AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DE TRATAMENTOS ALTERNATIVOS DE FOSFATIZAÇÃO PARA
ELIMINAÇÃO DO NÍQUEL E CROMO HEXAVALENTE**

Luiz Antônio Rossi Jazbinsek

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INVESTIGAÇÃO DE TRATAMENTOS ALTERNATIVOS DE FOSFATIZAÇÃO PARA
ELIMINAÇÃO DO NÍQUEL E CROMO HEXAVALENTE**

Luiz Antônio Rossi Jazbinsek

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

AGRADECIMENTOS

Depois de passar um bom tempo pensando em todas as coisas que fiz, que estudei e as pessoas que fui conhecendo ao trilhar este caminho, seus comentários, conselhos e contribuições, confesso que agradecer se tornou um desafio, pois é um momento em que não se deseja esquecer ninguém e as palavras certas parece que vão fugindo, enquanto aumenta a sensação de que todas as que escolho não conseguem conter em si o sentimento que desejo expressar. O fim de um caminho é de fato o começo de outro e tudo o aprendemos segue como bagagem para a nova etapa.

A ciência é uma paixão de infância. Desde as lembranças mais longínquas que posso alcançar, sempre há aquele sentimento de inquietude em relação a como as coisas realmente funcionam. Do átomo ao sistema solar, a luz e as cores, o magnetismo e a eletricidade, coisas tão comuns no dia a dia de milhões, mas que de fato faz parte da vida de poucos, os que realmente conseguem entender, aplicar e interagir com estes conceitos. De certa forma eu vivia nesses dois mundos, o das ciências e a vida cotidiana, que nunca se cruzaram, até agora.

A primeira pessoa que quero agradecer é minha orientadora Dra. Isolda, um exemplo admirável de personalidade. Sua energia e tenacidade parece não ter fim, sempre nos ajudando a encontrar um caminho, a pensar diferente, a testar as hipóteses a buscar a excelência. Comemora os sucessos com alegria e não nos deixa passar em branco a oportunidade de entender e aprender com o fracasso. Com o tempo percebi que um resultado nunca é ruim, ele talvez não explique a hipótese que formulamos, mas com certeza explica um fenômeno que ainda não entendemos. Persistência e dedicação são indissociáveis na pesquisa.

Agradeço ainda a todos os professores com quem tive a honra de compartilhar as infindáveis horas de conhecimento, mesmo que por vezes me sentisse incapaz de seguir todos os seus pensamentos, em outros momentos, a sensação era tal qual a de um alpinista, que chega ao cume de uma montanha e

contempla o horizonte, como se não houvesse mais nada a conquistar. Quanta leitura, quantas provas, a distância da família e o sono perdido.

Algumas pessoas colaboraram de forma marcante, orientando, pesquisando, compartilhando informações, encontrando soluções, é o caso da Dra. Rosele Correia de Lima Yamaguti com quem tive a oportunidade de compartilhar muitas horas de bancada, titulando, fosfatizando, analisando resultados. A Dra. Maysa Terada, uma mente brilhante com quem tive a oportunidade de aprender sobre microscopia eletrônica de varredura e muito contribuiu com suas orientações. O Dr. Everson Banczek, mesmo tendo pouco contato pessoal, posso dizer que muito contribuiu, pois segui as trilhas abertas por sua pesquisa, e a Dra. Kellie Provazi com quem aprendi a operar o Table Top, o que facilitou e agilizou bastante a análise da morfologia dos cristais.

Os doutorandos e mestrandos, companheiros neste caminho, com quem igualmente compartilhei conhecimento e amizade, não poderiam ficar sem um agradecimento especial. Sou muito grato aos colegas Wagner Izaltino Alves dos Santos, José Mário Ferreira Júnior, Marcelo de Oliveira e Daniel Yoshikawa, com quem sempre pude contar nas horas mais difíceis.

As empresas que possibilitaram a pesquisa fornecendo apoio técnico e materiais não poderiam ficar sem um agradecimento. Ao Antônio Carlos de Oliveira Sobrinho da Mercedes Benz, profissional competente e sempre disposto a ajudar tenho que agradecer pelas amostras do substrato galvanizado e todo seu conhecimento sobre o processo de fosfatização. Ao Anuar Gazal da Quimidream (SURTEC) pelos banhos de fosfato utilizados e orientações técnicas, a CBMM por disponibilizar o oxalato de nióbio e a CONCREMAT onde realizei os ensaios de névoa salina.

Por fim, agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, o Departamento de Ensino, seus profissionais, oficinas e laboratórios que anualmente possibilita a difusão do conhecimento científico, a formação de novos cientistas e pesquisadores. Tenho muito orgulho de poder fazer parte desta história.

INVESTIGAÇÃO DE TRATAMENTOS ALTERNATIVOS DE FOSFATIZAÇÃO PARA ELIMINAÇÃO DO NÍQUEL E CROMO HEXAVALENTE

LUIZ ANTÔNIO ROSSI JAZBINSEK

RESUMO

O processo de fosfatização é amplamente utilizado na indústria de tratamento de superfície de metais, especialmente de placas de baixa espessura, melhorando a aderência entre a superfície do metal e o revestimento de tinta, e aumentando a durabilidade dos sistemas de pintura contra ataques corrosivos.

Os fosfatos tricatiônicos contendo zinco, níquel e manganês são comumente aplicados em aço, e muito se discute sobre a substituição do níquel por outro elemento com o objetivo de obter um fosfato mais amigável ao meio ambiente, tanto em seus processos como para as pessoas envolvidas. O nióbio tem sido avaliado nesse sentido.

Os impactos ambientais mais significativos dos fosfatos estão relacionados com a presença do níquel e do cromo hexavalente utilizado no processo, devido a exposição ao contato humano e a contaminação residual da água e do solo.

Seguindo a linha de pesquisa que estudou a substituição do níquel por nióbio em camadas formadas sobre o aço carbono, o presente estudo avaliou e caracterizou camadas de fosfato contendo zinco, manganês e nióbio, formadas em aço galvanizado, comparando os resultados com o fosfato de zinco, manganês e níquel, bem como com o fosfato de zinco e manganês, sem a adição de nióbio.

Embora o uso de cromo não seja recomendado mundialmente, ainda hoje é utilizado no processo de selagem da porosidade da camada de fosfato, em banhos contendo cromo hexavalente, que é reconhecido por ser carcinogênico, estando associado a várias doenças.

Devido às características passivantes do nióbio, este estudo também avaliou o banho tricatiônico contendo oxalato amoniacal de nióbio, como etapa de passivação das camadas, tanto em banhos bicatiônicos, quanto nos tricatiônicos, com resultados muito interessantes como opção de substituição do cromo hexavalente.

Os resultados obtidos neste trabalho são promissores, pois algumas das formulações contendo nióbio se apresentaram equivalentes ao fosfato contendo níquel, tanto em morfologia, verificadas em microscopia eletrônica de varredura, ensaios gravimétricos, de porosidade e de aderência, quanto nas características de proteção anticorrosivas, verificadas nos ensaios eletroquímicos e em câmara de névoa salina.

Embora apresentando eficácia compatível com fosfato contendo níquel, ajustes na estabilidade dos banhos ainda são necessários e mais estudos utilizando técnicas voltadas para o entendimento dos fenômenos que ocorrem na base dos poros, devem orientar as próximas etapas da linha de pesquisa.

INVESTIGATION OF ALTERNATIVE PHOSPHATING TREATMENTS FOR NICKEL AND HEXAVALENT CHROMIUM ELIMINATION

LUIZ ANTÔNIO ROSSI JAZBINSEK

ABSTRACT

The phosphating processes are widely used in industry as surface treatments for metals, especially for low thickness plates, improving the adhesion between the metallic surface and the paint coating, and increasing the durability of paint systems against corrosion attacks.

The tricationic phosphates containing zinc, nickel and manganese are commonly applied on steel. There is much discussion about the replacement of nickel by another element in order to have an environmentally friendly phosphating process. Niobium as a replacement for nickel has been evaluated.

The most significant environmental impacts of phosphating processes are related to the presence of nickel and hexavalent chromium used in the process, this last as a passivation treatment. Nickel and hexavalent chromium are harmful to human and environment leading to contamination of water and soil.

In the present study phosphate layers containing zinc, manganese and niobium have been evaluated and characterized on galvanized steel, and the results were compared with phosphates containing zinc, manganese and nickel, or a bicationic phosphate layer with zinc and manganese.

Although the use of hexavalent chromium is not recommended worldwide, it is still used in processes for sealing the porosity of phosphate layers. This element is carcinogenic and has been associated with various diseases.

Due to the passivation characteristics of niobium, this study also evaluated the tricationic bath containing niobium ammonium oxalate as a passivation treatment. The results showed that it could act as a replacement for the hexavalent chromium.

The results of the present study showed that formulations containing niobium are potential replacements for hexavalent chromium and similar corrosion protection was obtained for the phosphate containing nickel or that with niobium. The morphology observed by scanning electron microscopy, gravimetric tests, porosity and adhesion evaluation results indicated that the phosphate obtained with passivation treatment in niobium containing solution could be considered as a promising alternative to replace passivation with hexavalent chromium ions.

Despite of the promising results, adjustments in the baths to obtain stability are still needed and should guide the next steps of the subject of this research.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Histórico.....	5
3.2 Fosfatização	8
3.3 Tipos e Propriedades dos Fosfatos.....	10
3.4 Mecanismo da Fosfatização.....	14
3.5 Processo de Fosfatização	17
<i>Etapa 1. Limpeza mecânica, desengraxamento e/ou decapagem:.....</i>	<i>17</i>
<i>Etapa 2. Condicionamento ou refinamento do cristal:.....</i>	<i>18</i>
<i>Etapa 3. Fosfatização:.....</i>	<i>18</i>
<i>Etapa 4. Pós-tratamento de selagem ou passivação:.....</i>	<i>18</i>
3.6 Oxalato de Níobio e Amônio.....	20
3.7 O Papel dos Aceleradores.....	22
<i>Aceleradores mecânicos</i>	<i>22</i>
<i>Aceleradores eletroquímicos</i>	<i>23</i>
<i>Aceleradores químicos</i>	<i>23</i>
3.8 Parâmetros Adotados na Pesquisa	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29

4.1 Materiais.....	29
<i>Substrato metálico</i>	29
<i>Solução fosfatizante</i>	29
<i>Reagentes</i>	29
4.2 Equipamentos	30
<i>Linha de fosfatização.....</i>	31
<i>Controlador de temperatura</i>	32
<i>Balança analítica</i>	33
<i>Potenciostato</i>	34
<i>Célula eletroquímica</i>	35
<i>Microscópio eletrônico de varredura - MEV</i>	36
<i>Sistema de pintura.....</i>	37
<i>Câmara de névoa salina.....</i>	38
4.3 Métodos	39
<i>Parâmetros dos banhos de fosfatização</i>	39
<i>Concentrações de nióbio estudadas</i>	40
<i>Ensaio eletroquímicos</i>	40
<i>Avaliação morfológica</i>	41
<i>Ensaio gravimétrico</i>	42
<i>Avaliação da porosidade da cama de fosfato.....</i>	42
<i>Pintura das amostras.....</i>	44

<i>Ensaio de névoa salina</i>	<i>44</i>
<i>Ensaio de aderência</i>	<i>48</i>
4.4 Programa Experimental.....	48
5. RESULTADOS	51
5.1 Morfologia	51
<i>Amostras aceleradas por 0,3 g.L⁻¹ de nitrito de sódio</i>	<i>51</i>
<i>Amostras aceleradas por 1,0 g.L⁻¹ de nitrito de sódio</i>	<i>54</i>
<i>Amostras aceleradas por 1,5 g.L⁻¹ de nitrito de sódio</i>	<i>56</i>
<i>Resumo comparativo da morfologia</i>	<i>58</i>
5.2 Composição Química das Camadas - EDS	61
5.3 Comportamento Eletroquímico	76
5.4 Ensaio Gravimétrico	82
5.5 Passivação.....	83
5.6 Comparações com Fosfato Contendo Níquel	91
5.7 Ensaio de Porosidade.....	95
5.8 Ensaio em Câmara de Névoa Salina.....	104
<i>Espessura das camadas de tinta</i>	<i>104</i>
<i>Amostras sem passivação.....</i>	<i>105</i>
<i>Amostras passivadas</i>	<i>114</i>
<i>Resultado das amostras sem fosfato</i>	<i>122</i>
<i>Resultado das amostras com fosfato de zinco e manganês</i>	<i>122</i>

