda na formação de uma fina camada cristalina e uma menor porosidade do revestimento. O ácido fosfórico é um triácido, ou seja, possui mais de um hidrogênio dissociável e o seu grau de pureza é de grande importância. (22)

A formação de lama nos processos de fosfatização faz parte do processo e é difícil de ser evitada. Nos processos de fosfatização de metais ferrosos, essa lama é basicamente constituída de fosfato férrico: quando se fosfatiza um aço, mesmo na ausência de íons de ferro, o banho vai enriquecendo com íons ferrosos que pela ação do oxigênio dissolvido (no caso de banhos não-acelerados) ou pela ação dos oxidantes (no caso de banhos acelerados) passam a íons férricos e precipitam em forma de lama. Além do fosfato férrico, a lama contém sempre uma quantidade de fosfatos de metais que fazem parte da formulação do banho, como fosfato de zinco, manganês ou cálcio. Esses últimos formam-se por desbalanceamento do banho. A lama pode apresentar-se na forma cristalina de fácil sedimentação ou floculenta com dificuldade de sedimentação. A temperatura e a acidez livre são dois dos fatores que mais contribuem para a formação de lama, a qual é indesejada principalmente por dois fatores: (13)

- Questões econômicas: desperdício de fosfato, retirada da lama custa dinheiro.
- Qualidade da camada: a lama fica em suspensão quando agitada, podendo ser incorporada na camada formada no substrato.

### 3.2.2 Etapas do processo

O processo de fosfatização por imersão é constituído de diversas etapas. A primeira etapa é o desengraxe alcalino, com objetivo de remover óleos e sujidades presentes. Entre cada processo, há uma etapa de lavagem, com o intuito de evitar possíveis contaminações dos banhos posteriores. A segunda etapa é a decapagem ácida para remover óxidos e carepas. No caso do aço zincado essa etapa pode ser omitida, pois decapagem ácida acaba sendo prejudicial.

O refinador é usado para criar pontos de nucleação na superfície metálica que induzam à formação de cristais pequenos e aderidos. Segue-se o processo com a fosfatização e mais uma lavagem.

A etapa de passivação é um tratamento necessário para obter a aparência desejada, resistência a corrosão e outras propriedades. Isso porque os revestimentos de fosfato apresentam uma porosidade de aproximadamente 0,5 %. Os poros se constituirão em grandes áreas anódicas altamente ativas. No caso de uma posterior pintura, essa etapa não é totalmente necessária. Por fim a peça sofre a etapa de secagem e pintura se necessária. (8; 23)

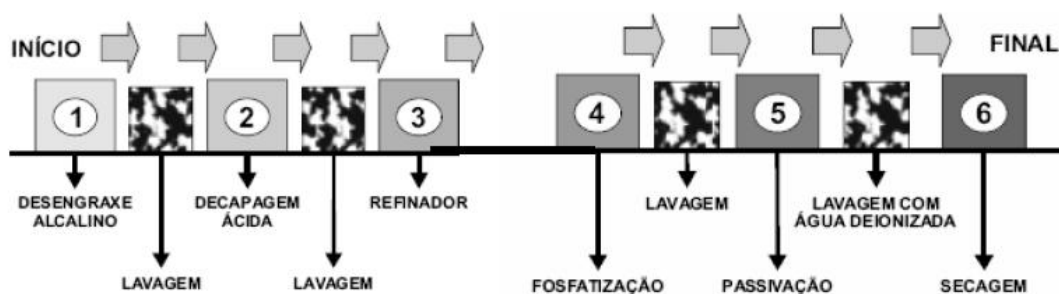


Figura 4. Etapas de um processo convencional de fosfatização. (15)

### 3.2.3 Impacto ambiental da fosfatização

O processo de fosfatização é uma das técnicas mais indicadas para tratamento de superfície de metais. Em função da área superficial e da quantidade de peças a serem tratadas, o processo de fosfatização emprega

volumes elevados de água e gera, conseqüentemente, quantidades apreciáveis de resíduos sólidos e efluentes líquidos. A captação, tratamento e a utilização de grandes volumes de água no processo industrial resultam em um consumo maior de produtos químicos com a geração de maior quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos nas Estações de Tratamento.

Os despejos industriais do processo causam graves problemas de poluição hídrica por conterem metais pesados, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. A reciclagem ou reuso das águas para fins diversos pode diminuir a demanda de água dos mananciais e minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios. Conforme estudo realizado, a água proveniente do processo pode ser reutilizada em banheiros e lavagem de pisos, porém para seu uso novamente no processo, deve ser adicionada água em condições normais. (2; 24)

O lodo gerado no processo de fosfatização, também chamado de “borra de fosfato”, é classificado segundo a NBR 10004 em Resíduos Perigosos (classe I). Existem vários métodos de disposição e tratamento dos lodos, sendo que o mais usado é o aterro industrial. Hidrometalurgia e eletrometalurgia também podem ser aplicados, porém ainda necessitam de um estudo mais aprofundado, e ainda estão longe de serem usados para esse fim em escala industrial. (21; 26)

Um dos meios encontrados para o lodo é usá-lo no co-processamento em fornos de cimento, que não causa danos ao processo de clínquerização. Análises mostraram que a incorporação do lodo não causou modificações no rendimento e também não apresentou modificações atípicas nas fases formadas. O material pode ser utilizado como substituto ao combustível, ou reaproveitado como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer. (25; 26)

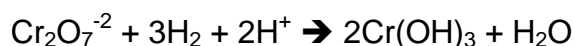
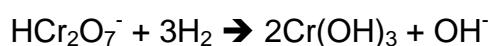
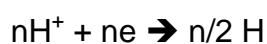
Há também a possibilidade de utilizar o lodo de fosfatização para a produção de mudas de espécies nativas usadas em reflorestamento. Foram usados três tipos de espécies nativas e os resultados obtidos mostraram que o lodo de fosfatização possui alto potencial para utilização na agricultura, porém

necessitam-se mais estudos para dimensionar a quantidade adequada a ser usada como fonte de nutrientes. (21; 27)

### 3.3 Cromatização

A camada de conversão de cromato é um tipo de revestimento muito eficiente para proteger a superfície do metal contra a corrosão. As camadas de conversão são formadas por processo químico em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromato ou ácido crômico. As propriedades de proteção à corrosão da camada deve-se a presença de Cr(VI) e Cr(III) no filme. Esse revestimento pode ser obtido sobre o metal ou sobre camadas de óxidos e de fosfato. No segundo caso, é utilizado como vedante de poros, suplementando a proteção da camada de óxidos obtidos por anodização ou fosfatização. Deve-se ressaltar que o cromo hexavalente é consideravelmente mais tóxico que o cromo trivalente. (8)

Prováveis reações:



#### ***Problemas ambientais associados aos revestimentos de conversão***

Os pré-tratamentos para metais mais utilizados atualmente possuem como base fosfatos e cromo hexa e trivalentes, chamados de fosfatização e cromatização respectivamente. O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno e os íons fosfato geram lodo e podem ser responsáveis pela eutrofização das águas superficiais. Com o intuito de reduzir os resíduos industriais e também realizar o desenvolvimento sustentável, novos processos de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos a fim de substituir os processos de fosfatização,

cromatização, reduzir o impacto ambiental e promover o progresso nos pré-tratamentos. Uma dessas tecnologias desenvolvidas é o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia que possui menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, processo apropriado para diversos metais, possível aplicação sem enxágue final gerando economia na utilização de água, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, excelente promoção de aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico, geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos, processos compatíveis com os equipamentos utilizados atualmente. (23;28)

### **3.4 Nanotecnologia**

A definição frequente de nanotecnologia usada é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos à escala de 1 a 100 nanômetros. A idéia de utilizar estruturas atômicas construídas átomo a átomo foi proposta por Richard Feynman num famoso discurso em 1959, durante um encontro da Sociedade Americana de Física na Universidade da Califórnia. Feynman sugeriu meios para desenvolver a habilidade de manipular átomos e moléculas. Antes, nos anos 30, já Arthur Von Hippel tinha tido ideias semelhantes. (28)

O grande impulso da nanotecnologia veio a partir do lançamento de um livro (livro "*Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology*") e da tese de doutorado realizados pelo professor K. Eric Drexler do *Massachusetts Institute of Technology – MIT*. A Figura mostra a cronologia dos fatos da Nanociência.

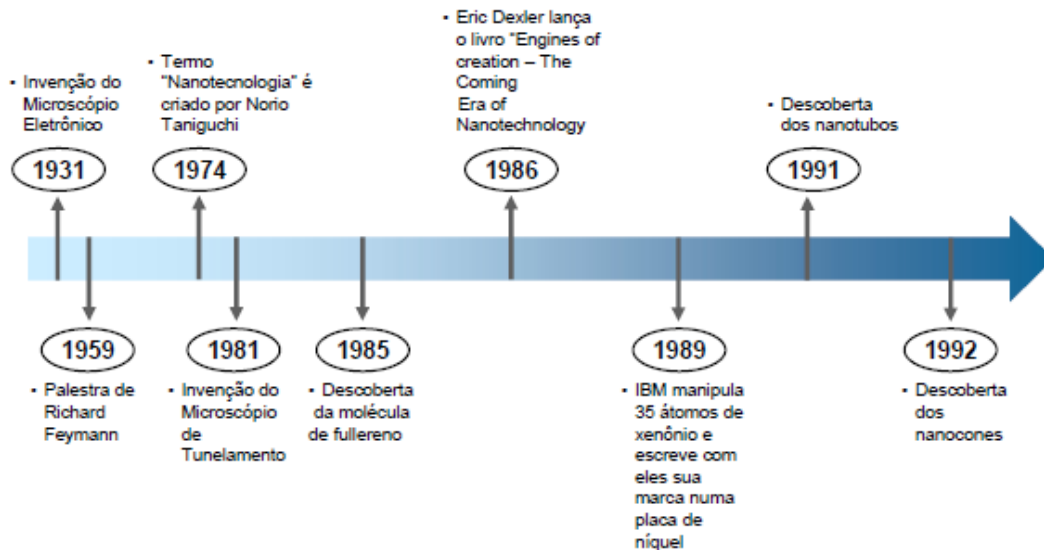


Figura 5. Linha do tempo da evolução da nanotecnologia. (29)

O prefixo “*nano*” tem origem grega e significa “anão” e reflete bem o mundo da Nanotecnologia que engloba todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. Na escala nanométrica, um material passa a se comportar com base na física quântica, que difere em vários pontos da física clássica. Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à miniaturização em nano partículas, mantendo-se a mesma composição química. Reações químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, dado que partículas nanométricas apresentam uma área de contato muito maior. A capacidade de manipular o átomo abre muitas perspectivas. Observar a matéria e trabalhá-la à escala atômica constitui um horizonte de inovações prometedoras. De uma maneira geral, os principais benefícios do avanço da Nanotecnologia são: (29)

- Controle das características desejáveis;
- Otimização do uso de recursos;
- Menor impacto ambiental;
- Desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais;



- Aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais.

