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).

Análise Comparativa entre o Fosfato Tricatiônico Comercial de Zn, Ni e Mn e o Fosfato Tricatiônico Composto por Zn, Nb e Mn, Aplicados em Aço-carbono SAE 1005.

Rosele Correia de Lima[1], Everson do Prado Banczek[2], Isolda Costa[3]

Abstract

Comparison of a commercial tricationic Zn, Ni, Mn phosphate with a tricationic Zn, Nb, Mn phosphate on carbon steel SAE 1005.

Phosphate coatings are largely used for metallic surface protection mainly in the automotive and appliance industries as surface preparation treatments for painting to increase corrosion resistance and coating adherence. The aim of the present work was to evaluate the potential replacement of nickel in tricationic baths by niobium, due to environmental problems related to nickel toxicity. In the present work, phosphating was carried out either by spray using a comercial tricationic phosphate bath with Zn, Ni, Mn adopted in automotive industry, or by immersion in a tricationic bath with Zn, Nb and Mn, developed in laboratory. The corrosion resistance of the phosphated samples was studied in 0.5 mol L^{-1} sodium chloride by electrochemical impedance spectroscopy and anodic and cathodic polarization curves. The phosphate layer morphology was evaluated by scanning electron microscopy and the phases present analysed by X-ray diffraction. The results showed that the corrosion resistance of both phosphate layers was similar but the morphology of the phosphate crystals varied depending on the phosphating process and composition of bath. Larger phosphate crystals and increased roughness was associated to the phosphate layer obtained in the bath with Nb instead of Ni. The results indicated that Nb can be used as a potential replacement for Ni in phosphating baths with the advantage of avoiding the generation of toxic residues to the environment.

Keywords: Phosphating, Tricationic phosphate, Nickel, Niobium, Carbon steel.

[1] Engenheira Civil, Mestre, Doutoranda, - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Bolsista CNPq-BR.
[2] Dr. Químico – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
[3] Ph.D., Pesquisador – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Resumo

Comparação do Fosfato Tricatiônico Comercial de Zn, Ni e Mn com o Fosfato Tricatiônico Composto por Zn, Nb e Mn em Aço-carbono SAE 1005.

Revestimentos de fosfato são largamente usados para proteção de superfícies metálicas principalmente em indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos, como tratamento superficial para pintura, aumentando a resistência à corrosão e aderência do revestimento. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a possível substituição do níquel em banhos tricatiônicos pelo nióbio, devido aos problemas ambientais relacionados à toxicidade do níquel. No presente trabalho, a fosfatização foi realizada quer por aspersão usando um banho comercial de fosfato tricatiônico contendo Zn, Ni, Mn adotado em indústria automotiva, quer pela imersão em banho tricatiônico contendo Zn, Nb e Mn desenvolvido em laboratório. A resistência à corrosão das amostras fosfatizadas foram estudadas em soluções de cloreto de sódio 0,5 $mol.L^{-1}$ por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódicas e catódicas. A morfologia da camada de fosfato foi estudada pela microscopia eletrônica de varredura e as fases presentes analisadas pela difração de raios X. Os resultados mostraram que a resistência à corrosão de ambas as camadas de fosfato foram similares, mas as morfologias dos cristais de fosfato variaram dependendo do processo de fosfatização e composição do banho. Grandes cristais de fosfato e aumento da rugosidade foram associados à camada de fosfato obtida no banho com Nb, em vez de Ni. Os resultados indicaram que o Nb pode ser usado como um potencial substituto para o Ni em banhos de fosfatização com a vantagem de evitar a geração de resíduos tóxicos ao meio ambiente

Palavras-chave: Fosfatização, Fosfato tricatiônico, Níquel, Nióbio, Aço Carbono.

