

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeitos da temperatura na morfologia e porosidade da camada de fosfato tricatiônico de Zn, Nb e Mn, em aço carbono (SAE) 1020.

¹Rosele Correia de Lima, ²Antonio Carlos de Oliveira Sobrinho, ³Luiz Antonio Rossi Jazbinsek, ⁴Danilo Coladetti Curtolo, ⁵Everson do Prado Banczek, ⁶Isolda Costa

Abstract

The phosphating process has the aim of improving coatings adherence and corrosion resistance increasing their durability. There are various types of phosphating baths, those based on zinc, manganese or a combination of these with nickel (tricationic), the choice of the type being dependent on the application of the phosphated material. The tricationic bath is one of the most industrially used due to its greater inhibiting efficiency; however it is the most expensive type due to the costs of residues disposal once it contains heavy metals. Among the process parameters that might be modified there is the temperature, accelerators and time of treatment. In the present work, the effect of phosphating temperature on the morphology and porosity of tricationic phosphate layers on carbon steel 1020 has been investigated. The electrochemical behavior of the phosphate layers obtained in the temperature range from 40 to 70 °C, was also evaluated. The results showed that the temperature strongly affects the morphology and the porosity of the phosphate layers, besides the electrochemical behavior of the phosphated steel.

Resumo

A fosfatização tem como finalidades principais melhorar a aderência de tintas e tornar a superfície dos metais mais resistente à corrosão, aumentando sua durabilidade. Os banhos de fosfatização podem ser à base de zinco, manganês, ou ainda uma combinação destes com o níquel (tricatiônico), sendo que o tipo de banho utilizado é dependente da aplicação do material fosfatizado. O banho tricatiônico é um dos mais empregados industrialmente devido à sua maior eficiência na inibição da corrosão; contudo, é o de maior custo quanto ao descarte industrial, devido à presença de metais pesados. Entre os parâmetros de processo que podem ser modificados tem-se a temperatura, a adição de aceleradores químicos e o tempo de tratamento. Neste trabalho, o efeito da temperatura de fosfatização na morfologia e porosidade das camadas de fosfato tricatiônico sobre o aço carbono 1020 foi investigado em temperaturas que variaram na faixa entre 40 e 70 °C, comum em processos industriais. As camadas obtidas foram também caracterizadas quanto ao comportamento eletroquímico, e massa depositada. Os resultados mostraram que a temperatura do banho afeta significativamente a morfologia e conseqüentemente a porosidade das camadas obtidas, bem como a massa depositada e o comportamento eletroquímico do aço recoberto.

Palavras-chaves: Fosfatização Tricatiônica, Morfologia, Porosidade, Efeito da Temperatura, Aço SAE 1020

¹ Engenheira Civil, Mestre, Doutoranda, - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Bolsista CNPq-BR.

²-Químico - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

³-Consultor - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

⁴-Estudante - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

⁵Dr-Químico - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

⁶PhD-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Introdução

Na indústria automobilística a busca por veículos mais leves e mais econômicos tem levado à especificação de chapas cada vez mais finas e deixado como responsabilidade dos tratamentos de superfície a garantia da durabilidade destas chapas no que concerne a resistência à corrosão. Dessa forma, a tecnologia dos pré-tratamentos para garantia da aderência entre o substrato e os revestimentos posteriores, bem como dos próprios revestimentos de tinta, tem passado por desenvolvimentos constantes.

O pré-tratamento mais comumente utilizado para melhoria da interação entre substrato metálico e camada de tinta é a fosfatização [1-10]. Existem vários tipos de banhos para fosfatização, tais como aqueles à base de zinco [1,11-14], de manganês [4,15-17], os tricatiônicos [18], fosfatos orgânicos [6,19,20], e as combinações entre eles.

Desde os primórdios da fosfatização, poucas foram as evoluções significativas no processo, mas entre elas pode-se considerar a formulação de banhos a temperatura ambiente. Todavia, no início da década de 80, ocorreu um desenvolvimento expressivo com a introdução do fosfato tricatiônico. Apesar da possibilidade de fosfatização em temperatura ambiente, os processos mais utilizados hoje em dia continuam sendo os aquecidos.