A Nanotecnologia, ainda que em sua fase de desenvolvimento, já oferece ao mercado diversos produtos inovadores e eficientes. Vidros para automóveis, óculos de sol, equipamentos esportivos, protetores solar e cosmético, tecidos, televisores, chips, memórias para computadores, entre outros. O Brasil possui muita iniciativa de pesquisa, algumas sendo de ponta, porém carece de empresas dispostas a investir e comercializar produtos nanotecnológicos. Podemos separar a Nanotecnologia em três grandes áreas, as quais representarão grandes oportunidades num futuro próximo: (29)

- Biotecnologia;
- Semicondutores;
- Novos materiais, como, por exemplo, nanotubos de carbono.

Porém nem tudo é maravilhoso. A nanotecnologia apresenta novos riscos para a nossa saúde e meio ambiente e provocará impactos socioambientais novos, num cenário em que terá que ser reformulada toda a vivência dos nossos dias. O que complica a caracterização dos eventuais impactos sanitários, é que não se conhece efetivamente os nanoprodutos que se fabrica. Constituídos frequentemente de uma mistura de nanofibras, nanopartículas e diversos catalisadores (alumínio ou ferro), os nanotubos já comercializados parecem ter efeitos ainda mais inflamatórios que os pouco purificados. Alguns são citados a seguir: (28)

- Nanopós que podem difundir-se por todos os espaços corporais, alvéolos pulmonares, sangue e mesmo através da barreira hematoencefálica que protege o cérebro;
- A forma dos nanoprodutos pode originar efeitos tóxicos. Assim, a exemplo das fibras de amianto, os nanotubos de carbono poderiam fixar-se nos alvéolos pulmonares e provocar câncros;

- As nanopartículas do óxido titânio e do dióxido de zinco usados em um grande número de cosméticos, protetores solares e produtos pessoais do cuidado são fotoativos, produzindo radicais livres e causando danos do DNA às células humanas da pele quando exposta às radiações UV.

### ***Nanotecnologia em tratamentos superficiais***

A nanotecnologia tem sido usada em processos de tratamentos superficiais, ambientalmente favorável em comparação com o processo de fosfatização. Possui características interessantíssimas como a ausência de metais pesados (Ni, Cr), redução de lodo gerado, além de ser economicamente viável por requerer menos estágios no processo e é realizada à temperatura ambiente. Possui como característica uma fina camada, na ordem nanométrica. (30)

Entre os principais usuários desse novo processo estão as empresas fabricantes de eletrodomésticos, de construção civil e automobilística. Em poucos anos a fosfatização será completamente substituída por processos que usam nanotecnologia, especialmente os revestimentos nanocerâmicos e silanos que têm dupla finalidade de proteção: protege os metais e o meio ambiente. (31)

Filmes poliméricos contendo silanos surgem como alternativa de passivação dos substratos à base de zinco, pois são moléculas que podem atuar como agentes de acoplamento, promotores de adesão e como protetores de superfícies.

#### **3.4.1 Revestimento Nanocerâmico**

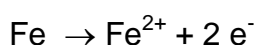
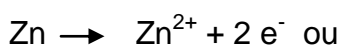
Essa nova geração de pré-tratamentos de superfície ecológica, econômica, isenta de metais pesados e dos íons de fosfatos, os quais causam eutrofização das águas (podendo causar a morte de animais) é baseada em uma combinação de nanoestrutura de cerâmica, do tipo óxido metálico, com metais como: zircônio e ou/titânio. (32)

Os banhos usados são normalmente uma solução aquosa de fluoretos de boro, sílica, titânio ou zircônio. O banho pode conter polímeros orgânicos para uma maior proteção à corrosão. Além disso, uma pequena quantidade de hexaflúor pode ser adicionada para aumentar a dissolução do filme de óxido formado.

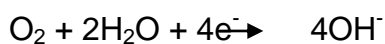
A incorporação de nanopartículas cerâmicas em tintas oferece uma melhor qualidade nas tintas comercializadas. Durante o processo de pintura, as nanopartículas flutuam livremente na tinta, de tal forma que quando as peças são colocadas em altas temperaturas para o processo de cura da tinta, as redes cruzadas de nanopartículas formam uma densa rede ao contrário das longas cadeias moleculares formadas na pintura convencional. Isso permite ao verniz, por exemplo, uma proteção mais eficaz à peça contra o desgaste. (7)

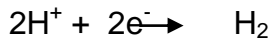
Zircônia é um material interessante que oferece alta resistência mecânica, resistência à temperatura e estabilidade química, usado em lâminas de turbinas, revestimentos ópticos com alta transparência e índice de refração e, também, como anti corrosão em revestimentos de barreira. Vários autores citam o processo de deposição por spray em pirólise como sendo o mais utilizado, pois apresenta baixo custo e possibilidade de trabalhar na temperatura ambiente. A camada formada tem uma estrutura amorfa atingindo um tamanho de partícula de 90nm até 500 nm. Camadas de zircônia depositadas por esse método têm demonstrado eficiência em meios ácidos, no entanto em meios salinos a proteção é ruim. A camada atua como uma barreira física, reduzindo a densidade de corrente. (33; 34)

No processo químico de obtenção, a formação do revestimento de zircônio e ou titânio, ocorre mediante a ativação da superfície metálica. O zinco e o ferro, por exemplo, têm grande solubilidade e dissolve-se formando:



O principal processo é o de redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio:





A Figura 6 exemplifica o processo de formação da camada nanocerâmica em um substrato de aço.

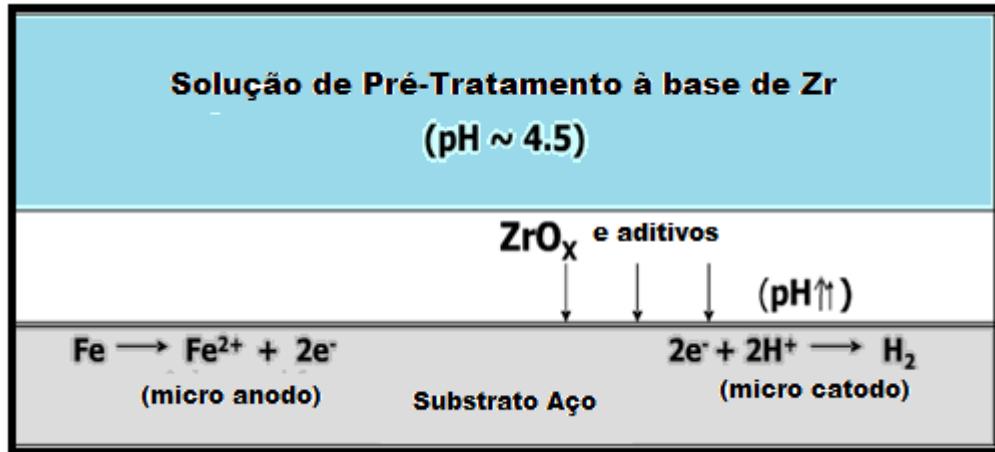
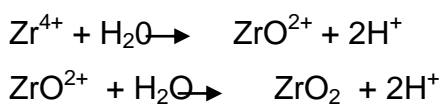


Figura 6. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. (30)

Essa reação ocorre preferencialmente nos defeitos superficiais. Devido à grande proporção anodo-catodo, a razão de matriz atacada por unidade de área é pequena. A alcalinidade local formada próxima aos centros ativos, irá favorecer à sequência de reações químicas e eletroquímicas levando à precipitação de  $\text{ZrO}_2$ : (32)



O revestimento nanocerâmico é produzido em pouco tempo, sendo que o depósito de óxidos metálicos atinge um pico nos primeiros 30 segundos. Após isso, segue um comportamento praticamente constante. Já os componentes do zircônio e ou titânio continuam a aumentar linearmente. A Figura 7 mostra a evolução da massa de revestimento em relação ao tempo.

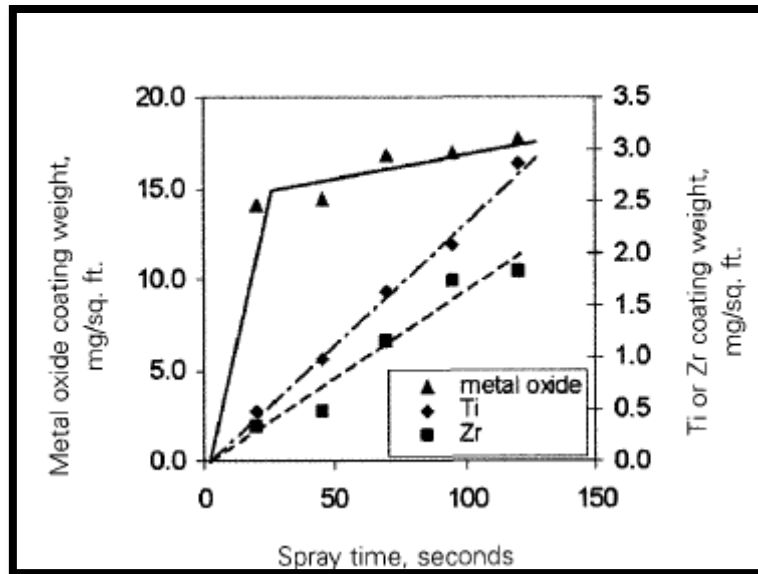


Figura 7. Evolução de massa de revestimento depositado com o passar do tempo. (32)

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém num processo mais simples que o da fosfatização, o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, sendo a segunda usando água deionizada. Então, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem também usando água deionizada. O uso dessa última lavagem não resulta em perda de revestimento. O processo não necessita da etapa de passivação e nem da ativação (essa quando se usa fosfato de zinco), usadas no processo de fosfatização. (32)

Algumas empresas já utilizam o revestimento nanocerâmico à base de fluorzircônio em produtos comerciais, como, por exemplo, a Sasazaki, empresa que produz portas e janelas de aço. A empresa substituiu o processo de fosfatização pelo revestimento nanocerâmico, reduzindo assim, a quantidade de efluentes, o consumo de água e de energia. Após o revestimento, os produtos recebem a pintura através do processo de cataforese. A Figura 8 exemplifica o processo utilizado na empresa. (36)

