

# UTILIZAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO A BASE DE NANOTECNOLOGIA EM LINHA DE PINTURA DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

Alberto Nei Carvalho Costa <sup>1</sup>  
José Carlos dos Santos <sup>2</sup>  
José Eduardo Ribeiro de Carvalho <sup>3</sup>  
Neilor da Silva Oliveira <sup>4</sup>  
Thiago de Souza Martins <sup>5</sup>

## Resumo

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

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

## USE OF NANOTECHNOLOGY PRE-TREATMENT IN AUTOMOTIVE PAINTING LINE

### Abstract

The current safety requirements, environmental impacts and performance have been leading the automotive industry to search for new alternatives, not just for new car bodies materials, also for new sheet surface treatments as well, used in the painting process in order to fit simultaneous, environmental requirements and corrosion resistance maintenance, that are the key feature guarantees offered by automakers and are also vital to the durability of the vehicle. This fact is of great importance considering that, besides the various types of steels and their metallic coatings, another factor that directly influences the corrosion resistance is the painting system used. Within this context, the GMB, in partnership with CSN, has been performing several works by adding the knowledge of the supplier to automotive technology. An example of this partnership we have the present study, which aimed to, comparatively, evaluate the corrosion resistance of two systems of painted galvanized steel, the first one with pre-treatment based on a traditional phosphate, and the another one based on a nano-ceramic film. In this study, was found out that materials with pre-treatment based on results of nanotechnology showed similar corrosion resistance comparing the phosphatized materials in a traditional way.

**Key words:** Corrosion; Fosfatized; Nanotechnology; Galvanized.

<sup>1</sup>Engenheiro Químico, M.Sc. Engenheiro de desenvolvimento Sênior, Companhia Siderúrgica Nacional. Rod. BR393, Km 5001, s/n, Vila Santa Cecília, Cep 27260-390, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: alberto.costa@csn.com.br

<sup>2</sup>Engenheiro de Materiais, M. Sc., Diretor da Avante, Rua Conselheiro Justino, 1087, Cep 09070-570, Santo André, SP, Brasil. E-mail: carlito.bergamo@avante.ind.br; josecarlos.bergamo@gmail.com

<sup>3</sup>Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Gerente de Desenvolvimento de produtos, Companhia Siderúrgica Nacional. Rod. BR393, Km 5001, s/n, Vila Santa Cecília, Cep 27260-390, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: joseeduardo@csn.com.br

<sup>4</sup>Técnico Químico, Técnico de desenvolvimento, Companhia Siderúrgica Nacional, Rod. BR393, Km 5001, s/n, Vila Santa Cecília, Cep 27260-390, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: neilor.oliveira@csn.com.br

<sup>5</sup>Técnico Químico, Técnico de Laboratório, Companhia Siderúrgica Nacional, Rodovia BR393, Km 5001, s/nº, Vila Santa Cecília. Cep 27260-390, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: thiago.smartins@csn.com.br

## I INTRODUÇÃO

### I.1 Fosfatização

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

- como base para pintura;
  - para melhorar a resistência à corrosão, após aplicação de óleos, graxas ou ceras;
  - para aumentar a resistência ao desgaste; e
  - para facilitar as operações de conformação mecânica.
- Dentre as aplicações citadas acima, podemos destacar como a maior aplicação das camadas fosfatizadas a base para pintura. Para esta aplicação, a ação benéfica da camada fosfatizada é devida:
- à obtenção de uma superfície limpa, livre de óleos e graxas;
  - ao aumento da aderência das camadas de tintas sobre ela aplicadas; e
  - ao aumento do desempenho das tintas sob o ponto de vista da corrosão.

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

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

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

isolante na superfície do metal, mesmo que porosa como é o caso das camadas fosfatizadas. Além deste mecanismo, a presença da camada fosfatizada constitui mais uma barreira contra a penetração da água e do oxigênio até a superfície do metal.