Atualmente, várias pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de atender as crescentes demandas por processos ambientalmente amigáveis e entre estas, tem-se a substituição do níquel em banhos de fosfatização por outros elementos de menor impacto ambiental como o nióbio [21].

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da temperatura dos banhos de fosfatização tricatiônicos, com nióbio substituindo o níquel, na faixa de 40 a 70 °C (40, 50, 60 e 70) °C. As características das camadas de fosfato, obtidas nas várias temperaturas adotadas, tais como morfologia, resistência à corrosão e porosidade foram comparadas.

Materiais e Métodos

Preparação de amostras

Amostras de aço carbono SAE 1020 com dimensões de 20 mm x 30 mm x 0,9 mm foram utilizadas como substrato no processo de fosfatização. A superfície das amostras foi lixada com lixas de carbetto de silício, sucessivamente nas granas #220, #320, #400 e #600, e, em seguida, as amostras foram imersas em desengraxante alcalino por 5 minutos (55 ± 5) °C e lavadas com água deionizada. Subsequentemente, foram imersas em solução alcalina de fosfato de titânio, com concentração de 3 g/L, por 90 s (25 ± 2) °C para ativação da superfície e, então, imersas em banhos de fosfato tricatiônico (Zn, Nb, Mn) durante 5 minutos, às temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C ou 70°C. Foi utilizado como acelerador o nitrito de sódio na concentração de 2g/L. Posteriormente as amostras foram lavadas em água deionizada e secadas ao ar.

Para a determinação da massa da camada de fosfato, amostras fosfatizadas foram pesadas em balança analítica para a obtenção de m_1 . Posteriormente as amostras foram solubilizadas

em solução de trióxido de cromo na concentração de 0,5g/L, lavadas e, posteriormente, pesadas para a determinação de m_2 . A massa da camada de fosfato foi estimada adotando-se a equação (1) onde m_1 é a massa da amostra de aço fosfatizada, m_2 é a massa da amostra do aço sem a camada de fosfato e “A” é a área total exposta da superfície do aço:

$$m_{\text{fosfato}} = \frac{m_1 - m_2}{A} \quad (1)$$

Caracterização da camada de fosfato

A morfologia e porosidade das camadas de fosfato foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e o comportamento eletroquímico das amostras foi estudado por curvas de polarização anódica e catódica e, também, por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com eletrodos de trabalho com área exposta de 1 cm². Um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados desde o potencial de circuito aberto (E_{ca}) até um sobrepotencial de ± 500 mV com taxa de varredura de 1 mV s⁻¹. Os ensaios de EIS foram realizados no E_{ca} com uma amplitude de perturbação de 10 mV em uma faixa de frequências de 100 kHz até 10 mHz usando uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década.

A porosidade das camadas de fosfato foi determinada pelo método de dissolução anódica voltamétrica (DAV) [22] que relaciona as densidades de carga de passivação do substrato, sem e com camada de fosfato. As amostras foram imersas por 60 minutos em solução de 468 mL NaOH (0,1 mol L⁻¹) e 500 mL de KH₂PO₄ a (25 \pm 2) °C e pH=8. Após este período de imersão, as curvas potenciodinâmicas anódicas foram obtidas desde o potencial de circuito aberto (E_{ca}) até um sobrepotencial de 2V com taxa de varredura de 100 mV s⁻¹. O cálculo da porosidade da camada é dada pela equação (2):