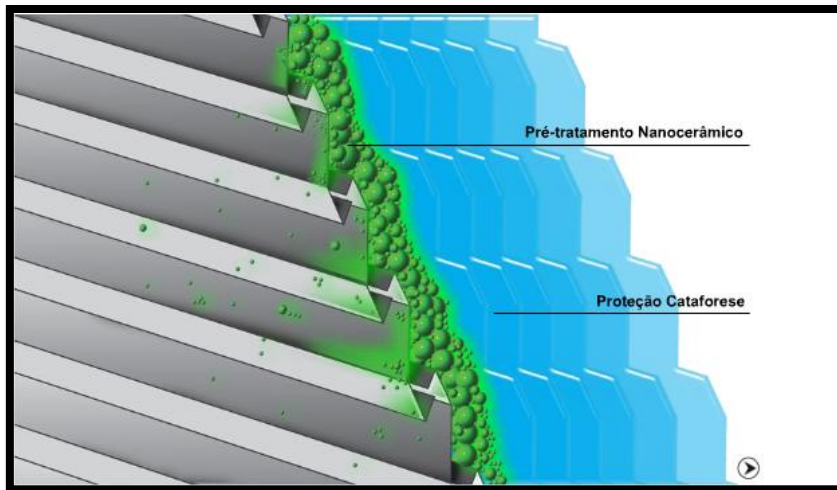


Figura 8. Revestimento nanocerâmico como camada intermediária, antes da pintura por cataforese. (36)

Muitas pesquisas vêm sendo feitas na área de revestimentos nanocerâmicos, como, por exemplo, os trabalhos intitulados: Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão (35) e Revestimento Nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado (42), pesquisas, essas, realizadas no LACOR (Laboratório de Corrosão) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Em função dos benefícios que o revestimento nanocerâmico pode trazer aos processos industriais, nesse trabalho foi estudado o revestimento nanocerâmico em superfícies zincadas, pois a literatura atual apresenta mais trabalhos referentes ao substrato de aço e alumínio, do que sobre o zinco.

## 3.5 Ensaios

### 3.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE consiste no estudo da resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação de pequena amplitude, seja ela em potencial ou em corrente, sendo o mais comum a perturbação em potencial (E) e medindo a variação em corrente (i) devido ao fato das perturbações em potencial serem muito mais rápidas. Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da

resposta na corrente. A relação temporal entre o potencial e a corrente corresponde à impedância do sistema, pois a impedância  $Z$  pode ser definida como uma relação entre  $E$  e  $i$ :

$$E(t) = Z.i(t), \text{ onde } Z \text{ é chamado de impedância. (39)}$$

Assim como a resistência, a impedância é a medida da capacidade de um circuito de resistir à passagem de corrente elétrica. Diferente da resistência, a impedância é dependente da frequência e não tem os sinais de potencial e corrente em fase um com o outro. Quando a resposta da corrente não está em fase com relação ao potencial, o sistema apresenta características capacitivas ou indutivas e a impedância possui um componente imaginário. Quando não há essa diferença de fase entre estímulo (potencial) e resposta (corrente), o sistema possui característica resistiva e a impedância possui somente um componente real. As medidas de impedância são mais comumente representadas através dos chamados diagramas de Nyquist e Bode.

No diagrama de Nyquist (Figura 9) os valores experimentais de  $Z''$  e  $Z'$  são representados diretamente no gráfico  $Z''$  versus  $Z'$ . Esse tipo de representação consiste em um semicírculo de raio  $0,5R_p$  e centro em  $R_e + 0,5R_p$ . Onde  $R_p$  é a resistência de polarização e  $R_e$  é a resistência do eletrólito. Os pontos que correspondem a baixos valores de  $\omega$  estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a  $\omega = 0$  está sobre o eixo  $Z'$  e é igual à  $R_e + R_p$ . À medida que o valor de  $\omega$  aumenta, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por  $\omega_{m\acute{a}x}$  e, para valores tendendo a  $\infty$ , voltam a se aproximar do eixo  $Z'$  no ponto indicado por  $R_e$ . (39)

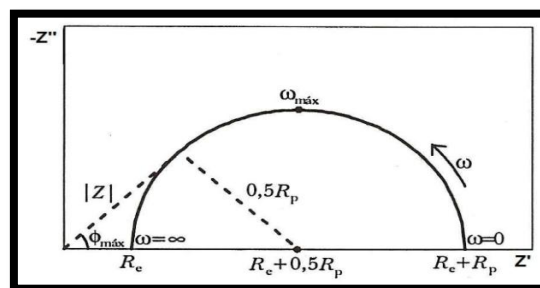


Figura 9. Diagrama de Nyquist.(39)

A partir do diagrama de Nyquist obtêm-se dados para o cálculo da capacitância atribuída ao sistema em estudo.

### **3.5.2 Ensaio de Polarização**

Polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Caso não houvesse o efeito do fenômeno da polarização a corrente entre anodos e catodos seria muito mais elevada, à semelhança de um quase curto circuito. Isso se daria porque as resistências elétricas do metal e do eletrólito são muito baixas, restando apenas as resistências de contato dos eletrodos. Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Graças à existência desses fenômenos, as taxas de corrosão, observadas na prática, são substancialmente inferiores àquelas que ocorreriam, caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos.

Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas diz-se que a reação de corrosão é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização anódica. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização catódica. Quando é controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas diz-se que a reação é controlada ohmicamente.

A modificação no potencial de eletrodo resultante da polarização provoca mudança no valor desse potencial, alterando o ponto de equilíbrio, fazendo com que o potencial anódico desloque no sentido catódico e vice versa. A determinação experimental da curva de polarização de certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos. (8)



- Método Galvanostático e Método Potenciostático

### **Curva de Polarização Anódica e Catódica**

As curvas de polarização são também denominadas diagramas E (potencial de eletrodo) / (corrente) ou diagrama de Evans e são apresentados, de um modo geral, sob a forma de retas, como o resultado da extrapolação dos trechos retos das curvas de polarização. (8)

Na Figura 10, podemos observar as curvas de polarização.

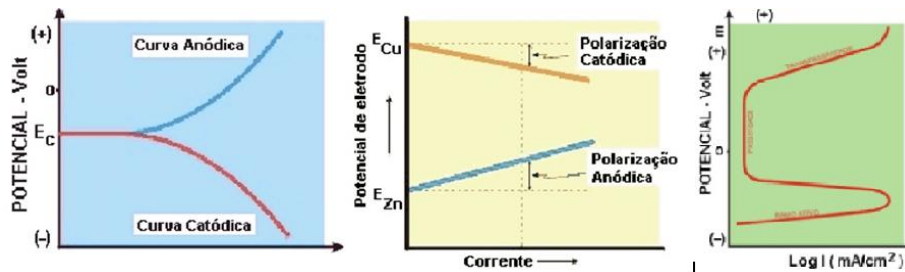


Figura 10. Curvas de Polarização. (41)

### **3.5.3 Ensaio de Névoa Salina**

O ensaio de Névoa Salina é realizado para obter informação de resistência à corrosão para amostras de metais e de metais revestidos, expostos em uma câmara de testes. Essa prática proporciona um ambiente corrosivo controlado e é normatizada de acordo com a Norma ASTM B 117. Os corpos de prova são submetidos à corrosão acelerada em uma câmara fechada onde é pulverizada uma névoa de solução salina de NaCl 5% ,com temperatura controlada de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e pH permanecendo aproximado a 7. As amostras devem ser suportadas ou suspensas entre  $15$  e  $30^{\circ}$  em relação à vertical e, de preferência, paralelas à direção principal do fluxo de névoa da câmara, conforme Figura 11: (41)

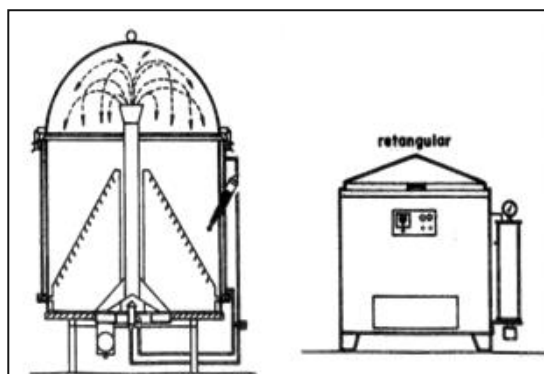


Figura 11. Câmara de Névoa Salina. (41)

O desempenho dos revestimentos em ambientes naturais não deve ser relacionado com os dados dos resultados em névoa salina, segundo a mesma norma.

#### 3.5.4 Ensaio de Câmara Úmida

As câmaras de ensaio de umidade saturada produzem uma atmosfera úmida e quente controlada, simulando ambientes com altíssima umidade relativa, conforme a norma NBR 8095. A exposição de amostras a essa atmosfera artificial acelera o processo de corrosão e/ou de durabilidade, simulando, em pouco tempo de ensaio, o que aconteceria se a mesma amostra fosse exposta em intempérie real, durante um longo tempo de exposição. Os corpos de prova são submetidos à corrosão acelerada em uma câmara fechada com temperatura controlada de 37°C e 43°C. (41)

A Figura 12 apresenta uma Câmara Úmida.



Figura 12. Câmara Úmida. (41)

## 3.6 Ensaios de resistência mecânica

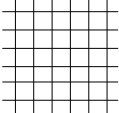
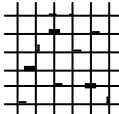
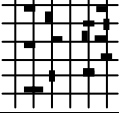
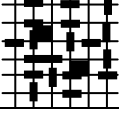
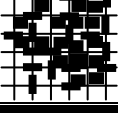
### 3.6.1 Impacto

Através desse ensaio, é possível determinar a resistência da pintura em relação aos tratamentos aplicados sobre base metálica, usando uma deformação por impacto. Esse ensaio permite conhecer o aparecimento de gretas, as características ao choque, flexibilidade, aderência, cura, etc. da película, conforme as normas ISSO 6272 e ASTM D2794. (41)

### 3.6.2 Aderência

O teste de aderência é usado com o intuito de verificar o grau de adesão da pintura sobre os pré-tratamentos analisados. O grau de adesão é medido conforme a norma ABNT NBR 11003/1990 (Erro! Fonte de referência não encontrada.).