1. Introdução

De reconhecida importância, a fosfatização é utilizada industrialmente para melhoria das qualidades superficiais do aço no que se refere ao combate à corrosão e ao aumento da aderência superficial a tintas. Porém, com a crescente preocupação ambiental, vem-se buscando a utilização de produtos que não sejam agressivos ao meio ambiente e à saúde humana. O fosfato mais utilizado atualmente em indústrias automobilísticas é composto por zinco, níquel e manganês, denominado de tricatiônico. Este trabalho tem o objetivo de apresentar alternativa ao uso do níquel, por este ser um elemento tóxico, substituindo-o pelo nióbio (Nb) na composição do fosfato tricatiônico. A norma brasileira NBR 10004:2004 classifica o níquel como resíduo classe I, devido a sua toxicidade. O nióbio foi selecionado por ter apresentado bons resultados em trabalhos anteriores realizados com fosfato de zinco, nos quais foi avaliada a possibilidade de substituição do níquel presente em banhos de fosfato de zinco pelo nióbio, que não tem efeitos prejudiciais ao meio ambiente. Para avaliação do fosfato tricatiônico de Zn, Nb e Mn em comparação ao fosfato de Zn, Ni e Mn, foram realizados ensaios eletroquímicos (impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica) e de caracterização superficial das camadas fosfatizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X.

2.Revisão Bibliográfica

Nos últimos anos, as exigências por processos que sejam ambientalmente amigáveis têm crescido e, em conseqüência destas, tem também aumentado a necessidade de pesquisas que permitam o desenvolvimento de processos alternativos que levem à eliminação de elementos tóxicos ao meio ambiente.

Entre os processos que geram resíduos potencialmente prejudiciais ao ambiente, tem-se a fosfatização com banhos que contêm níquel. A adição de sais de níquel numa solução de fosfatos é uma prática corrente na fosfatização. O níquel se deposita na chapa de aço ou de zinco sob a forma de partículas microscópicas e aumenta o número de centros ativos que dão origem aos cristais de fosfato, alterando sua morfologia, determinando o refinamento do grão com conseqüente melhora da resistência à corrosão das camadas fosfatizadas [1,2,3]. Banhos com níquel, zinco e manganês, especialmente desenvolvidos e conhecidos como banhos tricatiônicos, podem ser utilizados para fosfatizar alumínio, aço e aço zincado [4,5,6,7].

Trabalhos de pesquisa foram desenvolvidos por BANCZEK, et al. [8,9,10,11] relacionados a substituição do níquel, presente em banhos de fosfato de zinco (PZn), pelo nióbio, sobre aço carbono SAE 1010. As características das camadas obtidas em banho contendo zinco e níquel (PZn+Ni) foram comparadas com as obtidas em banho contendo zinco e nióbio (PZn+Nb). Foram avaliadas a porosidade, a morfologia e o comportamento eletroquímico de ambas as camadas, e os resultados permitiram concluir que níquel pode ser substituído pelo nióbio, em banhos de fosfatização; que a adição de nióbio não altera a massa da camada de fosfato, mas altera a morfologia dos cristais depositados na superfície metálica e que a camada de PZn+Nb foi mais efetiva na proteção contra corrosão do substrato que a camada de PZn+Ni.

3. Metodologia

No presente trabalho, foi adotado como referência um banho de fosfatização comercial utilizado por uma indústria automobilística situada na Grande São Paulo. Além do banho de referência, composto por níquel, zinco e manganês, foi também adotado outro banho, elaborado em laboratório, composto por nióbio, zinco e manganês. Como fonte do nióbio foi usado o oxalato de nióbio e amônio ($NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$).

Amostras de aço-carbono SAE 1005, nas dimensões de 2 cm x 3 cm foram utilizadas como substrato para fosfatização. Estas amostras foram lixadas sequencialmente com lixas de carbeto de silício (SiC) nas granulometrias de #320, #400, #600, lavadas com água deionizada e depois fosfatizadas. A seqüência de fosfatização adotada está apresentada na Figura 1.