<i>Resultado das amostras com fosfato contendo nióbio (5 ppm)</i>	<i>123</i>
<i>Resultado das amostras com fosfato contendo nióbio (10 ppm)</i>	<i>123</i>
<i>Resultado das amostras com fosfato contendo nióbio (25 ppm)</i>	<i>124</i>
<i>Resultado das amostras com fosfato contendo níquel.....</i>	<i>124</i>
<i>Resultados comparativos</i>	<i>125</i>
6. DISCUSSÃO	131
7. CONCLUSÃO	135
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tratamentos de fosfatização para substratos de ferro e aço	10
Tabela 2 – Tratamentos de fosfatização para substratos não ferrosos	11
Tabela 3 – Tipos e propriedades dos fosfatos mais utilizados	12
Tabela 4 – Alguns aceleradores inorgânicos usados na fosfatização	24
Tabela 5 – Comparação qualitativa entre os aceleradores químicos mais utilizados	28
Tabela 6 – Reagentes utilizados.....	30
Tabela 7 – Parâmetros dos banhos de fosfato.....	40
Tabela 8 – Amostras submetidas ao ensaio de névoa salina.....	46
Tabela 9 - Comparativo da morfologia dos cristais formados com a concentração de 5 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L ⁻¹ de NaNO ₂	58
Tabela 10 - Comparativo da morfologia dos cristais formados com a concentração de 10 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L ⁻¹ de NaNO ₂	59
Tabela 11 - Comparativo da morfologia dos cristais formados com a concentração de 25 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L ⁻¹ de NaNO ₂	59
Tabela 12 - Percentual dos elementos (em massa) na camada de fosfato obtidos por análise EDS para concentração do acelerador de 0,3 g.L ⁻¹ de NaNO ₂	74
Tabela 13 - Percentual dos elementos (em massa) na camada de fosfato obtidos por análise EDS para concentração do acelerador de 1,0 g.L ⁻¹ de NaNO ₂	75
Tabela 14 - Percentual dos elementos (em massa) na camada de fosfato obtidos por análise EDS para concentração do acelerador de 0,3 g.L ⁻¹ de NaNO ₂	75
Tabela 15 - Resultado do Ensaio Gravimétrico	82
Tabela 16 - Resumo do Resultado do Ensaio de Porosidade	101
Tabela 17 - Resultado Parcial – 168 horas	121
Tabela 18 - Resultado Final – 408 horas	121

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REAÇÕES QUÍMICAS INICIAIS NO PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO.....	14
FIGURA 2 - ETAPAS DAS REAÇÕES DE SUPERFÍCIE NA FOSFATIZAÇÃO [ADAPTADO DE (NARAYANAN, 2005; PANOSSIAN, 2007)]......	16
FIGURA 3 - ETAPAS DA FOSFATIZAÇÃO RELACIONADAS AOS VALORES DOS POTENCIAIS ELETROQUÍMICOS MEDIDOS DURANTE O PROCESSO: (A) ATAQUE ELETROQUÍMICO; (B) PRECIPITAÇÃO AMORFA; (B') DISSOLUÇÃO DO METAL BASE; (C) CRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO; (D) REORGANIZAÇÃO CRISTALINA (NARAYANAN, 2005; GHALI E POTVIN, 1972).....	17
FIGURA 4 – ETAPA DO PROCESSO DE PREPARO DA SUPERFÍCIE PARA PINTURA:.....	19
FIGURA 5 - SOLUBILIDADE DO OXALATO AMONÍACAL DE NÍOBIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (PEREIRA ET AL, 2004).	20
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH PARA O SISTEMA Nb-H ₂ O A 25 °C (QUELHAS, 2007 E SILVA, 2007).	21
FIGURA 7 – LINHA DE FOSFATIZAÇÃO EM ESCALA REDUZIDA. BANHO DE DESENGRAXE (1), ENXÁGUE DUPLO (2), BANHO DE REFINO (3), BANHO DE FOSFATO (4), BANHO DE PASSIVAÇÃO (5) ENXÁGUE FINAL (6), CONTROLADOR DE TEMPERATURA DOS BANHOS (7).	31
FIGURA 8 – PAINEL DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA DOS BANHOS EM BANCADA (ESQUERDA) E, MANTA TÉRMICA, TERMOPAR E TERMÔMETRO (DIREITA).	32
FIGURA 9 – POTENCIOSTATO UTILIZADO NESTE ESTUDO.	34
FIGURA 10 – CÉLULA ELETROQUÍMICA. CORPO DA CÉLULA (1), CONTRA-ELETRODO DE PLATINA (2), ELETRODO DE REFERÊNCIA (3), ELETRODO DE TRABALHO (4), BACIA DE CONTENÇÃO (5).	35
FIGURA 11 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV EDAX PHILIPS XL30.	36

FIGURA 12 – DIP COATER UTILIZADO PARA O PROCESSO DE PINTURA DAS AMOSTRAS. PAINEL DE CONTROLE (ESQUERDA) E BRAÇO DE IMERSÃO COM AMOSTRA FOSFATIZADA (DIREITA).	37
FIGURA 13 – CÂMARA DE NÉVOA SALINA USADA NESTE TRABALHO.	38
FIGURA 14 – APRESENTAÇÃO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA.	47
FIGURA 15 – DISPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS NA CÂMARA DE NÉVOA SALINA.	47
FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DE APROVAÇÃO DAS CAMADAS OBTIDAS	49
FIGURA 17 - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NAS CONCENTRAÇÕES DE (A) 5 PPM, (B) 10 PPM, (C) 25 PPM, (D) 50 PPM, (E) 75 PPM E (F) 100 PPM, ACELERADOS POR 0,3 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	52
FIGURA 18 - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NAS CONCENTRAÇÕES DE (A) 5 PPM, (B) 10 PPM, (C) 25 PPM, (D) 50 PPM, (E) 75 PPM E (F) 100 PPM, ACELERADOS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	55
FIGURA 19 - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NAS CONCENTRAÇÕES DE (A) 5 PPM, (B) 10 PPM, (C) 25 PPM, (D) 50 PPM, (E) 75 PPM E (F) 100 PPM, ACELERADOS POR 1,5 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	57
FIGURA 20 - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO (1000X) SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NAS CONCENTRAÇÕES DE 5 PPM, 10 PPM E 25 PPM ACELERADOS POR NITRITO DE SÓDIO NAS CONCENTRAÇÕES DE 0,3; 1,0 E 1,5 G.L ⁻¹	60
FIGURA 21 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 5 PPM, ACELERADO A 0,3 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	62
FIGURA 22 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	62

FIGURA 23 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM, ACELERADO A 0,3 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	63
FIGURA 24 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	63
FIGURA 25 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 25 PPM, ACELERADO A 0,3 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	64
FIGURA 26 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	64
FIGURA 27 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM, ACELERADO A 0,3 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	65
FIGURA 28 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	65
FIGURA 29 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 5 PPM, ACELERADO A 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	66
FIGURA 30 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	66
FIGURA 31 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM, ACELERADO A 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	67
FIGURA 32 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	67
FIGURA 33 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 25 PPM, ACELERADO A 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	68

FIGURA 34 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	68
FIGURA 35 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM, ACELERADO A 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	69
FIGURA 36 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	69
FIGURA 37 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 5 PPM, ACELERADO A 1,5 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	70
FIGURA 38 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	70
FIGURA 39 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM, ACELERADO A 1,5 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	71
FIGURA 40 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	71
FIGURA 41 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 25 PPM, ACELERADO A 1,5 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	72
FIGURA 42 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	72
FIGURA 43 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO EM PRESENÇA DE NIÓBIO NA CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM, ACELERADO A 1,5 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	73
FIGURA 44 - RESULTADOS DE ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA POR EDS DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS NA ÁREA DO CÍRCULO DA MICROGRAFIA.....	73
FIGURA 45 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS PARA 0,3 G.L ⁻¹ DO ACELERADOR NANO ₂	76

FIGURA 46 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICAS PARA 0,3 G.L ⁻¹ DO ACELERADOR NANO ₂ ...	77
FIGURA 47 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS PARA 1,0 G.L ⁻¹ DO ACELERADOR NANO ₂ .	78
FIGURA 48 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICAS PARA 1,0 G.L ⁻¹ DO ACELERADOR NANO ₂ ...	79
FIGURA 49 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS PARA 1,5 G.L ⁻¹ DO ACELERADOR NANO ₂ .	80
FIGURA 50 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICAS PARA 1,5 G.L ⁻¹ DO ACELERADOR NANO ₂ ...	81
FIGURA 51 - DISTRIBUIÇÃO DA MASSA IDENTIFICADA POR AMOSTRA ENSAIADA (A). MÉDIA DAS MASSAS COM DESVIO PADRÃO (B).	82
FIGURA 52 - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO AÇO GALVANIZADO SUBMETIDO AO TRATAMENTO DE FOSFATIZAÇÃO (A) ZNMnNb PASSIVADO EM 30s, (B) ZNMnNb PASSIVADO EM 1MIN, (C) ZNMn PASSIVADO EM 30s E (D) ZNMn PASSIVADO EM 1MIN. TODOS ACELERADOS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	84
FIGURA 53 - COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS DE AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMn SEM PASSIVAÇÃO, PASSIVADO EM 30 SEGUNDOS E 1 MINUTO, ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	85
FIGURA 54 - COMPARAÇÃO DAS CURVAS POTENCIODINÂMICAS ANÓDICAS DE AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMn SEM PASSIVAÇÃO, PASSIVADO EM 30 SEGUNDOS E 1 MINUTO, ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	86
FIGURA 55 - COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICAS DE AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMnNb SEM PASSIVAÇÃO, PASSIVADO EM 30 SEGUNDOS E 1 MINUTO, ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	87
FIGURA 56 - COMPARAÇÃO DAS CURVAS POTENCIODINÂMICAS ANÓDICAS DE AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMnNb SEM PASSIVAÇÃO, PASSIVADO EM 30 SEGUNDOS E 1 MINUTO, ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	88
FIGURA 57 - DIAGRAMAS DE NYQUIST DAS AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMn, SEM PASSIVAÇÃO E PASSIVADAS A 30 E 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	89

FIGURA 58 – DIAGRAMA DE NYQUIST DAS AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMnNB, SEM PASSIVAÇÃO E PASSIVADAS A 30 E 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	90
FIGURA 59 - COMPARAÇÃO DAS CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS DE AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMnNi E ZNMnNB SEM PASSIVAÇÃO, PASSIVADO EM 30 SEGUNDOS E 1 MINUTO, ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	91
FIGURA 60 - COMPARAÇÃO DAS CURVAS POTENCIODINÂMICAS ANÓDICAS DE AMOSTRAS FOSFATIZADAS COM ZNMnNi ZNMnNB E ZNMnNB SEM PASSIVAÇÃO, PASSIVADO EM 30S E EM 60S, ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	92
FIGURA 61 - DIAGRAMA DE NYQUIST DAS AMOSTRAS DE ZNMnNi E ZNMn SEM PASSIVAÇÃO E PASSIVADAS A 30 E 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L ⁻¹ DE NANO ₂	93
FIGURA 62 - DIAGRAMA DE NYQUIST DAS AMOSTRAS DE ZNMnNi E ZNMn SEM PASSIVAÇÃO E PASSIVADAS A 30 E 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	94
FIGURA 63 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO DESCOBERTO.	96
FIGURA 64 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO E MANGANÊS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	96
FIGURA 65 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO E MANGANÊS, PASSIVADO COM 30 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	97
FIGURA 66 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NÍQUEL. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	97
FIGURA 67 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (5 PPM). TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	98

FIGURA 68 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (5 PPM) PASSIVADO POR 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	98
FIGURA 69 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO E MANGANÊS E NIÓBIO (10 PPM). TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	99
FIGURA 70 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (10 PPM) PASSIVADO POR 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	99
FIGURA 71 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (25 PPM). TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂. I (MA.CM⁻²)	100
FIGURA 72 – CURVAS POTENCIODINÂMICAS CATÓDICAS PARA O AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO DE FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (25 PPM) PASSIVADO POR 60 SEGUNDOS. TODAS ACELERADAS POR 1,0 G.L⁻¹ DE NANO₂	100
FIGURA 73 – DISTRIBUIÇÃO DA POROSIDADE MÉDIA DAS CAMADAS DE FOSFATO COM E SEM PASSIVAÇÃO.	102
FIGURA 74 - VALORES MÉDIOS E DESVIO PADRÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE TINTA DEPOSITADA SOBRE AS AMOSTRAS ENSAIADAS EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA. ..	104
FIGURA 75 - AÇO GALVANIZADO.	106
FIGURA 76 - AÇO GALVANIZADO COM SOBRE-ESPESSURA DE TINTA.....	107
FIGURA 77 - FOSFATO DE ZINCO E MANGANÊS.....	108
FIGURA 78 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NÍQUEL.	109
FIGURA 79 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NÍQUEL COM SOBRE-ESPESSURA DE TINTA... ..	110
FIGURA 80 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (5 PPM).	111
FIGURA 81 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (10 PPM).	112