Tabela 2. Grau de aderência ilustrado conforme norma ABNT NBR 11003/1990

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

### 3.6.3 Flexão

Nesse ensaio mede-se a resistência ao dobramento de película sobre o seu substrato. Consiste num mandril cônico, sobre o qual se dobram as placas de ensaio de igual tamanho. Mede-se então a extensão onde apareceu defeito, conforme a norma ISO 6860 e ASTM D522-93. (41)

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente capítulo estão citadas as operações executadas para o tratamento superficial do substrato, bem como os ensaios e técnicas realizadas para avaliação do desempenho dos revestimentos.

### 4.1 Corpos-de-prova

Para os ensaios foram utilizadas chapas de Aço AISI 1010 cedidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional). A composição química do aço pode ser vista na tabela 3. (37)

**Tabela 3. Composição química do aço AISI 1010 conforme fornecedor. (47)**

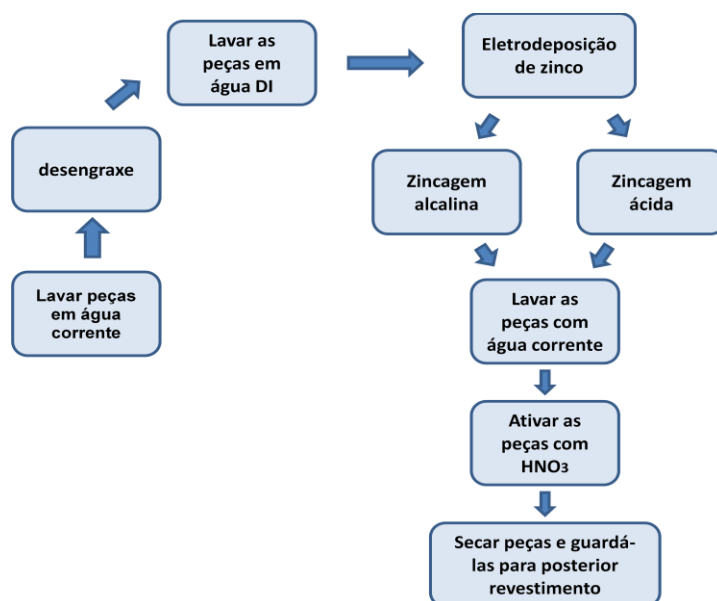
Elemento	Quantidade (%)
C	0,15
Mn	0,60
P	0,05
S	0,05

As chapas de aço foram cortadas de acordo com a necessidade dos ensaios. Foram usados corpos-de-prova com as dimensões de 100 mm X 50 mm. A área do corpo-de-prova para ensaios eletroquímicos foi de 1 cm<sup>2</sup>.

Inicialmente os corpos-de-prova foram lavados em água corrente e imersos em uma solução para desengraxe utilizando o desengraxante comercial Parco Cleaner B 651, o qual é indicado para desengraxe de peças

de alumínio e galvanizado. O tempo de imersão em solução 2-4%(v/v) foi de 10 minutos a uma temperatura de 80°- 90°C.

Após o desengraxe, as peças foram lavadas com água deionizada (DI), onde era verificado também se o desengraxe havia sido bem sucedido, através do fenômeno da quebra-d'água. Na ausência de gotas de água, as amostras eram ativadas com uma solução de HCl 10% por 5 segundos e depois essas peças eram imersas em uma cuba para proceder com a eletrodeposição de zinco, conforme fluxograma apresentado na Figura 13.



**Figura 13. Fluxograma das etapas de obtenção do aço zincado por eletrodeposição.**

Essas amostras percorreram duas rotas, metade delas foi eletrodepositada num banho de zinco alcalino e a outra metade em banho de zinco ácido.

A composição do banho de zinco alcalino usado contém óxido de zinco, cianeto de sódio, hidróxido de sódio, abrillantador, conforme Tabela 4. O banho foi purificado com polissulfeto e carvão ativo. O tempo de imersão no banho de zinco alcalino foi de 13 minutos, com uma corrente de 5 A numa fonte de corrente, para se obter uma espessura de camada de zinco de 10 µm, aproximadamente a espessura de um aço galvanizado. Depois as mesmas foram lavadas em água corrente e ativadas com HNO<sub>3</sub> 5%, após as amostras

foram lavadas com água DI e secas com ar quente, e guardadas para posterior revestimento.

**Tabela 4. Condições do processo de zincagem alcalina**

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Desengraxe	Parco Cleaner B 651	10	80-90
Lavagem	Água potável e DI	1	25
Zincagem alcalina	Banho de zinco alcalino*	13	25
Lavagem	Água corrente	1	25
Ativador	HNO <sub>3</sub> 5%	segundos	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

\*óxido de zinco 20 g/l, cianeto de sódio 40 g/l, hidróxido de sódio 70 g/l, abrillantador 10 ml/l.

A composição do banho de zinco ácido usado contém cloreto de zinco, cloreto de sódio, cloreto de potássio, ácido bórico, abrillantador e aditivo, conforme Tabela 5. O tempo de imersão no banho de zinco ácido foi de 13 minutos, com uma corrente de 5 A numa fonte de corrente, para se obter uma espessura de camada de zinco de 10 µm, aproximadamente a espessura de um aço galvanizado. Utilizou-se um medidor de espessura, e a média da espessura das peças foi então a esperada, de 10 µm. Após isso, as amostras foram lavadas em água corrente e ativadas com HNO<sub>3</sub> 5%, depois as mesmas foram lavadas com água DI e secas com ar quente, e guardadas para posterior revestimento.

**Tabela 5. Condições do processo de zincagem ácida**

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Desengraxe	Parco Cleaner B 651	10	80-90
Lavagem	Água potável e DI	1	25
Zincagem ácida	Banho de zinco ácido*	13	25
Lavagem	Água corrente	1	25
Ativador	HNO <sub>3</sub> 5%	segundos	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

\*cloreto de zinco 100 g/l, cloreto de sódio 160 g/l, cloreto de potássio 200 g/l, ácido bórico 30 g/l, abrillantador 2 ml/l, aditivo 35 ml/l

## 4.2 Tratamento das superfícies

Foram utilizados três tratamentos superficiais utilizando o método de imersão:

- Fosfato de zinco;
- Cromatização amarela;
- Revestimento nanocerâmico.

### 4.2.1 Revestimento com fosfato de zinco

O tratamento superficial das amostras zincadas usando fosfato de zinco foi feito após a zincagem alcalina. A composição do fosfatizante usado contém ácido fosfórico, ácido nítrico, óxido de zinco e sulfato de níquel, diluída a 5% em solução aquosa de água deionizada, conforme Tabela 6. O tempo de imersão na solução fosfatizante foi de 5 minutos a uma temperatura entre 80 e 90 °C. Após isso, as amostras foram lavadas com água DI(água deionizada) e secas com ar quente.

**Tabela 6. Condições do processo de fosfatização**

Estágio	Produto	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Zincagem alcalina	Banhos de zinco	13	25
Fosfatização	Fosfato de zinco*	5	85
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

\*ácido fosfórico 350 g/l, ácido nítrico 400g/l, óxido de zinco 230 g/l, sulfato de níquel 5 g/l

### 4.2.2 Revestimento com cromatização amarela

O tratamento superficial das amostras zincadas usando cromatização amarela foi feito após a zincagem alcalina. A composição do cromatizante usado contém cloreto de sódio, sulfato de sódio e anidrido crômico, conforme Tabela 7. O tempo de imersão na solução cromatizante foi de 40 segundos a temperatura ambiente. Após isso, as amostras foram lavadas com água DI(água deionizada) e secas com ar quente.

**Tabela 7. Condições do processo de cromatização amarela**

<b>Estágio</b>	<b>Produto</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Zincagem alcalina	Banhos de zinco	13	25
Cromatização	Cromatizante amarelo*	40 segundos	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

\*sulfeto de sódio 3 g/l, anidrido crômico 5 g/l, cloreto de sódio 7 g/l

#### 4.2.3 Revestimento nanocerâmico

O revestimento nanocerâmico provém de uma solução concentrada fornecida pelo fabricante. Para esta situação foi estudado o revestimento de Hexafluorzircônio.

Para o revestimento, a solução de tratamento, com base em ácido hexafluorzircônio comercial foi diluída em água deionizada na concentração de 9 %, conforme orientações do fabricante e teve o pH ajustado para 4,0 com solução alcalinizante comercial. A Tabela 8 mostra as etapas do processo utilizado. (48)

**Tabela 8. Etapas do processo de revestimento nanocerâmico**

<b>Estágio</b>	<b>Produto</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Zincagem ácida e/ou alcalina	Banhos de zinco	13	25
Revestimento	Nanocerâmico	2	25
Lavagem	Água DI	1	25
Secagem		2	Ar quente

As peças foram imersas em solução de conversão através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de 7 mm.s<sup>-1</sup>. Após imersão, as chapas permaneceram paradas em solução de acordo com o tempo pré-estabelecido de 2 minutos, à temperatura ambiente e foram retiradas na mesma velocidade.



#### 4.2.4 Tintas

Para avaliar a influência do pré-tratamento na aderência de um revestimento orgânico foi aplicada sobre o revestimento uma tinta comercial brilhante branca do tipo esmalte sintético da marca Suvinil. A tinta foi aplicada por imersão da peça através do método de *dip coating*, utilizando o equipamento Elevador de Disco MA 765-Marconi, com velocidade de imersão de  $7 \text{ mm.s}^{-1}$  em um tempo de 3 segundos e após esse processo, as amostras sofreram a cura em temperatura ambiente por 48 horas.

### 4.3 Ensaios de Resistência à Corrosão

#### 4.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados utilizando-se o potenciostato Autolab PGS TAT 302 da marca Ecochemie, com o programa FRA. Foi usado um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de Ag / AgCl. O eletrólito usado foi uma solução NaCl 0,1M.

As medidas foram realizadas em peças zincadas alcalina (branco, fosfatizado, cromatizado e nanocerâmica) e em peças zincadas ácida (nanocerâmica), conforme o fluxograma da Figura 14, a fim de avaliar comparativamente a resistividade dos filmes. As medidas foram realizadas após 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas de imersão.

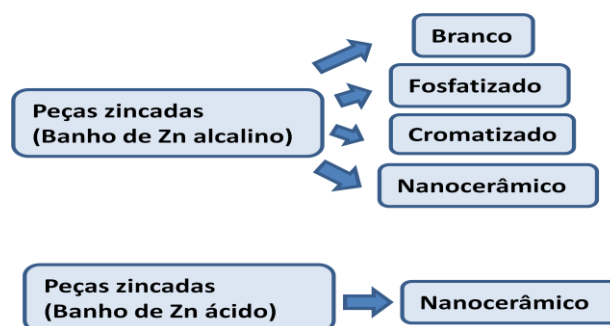


Figura 14. Fluxograma das peças a serem analisadas.

