



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

---



**ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO**

**VALIDAÇÃO DE PROCESSO DE TRATAMENTO SUPERFICIAL NANOCERÂMICO  
PRÉ-PINTURA PARA APLICAÇÃO EM ARTICULADOR AUTOMOTIVO**

**Gustavo Urmersbach**

**00172212**

**Professor orientador: Jane Zoppas Ferreira**

**Porto Alegre**

**Novembro de 2014**

# Índice

1 Introdução .....	5
2 Objetivos .....	6
3 Revisão bibliográfica.....	7
3.1 Adesão.....	7
3.1.1 Forças adesivas.....	7
3.1.2 Aumento da área superficial .....	9
3.1.3 Tinta de fundo ou <i>primer</i> .....	11
3.1.4 Adesivo para elastômeros.....	11
3.2 Proteção superficial.....	12
3.2.1 Mecanismos de Proteção .....	13
3.2.1.1 Pintura .....	13
3.3 Fosfatização.....	13
3.3.1 Formulações x aplicação .....	14
3.3.2 Mecanismo de síntese do Fosfato de Zinco .....	15
3.4 Revestimento Nanocerâmico.....	18
3.4.1 Mecanismo de síntese.....	19
4. Procedimento Experimental .....	20
4.1 Estado inicial das amostras .....	20
4.2 Ensaio de aderência .....	20
4.3 Tratamentos superficiais.....	22
4.4 Ensaio de corrosão.....	23
4.4.1 Potencial de circuito aberto .....	23
4.4.2 Ensaio de névoa salina .....	24
4.5 Caracterização de superfície .....	24
5 Resultados e discussões .....	25
5.1 Ensaio de aderência .....	25
5.2 Ensaio de corrosão.....	27
5.2.1 OCP .....	27
5.2.2 Névoa Salina.....	28
5.3 Caracterização de superfície .....	29
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	29

5.3.2 Espectroscopia de dispersão de energia .....	34
6 Conclusões.....	36
7 Sugestões para trabalhos futuros .....	37
8 Bibliografia .....	38

## **Resumo**

O pré-tratamento de superfícies metálica é utilizado, principalmente, para aumentar o desempenho contra corrosão. A convencionalmente utilizada fosfatização possui uma série de desvantagens como tempo de ciclo, custo e geração de efluentes; assim, o presente trabalho investiga a viabilidade técnica e da substituição de tal tratamento pelo processo de conversão baseado em cristais nanocerâmicos de titânio e zircônio.

Com o objetivo de avaliar a adesão, foi realizado um ensaio qualitativo de arrancamento com base nas normas internas da empresa fabricante do articulador automotivo testado.

A superfície foi caracterizada por ensaios de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia, confirmando a deposição dos revestimentos testados e suas morfologias.

A resistência a corrosão foi avaliada com potencial de circuito aberto e câmara de névoa salina.

Concluiu-se que o revestimento nanocerâmico teve desempenho levemente inferior a fosfatização no aspecto de adesão, mas ainda cumpriu a exigência do produto. Na questão de resistência à corrosão, existe indicativo de pior performance do revestimento nanocerâmico, mas os testes foram inconclusivos.

## 1 Introdução

Muitas peças, principalmente as de alta performance como da indústria automobilística, recebem uma camada de conversão química em sua superfície para aumentar a capacidade de adesão de tinta à mesma. O tratamento mais utilizado para tanto é a fosfatização, que está perdendo espaço para a nanotecnologia (1).

O tratamento de fosfatização não é recente do ponto de vista tecnológico, possuindo diversos inconvenientes, tais como: alto investimento por massa de depósito (baixa eficiência química), alto tempo de ciclo e alta geração de efluente, que ainda é causador do fenômeno de eutrofização (2).

Sobre a eutrofização, é importante citar que a chamada borra de fosfato (aglomerado não mais utilizável para tratamento de superfícies que se deposita nas paredes do tanque de fosfatização) é classificado pela norma NBR 10004/04 como resíduo Classe II – não perigoso e não inerte (3). Entretanto, o despejo de efluente contendo borra de fosfato caracteriza um exemplo desta eutrofização, fomentando o crescimento desenfreado de algas, as quais aumentam a quantidade de consumidores primários que, por fim, diminuem a quantidade de oxigênio e a consequente morte dos peixes.

Como alternativa à fosfatização, surge com muita força um revestimento nanocerâmico a base de Zircônio e Titânio, conhecido popularmente como “nano”. Essa alternativa, quando corretamente aplicada, possui resistências comparáveis ao fosfato em termos de corrosão e desgaste, não gera efluentes tóxicos e consequente desperdício de água, não necessita de alta temperatura para as reações ocorrerem, possui tempo de ciclo muito menor e relação de custo/camada efetivamente depositada muito superior.

## **2 Objetivos**

O objetivo deste trabalho é gerar valor a um componente automotivo trazendo a nanotecnologia ao chão de fábrica. Esse valor gerado para a peça será por meio de economia no processo produtivo: custo menor da nanocerâmica em relação ao fosfato no que diz respeito a camada depositada, menores tempos de ciclo, corte de etapas no processo produtivo, corte de gastos com tratamentos de efluentes, corte de gastos com aquecimento de etapas do processo e melhoria da qualidade do produto final.

### 3 Revisão bibliográfica

#### 3.1 Adesão

A adesão é a união de duas superfícies de corpos diferentes por uma complexa gama de interações físicas, químicas e mecânicas.

##### 3.1.1 Forças adesivas

- Ancoramento: parcela de natureza mecânica da força total de adesão, sendo exemplificada com o “trancamento” entre duas superfícies (figura 1).

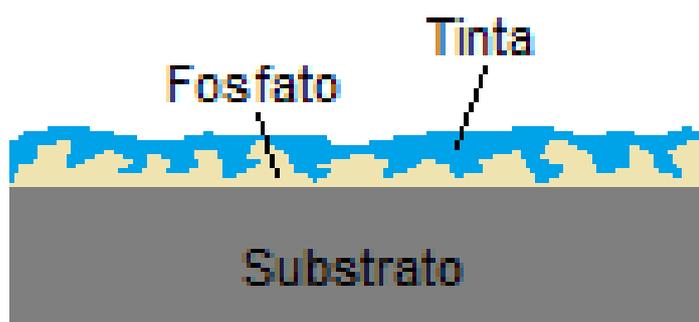


Figura 1 – Ilustração do ancoramento da tinta ao fosfato

- Ligações químicas: parcela de natureza química da força total de coesão, acontece quando existe reação química entre as duas superfícies a ponto de formar ligações entre ambas. Podem ocorrer ligações iônicas, covalentes, pontes de hidrogênio ou mistura das três citadas.

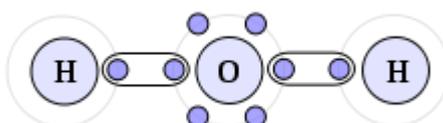


Figura 2 – Molécula de água formando duas ligações covalentes entre hidrogênio e oxigênio

- Interações físicas: parcela de natureza física da força total de coesão, ocorre sempre – em maior ou menor escala – devido a cargas totais ou parciais de átomos ou moléculas. São divididas em três tipos:

- Forças de Keesom: também conhecida como força de dipolo permanente, é uma interação que ocorre devido a diferença de eletronegatividade entre átomos de moléculas distintas. Essa diferença de eletronegatividade gera cargas parciais nas extremidades das moléculas, as quais atraem-se eletrostaticamente.