$$\theta = \frac{Q_P}{Q_P^0} \times 100 \quad (2)$$

Q_P : Carga (coulombs/cm²) da passivação do aço fosfatizado

Q_P^0 : Carga (Coulomb/ cm²) da passivação do aço sem camada de fosfato

θ : Porosidade da camada de fosfato

Resultados e Discussões

A Figura 1 (a) e (b) mostra as curvas de polarização anódica e catódica, respectivamente, para as amostras de aço e aço fosfatizado em temperaturas que variaram entre 40 e 70 °C. Nota-se que as camadas de fosfato obtidas na faixa de temperatura de 40 a 60 °C causaram polarização da reação anódica pelo recobrimento de grande parte do substrato de aço, dificultando as reações de oxidação nestas regiões. Entretanto, pode-se verificar na amostra com camada de fosfato obtida a 70°C que esta não causou efeito significativo na reação anódica, observando-se taxas muito similares às do aço não fosfatizado. Isso pode ser explicado pelo aumento da atividade do substrato nas regiões de defeito na camada, até com densidades de corrente maiores que o aço sem revestimento, o que poderia ser causado pelas condições altamente agressivas desta última fosfatização devido à temperatura elevada.

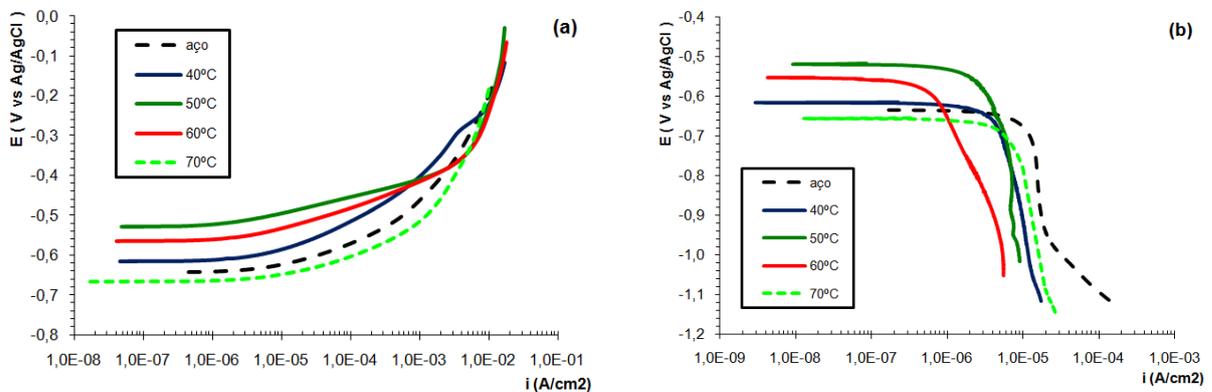


Figura 1: Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas para o aço 1020 sem e com camadas de fosfato obtidas em banhos em temperaturas na faixa de 40 a 70 °C.

As curvas de polarização catódica mostraram comportamento típico de controle por difusão para todas as temperaturas de fosfatização e menores densidades de corrente limite com o aumento da temperatura até 60 °C. Observa-se pequeno aumento da polarização da reação catódica para as temperaturas entre 40 e 50°C, mas um aumento significativo entre 50 e 60 °C, o que deve ser atribuído à crescente dificuldade no acesso do oxigênio ao substrato à medida que a camada tende a diminuir sua porosidade. Nota-se também a despolarização da reação catódica a 70 °C em comparação às demais temperaturas adotadas, provavelmente causada pela deterioração das propriedades de proteção com o favorecimento de defeitos devido ao aumento da agressividade das condições de fosfatização na temperatura de 70 °C.

A Figura 2 mostra as micrografias das camadas de fosfato obtidas, com morfologias que variaram conforme as temperaturas adotadas neste trabalho.