Para a plotagem dos dados na forma do diagrama de Nyquist, foi usado o software Microsoft Excel.

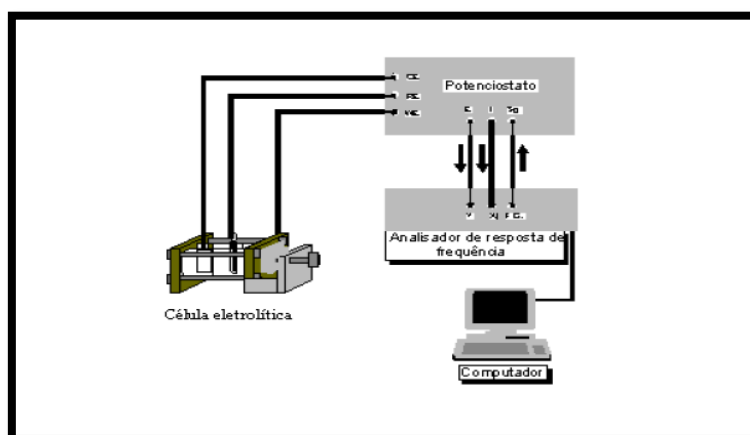


Figura 15. Potenciostato e célula eletrolítica.

#### 4.3.2 Ensaio de Polarização

Os ensaios de polarização foram realizados utilizando-se o potenciostato Autolab PGS TAT 302 da marca Ecochemie, com o programa GPES. Foi usado um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de Ag / AgCl. O eletrólito usado foi uma solução NaCl 0,1M.

As medidas foram realizadas em peças zincadas alcalina (branco, fosfatizada, cromatizada e nanocerâmica) e em peças zincadas ácida (nanocerâmica), igualmente como o ensaio de impedância eletroquímica, a fim de avaliar o desempenho dos filmes. As medidas foram realizadas durante 1 hora de imersão.

#### 4.3.3 Ensaio de Névoa Salina

O período de exposição na névoa salina foi de 288 horas. As amostras ensaiadas são posicionadas na câmara com um ângulo de 30°, seguindo a norma ASTM B117-2003, e utilizando o equipamento Bass. Para a realização desse ensaio, as amostras foram tratadas com o devido tratamento de

conversão a ser analisado, além de um isolamento nas laterais da peça com verniz para garantir que não houvesse interferências no resultado. (40)

#### **4.3.4 Ensaio de Câmara Úmida**

O período de exposição na câmara úmida foi de 288 horas. As amostras ensaiadas são posicionadas verticalmente na câmara, seguindo a norma NBR 8095-83. Para a realização desse ensaio, as amostras foram tratadas com o devido tratamento de conversão a ser analisado, além de um isolamento nas laterais da peça com verniz para garantir que não houvesse interferências no resultado. (40)

#### **4.4 Ensaios de Resistência Mecânica**

##### **4.4.1 Impacto**

Através desse ensaio, é possível determinar a resistência da pintura em relação aos tratamentos realizados, usando uma deformação por impacto. O aparelho usado foi Omicron Instrumentos modelo 192 (Figura 16) e a norma NBR 14127 foi usada para realização desse ensaio. A chapa é presa a um suporte onde um peso de 2 kg é largado de uma altura de 101 cm diretamente na película. A análise é feita a olho nu, verificando se aconteceu a perda de aderência ou ponto de falha na chapa.



**Figura 16. Equipamento para realização do ensaio de impacto.**

#### 4.4.2 Aderência

O teste de aderência é usado com o intuito de verificar o grau de adesão da pintura sobre os pré-tratamentos analisados. O grau de adesão foi medido conforme a norma ABNT NBR 11003/1990. Inicialmente a peça pintada sofreu cortes com o auxílio de um estilete, com força necessária para atingir o substrato. Os cortes foram feitos de modo a formar 25 quadrados de 1 X 1 mm (figura 17). Uma fita adesiva apropriada foi colocada sobre a área cortada, de modo a ficar bem fixada para garantir um bom contato com o filme. Logo após a fita foi retirada rapidamente com um golpe instantâneo. O grau de adesão é avaliado em função da área de descolamento da tinta.

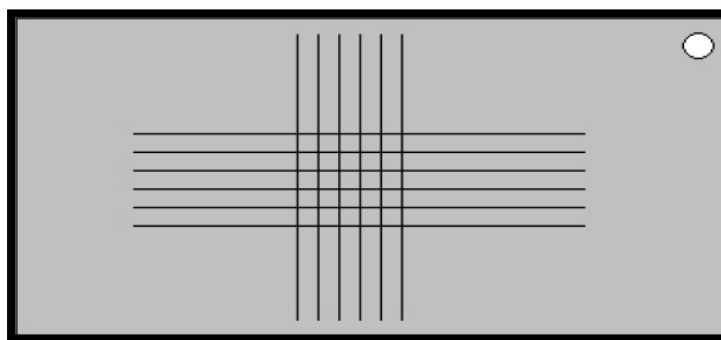


Figura 17. Aspecto visual de como fica a placa antes de realizar o teste de aderência.

#### 4.4.3 Flexão

O ensaio de flexão é usado com o intuito de medir a resistência ao dobramento de película sobre o seu substrato. As peças foram dispostas num mandril cônico, onde foram dobradas. Mediu-se a extensão onde apareceu o defeito, conforme a norma ISO 6860 e ASTM D522-93.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos são relacionados, aos revestimentos fosfatizado, cromatizado e nanocerâmico zircônio, em diferentes substratos (zinco alcalino e zinco ácido). Uma peça somente zincada sempre foi usada como branco para efeitos comparativos. Para ensaios de aderência, impacto e flexão as amostras foram pintadas.

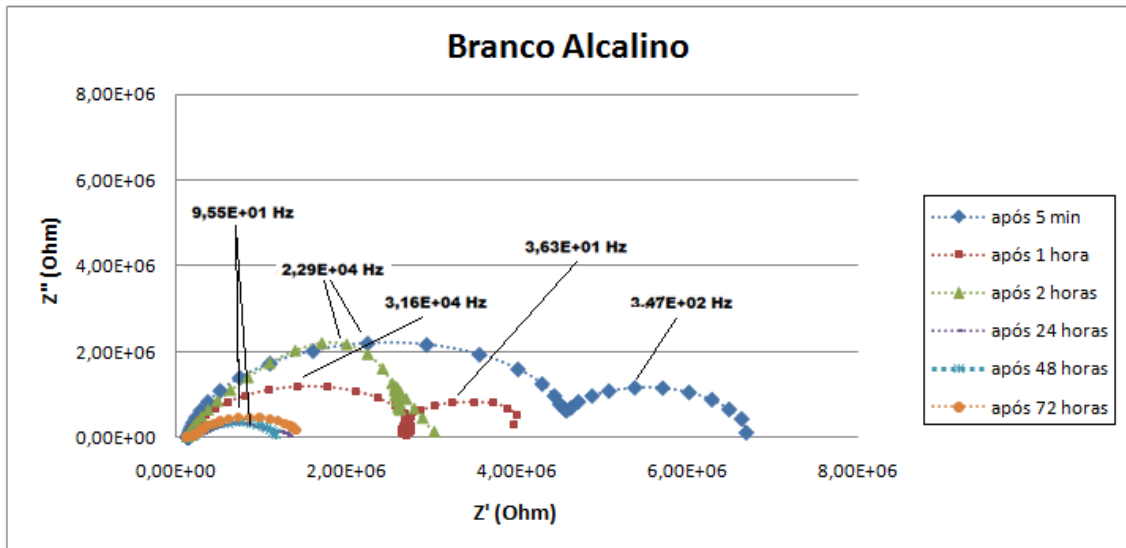
### **5.1 Ensaios Eletroquímicos**

Os ensaios eletroquímicos realizados foram Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização, Névoa Salina e Câmara Úmida.

#### **5.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

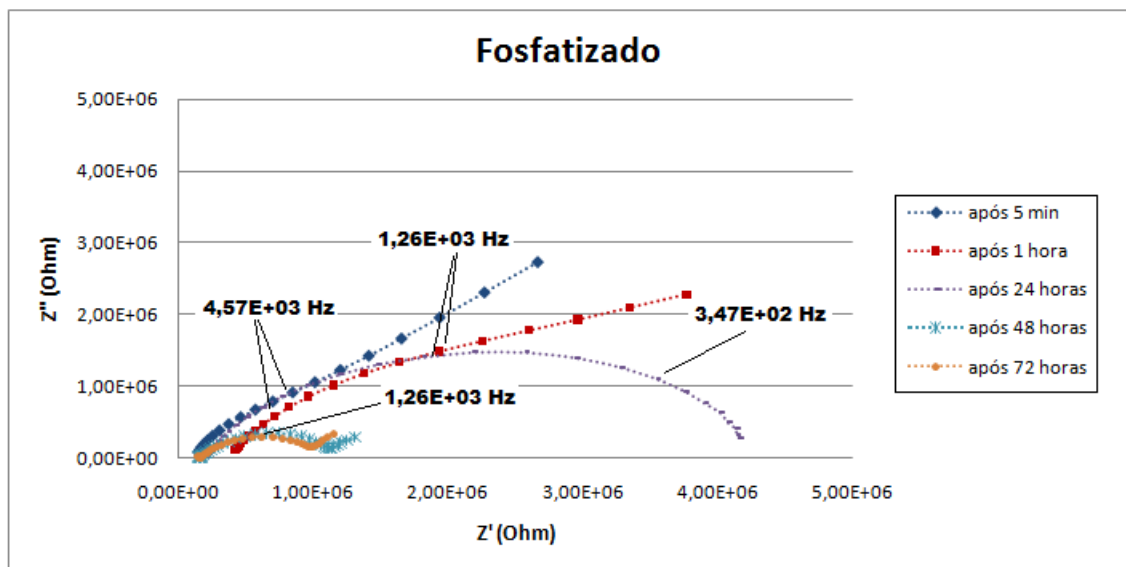
Para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi usado como eletrólito o NaCl 0,1M. Com o intuito de verificar se o revestimento nanocerâmico possui propriedades de proteção maiores ou menores em relação ao processo industrial usado atualmente, foi realizado o EIE para uma amostra sem pré-tratamento (Figura 18), uma chapa zincada com revestimento de fosfato (Figura 19) e também para uma chapa com revestimento de cromato (Figura 20).

