REVESTIMENTO NANOCERÂMICO APLICADO EM TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

NANO CERAMIC COATING APPLIED IN SURFACE TREATMENTS

DA MAIA, Bruno Inácio^{1*}; FUTAMI, Andre Hideto²; DE OLIVEIRA, Marco Aurélio³

^{1,2,3} Centro Universitário SOCIESC - UNISOCIESC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Departamento de Pesquisa e Mestrado, Rua Prefeito Helmuth Fallgatter, 3333, cep 89206-0001, Joinville – SC, Brasil

* Bruno Inácio da Maia
e-mail: inaciodamaia@gmail.com

Received 12 February 2018; received in revised form 27 March 2018; accepted 14 March 2018

RESUMO

Este artigo apresenta resultados práticos de comparação de resistência a corrosão em produtos com aplicação de selante nano cerâmico, os resultados são comparados com produtos que possuem tratamentos superficiais de galvanização eletrolítica, KLT e organometálicos. O selante nano cerâmico consiste em sílica coloidal nano métrica. Os testes realizados seguiram os procedimentos estabelecidos na norma internacional ASTM B117 qual atribui padrões de ensaios para avaliar a corrosão de produtos. Para a realização dos testes foram desenvolvidas amostras com a aplicação do selante nano cerâmico e amostras que passaram somente pelo processo de galvanização eletrolítica, KTL e organometálico. Todas amostras foram submetidas aos testes estabelecidos pela norma ASTM B117. Os resultados obtidos, expressam um desempenho superior de resistência a corrosão dos produtos que passaram pelo processo com acabamento nano cerâmico.

Palavras-chave: Nano Cerâmica, Tratamento Superficial, Galvanização, Corrosão

ABSTRACT

This paper presents practical results of comparison of corrosion resistance in products with application of nano ceramic sealant, the results are compared with products that have surface treatments of electrolytic galvanization, KLT and organometallic. The ceramic nano sealant consists of nano metric colloidal silica. The tests carried out followed the procedures established in the international standard ASTM B117 which assigns test standards to evaluate the corrosion of products. To perform the tests, samples were developed with the application of the nano ceramic sealant and samples that only passed through the process of electroplating, KTL and organometallic electroplating. All samples were submitted to the tests established by ASTM B117. The obtained results, express superior performance of corrosion resistance of the products that went through the process with nano ceramic finish.

Keywords: Nano Ceramic, Surface Treatment, Galvanizing, Corrosion

INTRODUÇÃO

Inovação tem sido um tema amplamente abordado em diferentes contextos em todo o mundo. Seja como fator crucial ao desenvolvimento econômico de uma nação, ou fator de vantagem competitiva pela acirrada concorrência no meio empresarial, ou mesmo como objetivo primaz de pesquisas no meio acadêmico. É indiscutível o importante papel que a inovação, especialmente do tipo tecnológica,

tem desempenhado nesta atual era baseada no conhecimento. Segundo o Manual de Oslo (2007), inovação tecnológica pode ser compreendida como a implantação de produtos (bens ou serviços) ou processos tecnologicamente novos ou substancialmente aprimorados. Ou seja, para ser considerada inovação tecnológica, é necessário que haja a implantação do invento. Boas ideias e projetos não serão inovações caso não sejam

implantados como processos ou comercializados como produtos.

A nanotecnologia vem sendo um dos maiores propulsores de inovação no mundo, entendendo-se por nanotecnologia o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação relacionadas às propriedades especiais que a matéria exibe quando organizada a partir de estruturas de dimensões nano métricas (Martins, 2009; Vance et. al. 2015; Bhushan, 2017), a difícil manipulação de partículas tão pequenas prospecta alternativas que abrangem quase todas as áreas do conhecimento.

Em contrapartida a corrosão é um problema antigo que afeta diversos setores industriais gerando muitos gastos com a substituição de peças metálicas oxidadas. Desta maneira, a corrosão pode ser definida como a deterioração das propriedades úteis de um metal causado pela ação química ou eletroquímica do meio ao qual o metal está exposto, sendo um processo espontâneo onde o metal busca maior estabilidade e menor energia (Gentil, 1994; Montemor, 2014; Palmero, 2015).