FIGURA 82 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (25 PPM).	113
FIGURA 83 - FOSFATO DE ZINCO E MANGANÊS PASSIVADO EM 30 SEGUNDOS.	115
FIGURA 84 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (5 PPM) PASSIVADO EM 60 SEGUNDOS.	116
FIGURA 85 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (10 PPM) PASSIVADO EM 60 SEGUNDOS.	117
FIGURA 86 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (10 PPM) PASSIVADO EM 60 SEGUNDOS, COM SOBRE-ESPESSURA DE TINTA.....	118
FIGURA 87 - FOSFATO DE ZINCO, MANGANÊS E NIÓBIO (25 PPM) PASSIVADO EM 60 SEGUNDOS.	119
FIGURA 88 – AMOSTRAS ENSAIADAS EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA. AÇO GALVANIZADO PINTADO SEM COBERTURA DE FOSFATO. AS ESPESSURAS MÉDIAS DA CAMADA DE TINTA POR ÁREA, ESTÃO INDICADAS NAS IMAGENS DE CADA AMOSTRA (MACROGRAFIAS COM AMPLIAÇÃO DE 15%)	126
FIGURA 89 – AMOSTRAS ENSAIADAS EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA <u>SEM</u> PASSIVAÇÃO. FOSFATOS DE ZNMn (K1 E K2); Nb 5 PPM (C1 E C2); Nb 10 PPM (D1 E D2) E Nb 25 PPM (E1 E E2). AS ESPESSURAS MÉDIAS DA CAMADA DE TINTA POR ÁREA, ESTÃO INDICADAS NAS IMAGENS DE CADA AMOSTRA (MACROGRAFIAS COM REDUÇÃO DE 11%).	127
FIGURA 90 – AMOSTRAS ENSAIADAS EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA <u>COM</u> PASSIVAÇÃO. FOSFATOS DE ZNMn (L1 E L2); Nb 5 PPM (F1 E F2); Nb 10 PPM (G4 E G5) E Nb 25 PPM (H1 E H2). AS ESPESSURAS MÉDIAS DA CAMADA DE TINTA POR ÁREA, ESTÃO INDICADAS NAS IMAGENS DE CADA AMOSTRA (MACROGRAFIAS COM REDUÇÃO DE 11%).....	128
FIGURA 91 – COMPARAÇÃO ENTRE AS MELHORES CONDIÇÕES DAS AMOSTRAS ENSAIADAS EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA. FOSFATOS DE ZNMnNi (B1 E B2) COM Nb 10 PPM (G1 E G2), COM MAIORES ESPESSURAS DE TINTA. ZNMnNi (A4 E A5) COM Nb 10 PPM (G4 E G5) COM ESPESSURAS DE TINTA DENTRO DO PADRÃO MÉDIO. AS	

ESPESSURAS MÉDIAS DA CAMADA DE TINTA POR ÁREA, ESTÃO INDICADAS NAS
IMAGENS DE CADA AMOSTRA (MACROGRAFIAS COM REDUÇÃO DE 11%)...... 129

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reação anódica (dissolução do metal)	14
Equação 2 - Reação catódica (evolução de hidrogênio)	14
Equação 3 - Formação do fosfato primário	15
Equação 4 - Formação de fosfatos monoácidos	15
Equação 5 - Formação de fosfatos neutros	15
Equação 6 - Formação de fosfatos neutros	15
Equação 7 - Formação de óxido de nióbio	22
Equação 8 - Formação de óxido de nióbio (II)	22
Equação 9 - Formação de óxido de nióbio (V)	22
Equação 10 - Ação oxidante do nitrito sobre o hidrogênio	25
Equação 11 - Ação oxidante do clorato sobre o hidrogênio	26
Equação 12 - Ação oxidante do clorato sobre o íon ferroso	26
Equação 13 - Clorato como acelerador em banho de fosfato	26
Equação 14 - Peróxido de hidrogênio como acelerador em banhos de fosfato	27
Equação 15 - Obtenção da massa do fosfato pelo método gravimétrico	42
Equação 16 - Obtenção da porosidade da camada de fosfato	43

1. INTRODUÇÃO

Processos de fosfatização são largamente utilizados na indústria como tratamento de superfície em metais, principalmente de baixa espessura, para a melhoria da aderência entre a superfície metálica e os revestimentos de pintura, além de aumentar a durabilidade desse sistema diante de ataques corrosivos.

De maneira geral, quando se fala em sistemas de pintura, uma das funções do tratamento de superfície é criar rugosidade, facilitando a aderência de tintas aos substratos metálicos. A rugosidade é normalmente obtida por processos abrasivos. Estes consistem basicamente na incidência direta de jatos de materiais particulados abrasivos, ou choque mecânico, ou ainda, por atrito com superfícies abrasivas através de equipamentos eletromecânicos. Estes, entretanto não devem alterar significativamente as propriedades físicas ou dimensionais em materiais de alta espessura.

No caso da indústria automotiva e outras que utilizam chapas muito finas, os tratamentos abrasivos não são apropriados. Nestas situações, a rugosidade é obtida pela utilização de revestimentos de conversão. Nestes, o substrato é submetido a um ataque químico e, parte dos íons gerados pelo ataque se combinam com componentes da solução e se depositam na superfície, em forma cristalina, sem modificar as dimensões ou propriedades físicas do substrato. As camadas de fosfatos obtidas por tratamentos de conversão são exemplos deste tipo de revestimento.

Embora existam diversos tipos de fosfatos, o presente estudo se baseia em fosfatos, tricatiônicos contendo cátions de zinco, níquel e manganês, ou bicatiônicos, contendo cátions de zinco e manganês, formados sobre o aço galvanizado. Os resultados obtidos são comparados com uma formulação de fosfato tricatiônico em que o níquel é substituído pelo nióbio, estudada anteriormente por Yamaguti (2012) em aço carbono.

As reações químicas dos processos de fosfatização apresentam alta cinética no início do processo. A superfície metálica é intensamente atacada pela solução ácida de fosfatização. Com o transcorrer do tempo, ocorre a saturação na superfície atacada dos cátions metálicos e a cinética do processo de fosfatização diminui. A precipitação do fosfato na superfície também reduz a cinética do processo que passa a ser controlada pela dificuldade de acesso físico dos reagentes à superfície do substrato metálico. Os micro sítios catódicos da superfície ficam saturados em moléculas de hidrogênio adsorvidas, dificultando inicialmente o acesso de novas espécies ao substrato para manter a reação. As regiões anódicas também tendem a ficar saturadas, neste caso, em cátions metálicos (Gentil, 2007).

Como será visto adiante, muitos anos de pesquisa foram necessários para que determinados aditivos fossem introduzidos nos banhos de fosfato com o objetivo de manter a reação ativa, ou seja, “acelerar” as reações. Isto ocorre pela manutenção da superfície metálica “disponível” para os reagentes, favorecendo assim a nucleação e crescimento dos cristais de fosfato.

O aditivo escolhido para o presente estudo foi o nitrito de sódio, que é um dos aceleradores químicos mais utilizados comercialmente. Suas características funcionais superam os efeitos nocivos de sua aplicação como será demonstrado adiante neste trabalho.

Os aceleradores mudam a cinética das reações responsáveis pela formação das camadas de fosfato e, neste estudo, o nitrito de sódio adicionado nos banhos, será investigado com o objetivo de identificar as mudanças que ocorrem na morfologia dos cristais e efeitos na resistência à corrosão.

Devido à indicação de características passivantes de compostos de nióbio (Banczek, 2008), este efeito também foi investigado neste trabalho com o objetivo de avaliar a potencialidade de compostos de nióbio como passivador alternativo às soluções passivadoras contendo cromo hexavalente.

Formulações de banhos de fosfatização tricatiônica são muito utilizadas

atualmente, principalmente na indústria automotiva (K. Ogle, 2003), contendo principalmente os cátions metálicos zinco, manganês e níquel. Estes possuem funções distintas (Banczek, 2008; Narayanan, 2005), como será verificado adiante.

Os impactos ambientais mais significativos resultantes da fosfatização tricatiônica são a presença do níquel e do cromo hexavalente, este último como passivador, nas soluções que fazem parte do processo de obtenção das camadas de fosfato tricatiônicas. Em instalações industriais, estes processos usam grandes quantidades de água e de substâncias químicas. Tais processos geram resíduos que causam a contaminação do ambiente com o níquel e o cromo. O controle interno nas próprias instalações operacionais, descarte e posterior tratamento, sempre configuram risco às pessoas e meio ambiente. Tais riscos já são bem conhecidos e estão principalmente relacionados à inalação e contato com a pele ou olhos, segundo o relatório *Occupational Health Guideline for Nickel Metal and Soluble Nickel Compounds*, emitido pelo *U.S. Department of Health and Human Services* (1978).

Segundo estudo intitulado *Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (1990), realizado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), foi demonstrado que o níquel é carcinogênico. Estas informações são corroboradas por relatório da *EPA – Environmental Protection Agency* (2013), que inclui a poeira de refinaria e o sulfato de níquel no Grupo A, referente a compostos carcinogênicos em pessoas.

Embora o uso do cromo seja uma prática combatida mundialmente, ainda hoje persiste em muitos lugares o processo de selagem da porosidade ou passivação da camada de fosfato, utilizando soluções contendo cromo hexavalente Cr(VI), que é reconhecidamente carcinogênico. O Instituto Nacional para Saúde e Segurança Ocupacional – *NIOSH* dos Estados Unidos (2013), possui grande quantidade de informações técnicas sobre os riscos de contaminação humana e ambiental, e considera todos os compostos a base de Cr(VI) como potenciais carcinogênicos ocupacionais, sendo seus efeitos adversos

à saúde associados a dermatites, úlceras na pele, alergias de contato, asma ocupacional, rinites, câncer nasal, irritação nos olhos e edema pulmonar, entre outros.

Diante deste cenário, esta pesquisa visa contribuir para os esforços na busca por processos de fosfatização livres de níquel e cromo hexavalente, e com propriedades equivalentes às dos processos em uso atualmente.

Estudos comparativos entre as propriedades dos revestimentos obtidos em soluções de fosfatização convencionais e aquelas contendo nióbio em substituição ao níquel necessitam ser ampliados, com o objetivo de se chegar a um produto comercial com características funcionais similares aos que contêm níquel. Adicionalmente, a obtenção de alternativas aos banhos de passivação contendo cromo hexavalente também contribui para tornar o processo de fosfatização mais amigável ao ambiente, reduzindo os riscos de contaminação humana.

2. OBJETIVOS

Investigar o efeito da eliminação do níquel em banhos de fosfatização tricatiónica na morfologia e resistência à corrosão de camadas de fosfato formadas sobre o aço galvanizado, através da sua caracterização físico-química.

Avaliar o efeito do composto de nióbio na passivação das camadas de fosfato obtidas pelas soluções alternativas propostas neste trabalho, como alternativa a passivação convencional à base de cromo hexavalente.

Finalmente, investigar o efeito do nitrito de sódio como acelerador químico do processo de fosfatização de aço galvanizado.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Histórico

A fosfatização ainda é o processo mais comum utilizado para pré-tratamento da superfície de aços. A primeira patente para este processo foi obtida em 1869 por W. A. Ross (Fernández, 1962), cujo procedimento consistia em imergir peças metálicas quentes em ácido fosfórico, obtendo uma melhora na resistência à corrosão das peças.

Em 1879, A. B. Brown e W. P. Brown propuseram um procedimento onde as peças de ferro, previamente aquecidas, eram imersas em uma solução de fosfato monoácido de sódio e amônio. Apesar de apresentar melhoras em relação à proteção contra corrosão obtida pelo processo anterior proposto por Ross, ainda eram procedimentos que não apresentavam resultados satisfatórios, pois as camadas formadas eram pouco espessas (Fernández, 1962).

Entre 1906 e 1925, Thomas W. Coslett obteve uma série de patentes nas quais descrevia um procedimento de fosfatização de metais ferrosos, imergindo peças em solução quase fervente de ácido fosfórico. Para reduzir a acidez livre e a violenta reação inicial do metal com o ácido, propôs a adição de aparas do mesmo metal. Neste período, já se definiu o fosfato de zinco como opção ao pré-tratamento de pintura (Gentil, 2007).