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

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

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

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

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

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

### I.2 Filme Cerâmico Nanométrico

Devido às restrições ambientais impostas pela legislação, a indústria automobilística tem buscado novas tecnologias alternativas referentes à sua linha de pintura, visando à geração de menores quantidades de resíduos e reduções significativas do uso de recursos naturais. A nanotecnologia aparece neste contexto, como uma alter-

nativa ao processo de fosfatização, através da aplicação de um filme nanométrico de material cerâmico sobre substratos metálicos, isentos de metais pesados e componentes orgânicos. Podemos destacar dois tipos de tecnologias nanocerâmicas, uma que utiliza produtos a base de oxilanos, formando sobre o substrato uma nanocamada inorgânica que necessita de uma posterior etapa de secagem e outro baseado em oxifluoreto de zircônio, formando uma camada de conversão óxido metálico/óxifluoreto de zircônio, que não necessita de secagem.

A camada nanocerâmica apresenta-se significativamente mais fina e com grãos menores que a camada de fosfato, conforme pode ser observado na Figura 1, que apresenta imagens das superfícies das camadas de nanocerâmica e de fosfato de ferro, ambas depositadas sobre o aço,<sup>(1)</sup> obtidas por microscopia de força atômica.

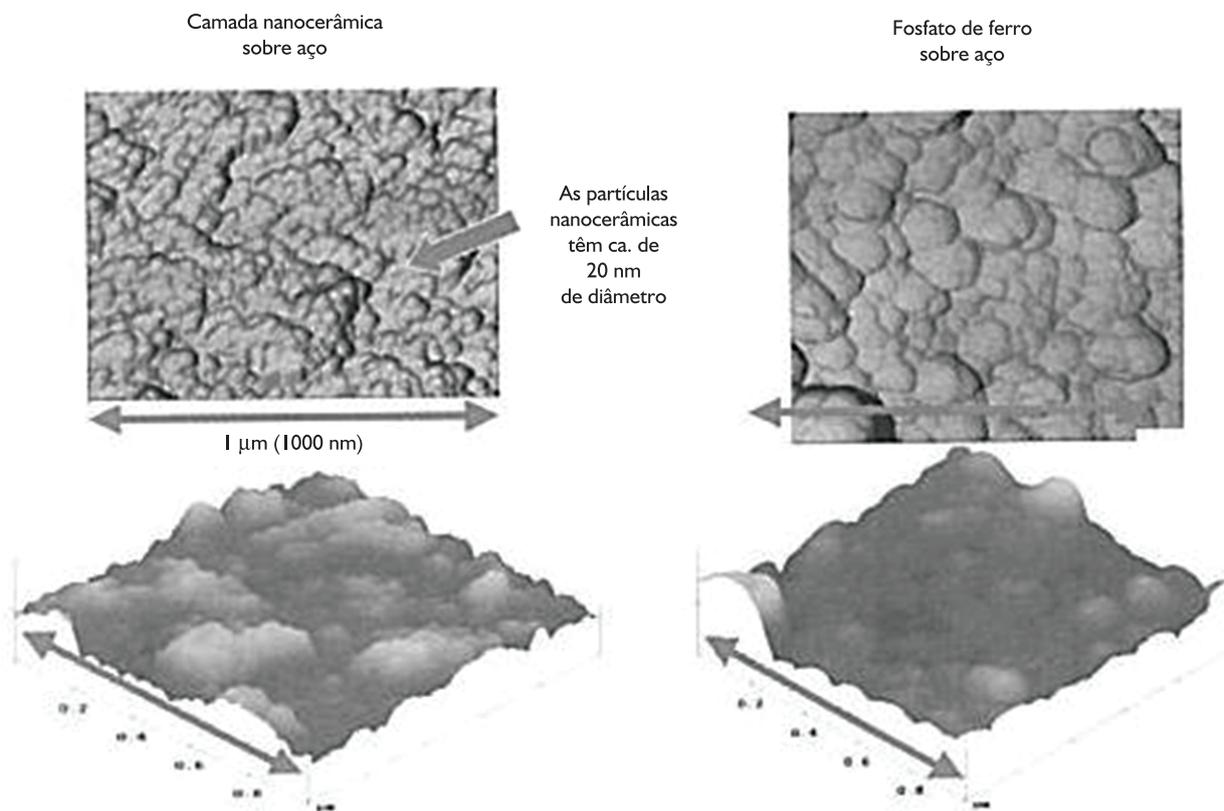
Comparando-se o uso de nanotecnologia em relação à fosfatização, podemos destacar as seguintes vantagens:

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

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

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

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



**Figura 1.** Micrografias de superfície realizadas por microscopia de força atômica.<sup>(1)</sup>

## 2 MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 Materiais Utilizados

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

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

Antes da realização dos ensaios, foi efetuada a proteção de bordas dos corpos de prova com tinta epóxi, visando com isto obter maior resistência na região de contato entre as bordas e os fixadores dos ensaios acelerados. Na realização de danos nos corpos de prova foi utilizada a técnica *spotface*<sup>(4,5)</sup>, que consiste em realizar com auxílio de uma fresa de topo, um dano em formato circular, com diâmetro de 13 mm e profundidade de 0,3 mm, expondo, desta forma, o aço base ao ambiente corrosivo.

### 2.2 Ensaios Realizados

#### 2.2.1 Ensaio de aderência do sistema de pintura

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

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

#### 2.2.2 Caracterização da camada de fosfato tricatiónico e nanocerâmico

Com intuito de avaliar as variáveis que podem influenciar na resistência à corrosão dos aços pintados, avaliou-se a morfologia do filme de fosfato e do filme nanocerâmico, por microscopia eletrônica de varredura, para cada tipo de aço revestido avaliado.

#### 2.2.3 Ensaio cíclico de corrosão – *scab corrosion test*

Como ensaio cíclico de corrosão, utilizou-se o ensaio *scab corrosion test*, que consiste em expor os materiais a vários ciclos em meios agressivos diferentes. Cada ciclo tem a duração de uma semana e é subdividido em

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

Materiais utilizados	Peso de revestimento nominal (g/m <sup>2</sup> )	
	Face Superior	Face inferior
Revestimento Zn-Fe	50	50
Aço zincado por imersão a quente	50	50
Aço eletrozincado (2 faces)	50	50
Aço eletrozincado (uma face)	40	0

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

Linha de pintura	Pré-tratamento
Linha de pintura 1	Fosfato tricatiónico
Linha de pintura 2	Fosfato tricatiónico
Linha de pintura 3	nanocerâmico

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

Valores	Descrição
0	Sem nenhuma região avaliada com destacamento
1	5% da região avaliada com destacamento
2	15% da região avaliada com destacamento
3	35% da região avaliada com destacamento
4	65% da região avaliada com destacamento
5	>65% da região avaliada com destacamento

cinco etapas. O objetivo é avaliar a resistência à corrosão do material pintado, resultando na perda de adesão da tinta devido ao avanço da corrosão sob o revestimento orgânico.

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

No presente trabalho, após a retirada dos corpos de prova do ensaio acelerado de corrosão, os mesmos foram lavados em água corrente, para retirar as sujeiras provenientes do ensaio. Em seguida, os revestimentos orgânicos não aderidos devido ao processo corrosivo bem como os produtos de corrosão foram removidos com auxílio de um bico com ar comprimido. O ar comprimido foi passado radialmente ao dano *spotface*. Após este procedimento, limpou-se com algodão embebido de álcool, e aplicou-se uma fita adesiva do tipo scotch 380, sobre os danos. Após 15 minutos, retiraram-se as fitas adesivas em movimentos contínuos para a remoção do resto da tinta que, por ventura, ainda estivesse aderida nos corpos de prova. Por fim, calculou-se o avanço médio da corrosão em cada corpo de prova, com auxílio de uma

escala graduada em milímetros e um gabarito que divide o dano *spotface* em oito seções iguais a partir do centro do círculo, medindo-se o avanço da corrosão a partir da circunferência do dano até ao final do processo corrosivo.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Ensaio de Aderência do Sistema de Pintura