Diante das necessidades de inovações que gerem melhores resultados de resistência à oxidação a nanotecnologia pode ser amplamente utilizada. O principal objetivo da utilização desses tipos de tecnologia é no aumento da resistência à oxidação, prolongamento da vida útil dos produtos e causar menos danos ao meio ambiente.

Este artigo abordará um caso prático da aplicação de uma nanotecnologia inserida em tratamentos superficiais para o aumento de resistência à oxidação.

GALVANIZAÇÃO

A galvanização é um processo mundialmente conhecido e utilizado em diversas áreas da indústria. Muitos produtos utilizam o processo de galvanização para obter resistência à corrosão, o processo de galvanização passa por etapas sequencias para que o aço bruto obtenha o acabamento superficial.

O primeiro passo de qualquer processo de galvanização consiste na limpeza do aço. Para que o acabamento do metal seja perfeito, é preciso que a superfície esteja completamente limpa, livre de óleos, graxas, óxido de ferro, carepa de solda ou tinta. Portanto, o aço é

submetido a etapas de desengraxe e decapagem, intercaladas por lavagens com água corrente com pH controlado, para remoção de resíduos entre operações, a fim de que um banho não contamine o outro. Inicia-se então o processo de zincagem. Esquemáticamente, tem-se como a Tabela 1 os processos de galvanização:

REVESTIMENTO NANO CERÂMICO

O processo para aplicação do selante inicia com uma solução que é feita a partir de nano partículas organo-cerâmicas fornecidas em embalagens de 20/kg, o revestimento in natura apresenta uma característica gelatinosa. Possui entre outros compostos químicos nano partículas cerâmicas que apresentam uma ultra adesão ao revestimento base. Os revestimentos base podem ser: Zinco eletrolítico, Zinco ligas, organometálicos, KTL, entre outros, ou mesmo aplicado diretamente sobre as bases metálicas desejadas, como: alumínio, latão e aço inoxidável.

Essa solução do revestimento nano cerâmico é geralmente aquosa e preparada com a diluição de 200 ml da solução nano cerâmica para cada 10 litros de água com pH controlado. Dependendo da aplicação, pode ser utilizado como passivador ou como selante, neste estudo foi utilizado como selante. A solução pode ser aplicada sobre os produtos por processo de imersão imediatamente após a galvanização eletrolítica.

É necessário fazer a cura da aplicação do selante a uma temperatura elevada (normalmente 150°C a 180 ° C) durante cerca de 10 minutos, é preciso formar uma fina e densa camada do revestimento de nano-material na superfície de zinco. Devido a superfície de óxido ativo, uma reação de oxidação entre as nano partículas organo-cerâmicas e a conversão óxido ou óxido nativo da superfície metálica forma uma forte ligação química. Durante o processo da cura térmica, as partículas nano cerâmicas reticulam para formar um filme ultradenso na superfície do metal. A forte ligação química entre a nano cerâmica e o óxido de conversão até a superfície de zinco acoplada a estrutura ultradensa da organo-cerâmica melhora significativamente a resistência à corrosão.

Essa nova resistência à corrosão fornece um mecanismo de bloqueio para a umidade e substâncias corrosivas, melhorando significativamente a resistência à corrosão.

TRATAMENTO ORGANOMETÁLICO

O tratamento organometálico, ou zinco lamelar, é uma alternativa ao tratamento de zinco eletrolítico. Este tipo de tratamento é muito empregado em peças com alta resistência mecânica, a partir 1.000 MPa, principalmente em elementos de fixação com classe de resistência 10.9 ou superior. Isto se dá, pois, o tratamento eletrolítico em peças com alta resistência mecânica possibilita a fragilização por hidrogênio do material, principalmente pela ferrita delta. Contudo, como o tratamento organometálico elimina este modo de falha por se tratar basicamente de uma pintura técnica, tem sido considerado uma solução ideal para peças de alta resistência.