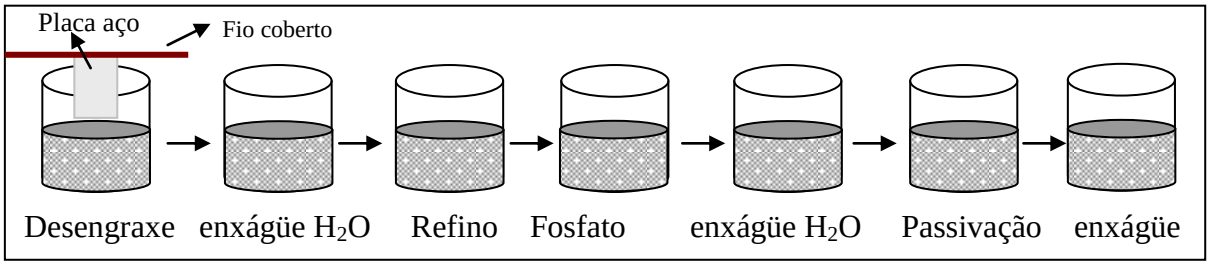


Figura 1. Etapas do processo de fosfatização por imersão.

A fosfatização comercial foi realizada usando-se um banho por aspersão com acelerador de nitrito de sódio (0,4 g L^{-1}) à temperatura de 52 ^{o}C, por 3 minutos, seguida por passivação com CrO_3. A fosfatização com banho tricatiônico de Zn, Nb e Mn foi realizada por imersão em banho com acelerador de nitrito de sódio (2,0 g L^{-1}) a 25 ^{o}C por 5 minutos, seguido por passivação com CrO_3.

Todas as amostras fosfatizadas foram ensaiadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica, anódicas e catódicas, para avaliar a resistência à corrosão. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica (Flat Cell da EG&G Princeton Applied Research®, modelo K0235). A região delimitada de exposição da amostra apresenta diâmetro de 1 cm. Como eletrólito foi utilizado 0,5 mol L^{-1} de cloreto de sódio (NaCl) em água deionizada. Foi adotado o contra-eletrodo de platina em forma espiral ($A \cong 23$ cm^2) e o eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl).

As curvas de polarização foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato, modelo 273A da Princeton Applied Research® (PAR), e os ensaios de EIE com um frequencímetro SI 1256 da Solartron®. O controle dos ensaios foi realizado com o software powerSUITE®.

Os ensaios de espectroscopia de impedância foram realizados após 2 horas de imersão na solução de ensaio de corrosão, período no qual o potencial de circuito aberto foi monitorado em função do tempo, atingindo a estabilidade. A faixa de freqüência investigada foi de 10 kHz até 10 mHz, a amplitude adotada foi de 20 mV/rms, e a taxa de aquisição de dados foi de 10 pontos por década. Os ensaios foram realizados em sextuplicata para avaliar a reprodutibilidade dos mesmos.

As camadas fosfatizadas foram caracterizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Micrografias da superfície foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo XL 30. A difração de raios X foi efetuada pelo método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. As condições de análise foram: fonte geradora de raios X de cobre (Cu), energia 45 kV, corrente de 40 mA, intervalo angular 4º a 70º, passo 0,02º, tempo/passo 10 s, sistema spinner de rotação.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização eletroquímica

As Figuras 2 e 3 apresentam os diagramas de Nyquist e de ângulo de fase Bode para o aço sem revestimento e com os dois banhos de fosfato analisados.