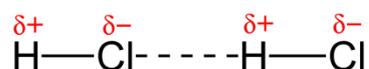


Figura 3 – Moléculas de ácido clorídrico atraindo-se por seus dipolos permanentes

Forças de Debye: versão de menor energia da força de Keesom, ocorre quando um dipolo permanente gera uma carga não-permanente em outra molécula, originando uma atração eletrostática momentânea.



Figura 4 – Moléculas de ácido clorídrico (dipolo permanente) atraindo hidrogênio molecular (dipolo instantâneo)

Forças de London: a menor interação intermolecular em termos de energia por molécula, mas considerável valor absoluto quando em alta quantidade. Acontece quando duas moléculas apolares atraem-se devido ao desbalanço elétrico instantâneo.



Figura 5 – Moléculas de hidrogênio atraindo-se por dipolos formados durante curto período de tempo

### 3.1.2 Aumento da área superficial

Como estratégia para maximizar a adesão, utiliza-se diversos mecanismos para atacar a superfície do substrato de forma a torná-la microscopicamente não-uniforme, resultando em maior área de contato. O aumento da área de contato favorece a adesão pois aumenta-se a densidade de interações químicas e físicas, resultando em maior valor de adesão absoluto entre substrato e revestimento.

Como mecanismos mais conhecidos de aumento de rugosidade superficial, temos o ataque químico (4), o jateamento com sílica ou alumina (5) e bombardeio com microesferas de aço. No presente trabalho, devido ao processo de fabricação de forjamento da peça, uma camada muito espessa de óxido é formada na superfície, sendo o bombardeio com esferas de aço o tratamento mais comum utilizado na indústria, resultando em remoção da carepa e aumento de rugosidade superficial da peça.

Haja visto que os valores de rugosidade medidos nos aparelhos são médias de medições consecutivas dentro uma distância pequena medida, é muito complicado garantir que tal amostragem seja suficiente para representar a peça como um todo. Portanto, deve-se adotar, no mínimo, dois tipos de medições para garantir valores representativos.

O parâmetro mais utilizado para medição de rugosidade é o Ra (rugosidade média), que é uma média dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ) dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição realizado, como ilustrado pela figura 6.

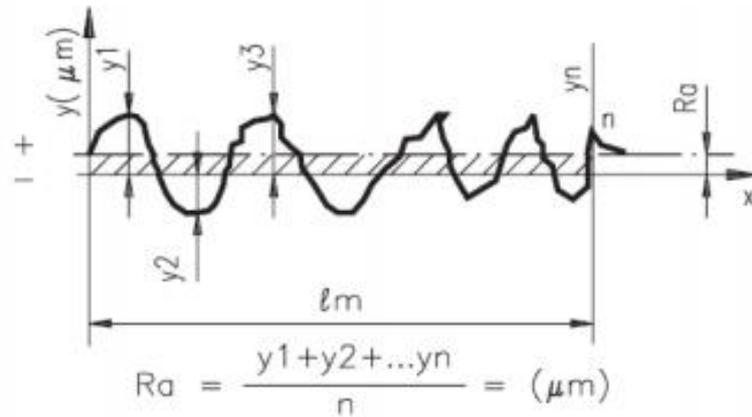


Figura 6 – Cálculo de Ra com a média de altura dos picos e vales percorridos

Medidas exclusivas de Ra não garantem que a superfície esteja com os picos e vales uniformemente distribuídos (6), principalmente em peças como as amostras desse trabalho que sofrem muitos choques durante o transporte. Existem infinitas combinações topográficas que resultam em um mesmo Ra, como pode-se entender pela figura 7:

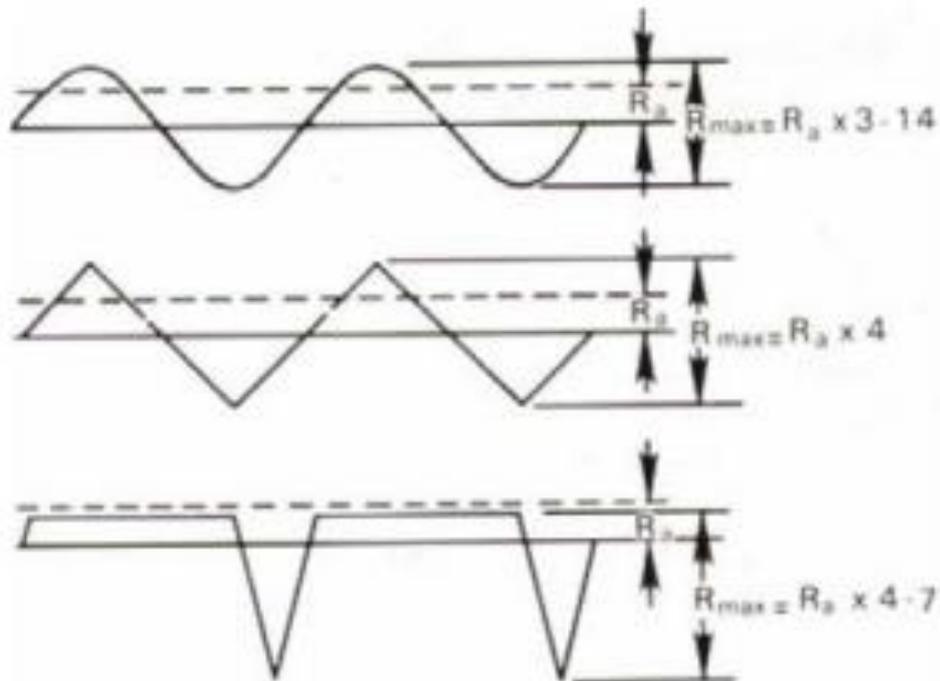


Figura 7 – Diferentes topografias resultando em mesmos valores de Ra

Topografias como a terceira variação da figura 7 são muito ineficientes, uma vez que a área superficial é muito baixa. No caso de aplicação de tinta por spray, ainda existe o risco de ela ficar concentrada dentro dos vales profundos e não cobrir a superfície da peça, gerando problema de adesão.

A figura 8 apresenta uma avaria que pode gerar uma medição incorreta de Ra.



**Figura 8 – Avaria em peça que pode ocasionar medição não representativa de Ra**

### **3.1.3 Tinta de fundo ou *primer***

O *primer* tem a função essencial de fazer a ligação entre o substrato metálico e a tinta a ser depositada acima.

Por ser de natureza polar, o metal não possui boa compatibilidade com a tinta, de origem polimérica e natureza apolar, necessitando de um agente que faça a ponte entre ambos.

### **3.1.4 Adesivo para elastômeros**

O adesivo utilizado tem uma alta concentração de sólidos, principalmente borracha natural, além de aditivos e enxofre para vulcanização. Sua função é preencher toda topografia da peça com elastômero, que se liga com a borracha a ser injetada depois.



Figura 9 – Ilustração do ancoramento da tinta ao fosfato

### 3.2 Proteção superficial

Corrosão é definida por qualquer tipo de ataque químico sofrido por um material em um determinado meio, causando perda de massa e conseqüente comprometendo de sua função de engenharia ou design. Problemas de corrosão são inerentes à natureza, uma vez que ela é um processo espontâneo no ponto de vista da físico-química, necessitando assim de uma série de estratégias para serem combatidos e, raramente, podem ser totalmente anulados (7;8;9). Devido ao problema de corrosão, muito esforço precisa ser despendido para garantir a eficácia de um projeto de engenharia, esforço este que gera custos mas também gera conhecimento para a sociedade.