Para o aço sem pré-tratamento (Figura 18), a resistência apresentada refere-se somente ao zinco. Nota-se que o arco formado após 5 minutos de ensaio possui resistência da ordem de  $4 \cdot 10^6$  ohms, comparado com 24 horas do fosfatizado em NaCl. Com o passar do tempo em meio corrosivo, a resistência vai diminuindo gradativamente, porém menos do que quando fosfatizado.



**Figura 18.** Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino sem pré-tratamento, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas.

O aço zincado fosfatizado em contato com a solução eletrolítica de NaCl no tempo de 5 minutos apresenta uma resistência elevada. Já para as demais medidas realizadas, houve uma redução significativa dessa resistência e a mesma foi reduzindo com o aumento do tempo. A diminuição da resistência se deve ao fato de o revestimento de fosfatização ser poroso.



**Figura 19.** Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino fosfatizado, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas.

O aço zincado cromatizado em contato com a solução eletrolítica de NaCl, no tempo de 5 minutos, apresenta uma resistência elevada. Para as demais medidas realizadas, houve um aumento significativo dessa resistência e a mesma foi aumentando com o decorrer do tempo. Isso condiz com o caráter “auto cicatrizante” do cromato. Observa-se que o arco capacitivo em altas frequências, bem definido em 1 e 2 horas de ensaio, aumenta significativamente após 24 horas de ensaio.

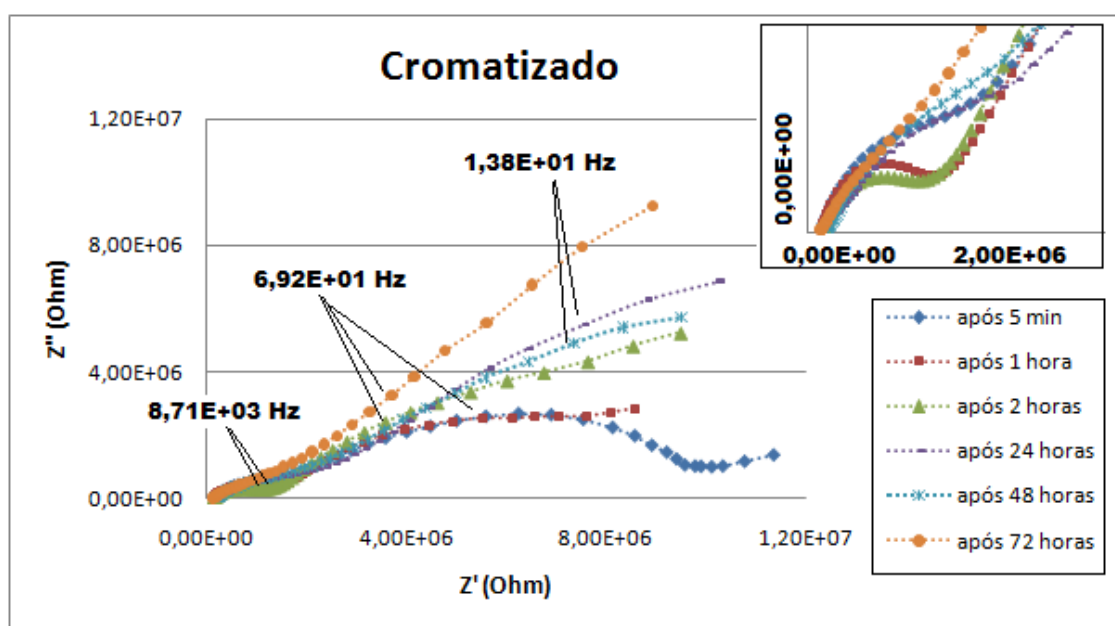


Figura 20. Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 0,1M para uma amostra de aço zincado alcalino cromatizado, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas.

O aço zincado alcalino com revestimento nanocerâmico (Figura 21), em contato com a solução eletrolítica de NaCl, no tempo de 5 minutos, apresenta uma resistência elevada, igualmente à resistência do aço zincado fosfatizado, e superior em relação à peça sem pré-tratamento. A figura mostra que a camada formada tem boa resistência, mantendo a mesma na ordem de  $4 \cdot 10^6$  ohms, mesmo após 2 horas em contato com o meio corrosivo. Isso se deve ao fato de que esse revestimento tem um comportamento semelhante ao do fosfatizado, apresentando curvas achatadas, associado a uma elevada porosidade. Após 48 horas de imersão em NaCl a resistência diminui consideravelmente,

apresentando uma semelhança em relação à peça sem pré-tratamento, mas superior em relação à peça fosfatizada.

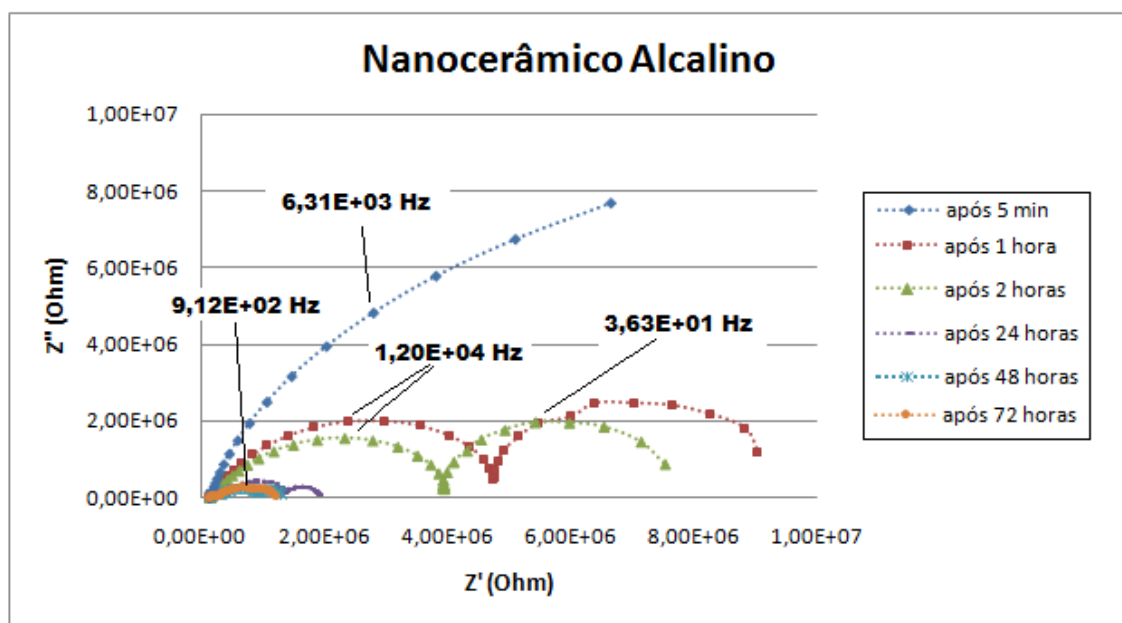


Figura 21. Diagrama de Nyquist de um aço zincado alcalino com nanocerâmico à base de Zr obtido em solução de NaCl 0,1M, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas.

O aço zincado ácido com revestimento nanocerâmico (Figura 22), em contato com a solução eletrolítica de NaCl, no tempo de 5 minutos, apresenta uma baixa resistência. A figura mostra que a camada formada tem boa resistência, mantendo a resistência na ordem de  $4 \cdot 10^6$  ohms, mesmo após 2 horas em contato com o meio corrosivo. Apresenta o mesmo comportamento que o nanocerâmico alcalino, com curvas achatadas, associado a uma elevada porosidade. Ocorre aumento de resistência após 1 e 2 horas de ensaio, que pode indicar precipitação dos produtos de corrosão. Efeito semelhante ocorreu nas peças cromatizadas, visto que é conhecido da literatura que os cromatizantes comerciais são diferentes para Zn ácido, Zn alcalino e Zn galvanizado.

Comparando as Figuras 22 e 21, observa-se que o tipo de depósito de zinco interfere na formação do nanocerâmico. Após 48 horas de imersão em NaCl a resistência diminui consideravelmente, apresentando uma semelhança



em relação à peça sem pré-tratamento e um aumento em relação à peça fosfatizada.

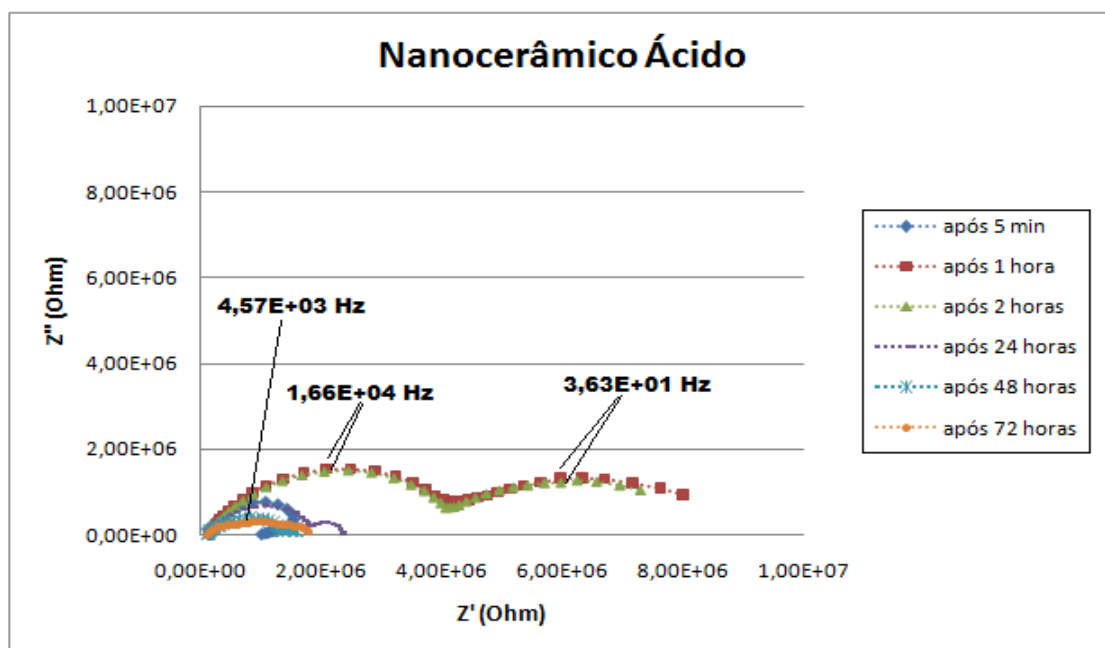
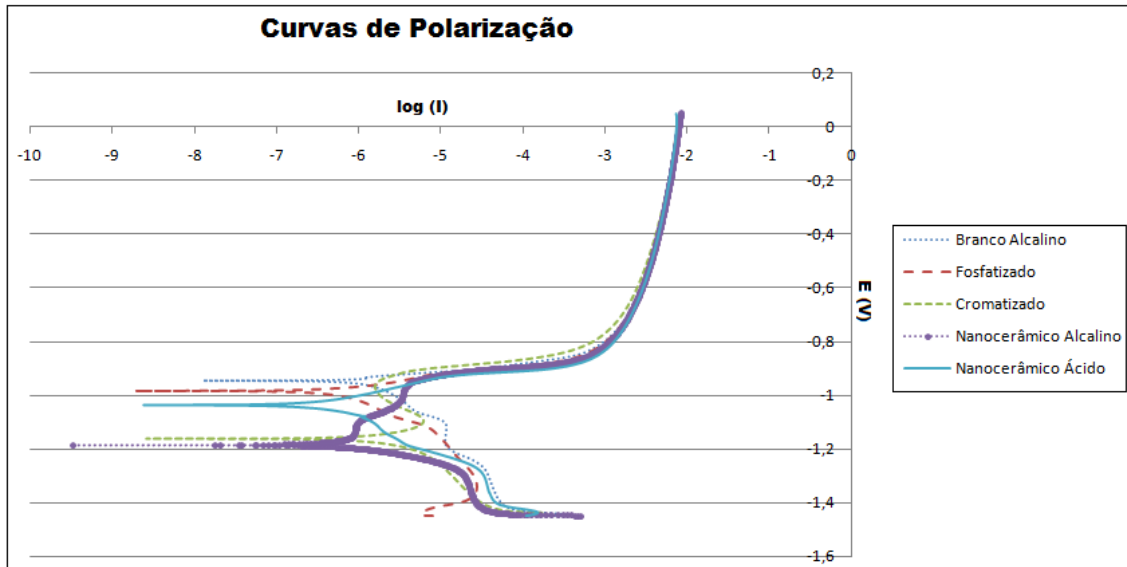