Os resultados de EIE mostram impedâncias equivalentes para os dois tipos de camadas de fosfato obtidas, seja por aspersão (Zn, Ni e Mn) ou por imersão (Zn, Nb e Mn). Os diagramas de Nyquist mostram arcos capacitivos achatados e o aumento da impedância para o aço fosfatizado, porém com valores equivalentes de impedância para os dois tipos de fostato obtidos. Apenas uma constante de tempo pode ser claramente identificada nos diagramas de ângulo de fase de Bode, mas a camada de fosfato tem o efeito de causar o alargamento do pico, provavelmente pela interação de mais de uma constante de tempo, tendo-se aí a contribuição da camada de fosfato, e o deslocamento da constante de tempo para freqüências maiores. O aparecimento do pico associado com a camada obtida em solução com Nb para maiores freqüências e o menor achatamento do arco capacitivo nesta camada, sugerem que a camada obtida neste último meio seria mais protetora que na solução contendo Ni. Estes resultados são apoiados pelos resultados de polarização mostrados nas Figuras 4 e 5. Nota-se a polarização da reação anódica quando fosfato está presente, e menores densidades de corrente associadas à camada obtida em solução contendo Nb, em comparação com aquela em meio com Ni.

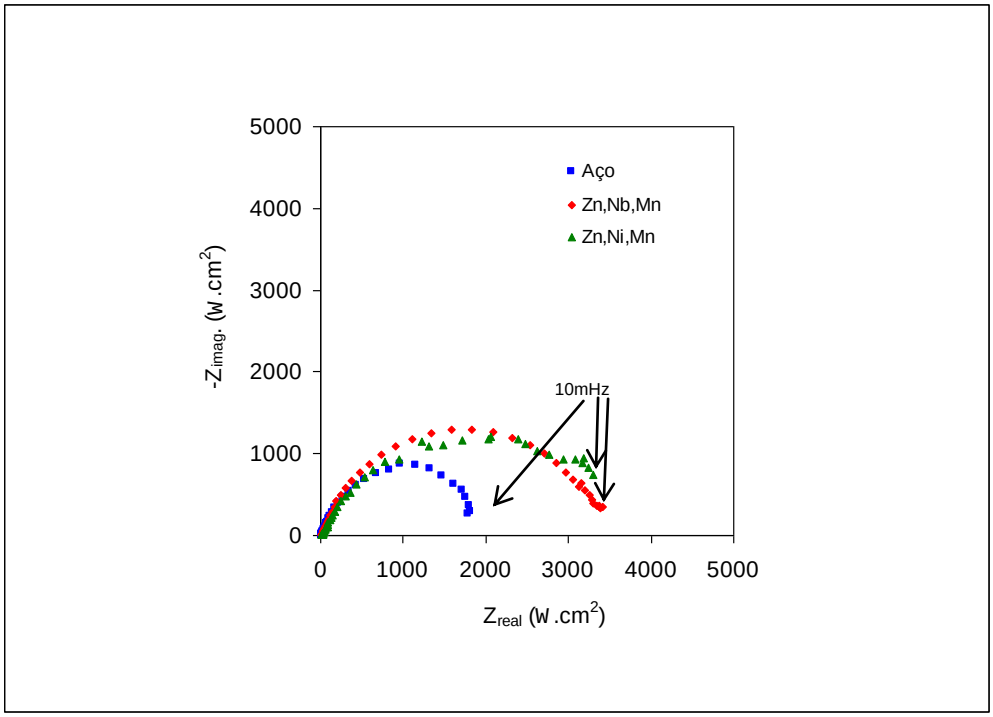


Figura 2. Diagramas de Nyquist para amostras de aço-carbono SAE 1005 sem revestimento, e com camadas de fosfato de Zn, Ni e Mn e de fosfato de Zn, Nb e Mn.