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

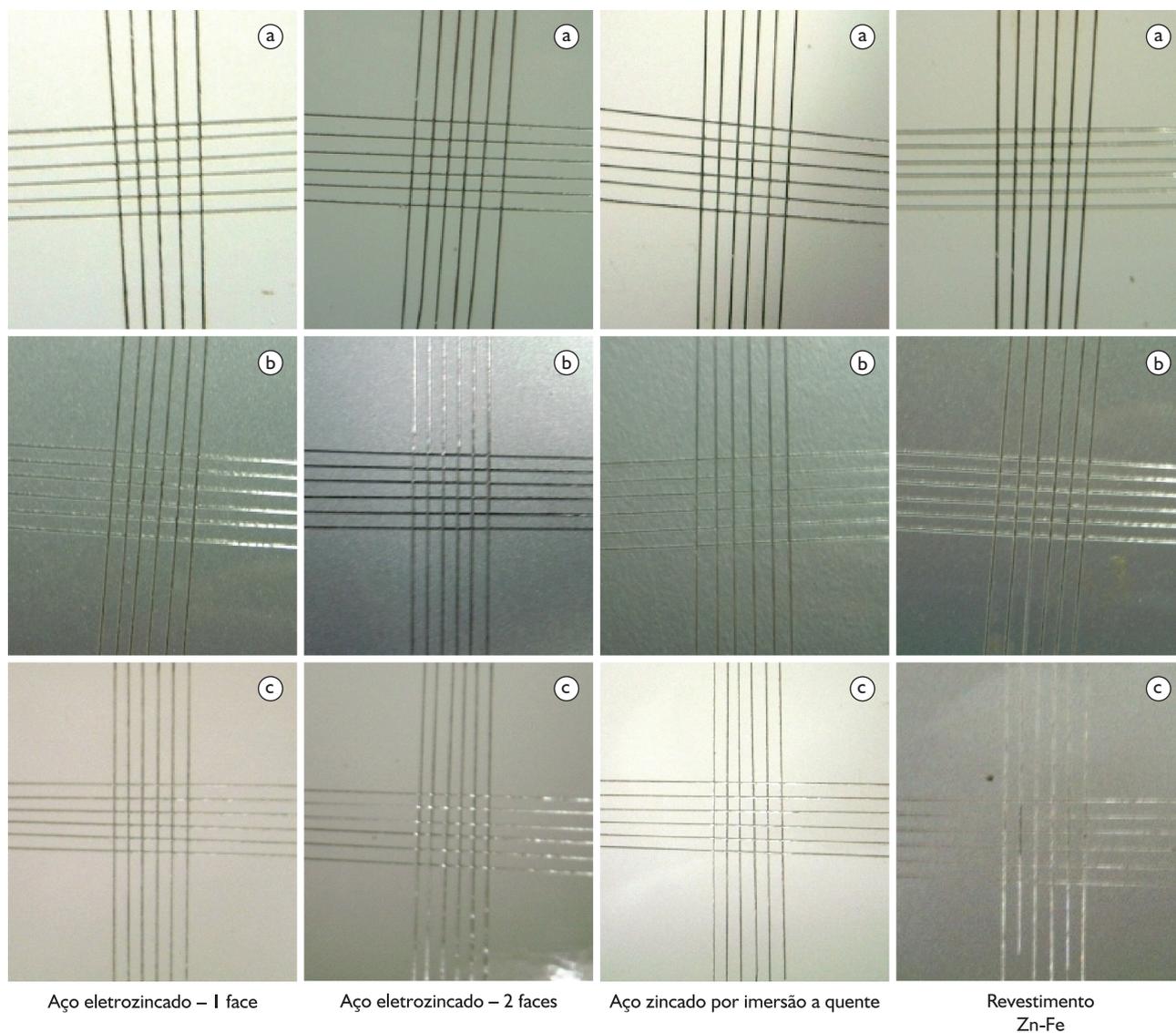
De acordo com as imagens apresentadas na Figura 2, verifica-se que os materiais processados nas três linhas de pintura apresentaram a melhor condição de

aderência (grau 0). Com isso, verifica-se que o pré-tratamento nanocerâmico apresentou resultado de aderência semelhante ao pré-tratamento fosfato tricatiônico.

