

RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE TINTA POLIÉSTER APLICADA SOBRE TRÊS DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS DO AÇO 1008

P. Marcolin^{a,*}, L. Pederiva^b, D. G. Salvador^b, L. R. Beltrami^c, S.R. Kunst^a

^aPGEPROTEC – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias – Universidade de Caxias do Sul – UCS.

^bLCOR – Laboratório de Corrosão - Universidade de Caxias do Sul – UCS.

^cLAPEC – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

*Autor correspondente: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul -RS – Brasil. E-mail: pmarcolin@ucs.br

RESUMO

Tratamentos de superfície são utilizados na indústria com o objetivo de conferir melhor aderência da tinta atribuindo uma maior resistência a corrosão. O processo utilizado industrialmente é o de fosfatização, porém, este processo gera efluentes nocivos ao meio ambiente. Neste contexto, o objetivo deste estudo é avaliar e quantificar três diferentes pré-tratamentos quanto ao seu comportamento mecânico em relação a tinta poliéster e a resistência a corrosão. Para isso optou-se pelos pré-tratamentos de superfície, silano, nanocerâmico e fosfato, aplicados sobre o aço carbono 1008 para posterior aplicação de tinta poliéster. Os sistemas com aplicação da tinta, foram caracterizados quanto ao seu comportamento mecânico pelos ensaios de aderência, brilho, flexibilidade, impacto e rugosidade. A resistência a corrosão dos substratos foi estimada pelo ensaio de câmara úmida e névoa salina. Os resultados das análises, mostraram que o melhor desempenho foi do sistema nanocerâmico.

Palavras-chave: Pré-Tratamentos, corrosão, tinta poliéster

INTRODUÇÃO

Na pintura industrial a fosfatização é empregada no pré-tratamento de metais com a finalidade de promover maior aderência da tinta e aumentar a sua resistência a corrosão. No caso de aço AISI 1008, o pré-tratamento comumente utilizado é o fosfato de ferro que promove camadas amorfas constituídas das misturas entre fosfato de ferro e óxido de ferro. No entanto, durante o processo de fosfatização há precipitação de fosfato de ferro II, resíduo este que necessita de um sistema de filtração além de exigir sofisticados tratamentos no efluente para a adequação as normas ambientais. Sendo assim este pré-tratamento implica em um elevado consumo de água, energia e rigorosos processos de tratamento do efluente^(1,2). Neste contexto, pesquisas relacionadas a obtenção de novos pré-tratamentos que apresentem qualidade similar ao fosfato e não nocivo ao meio ambiente, como por exemplo os silanos e nanocerâmicos, vem sendo realizadas. Os nanocerâmicos a base de zircônio, formam um revestimento de conversão, a temperatura ambiente e seu diferencial está na utilização de compostos não agressivos ao meio ambiente e no menor consumo de água e energia no seu processo. É desenvolvido a partir de compostos químicos a base de ácidos hexafluorzircônio e/ou hexafluortitânio⁽³⁾. Pré-tratamento de precursores de silanos, como tetraetoxisilano (TEOS) e 3-(trimetóxisililpropil)metacrilato (MPTS), promovem aderência entre o polímero orgânico (tinta) e a superfície inorgânica, ou seja, o silano age como um agente de acoplamento. O filme de silano pode ser obtido por hidrólise pelo processo sol-gel em temperatura ambiente. Este processo possibilita a formação de filmes de alta pureza e homogeneidade podendo controlar a estequiometria da reação⁽⁴⁾.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento de três diferentes pré-tratamentos realizados sobre o aço AISI 1008, sendo eles a base de precursores de silano, nanocerâmicos do sistema de zircônia e fosfato, após a aplicação da tinta poliéster. Além disso, será avaliado a resistência a corrosão dos mesmos pelo teste de câmara úmida e nevoa salina. O comportamento da tinta poliéster, sobre os pré-tratamentos, foi caracterizado por ensaios mecânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova de aço AISI 1008 foram utilizados para este estudo. As amostras foram submetidas a uma preparação mecânica onde foi utilizado três diferentes granulometrias de lixa, 320, 360 e 1000, sendo aplicadas nesta ordem para adquirir a rugosidade e acabamento adequado. Após, foi realizado o desengraxe onde se retira óleos e demais sujidades da superfície e garante a homogeneidade do pré-tratamento. Nos sistemas que receberam o pré-tratamento a base de nanocerâmicos e silanos o desengraxe foi alcalino para não atacar o metal e evitar a formação de óxidos. Utilizou-se o Saloclean 679 RZ, fornecido pela empresa Klintex Insumos Industriais, onde as amostras permaneceram em contato por 15 minutos à uma temperatura, em torno de, 80°C. Posteriormente os corpos de prova foram lavados com água corrente para evitar qualquer resíduo de tensoativo e secados com ar frio para evitar a formação de óxidos. As amostras de fosfato receberam o desengraxe utilizado na linha da empresa que possui pH em torno de 6 com Saloclean 652S 1 % e Salofós 753S 3 %.