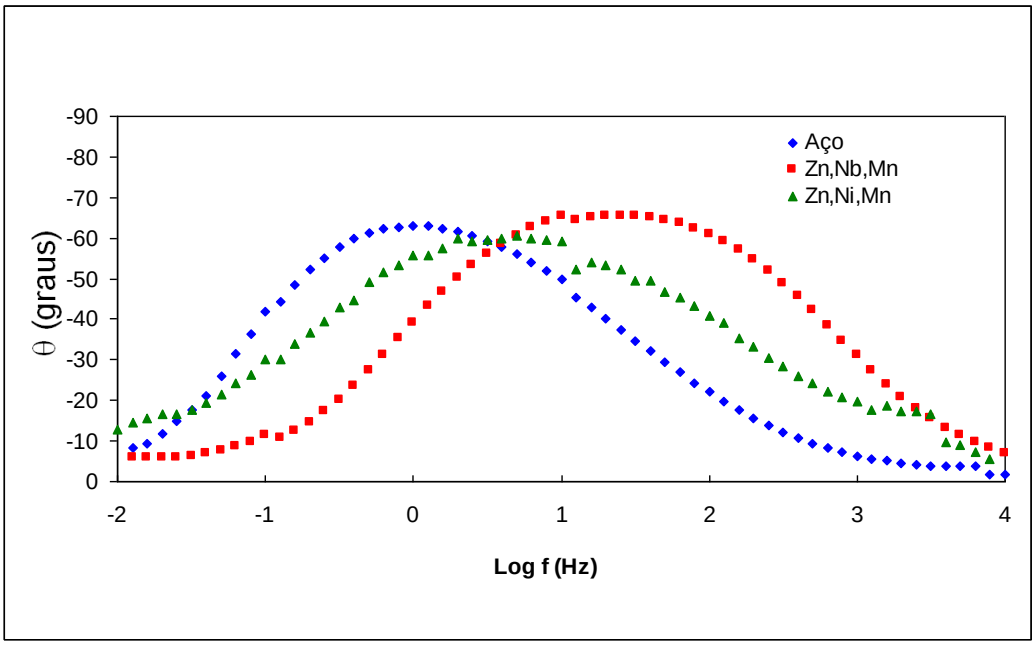


Figura 3. Diagramas de ângulo de fase de Bode para amostras de aço-carbono SAE 1005 sem revestimento, e com camadas de fosfato de Zn, Ni e Mn e de fosfato de Zn, Nb e Mn.

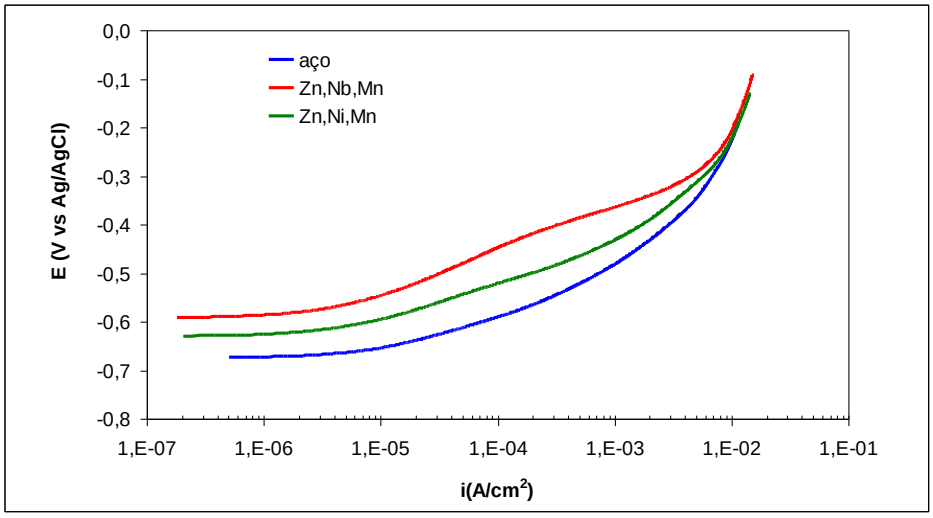


Figura 4. Curvas potenciodinâmicas anódicas do aço sem revestimentos e revestido com camadas de fosfato de Zn, Ni e Mn e de Zn, Nb e Mn.