A corrosão pode afetar critérios “supérfluos” como aparência de um produto, mas também pode apresentar-se como principal vilão como no projeto de grandes estruturas, fazendo com que seja despendido alto gasto em materiais eletroquimicamente mais nobres, ações de manutenção preventiva e corretiva, tendo como principal exemplo as plataformas de extração de petróleo (10). O método mais comum no cotidiano de proteção contra corrosão é a pintura, realizada em todo tipo de material metálico que compõe itens que utilizamos diariamente, mas é importante

citar que até mesmo uma simples pintura, se aplicada erroneamente, pode inclusive potencializar a corrosão (11;12)

Segundo estudo realizado nos Estados Unidos entre 1999 e 2001, estimou-se um gasto de US\$ 276 bilhões (3,1% PIB americano) relativo ao fenômenos de corrosão, sendo que deste valor, US\$ 69 a 82 bilhões (1% PIB) poderiam ser economizados se todas as medidas viáveis de prevenção e controle de corrosão fossem postas em prática (13).

### 3.2.1 Mecanismos de Proteção

Para retardar processos corrosivos, existem diversos métodos de proteção, utilizando mecanismos físicos, químicos e mecânicos.

#### 3.2.1.1 Pintura

Dentre os mecanismos de proteção existentes, a pintura é amplamente utilizada com o intuito de formar uma barreira entre o metal e o meio.

A utilização de *primer* como base para a pintura é essencial, pois as tintas, poliméricas, não costumam ter boa adesão a metais. O primer também contém aditivos anticorrosivos, como zinco (14).

Processos de tratamento superficial eletroquímicos também podem ser utilizados, sendo estes abordados

### 3.3 Fosfatização

Inventado em 1869 por Ross, o processo de fosfatização teve sua primeira aplicação em escala industrial em 1906, sendo realizada e patentada por Coslett.

A fosfatização, principalmente em ligas de aço, zinco e alumínio se apresenta como uma etapa essencial para diversas aplicações como: pintura, proteção contra corrosão e conformação a frio. No âmbito da pintura, o benefício tem origem na porosidade (15) do revestimento, estruturando a cama de tinta, o que aumenta a adesão e espessura; a proteção a corrosão acontece graças ao completo preenchimento da superfície do metal com o fosfato inerte e posterior passivação para fechamento dos poros ou, ainda mais eficiente, o preenchimento dos poros com tinta; na área de conformação a frio, a camada de fosfato é muito útil como retentor de lubrificante no processo (16).

### 3.3.1 Formulações x aplicação

A solução de fosfatização industrial é classificada conforme o metal ligado ao fosfato: ferro, zinco ou manganês, podendo ela também utilizar os três citados, sendo assim conhecida como tricatiônica.

- Fosfato de zinco:

É o sistema mais utilizado, pois é mais versátil e simples. Possui a melhor performance contra corrosão quando aplicado em aços, mas não resiste a temperaturas altas.

- Fosfato de Manganês:

Forma camadas mais espessas e pesadas, por apresentar cristais maiores. Resiste até 200°C sem danificar-se.

- Fosfato de Ferro:

Forma uma camada fina e não cristalina a partir de um processo que também gera Óxido de Ferro. Apresenta boa aderência para tintas.

- Fosfato Tricatiônico:

Ao adicionar-se sais de níquel e manganês ou cálcio, acontece a formação de fosfatos duplos do tipo  $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , sendo o Me a representação de níquel ou manganês.

Este processo resulta em uma camada com grãos refinados e aumento de resistência a corrosão, mas tem como contra-indicação a dificuldade no tratamento de efluentes devido a presença de metais pesados.

### 3.3.2 Mecanismo de síntese do Fosfato de Zinco

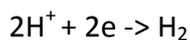
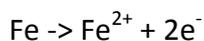
O revestimento de Fosfato de zinco é formado a partir da precipitação controlada de fosfato insolúvel que nucleia na superfície do substrato, formando um conjunto de monocristais.

Composição da solução de fosfatização:

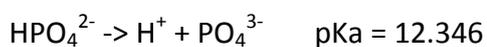
**Tabela 1 – Composição do banho de fosfatização**

Função	Fórmula química
Fonte de zinco	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Fonte de fósforo	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Aceleradores	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Catalisadores	Ni, Cu

A reação de fosfatização inicia com a corrosão do peça de aço imersa:



O ácido fosfórico sofre hidrólise, caracterizando-o como um triácido:



Conforme o ácido fosfórico sofre hidrólise, são formados sais de zinco, ferro e mistos:

Fosfatos diácidos:



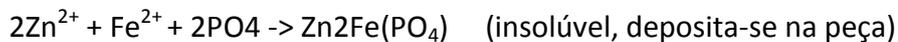
Fosfatos monoácidos:



Fosfatos neutros:



Sal misto:



Devido a presença de cátions de zinco e ânions fosforosos, as reações acontecem preferencialmente na superfície de substratos, como a peça a ser fosfatizada ou paredes do reator.

No caso de revestimento de peças de aço, acontece a formação da chamada lama de fosfatização. Íons de ferro são gerados de oxigênio dissolvido ou oxidantes (no caso de banho acelerado) e ficam em solução no banho, tornando-se reativos com os fosfatos e consumindo o banho para gerar produto inútil e (17).

A presença de ferro no banho também pode aumentar a porosidade da camada formada, o que pode não ser interessante para aplicação de pintura (18).

O processo de fosfatização por imersão, ilustrado na figura 10, é constituído por uma séria de etapas:

1 – Desengraxe alcalino: geralmente à quente, é responsável pela remoção química de óleos e gorduras.

2 – Lavagem: evita contaminação do banho anterior com o próximo.

3 – Decapagem ácida: remove óxido e carepa.

4 - Lavagem: evita contaminação do banho anterior com o próximo.

5 – Refinador: cria pontos de nucleação no substrato para facilitar o crescimento dos cristais de fosfato.

6 - Lavagem: evita contaminação do banho anterior com o próximo.

7 – Fosfatização: banho onde ocorre a fosfatização previamente explicada.

8 - Lavagem: evita contaminação do banho anterior com o próximo.

9 – Neutralizador: remove substâncias causadoras de corrosão em potencial residuais.

No tratamento de fosfatização para pintura, não é empregada a passivação, pois posteriormente é aplicada tinta em parte da peça e óleo protetivo na área não pintada.