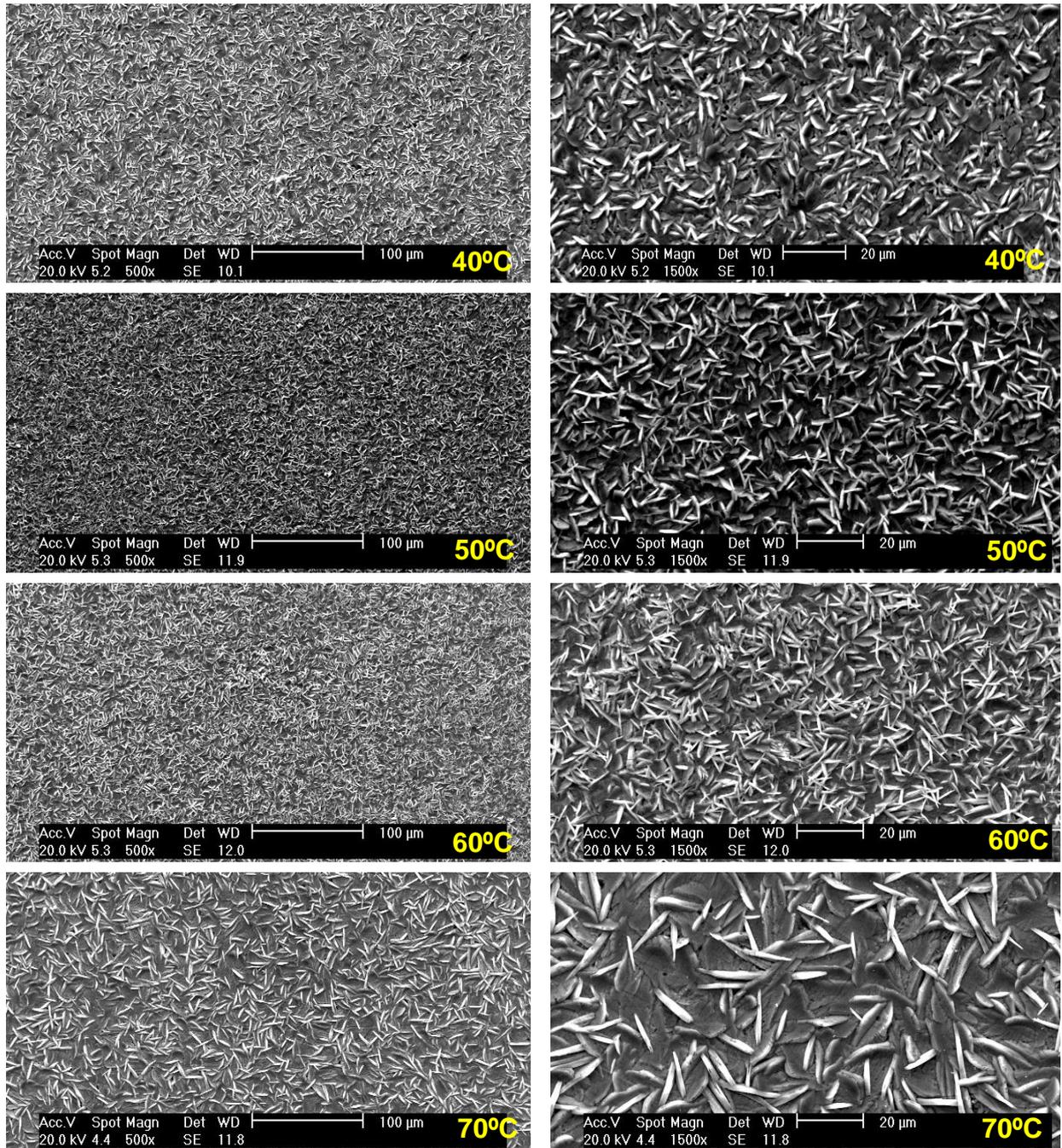


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentando a morfologia das camadas de fosfato obtidas nas temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C e 70°C.

Observa-se na seqüência de micrografias da Figura 2 camadas densas dos cristais a 40, 50 e 60°C com forte crescimento destes para 70°C. A nucleação dos cristais parece ter sido favorecida entre 40 e 60°C, porém na camada obtida a 70°C observa-se a indicação de uma maior proporção de regiões com menor densidade de cristais de fosfato.

Os resultados do ensaio de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) sustentam esta observação, pois as camadas obtidas em temperaturas de 40 e 50 °C apresentaram porosidades da ordem de 80 a 90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (± 2) respectivamente. Há uma forte redução da porosidade para a camada obtida a 60 °C que apresentou carga de 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (± 2), entretanto a 70°C a porosidade estimada foi da ordem de 120 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (± 2) consistente com os resultados eletroquímicos e de micrografia apresentados.