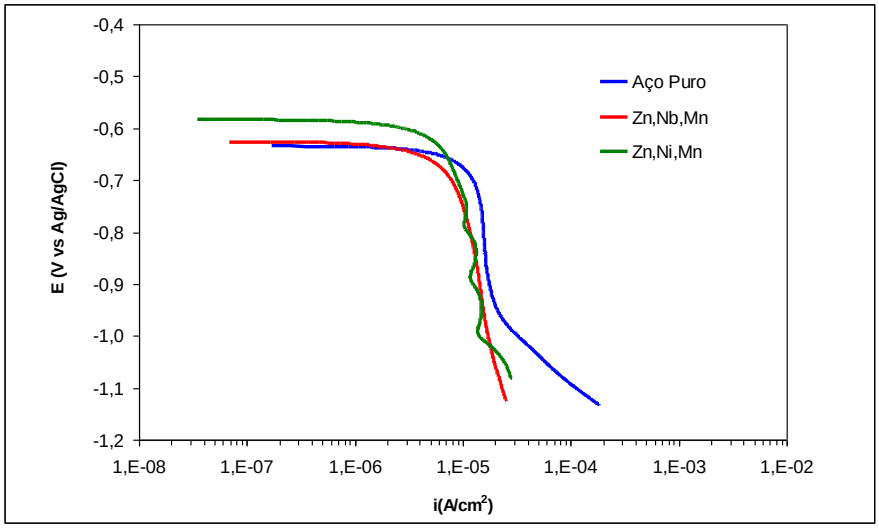


Figura 5. Curvas potenciodinâmicas catódicas do aço sem revestimentos e revestido com camadas de fosfato de Zn, Ni e Mn e de Zn, Nb e Mn.

As curvas de polarização catódica indicam controle por difusão para a reação catódica e mostram apenas uma leve polarização da reação catódica para as duas camadas de fosfato em relação ao aço descoberto, o que se deve provavelmente à porosidade presente nos dois tipos de camada. As densidades de corrente limite foram muito próximas para os três tipos de amostras testadas.

4.2 Caracterização da morfologia das camadas por MEV

As Figuras 6 e 7 apresentam micrografias obtidas por MEV das camadas de fosfato de Zn, Ni e Mn, e de Zn, Nb e Mn, respectivamente.

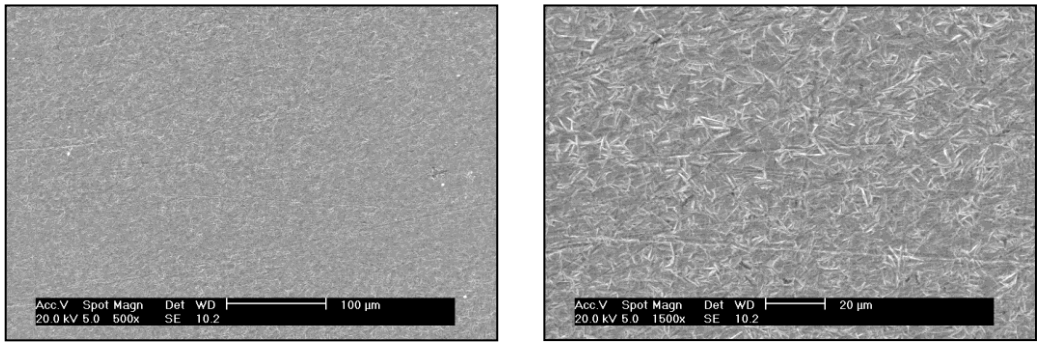
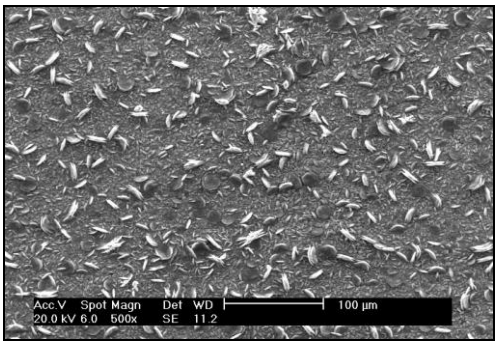


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV da camada de fosfato tricatiônico (Zn, Ni e Mn) obtida por aspersão durante três minutos de solução com 0,4 g L^{-1} de $NaNO_2$, a 52 ºC.