Aplicação dos pré-tratamentos

A aplicação do pré tratamento à base de fosfato de ferro ocorreu em uma linha de pintura industrial pelo método de pulverização com 1% de Saloclean 652S e 3% de salofós 753S durante 15 minutos à uma temperatura de 50°C, este processo consiste na unificação do estágio de desengraxe e fosfatização. Após, as amostras foram pulverizadas com água corrente durante 8 minutos, e depois encaminhadas a estufa de secagem à 120°C por 8 minutos. Para o sistema com revestimento a base de nanocerâmicos, as amostras foram imersas em uma solução contendo 0,5% de Nanotex 16R, pH 4,5, à temperatura ambiente (25°C) por 1 minuto, após foram retiradas da solução, enxaguadas com água corrente e secas com ar frio. Para o pré-tratamento à base de silano foram utilizados os precursores tetraetóxisilano (TEOS) e 3-(trimetóxisililpropil)metacrilato (MPTS), os quais foram hidrolisados por 24 horas. As amostras foram imersas na solução sol-gel pelo método de dip-coating com velocidade controlada de 2,5 cm/min durante um minuto. Após ocorreu à cura do filme a temperatura de 90°C por 1 hora.

Caracterização dos pré tratamentos

A rugosidade dos sistemas foi realizada utilizando o equipamento Taylor Hobson modelo Talysurf Intra, em triplicata sendo os parâmetros Ra (rugosidade média) e Rq (o desvio padrão do Ra). O ensaio de aderência foi realizado de acordo com a norma ASTM D 3359-09. A resistência à flexibilidade do material foi testada utilizando o mandril cônico BYK-Gardner modelo Smg 1416 respeitando os procedimentos da norma ASTM D 533-93. A resistência ao impacto foi analisada com uso do equipamento BYK-Gardner ISO Impact Tester, conforme a norma ASTM D 2794 -99, onde as amostras foram deformadas pela aplicação de uma massa de 2 kg, lançada de uma altura de 100 mm. Para estimar a resistência a corrosão foi realizado o teste de câmara úmida e névoa salina. Para a realização do teste utilizou-se regulamentações da norma NBR 8094. Utilizou-se a câmara da marca Q-Fog da Q-Panel Company com volume de 1100L. Nas primeiras 144 horas as amostras foram submetidas ao vapor de água para caracterização do teste de câmara úmida e posteriormente sua névoa foi controlada à uma concentração de 5% de cloreto de sódio (NaCl) e uma temperatura de 35°C durante 300 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos pré tratamentos

A mudança da rugosidade do aço AISI 1008 após a aplicação dos pré-tratamento e o comportamento característico de cada filme, segue representado na Tabela 1. Os três pré-tratamentos reduziram o valor de Ra, em relação ao aço AISI 1008, conferindo em uma superfície com irregularidades mais linear e assumindo rugosidade determinada pelo mecanismo de formação de cada sistema estudado.