Para a camada obtida a 70°C parece ter ocorrido ataque corrosivo em algumas regiões com formação de defeitos na camada e ataque do substrato. Pelos resultados do presente trabalho, esta temperatura parece ter resultado em condição muito agressiva de fosfatização, causando a despolarização da reação catódica, pela formação de camada de fosfato pouco densa. Os resultados, portanto, sugerem que as temperaturas associadas com camadas com melhores propriedades de proteção contra a corrosão foram as de 50 e 60°C, com vantagens para esta última.

Os resultados das curvas de polarização foram apoiados pelos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode são mostrados na Figura 3. Impedâncias muito próximas e da ordem de $5 \times 10^3 \text{ ohm cm}^2$ foram associadas as amostras de aço com camadas de fosfato obtidas a 40 e a 70°C, enquanto ocorre aumento de impedância para temperaturas de 50 e 60 °C e, nos diagramas de Bode para estas duas temperaturas nota-se o aparecimento de uma constante de tempo em altas frequências. As maiores impedâncias foram associadas à camada formada na temperatura de 60 °C.

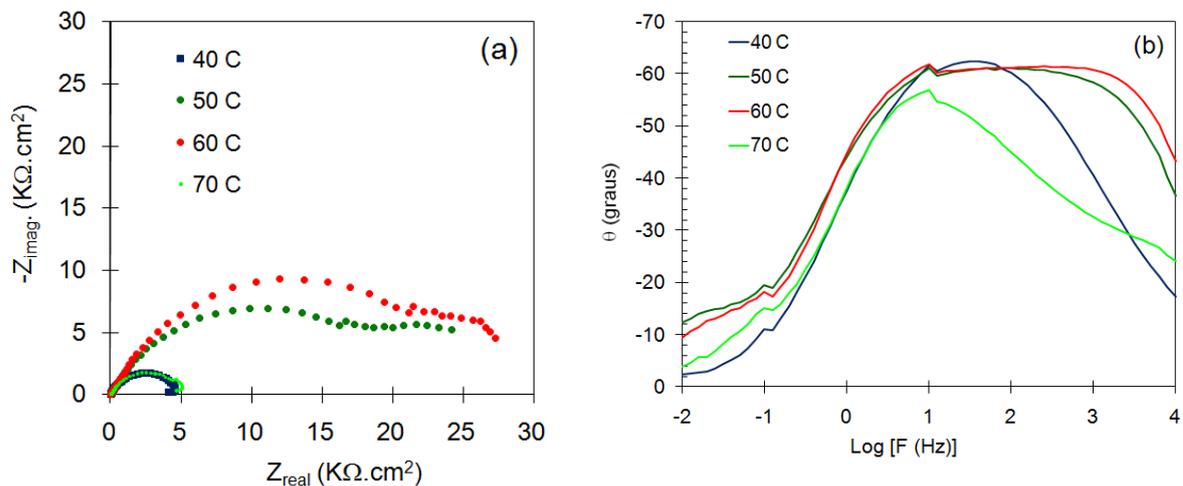


Figura 3: Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos para o aço, sem e com camadas de fosfato obtidas em temperaturas que variaram entre 40 e 70 °C. Resultados obtidos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Os resultados do ensaio de perda gravimétrica para camadas obtidas nas temperaturas de banho testadas são mostrados na Figura 4.

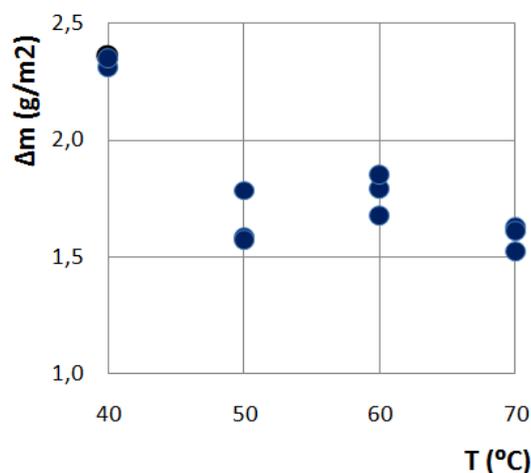


Figura 4. Resultados do ensaio gravimétrico para as camadas de fosfato obtidas em temperaturas de 40 a 70 °C.