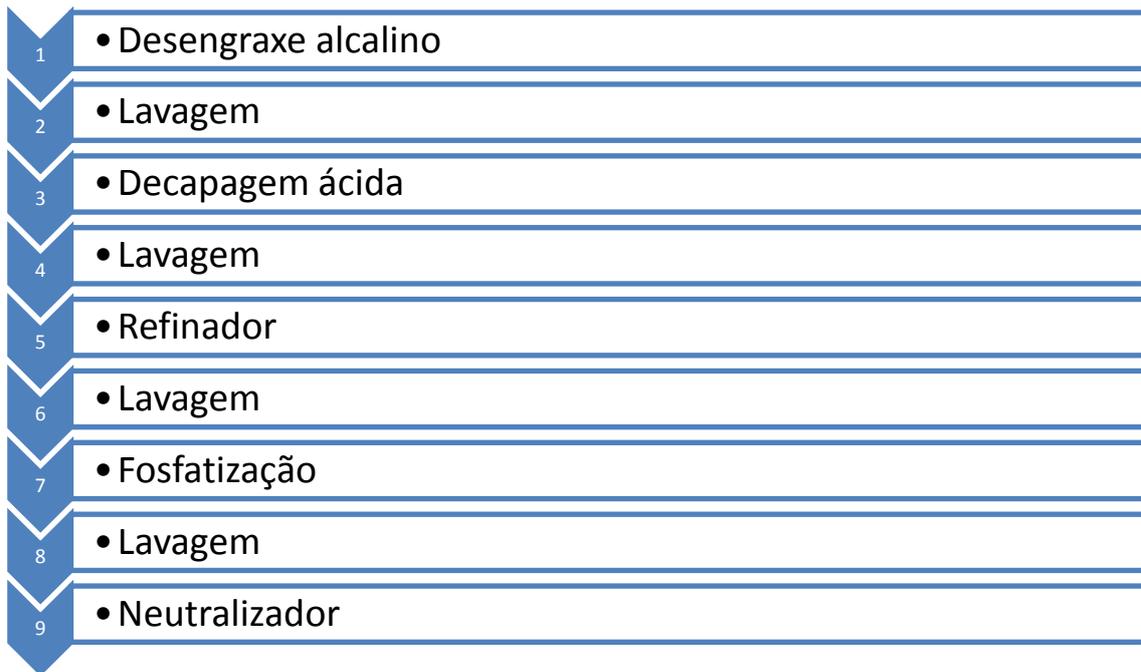


Figura 10 – Processo de fosfatização dividido em etapas

### 3.4 Revestimento Nanocerâmico

Por definição, nanotecnologia é o estudo da manipulação da matéria numa escala atômica ou próxima dela, entre 1 e 100 nanômetros mais especificamente. Considerado o pai da nanotecnologia, Richard Feynman cogitou a possibilidade de manipulação da matéria em tal escala em 1959.

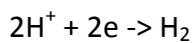
No que se refere à tratamentos superficiais, a alta reatividade dos compostos nanoestruturados possibilitam grande redução em tempos de ciclo e melhor aproveitamento de matéria, gerando menos custos de compra e posterior tratamento de efluentes, problemas muito sérios da fosfatização abordada anteriormente.

O tratamento superficial estudado neste trabalho, potencial substituto da fosfatização, entra como alternativa mais barata, mais rápida, sem necessidade de aquecimento, com maior resistência a corrosão e sem geração de efluente perigoso (19;20;21).

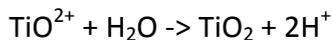
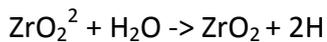
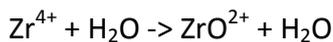
Baseado em uma combinação de óxidos de titânio e zircônio depositados por meio de um banho de fluoretos, não contém cromo e fosfato que são prejudiciais ao meio-ambiente (22).

### 3.4.1 Mecanismo de síntese

A síntese do revestimento nanocerâmico inicia-se com a corrosão do substrato, uma vez que o processo é realizado com pH preferencialmente próximo de 4,5 (23).



A meia-reação catódica consome hidrogênio atômico, o que gera um aumento de pH local, iniciando as reações que formam a camada nanocerâmica (24;25):



Uma vez que a peça foi recoberta localmente pelo revestimento, não há mais aumento de pH e as reações de síntese cessam, formando, assim uma camada nanométrica.

A influência dos parâmetros do processo de obtenção tem sido estudada por diversos pesquisadores (21;24). Parece haver um consenso no que diz respeito ao tempo de deposição: tempos curtos impossibilitam a formação da camada, e tempos longos resultam em camadas trincadas, prejudicando a aderência das tintas (21).

## 4. Procedimento Experimental

### 4.1 Estado inicial das amostras

As amostras utilizadas são articuladores automobilísticos forjados em aço SAE 4140, com a seguinte composição:

**Tabela 3 – Composição do aço 4140**

	C	Si	Mn	Cr	Mo
Min	0,38	0,10	0,75	0,80	0,15
Max	0,43	0,35	1,00	1,10	0,25

Após o processo de forjamento, as peças são submetidas a um tratamento de bombardeio por granalhas de aço, obedecendo a norma SAE J444 para remoção da espessa camada de carepa característica deste processo de conformação e também atingir o requisito de rugosidade superficial, muito importante para performance do adesivo elastomérico.

A rugosidade superficial Ra aceita é entre 8 e 16  $\mu\text{m}$ , sendo que Ry não pode ser superior a 7 vezes o valor de Ra. Medida em 10 pontos pela circunferência da peça com o equipamento Mitutoyo 4000, teve como média:

**Tabela 4 – Rugosidades iniciais da peça**

Tipo de medição	Valor ( $\mu\text{m}$ )
Ra	9.70
Ry	51.20

### 4.2 Ensaio de aderência

O ensaio de aderência foi feito conforme norma interna da empresa fabricante das peças, consistindo inicialmente em dois cortes longitudinais, distantes de 1cm, atingindo o substrato da peça.



**Figura 11 – Cortes longitudinais feitos para o teste de arrancamento**

Após, mais um corte é feito como uma navalha danificando o revestimento em uma pequena área, de modo a tornar possível o arrancamento da borracha em forma de tira.



**Figura 12 – Cortes para arrancamento da tira**

Após o arrancamento, a amostra é analisada no que diz respeito a parte metálica da peça exposta: se houver mais de 30% de área metálica visível, o teste resulta em reprovação.

#### **4.3 Tratamentos superficiais**

As amostras foram processadas por imersão em:

- Banho de fosfatização (fosfato de zinco)
- Banho em ácido hexafluorzicônio

O tratamento de fosfatização foi feito seguindo a ordem de cima para baixo na tabela a seguir, sempre sob agitação:

**Tabela 5 – Procedimento experimental para fosfatização**

Estágio	Produto	Tempo (min)	Concentração	Temperatura (°C)
Desengraxe	Saloclean 619*	10	3%	65
Lavagem	Água deionizada	0,5	-	ambiente
Decapagem	Sno Flake ECA 400**	10	15%	60
Lavagem	Água deionizada	0,5	-	ambiente
Refinador	Fixodine 949**	0,2	8%	60
Fosfato	Granodine 240**	10	35-45%	60
Lavagem	Água deionizada	0,5	-	ambiente
Neutralizador	P3 Neutal**	0,5	10%	ambiente
Óleo anticorrosivo	Formulação interna da empresa	-	-	ambiente

\* Produtos Klintex

\*\* Produtos Henkel

O tratamento para sintetizar o nanocerâmico foi feito com os parâmetros da tabela 6, em pH 4,8.

**Tabela 6 – Procedimento experimental para revestimento nanocerâmico**

Estágio	Produto	Tempo (min)	Concentração	Temperatura (°C)
Desengraxe	Saloclean 619*	10	3%	65
Lavagem	Água deionizada	-	-	ambiente
Nano	Nanotex 14*	1,5	5%	ambiente
Lavagem	Água deionizada	-	-	ambiente

\* Produtos Klintex

\*\* Produtos Henkel

## 4.4 Ensaios de corrosão

### 4.4.1 Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido em função do tempo, com as amostras de aço sem revestimento, e com os revestimentos de fosfato e nanocerâmico em solução 1M de NaCl, com 1cm<sup>2</sup> de área de contato da amostra com a solução.

#### 4.4.2 Ensaio de névoa salina

Também conhecido como *salt-spray*, o ensaio simula condições litorâneas, altamente corrosivas, a partir de nebulização de solução aquosa de NaCl (5% em peso) a temperatura de 35 ± 2°C, pH entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa aproximada de 97%.

As amostras ensaiadas são posicionadas em um ângulo de 30°, seguindo a norma ASTM B117/2003, com o equipamento Bass.