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).



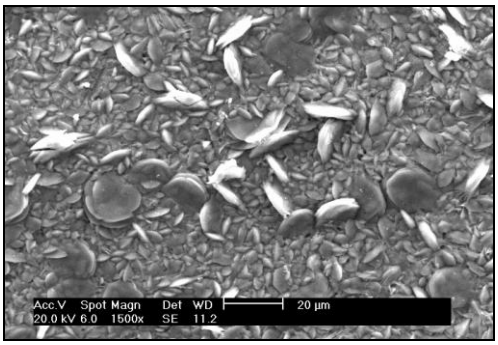


Figura 7. Micrografias obtidas por MEV da camada de fosfato tricatiônico (Zn, Nb e Mn) obtida por imersão durante 5 minutos em solução com 2,0 $g.L^{-1}$ de $NaNO_2$, a 25 ºC.

As micrografias mostram morfologias muito diversas para os dois tipos de camada, observando-se cristais muito menores e mais finos (lâminas) associados à camada formada por aspersão (Zn, Ni e Mn), enquanto que para a camada formada por imersão (Zn, Nb e Mn), são observados cristais menores, na forma de lentilhas, e cristais bem maiores na forma de escamas circulares que parecem estar salientes na superfície e, desta forma, poderiam atuar como pontos de ancoragem para revestimentos orgânicos. Este efeito deverá ser investigado posteriormente. Pode-se, portanto, concluir que a troca do níquel pelo nióbio no banho tricatiônico, mesmo este último sendo adicionado em quantidades muito pequenas, causou alteração na morfologia dos cristais.

A comparação das morfologias sugere que a cobertura do substrato deveria ser mais efetiva no caso da camada de fosfato obtida em banho com Nb do que naquele contendo Ni.

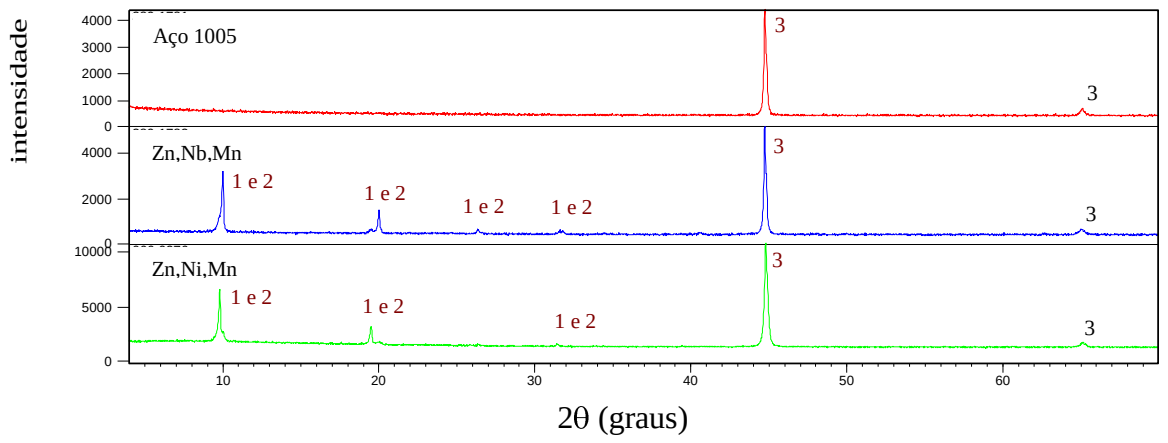
4.3 Caracterização das fases presentes por difração de raios X

A Figura 8 apresenta os difratogramas para o aço SAE 1005 descoberto ou com os dois tipos de camadas de fosfato. Verifica-se o aparecimento dos picos da fosfofilita (1) e da hopeita (2) nos dois tipos de camada, porém a intensidade dos picos é significativamente menor para a camada formada em presença de Nb do que na obtida em solução contendo Ni, o que sugere menor massa de fosfato associada ao primeiro tipo de camada. Não foram observadas fases diferentes nos dois tipos de fosfato obtidos, notando-se apenas variação na intensidade dos picos dependendo do tipo de camada.