Os trabalhos desenvolvidos por Coslett resultaram em descobertas bem conhecidas e atualmente em uso. Este descobriu que é conveniente manter uma acidez livre baixa, e que a propriedade de proteção da camada formada depende da relação entre a acidez total e a acidez livre. Adicionalmente, notou que o aumento da resistência à corrosão das camadas de fosfato pode ser obtido por tratamento de passivação que resulta em uma película de proteção (cromatos, por exemplo). Observou ainda que alguns agentes podem ser adicionados ao banho com o objetivo de se reduzir o tempo de fosfatização, como por exemplo os

boratos. Este trabalho foi reconhecido como base do processo de fosfatização da maneira que é utilizado hoje (Yamaguti, 2012).

Em 1909 Coslett adicionou zinco aos banhos de fosfatização, obtendo uma melhor aderência e cobertura mais uniforme. Richards propôs em 1911, uma solução à base de manganês, como banho adequado para a produção de camadas de fosfato em ferro e aço (Gentil, 2007).

A inclusão de mais de um metal aos banhos data de 1929 quando a *Parker Rust Proof Company* preparou uma solução à base de fosfato diácido de ferro e manganês, contendo certa quantidade de cobre e agentes oxidantes (principalmente nitratos), sendo este comercialmente denominado de Bonderite. Esta tecnologia está atualmente presente no mercado e pertence à *Henkel Corporation*. Essa empresa, localizada na cidade de Detroit, Estado de Michigan (EUA), adquiriu as patentes de W. H. Allen, pesquisador que em seus trabalhos, no período de 1915 a 1918, confirmou a importância da relação entre o ácido fosfórico total e livre. Na sequência, a *Parker Rust Proof Company* lançou no mercado o processo denominado “parkerização” (Yamaguti, 2012).

Na Rússia, de acordo com E. I. Dyrmond, foi produzido um banho a base de fosfato diácido manganês-ferroso, contendo ácido fosfórico livre, sendo denominado comercialmente de *Digofat* (Fernandez, 1962).

Outra patente foi obtida em 1924 para o processo denominado de Eletrogranodine. Neste o processo de fosfatização foi acelerado pela passagem de corrente alternada na faixa de 10V a 20V e 40 A.dm⁻². Os processos de fosfatização continuaram a ser acelerados, inclusive pela adição de substâncias orgânicas e inorgânicas, muito eficientes e bastante utilizadas nos dias atuais, como o nitrito de sódio (Gentil, 2007).

Em 1928, teve-se registro de um processo denominado *Atramentol*, que utilizou fosfatos diácidos de manganês II e III com ácido fosfórico livre. Este ainda é utilizado hoje em dia como base para oleamento (Souza, 2008).

Em 1929, o processo de fosfatização já estava bem difundido e a composição das soluções fosfatizantes consistia basicamente de uma mistura de soluções de ácido fosfórico e sais diácidos diversos com adição de agentes aceleradores como o nitrito. Estes processos, denominados de bonderização, permitiam a formação da camada de fosfato em substratos metálicos em um intervalo de tempo de 1 a 5 minutos (Zempulski, 2007).

O uso de camadas fosfatizadas nas operações de conformação é conhecido desde 1934 por Singer. A fosfatização foi muito utilizada na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, nas operações de conformação de metais ferrosos, principalmente para a produção de munição (Filho, A. F, 2014).

Após a Segunda Guerra Mundial, a fosfatização passou a ter grande importância industrial. No início dos anos 50, surgiram processos mais eficientes para a fosfatização cristalina e a fosfatização de ferro. Estes passaram, nas décadas de 60 e 70, por novos desenvolvimentos, impulsionados pela indústria automobilística (Zempulski, 2007).

Em 1960, a importância da fosfatização para a conformação foi comparável a da resistência à corrosão. Porém, a partir desta década, a aplicação das camadas fosfatizadas como base para pintura foi superando à da conformação devido ao crescente aumento da indústria automobilística, que utiliza camadas fosfatizadas para melhorar a aderência das tintas (Filho, A. F, 2014).

Desde a primeira patente obtida por W. A. Ross (1869), muitas pesquisas foram realizadas sobre a fosfatização, com o objetivo de melhorar seu desempenho e otimizar seus processos. Parâmetros como a redução do consumo energético, de água e insumos, impulsionaram estas pesquisas, que de fato muito contribuíram para os produtos disponíveis atualmente no mercado.

O processo de fosfatização sofreu grande evolução, desde então, como a redução dos tempos de processo, de horas para questão de segundos (60s a 90s).

A criação do processo de fosfatização por pulverização (*spray*) em 1937 permitiu a inclusão de peças de geometria complexa e dimensões maiores no pré-tratamento (Narayanan, 2005). Outro aspecto observado no decorrer dos anos de pesquisa com fosfatização refere-se à redução da temperatura do banho. Atualmente são utilizados processos com temperaturas entre 20 °C e 35 °C, mesmo apresentando desvantagens, como o uso de metais pesados e de substâncias tóxicas nos banhos de fosfatização e no pós-tratamento.

Esta breve visita à história da fosfatização deixa claro o grande avanço ocorrido desde seus primeiros processos e formulações e, de certa forma, também é um convite a se continuar trilhando o caminho em busca de novas formulações, alinhadas aos padrões e requisitos contemporâneos de preservação do meio ambiente e da saúde humana. O foco não é mais apenas nos resultados de proteção das camadas obtidas, mas também no tratamento dos resíduos gerados, reduzindo os impactos destes à saúde das pessoas e ao meio ambiente.

3.2 Fosfatização

Como dito anteriormente, a fosfatização é um tratamento de conversão usualmente aplicado com o objetivo de aumentar a aderência da tinta e proteger o substrato contra a corrosão. A superfície do metal, normalmente ferro ou zinco, é corroída por uma solução ácida e os íons metálicos (Fe^{2+} , Zn^{2+}) gerados se combinam na solução, convertendo-se em fosfato insolúvel, que se deposita sobre o metal em forma de cristais, modificando as suas propriedades superficiais (Klusmann, 2003). Revestimentos formados por este processo, são conhecidos como revestimentos de conversão química. Estes são aderentes, insolúveis, inorgânicos e, normalmente, apresentam morfologia cristalina (Panossian, 2007). Estas camadas cristalinas são bem mais estáveis e, portanto, menos reativas à corrosão do que a superfície original do substrato, constituindo-se em barreiras protetoras.

Na maioria das vezes os cristais formados apresentam morfologia lamelar com orientação cristalográfica variando entre a perpendicular e 45° em relação ao plano do substrato. Esta característica auxilia no aumento da aderência por

encaixe das camadas de tinta depositadas, uma vez que a tinta penetra em sua porosidade e ao se solidificar fica ancorada nas irregularidades da parte superficial da camada de fosfato.

O uso de revestimentos de fosfatos para proteção de superfícies metálicas é conhecido há mais de 100 anos. Neste período, o uso comercial cresceu constantemente. Até hoje, grande parte da produção de motores automotivos, automóveis, bicicletas, refrigeradores, máquinas de lavar e mobiliário de escritório, recebem este tipo de tratamento. Estes revestimentos podem variar de espessura, desde unidades de micrometros (μm) até espessuras superiores a 50 μm (ISO 9717:1990). São normalmente quantificados em termos de massa por unidade de área, usualmente em gramas por metro quadrado (g.m^{-2}).

Camadas de fosfato de zinco em geral apresentam valores de massa por área entre 1,0 a 7,0 g.m^{-2} . Estas são normalmente utilizadas como base para pinturas. Densidades maiores, entre 7,5 a 60 g.m^{-2} , são comumente obtidas para fosfatos de manganês, sendo estas normalmente utilizadas para lubrificação e conformação a frio (Panossian, 2008).

A fosfatização pode ser aplicada como pré-tratamento para pintura, para auxiliar nas operações de conformação, para aumentar a resistência ao desgaste e à abrasão, para proteção contra corrosão ou como tratamento para oleamento, melhorando a aderência entre um metal e um não metal (como madeira, plástico, borracha), bem como isolante elétrico em elementos de fixação (Pereira, 2004; Quelhas, 2007).

Fosfatização também é um método amplamente utilizado para reduzir o desgaste dos elementos de máquinas e peças em movimento. Fosfatos de manganês são muito usados na indústria automobilística na redução do atrito de um aço contra o outro. Os revestimentos de fosfato não possuem propriedades intrínsecas de lubrificação, mas podem absorver uma quantidade considerável de lubrificantes devido à sua porosidade (Panossian, 2007).

A composição dos revestimentos de fosfato é influenciada por um número de fatores como, o método de aplicação, se por imersão ou aspersão, grau de agitação do banho, tipo e quantidade do acelerador, tipo de substrato e presença

de outros íons metálicos, como já abordado em diversos trabalhos anteriores, entre eles os de Tomandl *et al.* (2004) e Ogle *et al.* (2004).

3.3 Tipos e Propriedades dos Fosfatos

Os principais banhos de fosfatização utilizados são os de fosfato de ferro, de zinco e de manganês e a combinação destes. Atualmente, a fosfatização é aplicada sobre metais ferrosos, como o aço carbono, aços galvanizados, ferros fundidos, alumínio e suas ligas, zinco e suas ligas, e cádmio e suas ligas (Klusmann, 2003).

As tabelas 1 e 2 exemplificam a relação entre soluções fosfatizantes, o tipo de substrato fosfatizado, finalidade dos recobrimentos e sistemas de aplicação (Yamaguti, 2012).

Tabela 1 – Tratamentos de fosfatização para substratos de ferro e aço (Yamaguti, 2012).

Substrato	Base do banho de fosfatização	Objetivo do Tratamento	Método de Aplicação
Ferro e Aço	Fosfato de Zinco	Aderência para tintas	Imersão ou pulverização
		Prevenção da corrosão e retenção de óleos.	Imersão
		Melhora do processo de conformação mecânica	Imersão
	Fosfato de Ferro	Aderência para tintas	Imersão ou pulverização
		Prevenção da corrosão e retenção de óleos.	Imersão
		Melhora do processo de conformação mecânica	Imersão
	Fosfato de Manganês	Resistência ao desgaste	Imersão

Tabela 2 – Tratamentos de fosfatização para substratos não ferrosos (Yamaguti, 2012).

Substrato	Base do banho de fosfatização	Objetivo do Tratamento	Método de Aplicação
Zinco	Fosfato de Zinco	Aderência para tintas	Imersão ou pulverização
	Fosfato de Ferro	Aderência para tintas	Imersão
Cádmio	Fosfato de Zinco	Aderência para tintas	Imersão
Alumínio	Fosfato de Zinco	Aderência para tintas	Imersão

A proteção proporcionada pelos fosfatos à superfície do metal depende da espessura do revestimento utilizado e da massa depositada por área recoberta, ainda que a morfologia e a porosidade da camada cristalina apresentem também grande influência.

As camadas de fosfatos por si oferecem proteção contra a corrosão, se comparadas ao substrato metálico. Entretanto, ocorre aumento significativo da resistência à corrosão quando estas camadas são combinadas com sistemas de pintura. Ocorre sinergismo entre o sistema de pintura e a camada de fosfato e os resultados obtidos são superiores aos obtidos pelo sistema de pintura ou mesmo a da camada de fosfato, isoladamente. Esta otimização da resistência à corrosão pela combinação da camada de fosfato e tintas é o principal motivo para sua larga utilização como pré tratamento de pintura. Tais camadas podem ser usadas como base para pinturas obtidas tanto pelos métodos convencionais como a imersão e a pulverização (*spray*), como para os mais modernos, como a pintura eletroforética e a aplicação de tinta a pó (Panossian, 2007).

Soluções de fosfato de zinco e manganês podem ser modificadas pela adição de sais de níquel. A adição destes sais aos banhos de fosfato de zinco e manganês causa o refinamento de grão e melhora de maneira significativa a resistência à corrosão das camadas de fosfato. Banhos deste tipo, especialmente desenvolvidos, são conhecidos como banhos tricatiônicos e podem ser utilizados

para fosfatizar alumínio, aço carbono e aço galvanizado (Narayanan, 1996).

A adição de sais de níquel às soluções 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, o que resulta no aumento do número de centros ativos que dão origem aos cristais de fosfato (Zimmermann et al, 2003). O níquel é depositado na superfície como níquel metálico, por cementação (Klusmann et al, 1995), ou seja, seus íons presentes na solução são reduzidos na superfície, enquanto que íons do metal base do substrato se oxidam e entram na solução.