Maiores perdas gravimétricas foram associadas com a camada formada na menor temperatura testada (40 °C), e valores muito próximos foram obtidos para as camadas formadas nas demais temperaturas, com tendência a diminuição de massa a temperatura de 70 °C. A diminuição de massa de camada entre 40 e 50 °C pode ser causada pelo favorecimento da nucleação de cristais com o aumento da temperatura, o que resultaria em cristais menores e o mais rápido cobrimento do substrato. Conseqüentemente, ter-se-ia camadas menos espessas para temperaturas acima de 40 °C. Todavia, este efeito é predominante para temperaturas entre 40 e 60 °C, mas, em temperaturas maiores, 70 °C, passaria a ocorrer um intenso ataque da camada formada devido às condições de fosfatização muito agressivas, que teriam excedido o ponto ótimo de temperatura.

Conclusões

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que as propriedades de proteção e a morfologia das camadas de fosfato tricatiônico obtidas foram altamente dependentes da temperatura do banho de fosfatização. As propriedades de proteção melhoraram com o aumento da temperatura do banho de fosfatização entre 40 e 60 °C, e deterioraram para a temperatura de 70 °C, o que indica a temperatura de 60 °C, como a temperatura ótima para as condições de fosfatização adotadas neste estudo. A estimativa da porosidade das camadas obtidas pelo método de dissolução anódica voltamétrica indicaram menor porosidade para a camada formada a 60 °C.

Referências bibliográficas

- [1] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3701.
- [2] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6014.
- [3] Chao-Min Wang, Han-Chih Liao, Wen-Ta Tsai, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2994.
- [4] T. K Rout, H.K. Pradhan, T. Venugopalan, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3496.
- [5] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4117.
- [6] S. Rebeyrat, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Silvain, B. Panicaud, J.F. Dinhut, Appl. Surf. Sci. 199(2002) 11.
- [7] P.T. Olesen, T. Steenberg, E. Christensen, N.J. Bjerrum, J. Mater. Sci. 33 (1998)3059.
- [8] L.Y. Niu, Z.H. Jiang, G.Y. Li, C.D. Gu, J.S. Lian, Surf. Coat. Technol. 200 (2006)3021.
- [9] M.C. Whitten, C-Tsu Lin, Prog. Org. Coat. 38 (2000) 151.
- [10] G. Bustamante, F.J. Fabri-Miranda, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, Prog. Org. Coat. 46 (2003) 84.
- [11] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Electrochem. Acta 51 (2005) 247.

- [12] T.S.N.S. Narayanan, S. Jegannathan, K. Ravichandran, *Prog. Org. Coat.* 55 (2006) 355.
- [13] M. Shoeib, M. Farouk, F. Hanna, *Met. Finish.* (Sept. 1997) 62.
- [14] M. Wolpers, J. Angeli, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 281.
- [15] D. Weng, P. Jokieli, A. Uebleis, H. Boehni, *Surf. Coat. Technol.* 88 (1996) 147.
- [16] Y. Totik, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2004) 2711.
- [17] J. Flis, J. Mankowski, T. Zakroczymski, T. Bell, *CORROS. Sci.* 43 (2001) 1711.
- [18] E.P. Banczek, M.F. Oliveira, M.T. Cunha, P.R.P. Rodrigues, *Port. Electrochim. Acta* 23 (2005) 379.
- [19] B. Ptacek, F. Dalard, J.J. Rameau, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 277.
- [20] L. Gang, S. Wangen, C. Yanrong, Z. Shili, *Met. Finish.* (Sept. 1997) 54. [27] L. Kouisni, M. Azzi, F. Dalard, S. Maximovitch, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005)239.
- [21] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, *Proceedings of 29th Annual compounds for metallic surface treatments, Universidade Estadual do Centro-Oeste.* (In Portuguese).
- [22] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1213-1219.