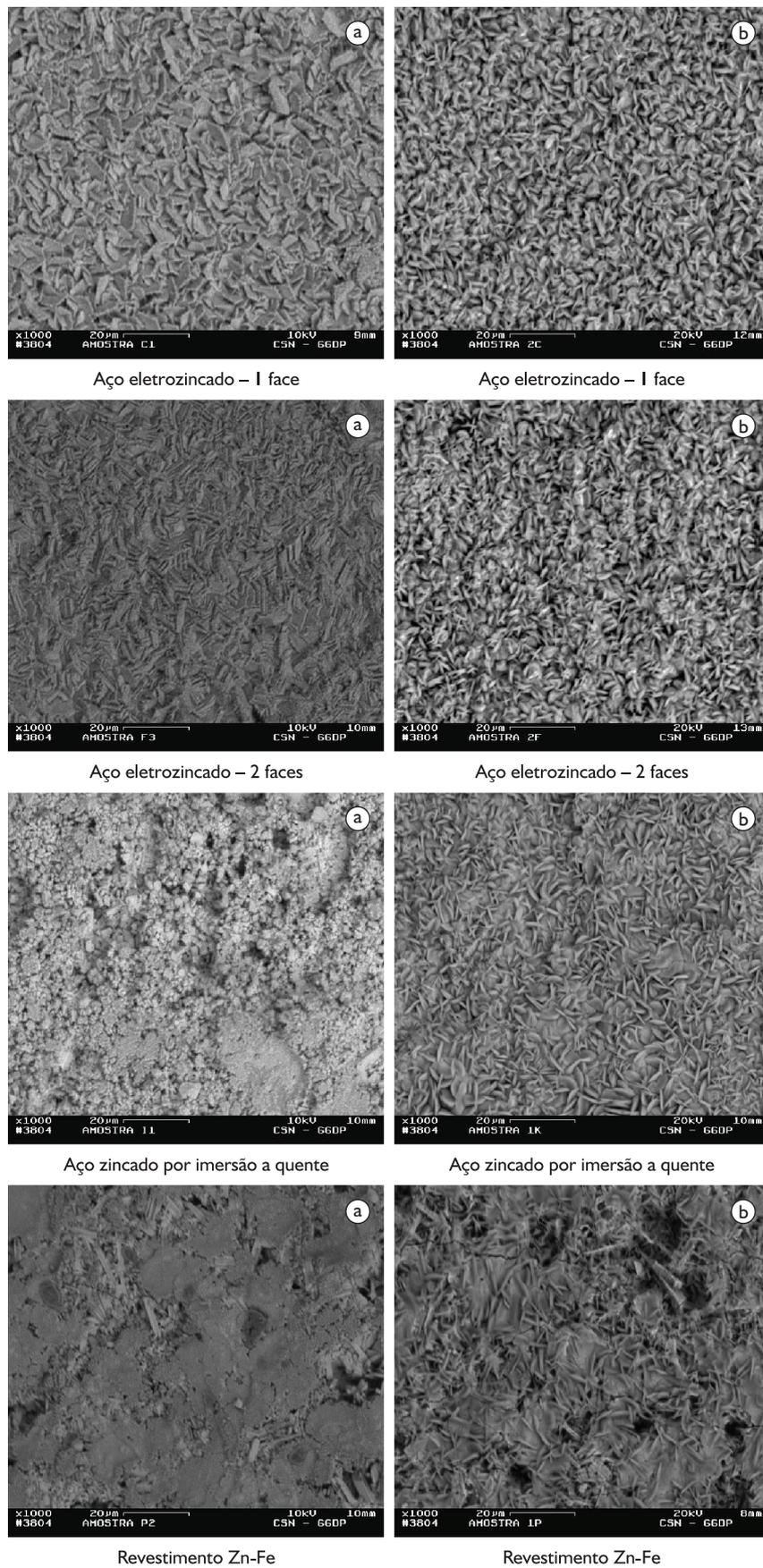
#### 3.2 Caracterização da Camada de Fosfato e Nanocerâmico

A Figura 3 apresenta as imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras obtidas após o processamento na linha de pintura até a etapa de pré-tratamento, com 1.000 vezes de ampliação.