Figura 22. Diagrama de Nyquist de um aço zincado ácido com nanocerâmico á base de Zr obtido em solução de NaCl 0,1M, para os tempos de 5 minutos, 1, 2, 24, 48 e 72 horas.

### 5.1.2 Ensaio de Polarização

Para os ensaios de Polarização foi usado também o eletrólito NaCl 0,1M. Com o intuito de verificar se o revestimento nanocerâmico possui um desempenho maior ou menor em relação aos revestimentos utilizados na indústria atualmente, foi realizado o ensaio para uma chapa zincada alcalina com revestimentos de fosfato, cromato, nanocerâmico, sem pré-tratamento, e uma chapa zincada ácida com revestimento nanocerâmico.

A Figura 23 apresenta as curvas de polarização para os diferentes revestimentos estudados, nota-se que todas as curvas possuem uma corrente menor que a peça sem pré-tratamento, e todas se assemelham à curva do revestimento cromatizado, inibindo a corrosão do zinco.



**Figura 23. Curvas de Polarização para aço zincado alcalino sem pré tratamento, fosfatizado, cromatizado, nanocerâmico e nanocerâmico ácido em solução de NaCl 0,1M, para o tempo de 1 hora.**

Cromatizado e nanocerâmico em Zn alcalino deslocam o potencial (E) para valores mais catódicos. É conhecido na literatura que os revestimentos auto cicatrizantes contendo íons  $\text{Cr}^{+6}$  e  $\text{Ce}^{+4}$ , têm esse comportamento por serem inibidores catódicos.

### 5.1.3 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio acelerado em névoa salina foi realizado em um tempo total de 288 horas, durante o qual foi avaliado o grau de corrosão de cada amostra. Todas as bordas das chapas foram isoladas com verniz para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Na Tabela 9 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à névoa salina das chapas com revestimentos de fosfato de zinco, cromatizado e nanocerâmico à base de Zr, além das chapas brancas para efeitos comparativos.

**Tabela 9. Resultado das amostras expostas em Névoa Salina**

<b>Amostra</b> <b>Tempo</b>	<b>Branco</b>	<b>Fosfatizado</b>	<b>Cromatizado</b>	<b>Nanocerâmico alcalino</b>
<b>24 horas</b>	V0,B2	V0,B1	V0,B0	V0,B2
<b>144 horas</b>	V0,B4	V0,B3	V0,B0	V0,B4
<b>192 horas</b>	V0,B5	V0,B4	V0,B0	V1, B5
<b>216 horas</b>	V0,B5	V1, B5	V0,B0	V1, B5
<b>288 horas</b>	V1,B5	V3, B5	V0,B0	V1, B5

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco), graus de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total)

Até o fim do ensaio somente as peças fosfatizadas apresentaram grau de corrosão vermelha em áreas localizadas (V3) no metal base. As amostras revestidas com Zr apresentaram desde o início do ensaio corrosão branca, só após 192 horas de ensaio apareceu corrosão vermelha em pontos em áreas localizadas (V1) no metal base. A intensa corrosão branca no nanocerâmico parece induzir o efeito barreira, o que não é visto no fosfatizado. De fato, a porosidade do fosfato é maior do que a do nanocerâmico. Portanto os produtos de corrosão selam as descontinuidades do revestimento nanocerâmico, mas não conseguem “fechar os poros” do fosfato. As amostras cromatizadas obtiveram um excelente resultado, não apresentando corrosão branca nem vermelha.

Ao final das 288 horas os piores resultados foram vistos nas amostras revestidas por Zr, amostras fosfatizadas e amostras sem pré-tratamento (Figura 24) que apresentaram graus de corrosão branca generalizada, e corrosão vermelha em áreas localizadas (amostra fosfatizada) e pontos localizados (amostra revestida com Zr).



Figura 24. Amostras após 288 horas de exposição em Névoa Salina.

#### 5.1.4 Ensaio de Câmara Úmida

O ensaio acelerado em câmara úmida foi realizado em um tempo total de 288 horas, durante o qual foi avaliado o grau de corrosão de cada amostra. Todas as bordas das chapas foram isoladas com verniz para evitar possíveis erros de avaliação do desempenho. Na tabela 10 é possível observar os resultados obtidos no ensaio de exposição à câmara úmida das chapas com revestimentos de fosfato de zinco, cromatizado e nanocerâmico à base de Zr, além das chapas brancas para efeitos comparativos.

Tabela 10. Resultado das amostras expostas em Câmara Úmida

Amostra \ Tempo	Fosfatizado	Cromatizado	Nanocerâmico alcalino
24 horas	V0,B0	V0,B0	V0,B0
144 horas	V0,B0	V0,B0	V0,B3
192 horas	V0,B0	V0,B0	V0, B3
216 horas	V0, B0	V0,B0	V0, B3
288 horas	V0, B0	V0,B0	V0, B3

Aspecto ou acabamento (V-vermelho, B-branco), graus de corrosão (0-perfeito, 1-pontos em áreas localizadas, 2-pontos em geral, 3-áreas localizadas, 4-parcial, 5-total)

Até o fim do ensaio somente as peças revestidas com Zr apresentaram grau de corrosão branca em áreas localizadas (B3) no revestimento. As amostras cromatizadas e fosfatizadas obtiveram um excelente resultado, não apresentando corrosão branca no revestimento nem vermelha no metal base, conforme Figura 25.

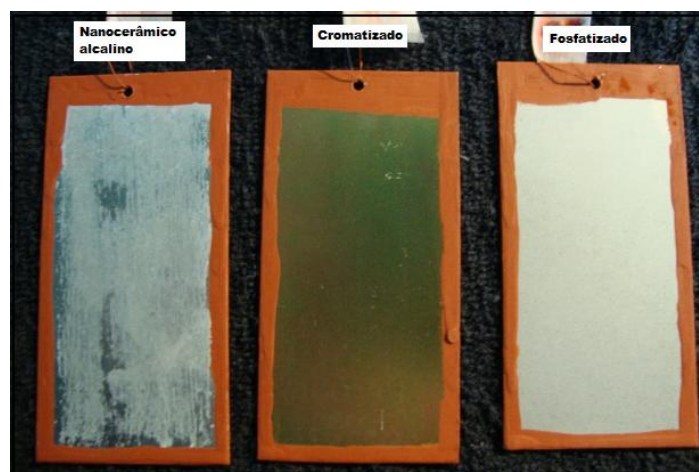


Figura 25. Amostras após 288 horas de exposição em Câmara Úmida.

A corrosão branca no nanocerâmico parece induzir o efeito barreira, isso se deve ao fato de que os produtos de corrosão selam as discontinuidades do revestimento nanocerâmico.

## 5.2 Ensaio de resistência mecânica

A resistência mecânica foi avaliada em amostras pintadas através dos ensaios de impacto, aderência e flexão, onde os resultados são relatados a seguir.

### 5.2.1 Impacto

Os resultados obtidos com o ensaio de impacto demonstraram uma variação entre os revestimentos. As amostras fosfatizadas, assim como as amostras de nanocerâmico alcalino e ácido, apresentaram um resultado similar, sofrendo a mínima alteração da aderência, já as amostras

cromatizadas não tiveram uma aderência muito boa, apresentando um pequeno destacamento da camada de tinta. Isso se deve ao fato de que ambas as camadas de nanocerâmico e de fosfato são porosas, possibilitando uma melhor aderência da tinta no revestimento.