#### 4.5 Caracterização de superfície

As amostras de aço sem revestimento e com fosfato e nanocerâmico foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de por dispersão de energia no equipamento Hitachi Swifted 3000, sob tensão de 15kV com o objetivo de analisar a morfologia da superfície e composição das três amostras.

A espectroscopia de raios-x por dispersão de energia foi utilizada para confirmar a composição do revestimento nanocerâmico, pois seu MEV não foi representativo.

## 5 Resultados e discussões

### 5.1 Ensaio de aderência

Os ensaios de arrancamento mostraram que a peça sem revestimento pré-pintura (figura 13) teve a pior performance, uma vez que há muito metal aparente, indicando falha na adesão do revestimento:



**Figura 13 – Peça sem revestimento com muito metal aparente**

A peça fosfatizada (figura 14) teve a melhor performance, pois há muito pouco metal aparente em relação as demais. Além disso, existem pontos em que ficou volume de borracha na peça, indicando que a adesão foi tão forte que a falha aconteceu no elastômero.



**Figura 14 – Peça fosfatizada pouco metal aparente. Volume de borracha residual na peça detalhado.**

A peça revestida com nanocerâmica teve resultado de adesão levemente inferior ao da fosfatizada, mas ainda dentro da especificação do produto, comprovando que pode substituir o processo de fosfatização.



Figura 15 – Peça revestida com nanocerâmica

## 5.2 Ensaio de corrosão

### 5.2.1 OCP

O ensaio de OCP ilustra que a camada nanocerâmica, justamente por ser da ordem de nanômetros, não é uma barreira considerável para o meio corrosivo, uma vez o potencial da camada é comparável a peça sem revestimento.

Por outro lado, a peça fosfatizada e banhada em óleo anticorrosivo teve um desempenho superior, iniciando 0,5V mais nobre e decrescendo menos até o final o ensaio.

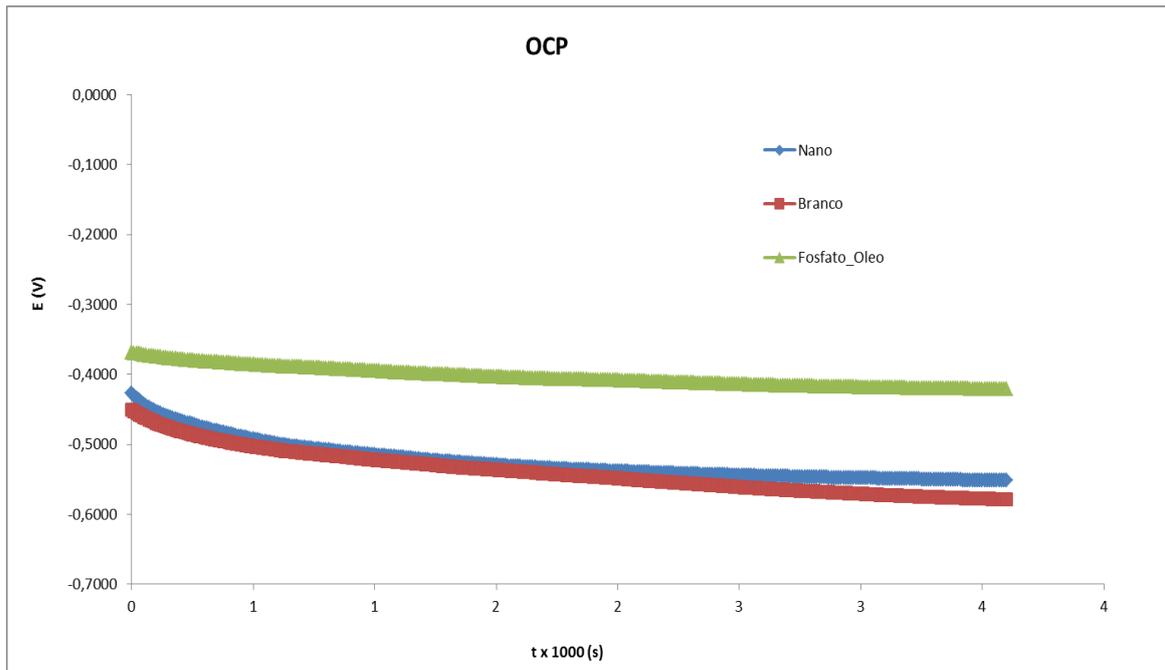


Gráfico 1 – Ensaio de OCP

### 5.2.2 Névoa Salina

O ensaio de névoa salina por 3 horas é inconclusivo, pois não possui sensibilidade suficiente para avaliar o impacto da névoa em cada peça.

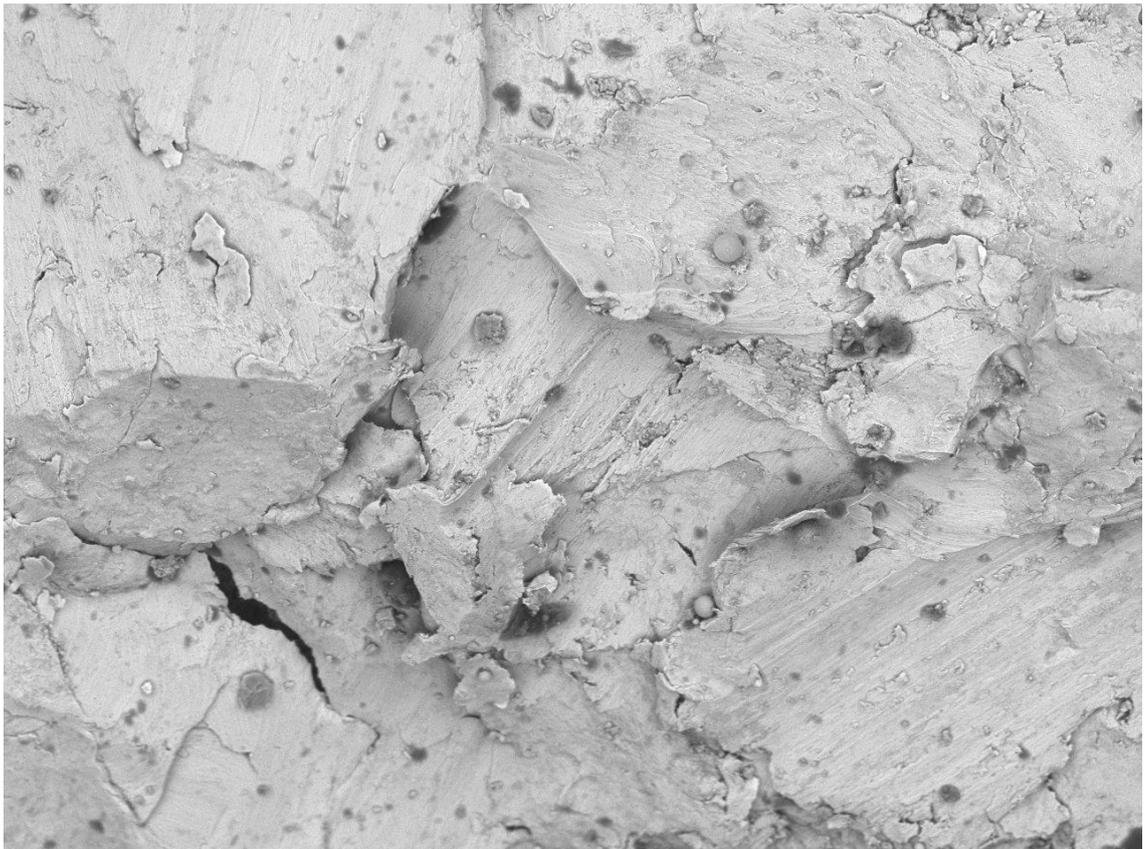


**Figura 16 – Resultado do ensaio de névoa salina: peça sem revestimento (1), fosfatizada com óleo(2) e revestida com nanocerâmica (3)**

### 5.3 Caracterização de superfície

#### 5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV da amostra sem revestimento (figura 17) possibilita a visualização da rugosidade superficial da amostra, aspecto muito importante para potencializar a adesão das camadas seguintes. Também é possível visualizar área escuras de oxidação.