Nos revestimentos à base de fosfato e nanocerâmico o mecanismo de formação é por conversão promovendo um ataque do aço e, conseqüentemente, uma superfície repleta de picos. Essa característica indica que o pré-tratamento proporciona resistência a corrosão por diminuir a variação dos picos de rugosidade do substrato sem pré-tratamento e por atribuir maior aderência da tinta nos processos de pintura⁽⁵⁾.

Tabela 1 - Resultados dos parâmetros de rugosidade para os sistemas

Amostras	Ra (μm)	Rq (μm)
Aço	0,7003 (\pm 0,35)	0,8785 (\pm 0,42)
Fosfato	0,5262 (\pm 0,02)	0,6722 (\pm 0,03)
Nanocerâmico	0,5980 (\pm 0,09)	0,7364 (\pm 0,10)
Silano	0,3093 (\pm 0,10)	0,5192 (\pm 0,30)

O silano apresentou o menor valor de Ra, em comparação com os demais sistemas. Este comportamento pode estar relacionado com o mecanismo de formação do filme híbrido de silano, devido as reações de adsorção, as quais são responsáveis por aumenta as ligações covalentes dos precursores silanos melhorando a reticulação do filme com o substrato e diminuindo a rugosidade do filme. Isso demonstra o efeito sinérgico dos precursores TMSM e TEOS presentes no filme híbrido⁽⁶⁾.

A Figura 2 mostra o aspecto dos sistemas após o teste de adesão. Não houve fissuras ou deslocamentos da tinta nas três amostras, caracterizando o grau 5B pela norma decorrente do teste. Isso significa que os parâmetros utilizados para a aplicação dos pré-tratamentos promoveram uma superfície apropriada livre de contaminantes, os quais poderiam interferir de forma negativa na homogeneidade do pré-tratamento, além disso, os sistemas adequaram a rugosidade, conferindo uma melhor aderência para o revestimento orgânico de tinta em pó poliéster.

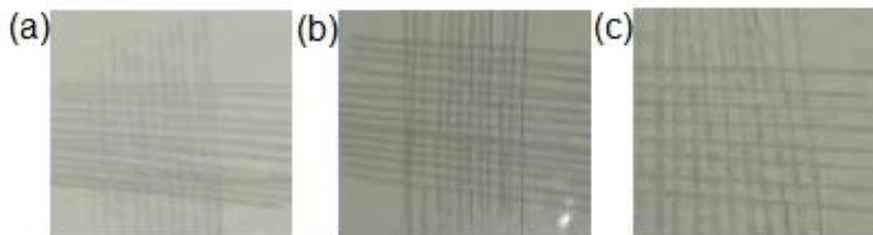


Figura 2 – Resultado do teste de aderência; a) fosfato e tinta poliéster b) nanocerâmico e tinta poliéster e c) silano e tinta poliéster.

O brilho dos sistemas foi medido em três diferentes ângulos, 20°; 60° e 85°, e seguem representados na Figura 3. A rugosidade da superfície influencia diretamente no brilho do revestimento⁽⁷⁾. O ângulo utilizado no teste interfere nos

resultados de brilho por isso devem seguir a norma NBR 15299 e quanto maior o valor de brilho (UB) maior será a reflexão da tinta⁽⁷⁾.