Este sistema de proteção catódica, formado por lamelas de zinco, alumínio e outros materiais, sendo que a mistura para aplicação é feita na forma líquida onde é termicamente ativada, curada e seca, adquirindo o aspecto de camadas, como pode ser visto na Figura 1

Figura 1. Estrutura da camada do tratamento organometálico, ou zinco lamelar

Assim como no tratamento eletrolítico, no organometálico o processo de pré-tratamento é fundamental para o bom desempenho do acabamento superficial. Neste processo de pré-tratamento, entre as etapas de lavagem, ocorrem as etapas de desengraxe, jateamento e fosfatização que visam deixar a superfície limpa, isenta de impurezas, óleos e graxas para que haja uma boa aderência e coesão do revestimento no metal base. A aplicação do revestimento organometálico, após o pré-tratamento, é feita por um processo de imersão e centrifugação,

TRATAMENTO DE ELETRODEPOSIÇÃO CATÓDICA – KTL

Focalizando principalmente a indústria automotiva, um tratamento superficial muito

empregado é o KTL, em alemão Kathodisch Tauchlackiert, isto é, revestimento catódico por imersão. Este tipo de tratamento superficial é normalmente aplicado em peças estampadas, subconjuntos que posteriormente são unidos por solda e que para adquirirem boa proteção corrosiva, dureza superficial e acabamento são banhados por este tratamento. Entretanto, nestes subconjuntos ou mesmo numa completa carroçaria automotiva existem muitos fixadores que são soldados e posteriormente imersos no KTL visando uma adequada proteção corrosiva (Silva, 2012).

Pintura KTL, DKTL e E-Coat são alguns dos nomes dados ao processo de pintura por eletroforese. Seu objetivo é atender requisitos anticorrosivos exigidos pelas indústrias automobilística e de eletrodomésticos. Neste processo é depositado um filme de tinta, normalmente à base de resina epóxi, através de uma corrente elétrica contínua em um banho aquoso sobre peças metálicas, onde a peça é conectada a um polo e os eletrodos são conectados ao outro polo.

O preparo para esse processo de pintura, envolve algumas etapas de limpeza como: desengraxe, decapagem e enxagues, bem como uma etapa de fosfatização que forma uma película de fosfato metálico na superfície da peça proporcionando melhor aderência da tinta. Após o processo de pintura por eletrodeposição, as peças devem ser enxaguadas em água de alta pureza, e então passar em estufa apropriada para ocorrer o processo de cura, promovendo assim total qualidade no processo.

Durante o processo de pintura ocorrem quatro fenômenos distintos, são eles: eletrólise, eletroforese, eletrocoagulação e eletro-osmose. Segundo Cícero (2010), a eletrólise ocorre quando é aplicado uma diferença de potencial elétrico em solução, propiciando o fenômeno proveniente da reação de óxido-redução onde ocorre a separação de íons, isto é, hidrogênio e oxigênio. O fenômeno da eletrocoagulação ocorre quando existe a aproximação do macro íon ao pólo contrário a sua carga, onde há uma troca de carga elétrica, provocando a adesão da partícula ao substrato, formando assim um filme de tinta insolúvel em meio aquoso e eletro-osmose, é o nome dado ao fenômeno de eliminação dos eletrólitos contidos no veículo da tinta aplicado, onde o material eletrodepositado perde quase toda a água, tornando-se hidrófobo. Alguns fatores determinam a espessura de camada: tempo de aplicação (quem tem limites devido à assintoticidade do processo), diferença

de potencial (tensão elétrica), tipo de tinta, teor de sólidos, temperatura da tinta, entre outros (Silva, 2012).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolvimento do estudo e comparação dos resultados de corrosão utilizou-se a norma internacional ASTM B117 para os testes de névoa salina. Foram elaboradas 50 amostras de parafusos com acabamento galvanizado cromatização branca Cr^{+3} , 50 amostras de parafusos com acabamento galvanizado cromatização branca Cr^{+3} com aplicação do selante nano cerâmico, 50 amostras com acabamento organometálico e 50 amostras com acabamento KTL.

As amostras foram caracterizadas conforme as Figuras 2, 3, 4 e 5 respectivamente, ilustram as amostras preparadas para a aplicação dos testes. A espessura das camadas reflete que todas as amostras apresentam a mesmas características, em torno de 4 – 8 μm de camada.