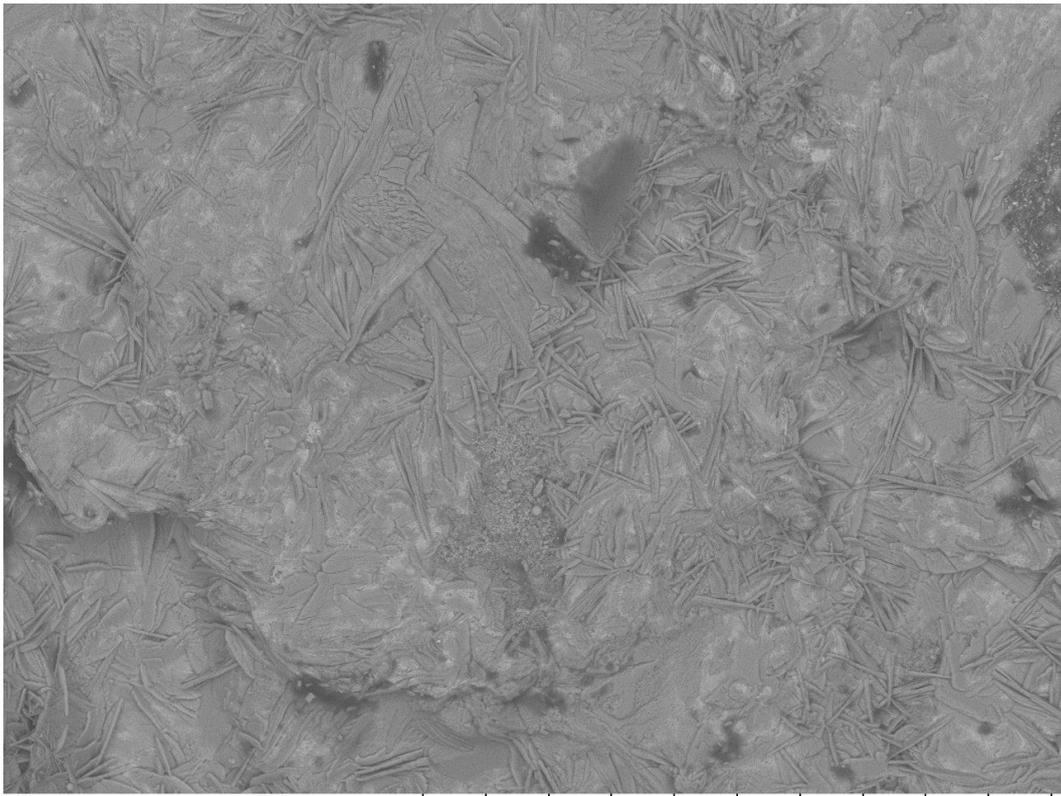
TM3000\_4415

2014/11/18 14:39 HL D5.5 x500 200 um

15 kV

**Figura 17 – MEV da peça sem revestimento**

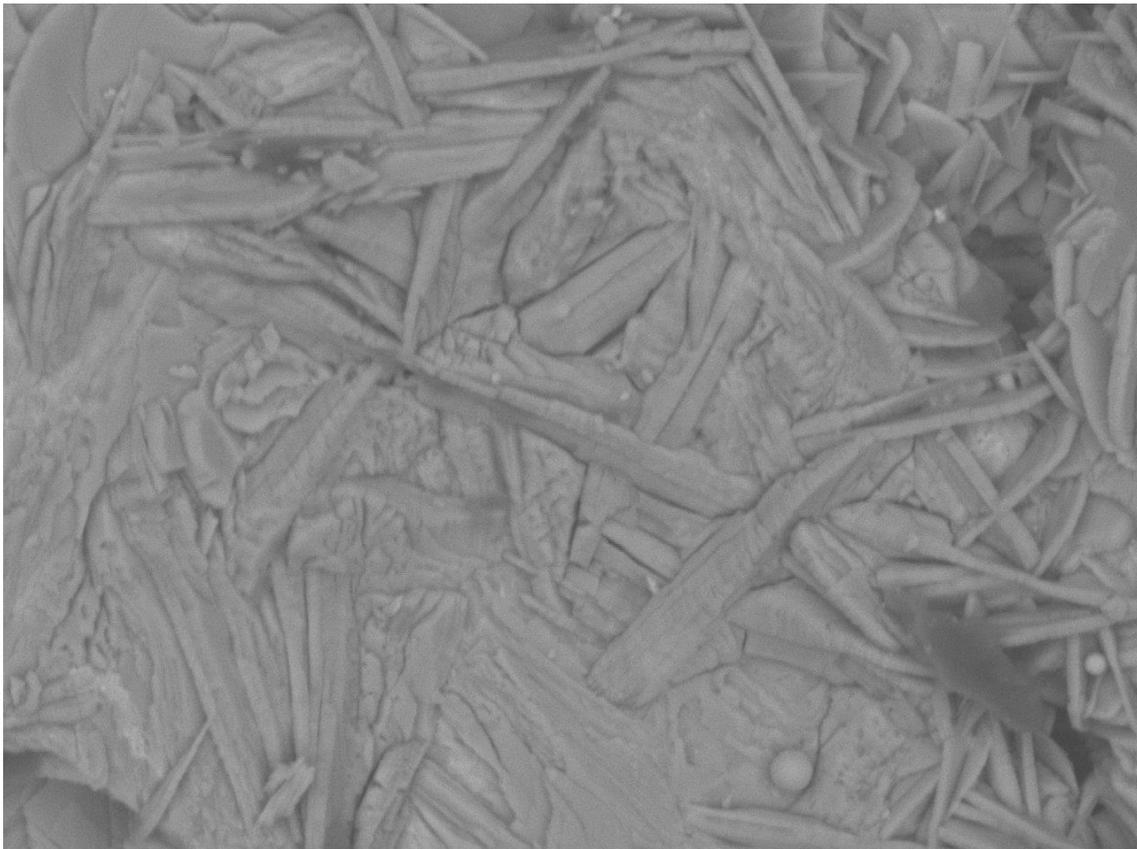
O MEV da amostra fosfatizada (figuras 18) mostra claramente a presença de cristais de fosfato de zinco aciculares, estrutura chamada de hopeíta, típica de processos de fosfatização com maior agitação.