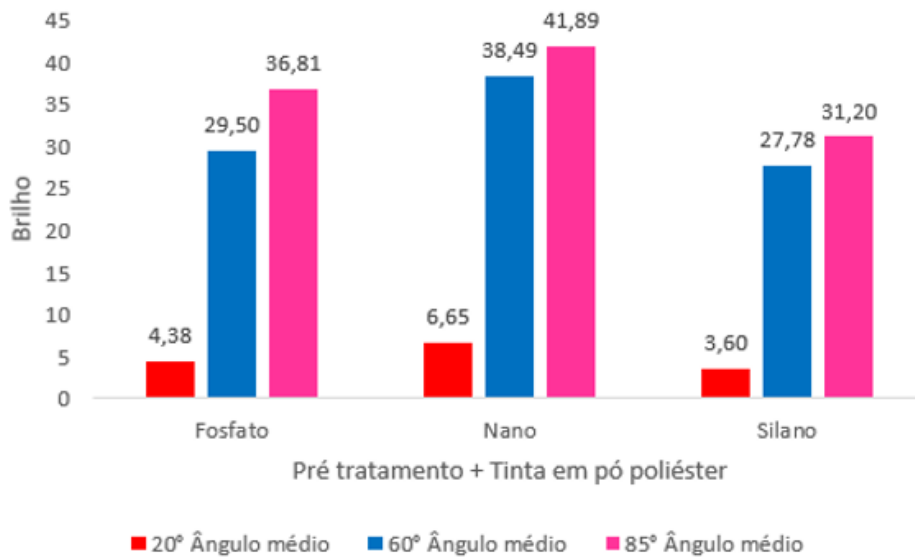


Figura 3 - Resultado do teste de brilho para os três pré-tratamentos em ângulos de 20°, 60° e 85°.

Desta forma, o sistema nanocerâmico apresentou os maiores valores de brilho em todos os ângulos analisados. Isso pode estar relacionado a sua maior rugosidade.

A resistência ao impacto está fortemente relacionada ao grau de reticulação da tinta, ou seja, quanto mais eficaz for a reação entre resina e reticulante maior será a resistência do filme ao impacto. O calor existente na própria estufa interage com as ligações covalentes ao longo do polímero e causa o rompimento das cadeias, o que facilita a deterioração das mesmas pela ação do oxigênio.

O antioxidante ao atuar contra o processo de oxidação, evita que essas cadeias sejam quebradas e faz com que a rede polimérica formada pela reação entre resina e reticulante seja mais resistente tornando a tinta mais resistente ao impacto⁽⁸⁾.

Os resultados do teste podem ser vistos na Figura 4, onde é possível visualizar a inexistência de trincas ou rompimento da chapa nos três sistemas estudados. Isso garante a boa aderência da tinta nos três pré-tratamentos e um satisfatório processo de cura do filme.

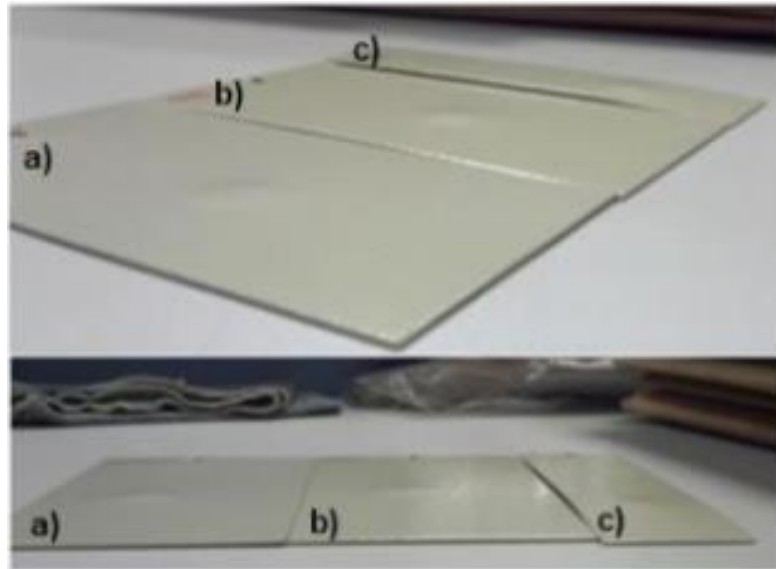


Figura 4 - Resultado do teste de impacto para os sistemas a) fosfato e tinta poliéster b) nanocerâmico e tinta poliéster e c) silano e tinta poliéster.