Figura 2. Amostras sem a aplicação do selante nano cerâmico acabamento galvanizado

Figura 3. Amostras com a aplicação do selante nano cerâmico

Figura 4. Amostras do acabamento KTL

Figura 5. Amostras do acabamento organometálico

Os parafusos foram acondicionados em suportes e introduzidos no equipamento de névoa salina, o acompanhamento dos testes de corrosão aconteceu diariamente, assim como o controle da quantidade de solução dentro da câmara, conforme a norma ASTM B117.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se avaliar na Figura 6 a microestrutura cristalina do revestimento superficial galvanizado. O revestimento apresenta imperfeições na camada, sendo estes causadores iniciais de oxidação e pontos frágeis da galvanização.

Figura 6. Microestrutura galvanizada

Quando analisado o produto posterior tratamento com o selante nano cerâmico, encontra-se uma estrutura micro cristalina densa, sem pontos de imperfeição, totalmente isolada.

O ensaio de *Salt Spray* neutro foi regido segundo a norma ASTM B-117, a qual especificou que o produto a ser testado precisa permanecer em ambiente condicionado por parâmetros que aceleram a corrosão do produto devido à névoa salina composta de cloreto de sódio e água. São controlados os parâmetros conforme a tabela 2.

Tabela 2. Controle de parâmetros salt spray (névoa salina) ASTM B117

Parâmetros do Ensaio	Especificação
Concentração de Sal (NaCl)	5%
Quantidade de Solução Nebulizada	1 a 2 mL/hora
Temperatura do Saturador	46 a 49°C
Temperatura da Câmara	33 a 37°C
Pressão do Nebulizador	0,8 a 1,2 kg/cm ²
Impurezas no Sal	Máx. 0,3%
pH da Solução de Sal	6,5 a 7,2

Os testes de oxidação em névoa salina para os 4 diferentes tipos de tratamentos superficiais apresentaram os resultados conforme a Tabela 3.

As unidades de medida utilizadas para acompanhar a evolução do teste de corrosão foram expressadas em horas conforme a norma ASTM B117.

Tabela 3. Resultados dos testes de salt spray (névoa salina) conforme ASTM B117

Tipo de Tratamento Superficial	Corrosão Branca (horas)	Corrosão Vermelha (horas)
Galvanizado	48	96
KTL	60	500
Organometálico	120	1.000
Galvanizado Com Nano Cerâmica	432	1.680

O desempenho do acabamento superficial que recebeu o selante nano cerâmico resistiu 800% mais para corrosão branca e 1.650% mais para corrosão vermelha comparado com o mesmo acabamento galvanizado. A comparação do desempenho em horas de corrosão do tratamento nano cerâmico em relação aos demais pode ser avaliado conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho testes de salt spray (névoa salina) conforme ASTM B117

Tipo de Tratamento Superficial	Corrosão Branca (horas)	Corrosão Vermelha (horas)
Galvanizado	800%	1.650%
KTL	620%	236%
Organometálico	260%	68%

O desempenho se mostrou muito superior aos acabamentos convencionais utilizados no mercado e apresenta novas oportunidades tecnológicas de aplicação e soluções contra oxidação.

O nano cerâmico possui a vantagem de ser um produto livre de Cr⁺⁶ atendendo as diretivas Rohs (*Restriction of Certain Hazardous Substances*, Restrição de Certas Substâncias Perigosas) requisito exigido pela união europeia para fornecimento de produtos, utilizado em larga escala na linha branca, linha marrom e indústria automotiva, também utilizado no Brasil. O revestimento nano cerâmico é um material amigável com o meio ambiente por não possuir metais pesados, como: chumbo, níquel, entre outros.

CONCLUSÕES:

Este artigo apresentou de maneira simples e concisa uma tecnologia que pode auxiliar as demandas industriais que exigem resistência contra oxidação e soluções limpas ao meio ambiente.

Tecnicamente o revestimento nano cerâmico comprovou-se muito superior aos demais que foram tema de comparação nesse estudo, esses acabamentos que foram comparados nos testes geralmente são encontrados no mercado e utilizados em diversos produtos.