Os resultados de difração, portanto, sugerem que a substituição do Ni pelo Nb leva à formação de camadas de fosfato com menor massa, porém com características de proteção à corrosão equivalente à primeira, o que foi indicado pelos ensaios eletroquímicos. Uma das possíveis razões para tal comportamento seria a maior cobertura do substrato de aço associada às camadas obtidas em presença de Nb. Ensaios para avaliar a porosidade destas

[1] Engenheira Civil, Mestre, Doutoranda, - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Bolsista CNPq-BR.
[2] Dr. Químico – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
[3] Ph.D., Pesquisador – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

duas camadas serão realizados para investigar e comparar a propriedade de porosidades destas duas camadas.



1 – Zn2Fe(PO4)2(H2O)4 (fosfofilita)

2 – Zn3(PO4)2(H2O)4 (hopeita)

3 – Fe (ferro)

Figura 8. Difratogramas do aço SAE 1005, sem revestimento e com camada de fosfato de Zn, Nb, Mn ou de Zn, Ni,Mn.

5. Conclusões

Os resultados mostraram características de proteção à corrosão equivalentes para as camadas de fosfato estudadas, sendo uma delas obtida por aspersão com banho tricatiônico comercial de Zn, Ni e Mn e a outra, obtida em laboratório, por imersão em banho tricatiônico de Zn, Nb e Mn. Estes resultados indicam o potencial do Nb para substituição do Ni em processos de fosfatização comercial com vantagens ambientais pela eliminação de elementos tóxicos em banhos industriais. A morfologia dos cristais formados nos dois banhos foi muito diversa, com cristais maiores e mais salientes, o que sugere maior rugosidade para a camada obtida em presença do Nb. Esta propriedade poderia ser uma vantagem com relação à aderência de revestimentos orgânicos.

6. Referências Bibliográficas

1. GENTIL, V. Corrosão. 3ª. ed. Rio de Janeiro, R.J.: LTC , p. 319-384, 1987.
2. CAPE, T. W. Phosphate Conversion Coatings, Corrosion, volume 13. ASM Handbook (1992) 869-881.
3. H. Leidheiser, I. Suzuki, J. Electrochem. Soc. 128 (1982) 242.

4. Narayanan, S. Influence of various factors on phosphatability – an overview. Metal finishing. v.94, n. 6, p.86-90, june. 1996.
5. Jegannathan, S.; Narayanan, T. S. N. S.; Ravichandran, K.; Rajeswari, S. Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment. Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 6014-6021, 2006.
6. Wang, C. M.; Liau, H. C.; Tsai, W.T. Effects of temperature and applied potential on the microstruture and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 2994-3001, 2006.
7. Whitten, M.C.; Lin, C-T. An in situ Phosphating coating on 2024 T3 aluminum coupons. Progress in Organic Coatings, v. 38, p.151-162, 2000.
8. Banczek, E. P. Desenvolvimento e Caracterização de Camadas de Fosfato de Zinco/Níquel e Zinco/Nióbio. 2008. Tese de Doutorado. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada a USP.
9. Banczek, E. P.; Rodrigues, P. R. P.; Costa, I. Efeito de aditivo em banhos fosfatizantes. Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Lindóia/SP. 2006.
10. Banczek, E. P.; Rodrigues, P. R. P.; Costa, I. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. Surface & Coatings Technology. (2007), doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.039. Available online at www.sciencedirect.com.
11. Neves, P. R. P.; Banczek, E. P.; Costa, I.; Cunha, M. T.; Oliveira, M. F. Aplicação do nióbio em banhos de fosfatização. Patente Publicada em 23/10/2007. Ref.: PI 0600079-7 A.