Verifica-se que o pré-tratamento com fosfato tricatiônico resulta em uma morfologia com a forma de cristais, diferentemente do pré-tratamento nanocerâmico, que apresenta variação em suas morfologias, em função do substrato utilizado.



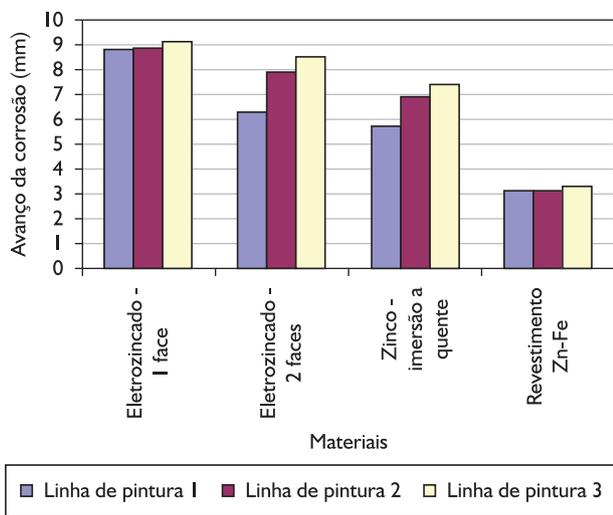
**Figura 2.** Imagem do ensaio de aderência. (a) linha de pintura 1 - fosfatização; (b) Linha de pintura 2 - fosfatização; e (c) Linha de pintura 3 - nanocerâmico.



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

### 3.3 Ensaio Cíclico de Corrosão – Scab Corrosion Test

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



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

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

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

Linhas de pintura	Linha de pintura 1 fosfato tricatiônico	Linha de pintura 2 fosfato tricatiônico	Linha de pintura 3 nanocerâmico
Revestimento			
Zinco eletrozincado 1 face			
Zinco eletrozincado 2 faces			
Zinco imersão a quente			
Zn-Fe			

**Figura 5.** Imagens do avanço da corrosão nos materiais após 2 meses de ensaio cíclico de corrosão.

#### 4 CONCLUSÕES

- Verificou-se que independente da linha de pintura em que foram processados os materiais, o desempenho da resistência à corrosão comparativa entre os materiais avaliados apresentou tendências similares;
- Verificou-se que os materiais com pré-tratamento nanocerâmico apresentaram aderência ao sistema de pintura e resistência à corrosão semelhantes ou levemente inferior à dos materiais com pré-tratamento de fosfato tricatiônico;
- Os materiais processados na linha de pintura 1 (fosfato tricatiônico), de forma geral, apresentaram maior resistência à corrosão que os materiais processados nas linhas de pintura 2 (fosfato tricatiônico) e 3 (nanocerâmico);
- Verificou-se que o material com o revestimento Zn-Fe apresentou melhor resistência à corrosão que os demais materiais; e
- O material eletrozincado - I face apresentou menor resistência à corrosão que os demais materiais, devido principalmente à menor relação de área anódica/catódica.

#### REFERÊNCIAS

- 1 TESTA, A. Camadas de conversão nanocerâmicas. *Revista Tratamento de Superfície*, n. 134, p. 36-40, 2005.
- 2 BOSSARDI, K.; FERREIRA, J. Z. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para aço carbono AISI 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. *Revista Tratamento de Superfície*, n. 158, p. 42-8, 2009.
- 3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 11003: Tintas- Determinação da Aderência*: Rio de Janeiro, 2009.
- 4 JORDAN, D. L.; FRANKS, L..L.; KALLEND, J..S. Measurement of underfilm corrosion propagation by use spotface paint damage. In: *CORROSION 1995, Houston, Texas. Proceedings...* [S.n.t].
- 5 COSTA, A. N. C. Análise comparativa das técnicas “spotface” e “scribe” na avaliação da resistência à corrosão de aços revestidos e pintados. 1999. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia Industrial de Volta Redonda, Univeridade Federal Fluminense, Volta Redonda, 1999.

Recebido em: 16/03/2012

Aprovado em: 04/05/2012