Para estudos futuros nessa linha de pesquisa recomenda-se alterar o revestimento base de eletrolítico para organometálico, visto que foi o segundo acabamento que ofereceu maior resistência à oxidação. Seria preciso refazer os testes para avaliar o desempenho e comparar com outras bases de ancoragem e por fim recomenda-se testar bases alternativas de ancoragem para o revestimento nano cerâmico, como fosfato e outros elementos que possam enriquecer o estudo e trazer conclusões.

REFERÊNCIAS:

1. Bhushan, B. (2017). Introduction to nanotechnology. In Springer handbook of nanotechnology (pp. 1-19). Springer, Berlin, Heidelberg.
2. Cícero, R. D. S. (2010). Tratamento superficial KTL na tubulação de alumínio da saída de água dos motores diesel.
3. Chen, X., Li, G., Lian, J., & Jiang, Q. (2008). An organic chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 255(5), 2322-2328.
4. Chu, J., Klos, K. P., Jan, F., & Henry, V. (2011). A reality for nano-technology high performance metal surface finishing by nano-ceramic coating, Nanmat Technology Co., Ltd., Nammatt Europe GmbH and NanoMater Tech Inc. Technical Report, Taiwan.
5. de Oslo, M. (2007). Directrices para la recogida e interpretación de información relativa a innovación. México: OCDE-Eurostat.
6. Gentil, V. (1994). Corrosão, 3ª edição, Livros técnicos e científicos, editora SA. Rio de Janeiro.
7. Krishnamurthy, N., & Jain, R. (2017). Corrosion kinetics of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{CaO}$ coatings applied on gray cast iron substrate. *Ceramics International*, 43(17), 15708-15713.
8. Khosravanihaghghi, A., & Pakshi, M. (2017). Effects of SiC particle size on electrochemical and mechanical behavior of SiC-based refractory coatings. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53(2), 909-915.
9. Li, S., Xu, Y., Li, H., & Guan, X. (2014). Uniform and pitting corrosion modeling for high-strength bridge wires. *Journal of Bridge Engineering*, 19(7), 04014025.
10. Martins, P. (2009). Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. *Estudios sociales* (Hermosillo, Son.), 17(34), 293-311.
11. Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17-37.
12. Palmero, P. (2015). Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*, 5(2), 656-696.
13. Silva, L. F. J. (2012). Utilização do Método KTL em Pinturas Industriais (Doctoral dissertation, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO).
14. Standard, A. S. T. M. (2003). B117-03. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA.
15. Sharifi, M., Ebrahimi, M., & Jafarifard, S. (2017). Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 106, 69-76.
16. Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella Jr, M. F., Rejeski, D., & Hull, M. S. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6, 1769.
17. Zand, R. Z., Verbeken, K., Flexer, V., & Adriaens, A. (2014). Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium-silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 145(3), 450-460.
18. Wan, Y., Macha, E. N., & Kelly, R. G. (2012). Modification of ASTM B117 salt spray corrosion test and its correlation to field measurements of silver corrosion. *Corrosion, The Journal of Science and Engineering*, 68(3), 036001-1.

Tabela 1. Etapas do Processo de Galvanização

Etapas	Objetivo
Limpeza Mecânica	Garantir a remoção de substâncias orgânicas da superfície do material que se deseja galvanizar
Desengraxe	Garantir a remoção de substâncias orgânicas da superfície do material que se deseja galvanizar
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Decapagem	Remover das superfícies do aço as carepas de laminação e outros óxidos que as recobrem. Realiza-se, portanto, imersão das peças desengorduradas em banho ácido e posterior enxágue
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Zincagem	Imergir as peças em uma cuba com sais de zinco, onde a corrente elétrica atua promovendo uma reação de oxi-redução que formará o revestimento protetivo.
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Passivação	Adquirir uma camada protetora, procede-se a passivação em soluções cromatizantes a base de ácido crômico e bicromato. Esta passivação origina películas uniformes de cores variadas de acordo com a espessura eo substrato
Enxágue	Limpar e retirar impurezas das peças/ produtos do processo anterior
Secagem	Passar os produtos por uma estufa para secar a passivação
Acabamento	Fornecer abrillantadores, niveladores, umectantes e outros produtos que funcionam como aditivos de processo para refinar os grãos depositados e possibilitar uma cobertura de maior qualidade.