Com a adição de níquel nos banhos de fosfatização há aumento da resistência à corrosão, bem como na aderência entre as camadas de fosfato e do revestimento. OGLE *et al.* (2004) estudaram a solubilidade de camadas de fosfato em função da presença de níquel e manganês, em meio de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ utilizando a técnica de ICP e espectroscopia Raman, respectivamente. Foi observado que a adição de níquel causa a diminuição na solubilidade do revestimento devido à sua incorporação aos cristais de fosfato. Os autores propuseram que o níquel aumenta a resistência da camada devido à deposição de níquel metálico nos poros, onde o substrato está exposto, atuando de forma semelhante aos banhos de passivação (Banczek, 2008). A Tabela 3 apresenta os tipos de fosfatos mais utilizados.

Tabela 3 – Tipos e propriedades dos fosfatos mais utilizados (Yamaguti, 2012).

Tipo de Fosfato	Processo	Coloração	Propriedades
Fosfato de ferro	Pulverização	Cinza claro ou cinza escuro	Alta aderência a tintas
Fosfato de zinco	Imersão ou pulverização	Azulada	Alta resistência anticorrosiva
Fosfato de Zinco, Manganês e Níquel	Imersão	Cinza escuro à marrom escuro	Excelente resistência anticorrosiva e aderência a tintas

O fosfato de zinco quando aplicado sobre o aço carbono, resulta em camadas de fosfatos com elevada resistência à corrosão, devido à presença de duas fases, a hopeíta (fosfato de zinco) e a fosfofilita (fosfato de ferro e zinco).

A camada de fosfato de zinco sobre aço galvanizado apresenta somente a fase hopeíta que tem menor resistência à corrosão (Tomandl *et al*, 2004). Quando o aço galvanizado passou a ser muito usado, particularmente na indústria automobilística, tornou-se necessária a adição de outros elementos como manganês e níquel ao banho de fosfato de zinco, com o objetivo de aumentar sua estabilidade a meios alcalinos.

Desta forma os banhos denominados de tricatiônicos, compostos por zinco, manganês e níquel, surgiram devido à necessidade de melhoria da resistência à corrosão de revestimentos de fosfato de zinco sobre o aço galvanizado.

Segundo OGLE *et al.* (2004), o Mn^{2+} e o Ni^{2+} substituem o Zn^{2+} formando o que denominou pseudofosfofilita, levando a uma amorfização da camada de fosfato de zinco.

OGLE *et al.* (2004) comprovaram a eficácia da adição de níquel e manganês aos banhos de fosfato de zinco, para aumentar a resistência ao ataque alcalino em aços galvanizados, e boa concordância entre amostras de aço fosfatizadas em banho de fosfato de zinco e amostras de aço galvanizado fosfatizadas em banhos tricatiônicos, sendo este resultado principalmente atribuído à adição do manganês ao banho.

A resistência da camada de fosfato em meio alcalino representa uma importante propriedade das camadas de conversão, particularmente no que se refere à aderência da pintura ao substrato metálico. É comumente aceito que a composição da camada de fosfato tem forte influência na estabilidade química desta interface.

3.4 Mecanismo da Fosfatização

As soluções utilizadas no processo de fosfatização são diluições de ácido fosfórico, contendo um ou mais íons de metais e apresentam essencialmente ácido fosfórico livre e fosfatos primários dos íons metálicos (Narayanan, 2005). Geralmente são usados cátions, como os íons Zn^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} , e ânions aceleradores como os nitritos (NO_2) e nitratos (NO_3) (Zimmermann *et al*, 2005).

Quando metais são colocados em contato com soluções de fosfatização, a reação química inicia-se em regiões micro anódicas onde ocorre a dissolução do zinco superficial (Equação 1) pela ação do ácido fosfórico livre presente no banho (Narayanan, 2005). Nas regiões microcatódicas ocorre a evolução do hidrogênio (Equação 2), reação que consome íons H^+ da superfície do metal, levando a um aumento local de pH (Ramanathan, 1980; Gentil, 2007). A Figura 1 ilustra o processo de fosfatização e apresenta estas reações.

Figura 1 - Reações químicas iniciais no processo de fosfatização.

Na superfície do aço galvanizado a reação que ocorre na interface metal/solução produz fosfato de zinco solúvel (primário) e libera hidrogênio (Equação 3). A evolução do hidrogênio dificulta a ocorrência de reações com íons dos metais pesados, sendo necessário adicionar aceleradores ao banho (Narayanan, 2005).

A formação de fosfato de zinco solúvel causa o empobrecimento local da concentração de ácido livre, resultando em aumento do pH na interface metal/solução. Em análises “*in situ*” com micro-eletrodos, observou-se aumento de pH de 2,8 para 4,5 próximo à região de crescimento de cristais durante a fosfatização do aço (Zimmermann *et al*, 2003 e Klusmann *et al*, 2003). Esta mudança no pH altera o equilíbrio existente entre os fosfatos primários solúveis e os fosfatos insolúveis secundários e terciários dos metais pesados presentes na solução, tais como Zn^{2+} e Mn^{2+} . Este equilíbrio pode ser representado, pelas equações 4, 5 e 6 onde se observa a formação de fosfatos diácidos transformando-se em fosfatos monoácidos (Equação 4), e estes transformando-se em fosfatos neutros (Equações 5 e 6). Como o fosfato neutro é insolúvel, precipita-se na superfície do metal formando a camada de fosfato. Estas reações resultam na regeneração do ácido fosfórico na solução. A Figura 2 apresenta um resumo do mecanismo de formação da camada de fosfato de zinco (Narayanan, 2005; Panossian, 2007).

Figura 2 - Etapas das reações de superfície na fosfatização [Adaptado de (Narayanan, 2005; Panossian, 2007)].

É possível acompanhar os estágios de formação de camadas de fosfato através de medidas de potencial em função do tempo de fosfatização. Isto pode ser visto na Figura 3, na qual estão apresentadas as etapas de formação e crescimento da camada cristalina. Pode ser observado que o potencial do metal é deslocado para valores mais nobres devido à resistência criada pelos fosfatos precipitados sobre a superfície metálica. Esta variação do potencial ocorre normalmente entre 20 e 150 mV, dependendo das condições do tratamento, da superfície metálica e da composição química do banho (Narayanan, 2005; Ghali e Potvin, 1972).

As etapas descritas pela Figura 3 podem ser relacionadas com o mecanismo de fosfatização apresentado na Figura 2, considerando que a **Etapa A** identifica o ataque do ácido fosfórico ao substrato, as **Etapas B e B'** identificam a formação e dissolução do dihidrogeno-fosfato, e a **Etapa C** identifica a formação e deposição do fosfato insolúvel.

Figura 3 - Etapas da fosfatização relacionadas aos valores dos potenciais eletroquímicos medidos durante o processo: (A) ataque eletroquímico; (B) precipitação amorfa; (B') Dissolução do metal base; (C) cristalização e crescimento; (D) reorganização cristalina (Narayanan, 2005; Ghali e Potvin, 1972).

3.5 Processo de Fosfatização

A fosfatização industrial de metais pode ser executada por aspersão ou pelo processo de imersão (Narayanan, 2005), sendo este último o método mais adotado. Neste processo, uma sequência de etapas de limpeza da superfície do metal base, ativação e fosfatização, com seus respectivos enxágues, é utilizada. O tempo de tratamento varia entre 3 e 5 minutos para revestimentos de fosfato tricatiônicos (Panossian, 2003), conforme as etapas descritas à seguir.

Etapa 1. Limpeza mecânica, desengraxamento e/ou decapagem:

A limpeza por processo mecânico, desengraxe e/ou decapagem consiste em retirar da superfície a ser fosfatizada quaisquer resíduos que possam interferir na qualidade da camada de fosfato. Uma superfície limpa, livre de graxas, óleos e

óxidos, é essencial para a obtenção de uma camada de fosfato de boa qualidade. Desengraxantes alcalinos fortes, em concentrações de 1% a 5% e pH entre 10 e 13, são os mais utilizados (ISO 9717:1990; Surtec, 2011).

Etapa 2. Condicionamento ou refinamento do cristal:

O refinamento de grão ocorre antes do estágio de fosfatização e tem o objetivo de aumentar as regiões de nucleação do fosfato por toda a superfície do metal base. Quanto maior a dispersão dos núcleos, aumenta a tendência dos cristais de apresentarem menor granulometria e homogeneidade, condição ideal para a aplicação de tintas. Como condicionadores são normalmente usadas soluções de fosfato de titânio e sódio (Surtec, 2006).

Etapa 3. Fosfatização:

É o estágio de formação da camada de fosfato. As condições do banho influenciarão diretamente as propriedades da camada formada, tais como morfologia, granulometria, porosidade, massa e resistência à corrosão (Yamaguti, 2012). Os parâmetros que devem ser controlados são a temperatura do banho, o tempo de imersão, tipo e concentração do acelerador químico.

Etapa 4. Pós-tratamento de selagem ou passivação:

A selagem ou passivação ocorre por imersão do substrato em solução aquosa com algum composto inorgânico, dentre os quais os compostos de cromo hexavalente ou trivalente, silicatos, fosfatos, boratos, nitritos, molibdatos e cloreto estanhoso são os mais comuns. A passivação reduz a porosidade da camada de fosfato, aumentando sua resistência à corrosão. (Panossian, 2008).

Entre os diferentes estágios ocorre a etapa de enxágue com água, com o objetivo de retirar da superfície do metal resíduos da solução anterior e evitar a contaminação da solução subsequente. É importante ressaltar que a passagem de um estágio para outro deve ser feita rapidamente, de modo a evitar a secagem da superfície em processo de fosfatização.

A Figura 4 apresenta o processo usual de fosfatização em escala industrial, por imersão, na indústria automotiva (P.Peters, 2008).

Figura 4 – Etapa do processo de preparo da superfície para pintura:

(1) Preparação da carroceria para tratamento superficial; (2) Entrada no trilho; (3) Desengraxe primário por aspersão; (4) Desengraxe misto (aspersão e imersão); (5) Lavagem mista com água industrial (aspersão e imersão); (6) Refinador misto (aspersão e imersão); (7) Fosfatização; (8) Lavagem mista com água industrial (aspersão e imersão); (9) Lavagem mista com água desmineralizada (aspersão e imersão); (10) Lavagem final (aspersão); (11) Zona para escoamento; (12) Eletrodeposição cataforética; (13) Lavagem (aspersão); (14) Lavagem em ultrafiltrado recirculado (imersão); (15) Lavagem com água desmineralizada (aspersão); (16) Zona para escoamento; (17) Incinerador; (18) Resfriamento; (19) Saída para a pintura e (X) Controle de qualidade por amostragem.

Fonte: (P. Peters, 2008)

3.6 Oxalato de Nióbio e Amônio

O nióbio é um metal pouco solúvel e para adicioná-lo ao banho de fosfatização utiliza-se o precursor oxalato amoniacal. Nesta pesquisa foi utilizado o oxalato amoniacal fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) que detém a patente para obtenção deste composto (Pereira *et al*, 2004). O oxalato amoniacal de nióbio (ou oxalato de nióbio e amônio) apresenta-se como um sólido branco, de estrutura cristalina monoclinica, com teor de nióbio na faixa de 5% a 30% em peso, solúvel em água, com solubilidade apresentando-se na faixa de 60 a 160 g.L⁻¹ em temperaturas de 20 a 80 graus centígrados, conforme apresentado na Figura 5.

O oxalato de nióbio e amônio, também denominado de “complexo solúvel de oxalato de nióbio”, é geralmente descrito como $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A solução em água não é estável ao longo do tempo em relação à hidrólise, sendo sua estabilização alcançada pela adição do ácido oxálico.

Figura 5 - Solubilidade do oxalato amoniacal de nióbio em função da temperatura (Pereira *et al*, 2004).

O presente estudo avaliou camadas de fosfato obtidas de banhos contendo zinco e manganês, com adição do nióbio nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ppm, para escolha da condição que resulte em camada com maior resistência à corrosão.

A resistência à corrosão do nióbio metálico em diversos meios deve-se à

formação de um filme superficial de óxido de nióbio pelo contato com ar ou em presença de umidade. Estes filmes passivos apresentam características protetoras e fortemente aderentes (Quelhas, 2007).

A Figura 6 apresenta o diagrama de Pourbaix a 25° C para o sistema Nb-H₂O. Este diagrama representa as condições de estabilidade termodinâmica do nióbio e seus compostos na presença de água, e soluções aquosas livres de substâncias capazes de formarem complexos solúveis ou compostos insolúveis (Quelhas, 2007 e Silva, 2007).