Para a análise de flexibilidade também deve-se levar em consideração as características da tinta utilizada. O aspecto visual das amostras após serem submetidas a testes de flexibilidade por meio de um mandril cônico está representado na Figura 5 para os três sistemas estudados. Não foi observado trincas, fissuras e/ou deslocamento de tinta, o que já era esperado pelo resultado dos testes de aderência.

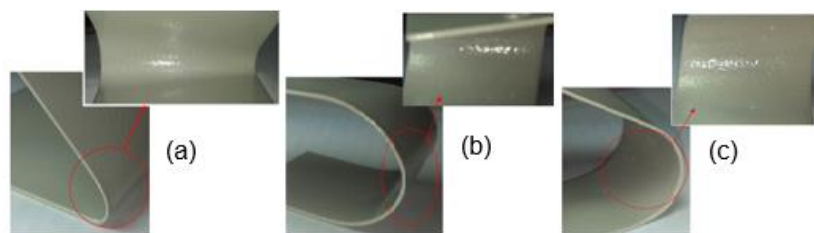


Figura 5 - Representação visual da flexibilidade das amostras submetidas ao teste com mandril cônico: a) fosfato b) nanocerâmico e c) silano

Os resultados se mostraram satisfatórios, uma vez que não comprometeu o revestimento. Desta forma, os três sistemas estudados apresentam boa resistência à flexibilidade em relação aos aspectos visuais.

Para avaliar o aspecto das amostras após o teste é preciso levar em consideração a espessura de tinta nas amostras pois a tinta forma uma barreira de proteção no metal favorecendo a resistência a corrosão com o aumento de sua

espessura. Desta forma a Tabela 2 quantifica a espessura de tinta dos sistemas para melhor avaliar o comportamento dos pré-tratamento em câmara úmida.

Tabela 2 – Espessura de tinta nas amostras de fosfato, nanocerâmico e silano após a plicação de tinta.

Sistema	Camada de Tinta (μm)
Fosfato	116
Nanocerâmico	148
Silano	105

As amostras foram submetidas ao teste de câmara úmida e névoa salina, o comportamento dos sistemas pode ser observado na Figura 6. Os sistemas nanocerâmico e silano apresentaram os melhores resultados sendo a espessura do silano 43 μm menor quando comparado com o nanocerâmico. Essa menor espessura do silano pode ser comprovada pela menor rugosidade nos testes de perfilometria.

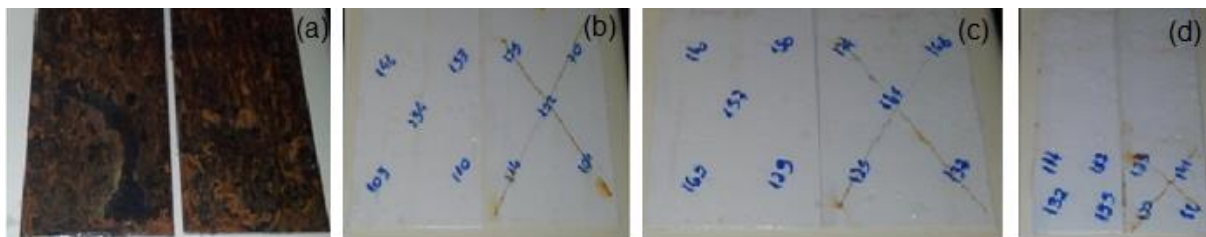


Figura 6- Aspectos das amostras a) aço carbono b) fosfato c) nanocerâmico d) silano após o teste de câmara úmida.

O revestimento nanocerâmico, aparentemente, parece ter tido os melhores resultados, porém o silano obteve um aspecto semelhante podendo considerar que esse resultado teve influência da tinta.