TM3000\_4421                      2014/11/18 15:37 HL D10.5 x500 200 um  
15 kV

**Figura 18 – MEV da amostra fosfatizada**

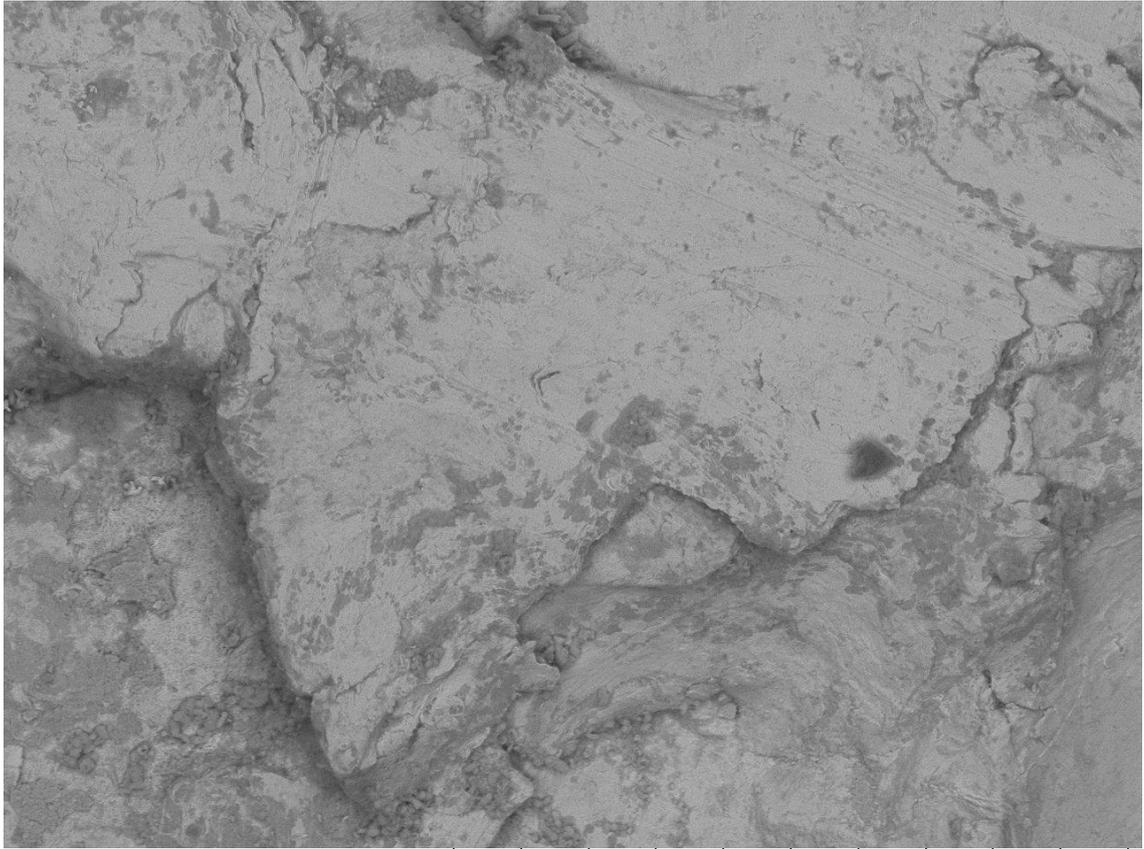
Com aumento de duas mil vezes (figura 19), é possível visualizar a hopeíta com boa resolução. A área escuras são espécies de poros, onde o revestimento não preencheu a peça homoganeamente.



TM3000\_4420 2014/11/18 15:35 HL D10.5 x2.0k 30 um  
15 kV

**Figura 19 – MEV da amostra fosfatizada com maior aumento**

O MEV da amostra revestida com nanocerâmica é de difícil interpretação, é possível visualizar heterogeneidade na espessura da camada, mas nada que confirme a deposição do revestimento nanocerâmico.



TM3000\_4426

2014/11/18 15:58 HL D9.3 x500 200 um

15 kV

**Figura 20 – MEV da amostra revestida com nanocerâmico**

Na figura 21 pode-se ver a ampliação das áreas escura da figura 20, sendo classificadas como pequenas áreas onde o revestimento tem espessura inferior ao perímetro.

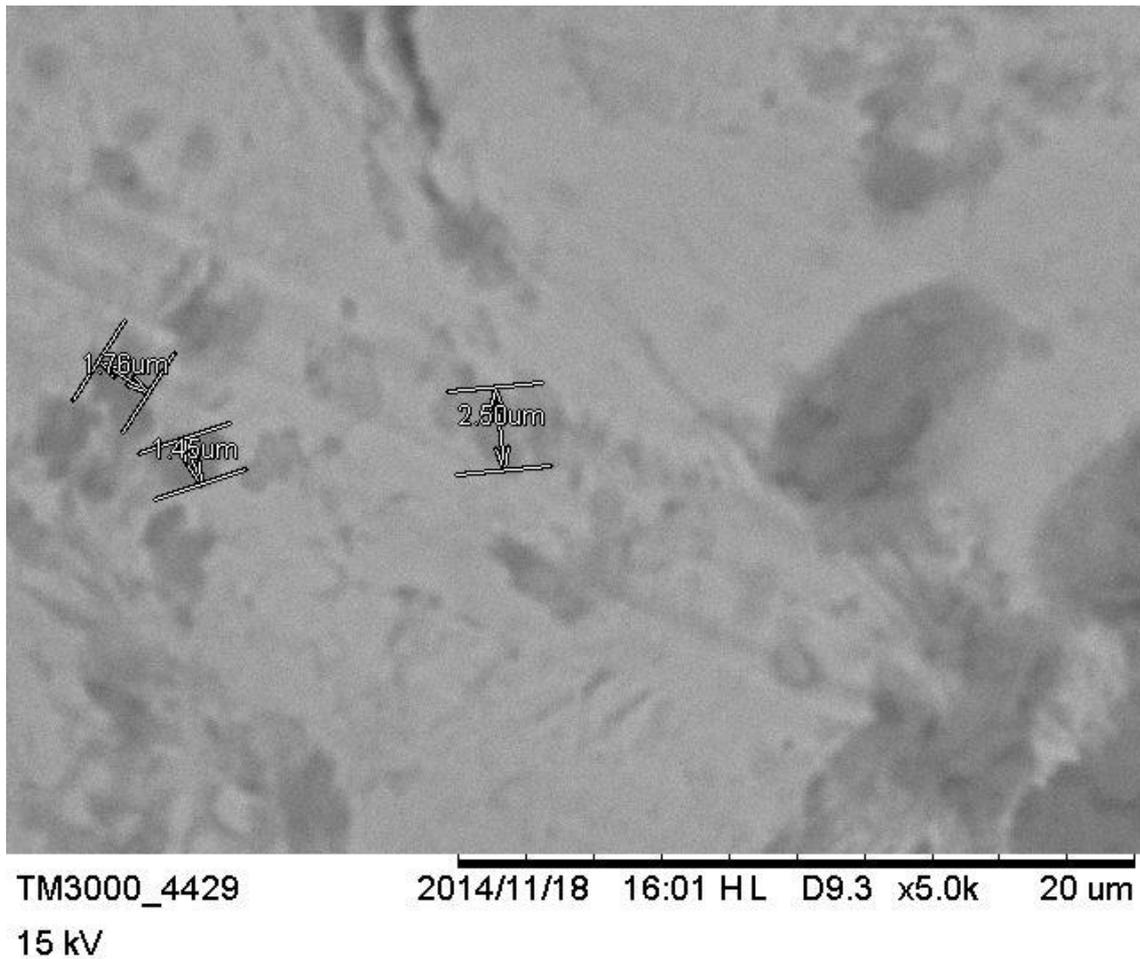
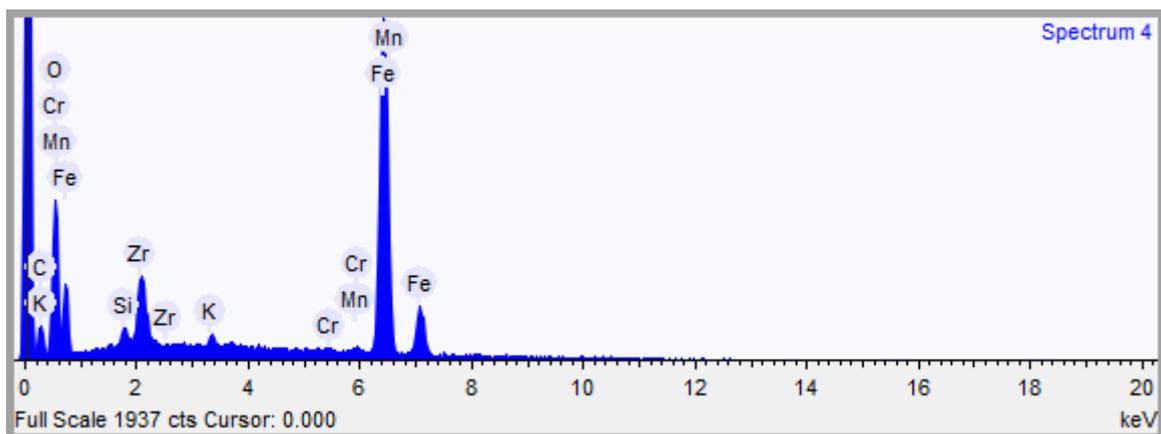