Figura 6 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Nb-H₂O a 25 °C (Quelhas, 2007 e Silva, 2007).

É possível observar no diagrama que em toda faixa de pH há tendência de passivação do metal, tanto em meios redutores quanto em oxidantes.

Verifica-se a formação dos óxidos NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ de acordo com as seguintes reações:

Os óxidos NbO e o NbO₂ são instáveis em água e em soluções aquosas, já o Nb₂O₅ apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados (Quelhas, 2007).

3.7 O Papel dos Aceleradores

Os aceleradores permitiram que processos de fosfatização que demoravam horas nos primórdios de sua aplicação, passassem a ser realizados em questão de minutos. Além disso, contribuíram para a redução das temperaturas de fosfatização com grande economia de tempo e demais recursos. Podem ser classificados em mecânicos, eletroquímicos e químicos (Narayanan, 2005).

Aceleradores mecânicos

Um exemplo de aceleração mecânica ocorre no caso da aplicação da fosfatização por aspersão ou “*spray*”. Neste tipo de processo, as camadas de fosfato são formadas mais rapidamente do que no processo por imersão, uma vez que não há o problema da difusão dos constituintes do banho até o substrato metálico, fato que ocorre no processo por imersão. O processo por spray, além de ser mais rápido, as camadas têm menor espessura e os cristais são mais refinados, condições perfeitas para a aplicação de pintura. Entretanto é necessário o constante fornecimento de solução, o que pode causar consumo excessivo de água e insumos (Narayanan, 2005).

Aceleradores eletroquímicos

Muitos métodos de aceleração eletroquímica são descritos na literatura. Coslett utilizou a aceleração pelo método catódico, no início da década de 1909. Estudos posteriores mostraram que a aceleração pela polarização anódica era mais apropriada, pois promovia a dissolução do metal assim como a passivação. Zantout and Gabe (1983) obtiveram camadas com alta massa depositada e baixa porosidade, utilizando a polarização anódica de baixa corrente em curto período de tempo durante a imersão. Ravichandran *et al.* (2000) mostraram a utilidade do par galvânico durante o processo de fosfatização ao utilizar metais mais nobres em contato com o aço durante a fosfatização. Aplicando o princípio da corrente galvânica, a corrosão do aço foi favorecida com menor consumo da acidez livre do banho. Todos estes processos têm a necessidade de se agregar instalações elétricas aos dispositivos de fosfatização, além de consumir energia (Narayanan, 2005).

Aceleradores químicos

Os aceleradores químicos são utilizados para a oxidação de substâncias e metais mais nobres que o aço, tais como o cobre e o níquel. O que se deseja “acelerar”, de fato, é a deposição dos cristais sobre a superfície e, para isso, os aceleradores operam por diferentes mecanismos, despolarizando as reações de redução de hidrogênio sobre os sítios catódicos, ou pela deposição de metais mais nobres, ampliando a incidência de sítios catódicos sobre a superfície. Todavia, é preferível acelerar a deposição pela despolarização, do que pela dissolução do substrato; por isso os agentes oxidantes são mais largamente utilizados. Os mais comuns são os nitratos, nitritos, cloratos, peróxidos e compostos orgânicos.

As combinações mais comuns entre estes aceleradores são nitrito-nitrato, nitrito-cloratos-nitratos e cloratos-orgânicos (Panossian, 2007).

A tabela 4 apresenta os aceleradores inorgânicos mais comuns.

Tabela 4 – Alguns aceleradores inorgânicos usados na fosfatização (Narayanan, 2005)

Tipo do acelerador	Exemplo	Faixa de concentração usada	Vantagens	Desvantagens
NO_3^-	NaNO_3 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1 - 3%	Pouca formação de lama.	A redução do FePO_4 aumenta a quantidade de Fe na camada.
NO_2^-	NaNO_2	0,1 - 0,2 g.L ⁻¹	Oferece rápido resultado mesmo em baixas temperaturas.	Vapores corrosivos. Instabilidade em altas temperaturas. Adição frequente.
ClO_3^-	$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$	0,5 - 1%	Estável em concentrados líquidos.	Natureza corrosiva do clorato e seus produtos de redução. Precipitado gelatinoso dificulta fosfatização.
H_2O_2	H_2O_2	0,05 g.L ⁻¹	Camadas com pouca massa depositada. Sem produtos nocivos. Livre de manchas.	Controle crítico do banho. Alta formação de lama. Baixa estabilidade. Adição contínua.

Os diversos tipos de aceleradores químicos também podem ser classificados como internos, ou seja, são componentes dos concentrados das soluções fosfatizantes, como é o caso dos cloratos e nitratos; ou externos, adicionados posteriormente no preparo dos banhos, como é o caso dos nitritos e peróxidos.

Os nitratos são mais comumente utilizados em banhos de imersão quando se deseja camadas mais espessas e com cristais de dimensões maiores, entretanto necessita de mais tempo de imersão e temperaturas superiores a 90° C. Se os nitratos forem utilizados em conjunto com nitritos, reduz-se o tempo de imersão e a temperatura do banho pode se situar na faixa de 65° C a 70° C, além da possibilidade de se empregar o método de pulverização ou “*spray*” em

alternativa ao de imersão. As camadas de fosfato produzidas têm massa depositada na faixa de 3 g.m⁻² a 6 g.m⁻² (Panossian, 2007).

As contribuições mais importantes do nitrito para o processo da fosfatização são sua ação redutora sobre o hidrogênio nascente, evitando a formação de uma película gasosa isolante que interromperia o processo. O nitrito transforma o hidrogênio nascente em água, ao mesmo tempo em que oxida o excesso de íons Fe²⁺ a Fe³⁺ conforme a equação (10). Os íons Fe³⁺ se combinam com o fosfato e precipitam como fosfato férrico, formando a lama dos banhos, o que evita o deslocamento da reação (3) para a esquerda (Gentil, 2007).

O uso do nitrito como acelerador permite a operação dos banhos em temperaturas menores, na faixa de 45° C a 55° C, com menor emissão de gases nocivos durante o processo de fosfatização, se comparado aos banhos acelerados com nitratos ou nitratos combinados com nitritos. O nitrito é instável em altas temperaturas tendendo a se dissolver, o que obriga a verificação da sua concentração no banho e correção, ou o uso de dosadores com introdução ininterrupta durante o processo (Panossian, 2007).

Só a partir da década de 1940 os banhos acelerados por cloratos passaram a ser utilizados em escala comercial, com concentrações mais baixas e apenas nos banhos à base de zinco, uma vez que são incompatíveis com fosfatos à base de ferro ou manganês (Panossian, 2007). O íon clorato ClO₃⁻ é um poderoso agente oxidante, até mesmo em temperaturas na faixa de 50° C a 60° C, ditas moderadas para o processo de fosfatização, podendo operar sozinho sem a adição de acelerador externo. Este íon possui uma excelente capacidade de manter os íons ferrosos em baixa concentração nos banhos; entretanto, quando o processo de aplicação for por *spray*, pode ser utilizado um acelerador externo como o nitrito de sódio. A ação aceleradora do clorato é dada pela reação:

Pela reação, os íons cloratos, ao consumir os cátions de hidrogênio, proporcionam aumento o pH local e impedem sua permanência na interface do substrato, processo este que se não evitado, retardaria a nucleação de cristais na região. Outro ponto positivo é que mesmo durante a etapa de crescimento, a formação do hidrogênio gasoso e seu posterior desprendimento, deixa para trás uma grande quantidade de defeitos esféricos, o que contribui para o aumento a porosidade da camada de fosfato.

Outra situação que ocorre na utilização dos cloratos é dada pela reação:

Os cloratos são responsáveis pela oxidação dos íons ferrosos a férricos, que se combinam com o ácido fosfórico produzindo o fosfato férrico que se precipita, formando a lama dos banhos, desta forma os teores de cloretos devem ser baixos. A reação global no processo utilizando o fosfato de zinco é representada por:

Apesar das vantagens do uso de cloratos como acelerador químico, há fatores que restringem seu uso, como a formação do gás cloro Cl_2 que é corrosivo e nocivo à saúde dos trabalhadores envolvidos diretamente no processo, além de formar complexos que se incorporam na camada, como por exemplo, o $[\text{Fe}(\text{Cl}_3\text{PO}_4)]^{3-}$. Os banhos também podem se tornar turvos com o tempo de operação, formando um precipitado gelatinoso que adere ao substrato e impede o

processo de fosfatização. Tal situação pode ser contornada com a utilização de aditivos que precipitam o material gelatinoso na forma de lama (Panossian, 2007).

O peróxido de hidrogênio também é um agente oxidante forte e é normalmente utilizado como acelerador químico, por processo de pulverização, em banhos à base de fosfato de zinco, que operam em temperaturas na faixa de 50° C a 60° C. Tem a desvantagem de ser pouco estável em meios ácidos, por isso deve ser constantemente adicionado aos banhos em concentração de 0,05 g.L⁻¹. A reação (14) apresenta a oxidação dos íons ferrosos a férricos pelo acelerador:

Um dos produtos é o ácido fosfórico, que deve ser controlado com a adição de álcalis para manter o banho nas suas condições operacionais, normalmente o óxido ou carbonato de zinco para evitar a adição de elementos estranhos ao banho.

O peróxido de hidrogênio possibilita a formação de camadas de baixa espessura e granulação fina. Seus produtos são água e oxigênio que não afetam as propriedades do banho ou o meio ambiente e não formam manchas nas camadas formadas. Entretanto, a dosagem de peróxido necessita de controle rigoroso, devido ao teor de ácido livre que se forma e aos aditivos para este controle, além do grande volume de lama formado.

Um estudo comparativo em que as características operacionais e impactos nos aspectos de segurança dos aceleradores mais comuns foram analisados, oferece uma explicação clara da preferência pelo nitrito de sódio. A Tabela 5 apresenta algumas das características funcionais que são consideradas na fosfatização, para os nitratos, nitritos, cloratos e peróxidos (Panossian, 2007; Narayanan, 2005).

Tabela 5 – Comparação qualitativa entre os aceleradores químicos mais utilizados. Os aspectos positivos estão indicados com fundo verde e os negativos com fundo amarelo (adaptação de Panossian, 2007).

Pontos [+] e [-]	NO_3^-	NO_2^-	ClO_3^-	H_2O_2
Estabilidade no banho	Sim	Sim	Sim	Não
Retira Ferro	Não	Sim	Sim	Sim
Retira Hidrogênio	Sim	Sim	Sim	Sim
Tóxico	Sim	Sim	Sim	Não
Muito Ativo	Não	Sim	Sim	Sim
Espessura da Camada	Alta	Baixa	Baixa	Baixa
Quantidade de lama	Baixa	Baixa	Alta	Alta
Manchas na camada	Não	Não	Sim	Sim
Adição de Prod. Químicos	Não	Não	Sim	Sim
Afeta qualidade da pintura	Não	Não	Sim	Não
Temperatura	> 90 C	< 90 C	> 90 C	< 90 C

O acelerador escolhido para o presente estudo foi o nitrito de sódio $NaNO_2$.

3.8 Parâmetros Adotados na Pesquisa

O processo de fosfatização utilizado na pesquisa foi o de imersão pela baixa complexidade exigida ao arranjo experimental e facilidade de reprodução.

A solução fosfatizante adotada foi a tricatiônica SURTEC 617 contendo zinco, manganês e níquel, assim como sua variação bicatiônica contendo apenas zinco e manganês, utilizada como base para a adição das concentrações do oxalato de nióbio.

O acelerador químico escolhido foi o nitrito de sódio pelas vantagens funcionais em relação a outros compostos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Diversos compostos, equipamentos e materiais foram utilizados para a execução da parte experimental desta pesquisa. Os principais serão abordados neste item.

4.1 Materiais

Substrato metálico

O substrato usado como base para a fosfatização foi fornecido pela empresa Mercedes Benz do Brasil, e é utilizado no parque fabril de São Paulo em uma de suas linhas. A liga de aço carbono SAE1020 com revestimento galvanizado a quente foi utilizado em todas as etapas da pesquisa.

Solução fosfatizante

O fosfato utilizado foi fornecido pela empresa SURTEC do Brasil, sendo o banho comercial utilizado o concentrado SURTEC 617, composto por zinco, manganês e níquel. Esta empresa também forneceu um concentrado similar, porém sem a adição de níquel, contendo apenas zinco e manganês, no qual foi adicionado o composto de nióbio, para os estudos comparativos desta pesquisa.