CONCLUSÃO

De uma forma geral, nos testes de caracterização dos pré-tratamentos com posterior aplicação da tinta poliéster, o sistema silano apresentou menor rugosidade e um bom desempenho nos ensaios mecânico. O sistema nanocerâmico apresentou os valores de Ra mais elevados indicando maior rugosidade média e

consequentemente maior aderência de tinta. Esses resultados ficaram evidentes nos testes de câmara úmida e névoa salina, na qual, o nanocerâmico se mostrou mais protetivo que o silano. Esse resultado teve influência da tinta utilizada e pela maior espessura apresentada dos sistemas. Com base no comportamento observado o sistema nanocerâmico teve o melhor desempenho, no entanto o pré-tratamento silano apresentou resultados semelhantes ao nanocerâmico, também pode ser uma opção a ser utilizada em substituição ao processo de fosfatização, sem comprometer a qualidade do produto. Portanto os pré-tratamentos à base de silanos e nanocerâmicos, com aplicação de tinta poliéster, obtiveram os melhores resultados nos ensaios realizados sendo viáveis nas operações industriais e na substituição do processo de fosfatização.

REFERÊNCIAS

- (1) Qian, M., *et al.* Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel. *Thin Solid Films*, v.517, p.5273-5242, 2009.
- (2) Díaz, B., Freire, L., Mojó, M., Nóvoa, X.R. Effect of carbon on the corrosion and wear performance of Zn-phosphate layers. *Electrochimica Acta*, v.202, p.229-309, 2016.
- (3) Zubielewicz, M.; Kamińska-Tarnawska, E.; Kozłowska, A. Protective properties of organic phosphate-pigmented coatings on phosphated steel substrates. *Progress In Organic Coatings*, v.53, p.276-285, 2005.
- (4) Mohseni, M. *et al.* Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol-gel based UV-curable organic-inorganic hybrid coatings. *Progress In Organic Coatings*, v.77, p.1191-199, 2014.
- (5) Kumar, A., Bholá, S.K., Majumdar, J. D. Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated médium carbono low alloy steel. *Surface e Coatings Technology*, v.206, p.3693-3699, 2012.
- (6) Kunst, S.R.; Ludwig, G.A.; Santana, J.A.; Sarmiento, V.H.V.; Bertoli, P.P.; Menezes, T.L.; Ferreira, J.Z.; Malfatti, C.F. Elaboração e caracterização de filmes híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel sobre folhas de flandres: influência do pH do sol. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, v. 26, p.33-38, 2014.
- (7) Piazza, D.; Lorandi, N. P., Pasqual, C. I., Scienza, L. C., Zattera, A. J. Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxybases powdercoating. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 6769-6775, 2011
- (8) Nedochoetko, M.T.S *et al.* Estudo e Avaliação de Aditivos nas Propriedades de Tintas em Pó do Tipo Poliéster em Substratos Metálicos e Vítreos. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química XX; 2014; Florianópolis, Brasil. São Paulo: Blucher; 2014. p. 14148-14155.*

CORROSION RESISTANCE INK POLYESTER APPLIED IN THREE PRE-TREATMENTS DIFFERENT OF STEEL1008

ABSTRACT

Surface treatments are used in industry in order to give better adhesion of the ink assigning a higher resistance to corrosion. The process used industrially is the phosphating. However, this process generates harmful waste for the environment. In this context, the aim of this study is to evaluate and quantify three different pre-treatments on the mechanical and corrosion resistance behavior in relation to polyester ink. For this it was chosen by surface pretreatments, silane, nanocerâmico and phosphate, applied on carbon steel in 1008 for subsequent application of polyester ink. Systems with application of ink, were characterized according to their mechanical behavior by adhesion tests, brightness, flexibility, impact and roughness. The corrosion resistance of the substrates was estimated by testing wet chamber and salt spray. The analysis results showed that the best performance was the nanocerâmico system.

Key-words: pre-treatments, corrosion, polyester ink