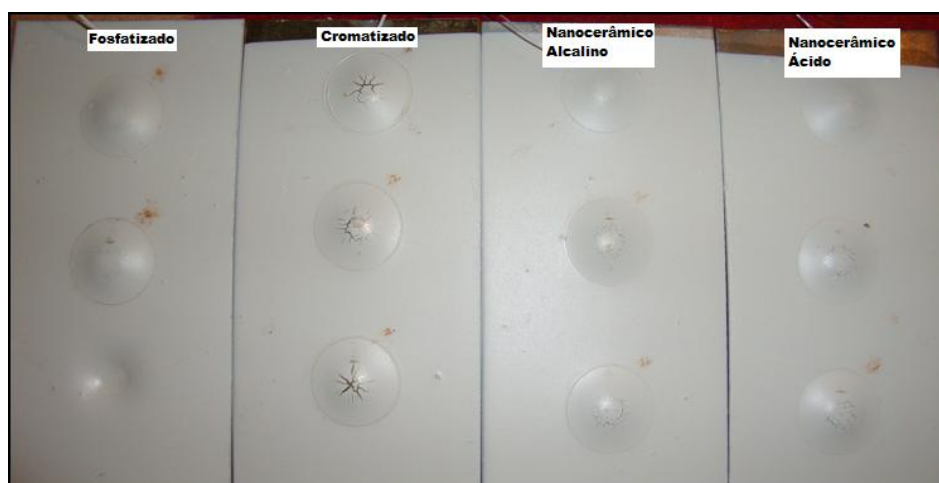


Figura 26. Ensaio de Impacto para os diferentes pré-tratamentos recobertos com filme de tinta

### 5.2.2 Aderência

Esse ensaio tem por objetivo verificar a adesão entre a tinta e o substrato de aço zincado com cada pré-tratamento estudado. A peça fosfatizada apresentou grau de aderência zero, ou seja, a aderência foi perfeita, conforme pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11. Grau de Adesão da camada de tinta aplicada sobre aço com diferentes pré-tratamentos conforme a norma NBR 11003.

Grau de Adesão	
Branco	GR4
Fosfatizado	GR0
Cromatizado	GR3
Nanocerâmico alcalino	GR0
Nanocerâmico ácido	GR1

A peça cromatizada apresentou grau de aderência três, ou seja, 35% do filme foi destacado. Entre os revestimentos nanocerâmicos os melhores

resultados foram apresentados nas peças zincadas em banho de zinco alcalino, que apresentou grau de aderência zero, ou seja, a aderência foi perfeita. As amostras de aço zincado, em banho de zinco ácido, apresentaram grau de aderência um, ou seja, 5% do filme foi destacado. Na Figura 27 fica mais clara a diferença de aderência apresentada nas amostras.

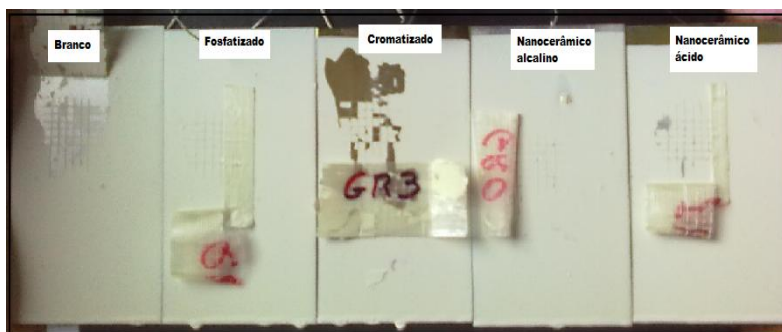


Figura 27. Amostras após o ensaio de Aderência.

Esse resultado corrobora com a literatura, onde é um consenso o fato de que os revestimentos nanocerâmicos atuam prioritariamente como promotores de aderência. Se houver falha do filme de tinta o nanocerâmico se comporta como o fosfato.

### 5.2.3 Flexão

Os resultados obtidos com o ensaio de flexão demonstraram comportamento similar para os diferentes revestimentos, não sofrendo a mínima alteração da aderência. Para esse tipo de ensaio mecânico, todos os revestimentos analisados foram efetivos.



Figura 28. Amostras após o ensaio de Flexão.

## 6 CONCLUSÕES

- Com base nos resultados obtidos foi possível constatar que os revestimentos nanocerâmicos apresentaram efeitos interessantes, de modo a, num futuro próximo, vir a substituir a fosfatização com eficiência e de modo ambientalmente correto.
- Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram que em relação ao fosfato, o revestimento nanocerâmico teve um desempenho bom, onde somente após 5 minutos em contato com NaCl é que a amostra fosfatizada apresentou um desempenho muito superior.
- As curvas de Polarização mostraram que os revestimentos: fosfatizado, nanocerâmico alcalino e nanocerâmico ácido inibem a corrosão do zinco de forma semelhante ao cromatizado.
- Em Névoa Salina, os piores resultados foram para as amostras com revestimento fosfatizado e nanocerâmico, mas o revestimento nanocerâmico inibiu a corrosão vermelha, pois houve uma precipitação de zinco na superfície, selando a mesma. Essa precipitação de zinco não foi efetiva no revestimento fosfatizado.
- Em Câmara Úmida, os piores resultados foram para as amostras com revestimento nanocerâmico, mas tal revestimento inibiu a corrosão vermelha, pois houve uma precipitação de zinco na superfície, selando a mesma.
- Os testes de impacto mostraram que as amostras de nanocerâmico alcalino e ácido apresentaram um resultado similar, e um resultado igual comparados com as amostras fosfatizadas, sofrendo a mínima alteração da aderência. Já as amostras cromatizadas não tiveram o rendimento esperado.
- Os testes de aderência demonstraram que o revestimento nanocerâmico alcalino atingiu o mesmo nível de aderência das peças fosfatizadas.
- Os testes de flexão demonstraram comportamento similar para os diferentes revestimentos. Todos os revestimentos analisados foram efetivos.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar ensaios de Névoa Salina e Câmara Úmida em peças de aço zincado alcalino e ácido com pré-tratamento nanocerâmico e com pintura;
- Avaliar o efeito do pH do nanocerâmico nas peças;
- Fazer MEV das amostras zincadas alcalina e ácida.

## 8 BIBLIOGRAFIA

1. **Rodrigues, Marcelo A.** Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados às ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru : s.n., 2007.
2. **Ruiz Duarte, Ronaldo e Junior, Durval Rodrigues de Paula.** Gerenciamento ambiental como instrumento de competitividade: estudo de caso. São Paulo, 2001.
3. **Weng, Duan, Wang, Rizhong e Zhang, Guoqing.** Environmental Impact of Zinc Phosphating in surface treatment of metals. *Metal Finishing*. 1998.
4. **Bezerra, Marcelo B. P.** Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamentos de superfícies metálicas para indústria da linha branca. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2007.
5. <http://www.scielo.br> [Citado em: 05 de Junho de 2011.]
6. **Vermoyal, J.J., et al.** AC impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys. *Electrochimica Acta* 45. 1999.
7. **Saji, S.V. e Thomas, Joice.** Nanomaterials for corrosion control. *Current Science*. 2007, Vol. 92.
8. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. s.l. : LTC, 2003.
9. **Junior, William D. Callister.** *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma abordagem integrada*. Rio de Janeiro : LTC, 2006.
10. **Roberge, Pierre R.** *Corrosion Engineering - Principles and Practice*. s.l. : The McGraw-Hill Companies, 2008.
11. **Capiotto, Nelson.** Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. *Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo. Departamento de Engenharia Química*. São Paulo : s.n., 2006.
12. **Hoch, Renato.** *Manual de Pintura Industrial e elementos de pintura imobiliária profissional*. Rio de Janeiro : s.n., 2006.
13. **Panossian, Zebhour.** Curso de Fosfatização de metais ferrosos. ABM. São Paulo : s.n., 2004.
14. **Jegannathana, S., et al.** Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. *Progress in Organic Coatings* 65. 2009.
15. **Gnecco, Celso, Mariano, Roberto e Fernandes, Fernando.** Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro : IBS/SBCA, 2003.

16. **Ramos, Jonathan T.** Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço carbono. *Dissertação de mestrado. Departamento de Materiais, UFRGS.* 2009.
17. **De Bem, Patrícia P.T.** Minimização do efluente gerado em pré-tratamento de pintura automotiva. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR.* Curitiba : s.n., 2008.
18. **Banckzek, Everson P., et al.** Study of the eletrochemical behaviour of Tolitriazole in phosphatings bathings of carbon steel 1008. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2005.
19. **Bustamante, G. et al.** Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel. *Progress in Organic Coatings.* 2003, Vol. 46.
20. **Wolpers, M. e Angeli, J.** Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating - XPS and GDOES investigations. *Applied Surface Science.* 2001.
21. **Bossardi, Kelly.** Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. *Dissertação de Mestrado realizada no Departamento de Materiais, UFRGS.* Porto Alegre : s.n., 2007.
22. **D., Weng, et al.** Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology* 88. 1996.
23. **dos Santos, Célia A. L., et al.** Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas. *Corros. Prot. Mater.* 2006, Vol. 25.
24. **Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M.** Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.*
25. **Tocchetto, Marta R.L.** Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. *Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, UFRGS.* Porto Alegre : s.n., 2004.
26. **Simas, Rui.** Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR.* Curitiba : s.n., 2007.
27. **Altafin, Vasco Luiz et al.** *Utilização de lodo da fosfatização na produção de mudas de espécies nativas.* 2004.
28. **Soares, João Paulo.** A nanotecnologia e os impactos ambientais. [Online] [Citado em: 03 de Maio de 2011.] <http://www.ufmt.br/gpea/pub/jpsoares-nano.pdf>.
29. Nanotecnologia. [Online] Instituto de Inovação. [Citado em: 03 de Maio de 2011.] [http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao\\_set05.pdf](http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf).
30. **Rakiewicz, Ed.** *Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide.* 2008.

31. [Online] [Citado em: 03 de Junho de 2011.] <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd473/superficie/superficie02.html>.
32. **Droniou, Patrick et al.** Nanoceramic-based Conversion Coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. *Organic Finishing*. 2005.
33. **Pareja, R. R. et al.** Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology* 200. 2006.
34. **Ibáñez, R. L. et al.** Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology* 202. 2008.
35. **Moraes, Juliana dos A., et al.** Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão. *INTERCORR*. Porto Alegre : s.n., 2010.
36. *Sasazaki portas e janelas*. [Online] [Citado em: 21 de Junho de 2011.] <http://www.sasazaki.com.br/empresa>
37. [Online] CSN. [Citado em: 10 de Maio de 2011.] [http://www.csn.com.br/pls/portal/docs/PAGE/CSN\\_10G\\_CT/CSN\\_PRODUTOS\\_GALVAN\\_CT\\_PT/CATALOGO\\_ZINCADO.PDF](http://www.csn.com.br/pls/portal/docs/PAGE/CSN_10G_CT/CSN_PRODUTOS_GALVAN_CT_PT/CATALOGO_ZINCADO.PDF).
38. *Boletim técnico do produto NANOTEX ZR 14*. Klintex Insumos Industriais Ltda. 2009.
39. **Woly nec, Stephan.** *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2003.
40. *ASTM B 117 - 09 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*.
41. Material de aula, apostila de Corrosão.
42. **Zaro, Gustavo, et al.** Revestimento Nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. Porto Alegre : s.n., 2010.