Reagentes

Diversos reagentes químicos foram utilizados na execução das etapas da pesquisa, incluindo a preparação das soluções fosfatizantes, no próprio processo de fosfatização e em alguns dos ensaios realizados.

Tabela 6 – Reagentes utilizados

Composto	Finalidade
Azul de Bromofenol $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	Indicador utilizado na titulação dos banhos de fosfato.
Fenolftaleína $C_2OH_{14}O_4$	Indicador utilizado na titulação dos banhos de fosfato.
Hidróxido de Sódio NaOH	Titulante utilizado na titulação dos banhos de fosfato. (0,1 mol.L ⁻¹)
Surtec 610	Refinador à base de titânio para ativação da superfície antes da fosfatização (2,0 g.L ⁻¹).
Surtec 194	Desengraxante alcalino (7% v/v).
Oxalato de nióbio amoniacal $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	Precursor do nióbio nos banhos de fosfato (5,10, 25, 50, 75 e 100 ppm).
Nitrito de sódio NaNO ₂	Acelerador químico no processo de fosfatização. (0,3; 1,0 e 1,5 g.L ⁻¹)
Cloreto de sódio NaCl	Solução adotada nos ensaios eletroquímicos (0,5 mol.L ⁻¹).
Sulfato de Sódio Na ₂ SO ₄	Solução para ensaio de porosidade (35,5 g.L ⁻¹).

4.2 Equipamentos

Diversos equipamentos foram utilizados durante a pesquisa, sendo a maioria de propriedade do Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores do CCTM, alguns de outras unidades do IPEN, de terceiros, ou montados exclusivamente para esta pesquisa.

Linha de fosfatização

Para o estudo da influência do nióbio e do acelerador nas características morfológicas e de resistência à corrosão das camadas de fosfato, uma linha de fosfatização foi reproduzida em pequena escala, utilizando vidraria de laboratório em conjunto com equipamentos para o controle da temperatura e agitação. A Figura 7 mostra a linha montada no laboratório para este estudo.

Figura 7 – Linha de fosfatização em escala reduzida. Banho de desengraxe (1), enxágue duplo (2), banho de refino (3), banho de fosfato (4), banho de passivação (5) enxágue final (6), controlador de temperatura dos banhos (7).

Controlador de temperatura

O principal equipamento de controle da temperatura dos banhos foi montado no laboratório à partir do controlador digital de temperatura, modelo EKVB21 da empresa Every Control do Brasil. Este consiste em 3 unidades de controle digital de temperatura com faixa de leitura entre -50 e $+110^{\circ}\text{C}$ e erro de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, capaz de controlar a temperatura de três banhos simultaneamente. Cada controlador possui um sensor térmico do tipo NTC (*Negative Temperature Coefficient*), revestido por polímero, possibilitando a imersão nos banhos sem contaminação, e uma manta térmica.

Figura 8 – Painel do controlador de temperatura dos banhos em bancada (esquerda) e, manta térmica, termopar e termômetro (direita).

Além do uso de aquecedores sob os béqueres, que possibilitam o atingimento rápido das temperaturas de trabalho desejadas, um controle fino da temperatura dos banhos foi exercido a partir de mantas térmicas, envolvendo as vidrarias. As mantas foram montadas a partir de fios de resistência dispostos paralelamente sobre uma superfície retangular de cartolina, nas dimensões de 11 cm x 30 cm, revestidos externamente com manta de “Kevlar”, reduzindo a perda de calor para o ambiente, e internamente por uma folha de alumínio para melhorar a propagação do calor no contato com a superfície das vidrarias utilizadas, conforme ilustrado na Figura 8.

Em complemento ao controle realizado pelos sensores térmicos tipo NTC conectados ao controlador de temperatura, todos os processos foram monitorados por termômetros de mercúrio modelo Incoterm 5021 com escala de -10 a 110 °C e erro de ± 2 °C.

Balança analítica

Para medir as massas dos reagentes foi utilizada balança analítica marca OHAUS, com 4 casas decimais e erro de 0,001g, disposta sobre uma bancada nivelada e dotada de amortecedores de vibração.

Potenciostato

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica e catódica, e espectroscopia de impedância eletroquímica, foi o potenciostato modelo SP 200, do fabricante BioLogic, Figura 9.

Figura 9 – Potenciostato utilizado neste estudo.

Célula eletroquímica

A célula eletroquímica é parte integrante dos ensaios eletroquímicos, permitindo o arranjo experimental mais apropriado conforme o ensaio que se deseja realizar com o potenciostato. A célula utilizada nesta pesquisa, Figura 10, foi construída em vidro borosilicato, com capacidade de 200 mL de solução, bocal de exposição ao eletrodo de trabalho (amostra) de 1 cm², dotada de capilar de Luggin para favorecer as leituras do eletrodo de referência (Ag_(s)/AgCl_(s) saturado), e compartimento interno para acomodar o contra-eletrodo de platina.

Figura 10 – Célula Eletroquímica. Corpo da célula (1), Contra-eletrodo de platina (2), Eletrodo de referência (3), Eletrodo de trabalho (4), Bacia de contenção (5).

Microscópio eletrônico de varredura - MEV

Três equipamentos foram utilizados para a obtenção de micrografias da superfície das amostras com e sem fosfato. As primeiras imagens foram obtidas por equipamento do LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP. Outras micrografias foram obtidas pelos equipamentos Table Top 3000 fabricado pela Hitachi e EDAX Philips XL30 (figura 11), ambos do IPEN-CCTM.

Figura 11 – Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV EDAX Philips XL30.

Sistema de pintura

Para a realização dos ensaios de névoa salina com recobrimento de tinta, foi utilizado o equipamento DIP COATER, Figura 12, com o objetivo de obter uniformidade do processo de pintura.

O equipamento permite o controle da velocidade de imersão das amostras no recipiente de tinta, garantindo a uniformidade do processo de pintura.

Durante o processo de preparação e aplicação da tinta foram tomadas as providências aplicáveis com base na NBR 14847 Inspeção de Serviços de Pintura em Superfícies Metálicas – Procedimento.

Figura 12 – Dip Coater utilizado para o processo de pintura das amostras. Painel de controle (esquerda) e braço de imersão com amostra fosfatizada (direita).

Câmara de névoa salina

Os ensaios de névoa salina foram executados em câmara Equilam situado na divisão de Inspeções e Laboratórios da Concremat Engenharia e Tecnologia.

As normas de referência utilizadas foram a ASTM B117/09 *Salt Spray Fog Testing* e a NBR 8094/83 Material Metálico Revestido e Não Revestido – Corrosão por Exposição à Névoa Salina.

Figura 13 – Câmara de névoa salina usada neste trabalho.

4.3 Métodos

Parâmetros dos banhos de fosfatização

Para todas as formulações dos banhos de fosfatização, os parâmetros utilizados seguiram os limites recomendados pelo fabricante para seu fosfato comercial ST617 (Surtec, 2006), garantindo a padronização das condições de formação dos cristais sobre a superfície metálica.

Na etapa de desengraxe foi utilizado o desengraxante alcalino Surtec 194 com imersão das amostras por 1 minuto em temperatura de $(80 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Na sequência foi realizado o enxágue duplo para remoção do desengraxante, com imediata imersão das amostras no banho de refino por 1 minuto e trinta segundos em temperatura de $(27 \pm 1) ^\circ\text{C}$. O refinador Surtec 610 contendo tiofosfato de titânio foi utilizado para ativar a superfície do substrato. Isto ocorre através da deposição de titânio na forma metálica ampliando a quantidade de sítios catódicos (Surtec, 2006).

A etapa seguinte foi a imersão das amostras no banho de fosfato por 5 minutos à temperatura de $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Nesta etapa variou-se a concentração do acelerador nitrito de sódio (NaNO_2), obtendo amostras de um mesmo fosfato, aceleradas a $0,3 \text{ g.L}^{-1}$, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, para as avaliações comparativas.

Quando se deseja selar a porosidade da camada, é necessário incluir a etapa de passivação, que neste estudo foi realizada com o próprio fosfato, entretanto contendo nióbio em concentração de 200 ppm.

A última etapa é o enxágue simples e secagem das amostras. A tabela 7 resume as condições utilizadas no presente estudo.

Tabela 7 – Parâmetros dos banhos de fosfato

Desengraxe	Enxague	Refinador	Fosfato	Passivação	Enxágue
1:00 min	Duplo	1:30 min	5:00 min	Variável	Simples
80°C ±1	Ambiente	(27 ±1)°C	(50 ±1)°C	(50 ±1)°C	Ambiente

Um ajuste na acidez livre e total dos banhos contendo nióbio, de 1,0 e 22,0 pontos, recomendado pelo fabricante, para 3,8 e 27 pontos respectivamente, foi necessário durante a realização dos estudos, resultando no aumento a estabilidade dos banhos e na redução do ataque ao substrato e a camada de fosfato durante o processo.

Concentrações de nióbio estudadas

Para definir a melhor formulação do banho de fosfato contendo nióbio, foram realizadas fosfatizações com concentrações deste metal em 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ppm, adicionados em banhos contendo zinco e manganês.

As dimensões das amostras de aço galvanizado utilizados nos banhos foi de 20 mm x 20 mm x 0,9 mm, e as fosfatizações seguiram os parâmetros acima citados.

Ensaio eletroquímico

Todas as amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos para a verificação da resistência à corrosão.

Através da comparação entre as curvas de polarização é possível verificar quais revestimentos oferecem maior bloqueio às correntes de dissolução e quais não oferecem.

Considerando que se trata de camada porosa, não se espera grande diferença entre as curvas potenciodinâmicas, devendo estas ser avaliadas em conjunto com o ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE. As curvas obtidas apresentam comportamentos distintos de acordo com os fenômenos eletroquímicos associados a várias frequências.

O equipamento utilizado foi o potenciostado BioLab SP 200 acoplado a um microcomputador com software de aquisição de dados. As curvas potenciodinâmicas foram obtidas com polarização entre $-1,0 \text{ V} \times E_{ca}$ e $1,5 \text{ V} \times E_{ref}$ com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} . As medidas de EIE foram realizadas no E_{ca} com uma amplitude de perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$, em uma faixa de frequências de 100 kHz até 10 mHz e aquisição de dados com uma taxa de 10 pontos por década.

A célula eletroquímica utilizada foi baseada no modelo FLAT CELL em vidro, com capacidade para 200 mL, área de exposição ao meio de ensaio de 1 cm^2 com capilar de luting integrado. O eletrodo de referência utilizado foi de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ saturado e o contra eletrodo, um fio de platina. A solução utilizada nos ensaios eletroquímicos foi NaCl a $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Avaliação morfológica

Para a avaliação da morfologia dos cristais da camada de fosfato formados foram utilizados equipamentos de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, para a obtenção das micrografias da superfície em aumentos de 100, 500, 1000 e 1500 vezes.

O método de identificação de elementos químicos semi-quantitativo EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), foi utilizado para comparar os percentuais dos metais nas diferentes condições de fosfatização adotadas.

Ensaio gravimétrico

Para avaliação da massa de fosfato depositada em banho contendo composto de nióbio, o padrão comparativo utilizado foi o das camadas obtidas com o fosfato comercial contendo zinco, manganês e níquel.

A verificação da massa depositada sobre o substrato seguiu o estabelecido pela norma ASTM B767-88. Esta foi determinada pela pesagem da amostra antes e depois da remoção do revestimento por imersão em solução de desengraxante alcalino, que não ataca o substrato.

A área total de cada amostra (**A**) foi determinada. Na sequência, as amostras foram lavadas e secadas para serem submetidas ao processo de fosfatização, e logo após, foram pesadas para a determinação da massa (**m₁**).

Em seguida, as placas foram imersas por 3 minutos em banho de desengraxe alcalino (SURTEC 194), para a remoção da camada de fosfato. Foram lavadas, secadas e em seguida pesadas novamente, à temperatura ambiente, para a obtenção da massa (**m₂**)

A massa de fosfato depositada (**m_{fosfato}**) por unidade de área (**A**), dada em **g.m⁻²** é expressa pela equação (15):

$$m_{fosfato} = (m_1 - m_2) \div A \quad (15)$$

Os resultados foram apresentados em formato de tabela e gráfico.

Avaliação da porosidade da cama de fosfato

A porosidade dos revestimentos de fosfato, entendida como sendo irregularidades, frestas, espaços, vazios, ou defeitos da camada que permitam o acesso do eletrólito ao substrato, foi determinada pela técnica de polarização potenciodinâmica catódica, que avaliou as densidades de corrente medida na base dos poros das áreas expostas das amostras, relacionando-as com as densidades obtidas do aço galvanizado sem fosfato (V. F. C. Lins et al, 2010).