Figura 21 – MEV da amostra revestida com nanocerâmico com maior aumento

### 5.3.2 Espectroscopia de dispersão de energia

O EDS da amostra com revestimento nanocerâmico mostra a presença de elevada quantidade de oxigênio e zircônio, formando o óxido que caracteriza o revestimento. Devido a a baixa espessura da camada, foi possível detectar a presença de carbono, cromo, manganês e silício em proporções da liga 4140 da qual o substrato é constituído. O potássio provavelmente é oriundo de água não deionizada utilizada na lavagem inicial.



Elemento	Peso %	Peso % $\sigma$	Atômico %
Carbono	9.409	1.041	25.754
Oxigênio	14.976	0.456	30.772
Silício	0.526	0.074	0.615
Potássio	0.581	0.076	0.488
Cromo	0.420	0.112	0.265
Manganês	0.735	0.159	0.440
Ferro	66.720	0.891	39.274
Zircônio	6.633	0.300	2.391

Figura 21– EDS da amostra revestida com nanoceramica

## **6 Conclusões**

A partir dos ensaios realizados, conclui-se que o revestimento nanocerâmico pode substituir o tratamento de fosfatização. Mesmo com performance abaixo, o revestimento estudado atinge as especificações no que se refere a adesão, que é o maior interesse deste trabalho.

Os ensaios de corrosão apenas sugerem uma performance inferior do revestimento nanocerâmico frente ao de fosfato, mas nada conclusivo, necessitando de um ensaio de câmara úmida, menos agressivo que a névoa salina realizada. Como as especificações técnicas neste quesito não são rígidas, ainda há possibilidade do revestimento nanocerâmico eliminar o uso de óleo anticorrosivo nas peças, necessitando de mais ensaios para tal avaliação.

## **7 Sugestões para trabalhos futuros**

- Aumentar camada de revestimento nanocerâmico para avaliar impacto na resistência a corrosão.
- Avaliar ambos revestimentos com e sem óleo anticorrosivo.
- Realizar ensaio de câmara úmida, menos agressivo que a névoa salina, para avaliar com melhor resolução a resistência à corrosão das peças.
- Realizar teste de prateleira para avaliar a corrosão das peças estocadas.
- Estudar método de medição numérico para adesão.
- Avaliar impacto da rugosidade superficial na melhora da adesão total promovida pelo revestimento nanocerâmico.
- Estender o estudo às peças de alumínio produzidas na fábrica.

## 8 Bibliografia

- 1[Online] [citado em 10 de outubro de 2014] [www.quimica.com.br/pquimica/sem-categoria/tratamento-de-superficie-nanotecnologia-ameaca-substituir-fosfatizacao](http://www.quimica.com.br/pquimica/sem-categoria/tratamento-de-superficie-nanotecnologia-ameaca-substituir-fosfatizacao)
- 2 Eutrophication and hypoxia in four streams discharging in Guanabara Bay, RJ, Brazil, a case study. *Marine Pollution Bulletin*, vol 62. 2010.
- 3 Lange, Liséte C., et all. The use of phosphate sludge as an alternative raw material in the manufacturing of bricks. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol 10. 2005.
- 4 Barros, Vivivane F., et all. Assessment of superficial rugosity of cast titanium in fluoride solutions and artificial saline. *Materials Research*, vol 12. 2009.
- 5 Al-Kherif, Abdul A.A.The effect of mechanical and chemical polishing techniques on the surface roughness of heat-polymerized and visible light-polymerized acrylic denture base resins. *The Saudi Dental Journal*, vol 26. 2014.
- 6 Nampi, Padmaja Parameswaran et al, Effect of surface roughness on grain growth and sintering of Alumina. *Materials Science*, 2011.
7. Vermoyal, J.J, et al. AC impedance study of corrosion filmes formed on zirconium based alloys. *Eletrochimica Acta* 45. 1999.
- 8 Saji, S. V. Thomas, Joyce. Nanomaterials for corrosion control. *Current Science* 92. 2007.
9. Gentil, Vicente. *Corrosão*. S.I. LTC, 2003.
10. Ilman, M. N., et all. Alalysis of internal corrosion in subsea pipeline. *Case Studies in Engineering and Failure*, vol 2. 2014.
11. Geary, W. Analysis of a corrosion under insulation failure in a carbon steel refinery hydrocarbon line. *Case Studies in Engineering and Failure*, vol 1. 2013
12. Kerislova, K., Geiplova, H. Evaluation of a corrosion protection of steel bridges. *Procedia Engineering* 40. 2012.

13. [Online] [citado em 10 de outubro de 2014]. "Corrosion costs and preventive strategies in the United States of America". <http://www.NACE.org>.
14. Chua, H.H. et al. The protection of mild steel by zinc-rich paint in flowing aerated 0.5M NaCl solutions. *Corrosion Science*, vol 18. 1978.
15. Narayanan, T.S.N.S. Surface pretreatment by phosphate conversion coating – a review. *Revision on Advanced Materials Science*, vol 9. 2005.
16. Farmer, L.E., Oxley, P.L.B. Cold forming aluminium alloys – development of a control system for a phosphate lubrication processes. *Manufacturing Technology*, vol 31. 1982.
17. Ponossian, Zebhour. Curso de fosfatização de metais ferrosos. ABM São Paulo. 2004.
18. De Bem, P.T.P. Minimização de efluente gerado em pré-tratamento de pintura automotiva. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR. Curitiba. 2008.
19. Moraes, Juliana dos A., et al. Estudo do revestimento nanocerâmico zircônio/titânio e, aço carbono na proteção contra corrosão. INTERCORR. Porto Alegre, 2010.
20. Ibáñez, R. L., et al. Large area zirconia coating on galvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, vol 202. 2008.
21. Nan, Ding, et al. Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversarion solution. *Surface and Coatings Technology*, vol 201. 2007.
22. Eary, D.R.L.E, Zachara, J.M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of Total Environment*, vol 86. 1989.
23. Droniuou, Patrick et al. Nanoceramic-based conversion coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternativa to phosphating systems. *Organic Finishing*. 2005.

24. O. Lunder et al. Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surface and Coatings Technology*, vol184. 2004.

25. Kelli Bossardi. Nanotecnologia Aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa para o fosfato de zinco. *Dissertação Mestrado*. Porto Alegre. 2007.