O arranjo experimental do sistema eletroquímico consistiu de uma célula de vidro com capacidade para 200 mL, com área de exposição ao meio de ensaio de 1 cm², com capilar de Luggin integrado, contra eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag_(s)/AgCl_(s) saturado e as amostras como eletrodos de trabalho.

O eletrólito utilizado foi 150 mL de solução aquosa contendo 35,5 g.L⁻¹ de Na₂SO₄ em temperatura ambiente.

Antes de iniciar o teste eletroquímico, o eletrólito foi mantido em béquer com capacidade de 5 litros, sem agitação, em exposição ao ar ambiente durante duas horas, com o objetivo de padronizar as condições do meio.

A polarização catódica foi realizada utilizando a taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹ do potencial de circuito aberto a -1.500 mV. O equipamento utilizado foi potenciostado BioLab SP 200 acoplado a um microcomputador com software de aquisição de dados.

Curvas de polarização catódica foram obtidas para o aço galvanizado fosfatado e não fosfatado. Quatro amostras de cada condição de fosfatação foram ensaiadas. A porosidade foi determinada pela comparação das médias dos valores de densidade de corrente no ponto de sobretensão de 150 mV, que se situa no patamar onde a redução de oxigênio ocorre preferencialmente nas curvas de polarização. A porosidade foi calculada de acordo com a equação (16):

$$P = \frac{I_F}{I_D} \times 100 \quad (16)$$

Na equação 16, **P** é o valor percentual de porosidade da camada, **I_F** é a densidade média de corrente das amostras com fosfato e **I_D** é a densidade média de corrente do aço descoberto.

Pintura das amostras

A tinta utilizada foi de padrão automotivo, de nome comercial Stardur, base poliéster, fabricada pela WEG, na cor branco fosco, sem necessidade de diluições, pois já é comercializada pronta para uso.

Para a padronização da espessura de camada de tinta, foi utilizado o método por imersão com velocidade controlada pelo dispositivo DIP COATER.

As amostras foram submetidas a três ciclos de banhos de imersão, intercalados por 30 minutos de exposição a um fluxo de ar quente para acelerar a cura. Em cada ciclo ocorreu 3 imersões de 1 minuto intercaladas por 30 segundos de exposição ao ar para remoção de excesso de tinta e solidificação da camada. A espessura média da película seca obtida foi de $(25 \pm 5) \mu\text{m}$.

Ao final, as amostras foram deixadas ao ar para completar a cura total e, posteriormente, foram embaladas em plástico e acondicionadas em dessecador.

Durante o processo de preparação e aplicação da tinta, foram tomadas as providências aplicáveis com base na NBR 14847 - Inspeção de Serviços de Pintura em Superfícies Metálicas – Procedimento.

Ensaio de névoa salina

Para a avaliação comparativa da resistência à corrosão das camadas de fosfato recobertas com tinta, foi utilizado o ensaio de névoa salina baseado na norma ASTM B117/09 *Salt Spray Fog Testing* e NBR 8094/83 Material Metálico Revestido e Não Revestido – Corrosão por Exposição à Névoa Salina.

Amostras nas dimensões de 5 cm x 8 cm, com e sem tratamento de fosfatização, foram pintadas com tinta automotiva até a espessura de camada de $(25 \pm 5) \mu\text{m}$. As bordas foram cobertas por fita impermeável e a região central da placa sofreu incisão em “I” de 5 cm com penetração até o substrato de zinco.

Para cada condição ensaiada foram preparadas 3 amostras, sendo duas com incisão em “I” na camada de tinta, para avaliar o grau de corrosão sob camada, e uma amostra sem incisão.

As placas foram submetidas ao ciclo de 408 horas em câmara de névoa salina em temperatura de $(35 \pm 1)^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 8 e as Figuras 14 e 15 apresentam os sistemas de pintura ensaiados, o aspecto das amostras preparadas para o ensaio e a disposição destas na câmara de névoa salina.

Tabela 8 – Amostras submetidas ao ensaio de névoa salina

Tipo de Amostra	Número de amostras
Aço galvanizado com tinta*	6
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico comercial (Zn,Mn,Ni) e com tinta*	6
Aço galvanizado com fosfato bicatiônico (Zn,Mn) e com tinta	3
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico (Zn,Mn,Nb 5 ppm) e com tinta	3
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico (Zn,Mn,Nb 10 ppm) e com tinta	3
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico (Zn,Mn,Nb 25 ppm) e com tinta	3
Aço galvanizado com fosfato bicatiônico (Zn,Mn) passivado e com tinta	3
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico (Zn,Mn,Nb 5 ppm) passivado e com tinta	3
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico (Zn,Mn,Nb 10 ppm) passivado e com tinta*	6
Aço galvanizado com fosfato tricatiônico (Zn,Mn,Nb 25 ppm) passivado e com tinta	3

As condições marcadas com asterisco tiveram amostras adicionais ensaiadas, devido a sobre espessura obtida no processo de pintura. Desta forma, foram ensaiadas amostras com a espessura média da ordem de $(25 \pm 5) \mu\text{m}$, assim como as amostras com excesso de espessura da camada, da ordem de $(30 \pm 5) \mu\text{m}$, com o objetivo de verificar o efeito da espessura adicional aos resultados.

Figura 14 – Apresentação das amostras submetidas ao ensaio em câmara de névoa salina.

Figura 15 – Disposição das amostras na câmara de névoa salina.

Ensaio de aderência

A aderência da camada de tinta ao substrato fosfatizado e não fosfatizado, foi avaliada com base na norma NBR 11003 Tintas – Determinação da Aderência, pelo método A, corte em X (modificado para corte em I).

Os ensaios de aderência foram realizados após o ensaio de névoa salina, com o objetivo de avaliar a resistência dos sistemas após o ensaio de corrosão.

4.4 Programa Experimental

Considerando que o processo de fosfatização tricatiônica em banhos contendo composto de Nióbio é uma proposta recente (Yamaguti, 2012) e que, ainda, a formação de cristais de fosfato sobre o aço galvanizado nestes banhos ainda não foi amplamente estudada, a primeira etapa da pesquisa consistiu em investigar qual a concentração de composto de Nióbio seria ideal para a melhor cobertura da superfície.

Foram obtidas camadas de fosfato contendo em banhos contendo Nióbio nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 partes por milhão (ppm).

O efeito da concentração do acelerador nitrito de sódio (NaNO_2) foi investigado utilizando-se as concentrações de 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹.

Os critérios de rejeição e aprovação das camadas obtidas seguiram o fluxograma indicado na figura 16:

Figura 16 – Fluxograma de aprovação das camadas obtidas

Após a escolha das camadas de fosfato com características morfológicas dentro dos padrões esperados, foram avaliadas comparativamente as curvas de polarização anódicas e catódicas com o objetivo de identificar possíveis diferenças em termos de resistência à corrosão.

Após a identificação das melhores características morfológicas e eletroquímicas, o estudo se encaminhou para a caracterização das propriedades físico-químicas e características funcionais do revestimento, como massa, aderência e resistência à corrosão. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos em banhos de fosfato tricatiônico contendo níquel.

Devido às características passivantes do composto de nióbio, o próprio banho de fosfato contendo nióbio na concentração de 200 ppm foi investigado como potencial apassivador da superfície descoberta. O objetivo foi o de avaliar se este poderia ser uma alternativa ao uso de soluções de passivação contendo cromo na etapa de selagem.

5. RESULTADOS

5.1 Morfologia

A formação da camada de fosfato sobre o aço carbono apresenta duas fases, a hopeíta $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ e a fosfofilita $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, como citado anteriormente, tendo esta última maior resistência à corrosão (Fernandes, K.S., 2011). Para a situação em que a camada de fosfato tricatiônico, contendo nióbio, seja formada em aço galvanizado haverá apenas a fase hopeíta, com menor resistência. Tal fato levou ao questionamento sobre qual a melhor condição de concentração do composto de nióbio; e, adicionalmente, a partir das características passivantes do nióbio, qual a melhor concentração do acelerador nitrito de sódio.

Para responder estas questões, foram obtidas camadas de fosfato, formadas sobre o aço galvanizado, em banhos contendo zinco e manganês com a adição de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ppm de nióbio, aceleradas por 0,3; 1 e 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂, respectivamente.

Amostras aceleradas por 0,3 g.L⁻¹ de nitrito de sódio

As micrografias a seguir foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e apresentam a morfologia das camadas de fosfato obtidas nestas concentrações, em banhos acelerados a **0,3 g.L⁻¹ de NaNO₂**.

Figura 17 - Micrografias da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio nas concentrações de (A) 5 ppm, (B) 10 ppm, (C) 25 ppm, (D) 50 ppm, (E) 75 ppm e (F) 100 ppm, acelerados por $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

As micrografias **A** e **B** apresentadas na figura 18 sugerem ser possível adicionar o nióbio aos banhos nas concentrações de 5 e 10 ppm, para a fosfatização sobre o aço galvanizado, pois as camadas obtidas têm distribuição homogênea pela superfície, bom adensamento, cristais com formato lamelar e com comprimento na faixa de 80 e 150 micrometros.

A micrografia **C** (25 ppm) também apresenta distribuição homogênea pela superfície, bom adensamento e cristais com formato lamelar, entretanto com comprimento entre 100 e 300 micrometros, observando-se grandes áreas de interface sugerindo baixa espessura, em que descontinuidades e falhas aumentam a possibilidade de poros.

A micrografia **D** (50 ppm) também apresenta distribuição homogênea pela superfície, com grandes áreas descobertas, cristais com formato lamelar, entretanto, com comprimento em torno de 430 micrometros, totalmente inadequado para processos posteriores de pintura.

A micrografia **E** (75 ppm) praticamente não apresenta nucleação de cristais; e na superfície da amostra apresentada na micrografia **F** (100 ppm) não foi observada a formação de cristais de fosfato

As observações feitas com base nas micrografias apresentadas são apoiadas pela literatura (Quelhas, 2007; Banczek, 2008; Yamaguti, 2012), confirmando que as propriedades passivantes do composto de nióbio são diretamente proporcionais à sua concentração, não sendo possível observar nucleação e crescimento de cristais em concentrações acima de 75 ppm.

Amostras aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de nitrito de sódio

Para investigar o efeito da concentração do acelerador nitrito de sódio na morfologia dos cristais, foi feita a repetição do processo de fosfatização, anteriormente acelerado a $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 , que é a concentração mínima sugerida pelo fabricante da solução fosfatizante. As novas concentrações testadas foram $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, limite máximo sugerido pelo fabricante, e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, isto é, acima deste limite para registro (Surtec, 2006).

A figura 19 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas mesmas concentrações de nióbio, em banhos acelerados a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

41 5ppm
ZnMnNb amostra 41 lado A 5ppm

5 ppm (Nb)

51 10ppm
ZnMnNb amostra 51 lado A 10ppm

10 ppm (Nb)

61 25ppm
ZnMnNb 25ppm Amostra 61

25 ppm (Nb)

71 50ppm
ZnMnNb 50ppm Amostra 71

50 ppm (Nb)

Figura 18 - Micrografias da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio nas concentrações de (A) 5 ppm, (B) 10 ppm, (C) 25 ppm, (D) 50 ppm, (E) 75 ppm e (F) 100 ppm, acelerados por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

As micrografias **A** e **B** apresentadas na figura 19 sugerem que a adição de nióbio aos banhos de fosfatização nas concentrações de 5 e 10 ppm, resulta na fosfatização do aço galvanizado. As camadas de fosfato obtidas têm distribuição homogênea na superfície, bom adensamento, cristais com formato lamelar e com comprimentos entre de 30 e 50 micrometros.

A micrografia **C** (25 ppm) também apresenta distribuição homogênea pela superfície, bom adensamento, cristais com formato lamelar; entretanto, muitos dos cristais apresentam orientação tendendo a paralela em relação ao plano do substrato. Estes resultados sugerem áreas de baixa espessura. Há evidência de poros de geometria circular sugerindo retenção de fase gasosa durante a formação dos cristais. O comprimento dos cristais situa-se entre 30 e 60 micrometros.

A micrografia **D** (50 ppm) apresenta distribuição homogênea pela superfície, com grandes áreas descobertas, cristais com formato lamelar, entretanto com comprimento entre 200 e 300 micrometros, totalmente inadequado para processos posteriores de pintura.

A micrografia **E** (75 ppm) mostra que nesta concentração não há formação de cristais sobre o aço embora haja leve mudança da coloração da superfície em diversas áreas. A micrografia **F** (100 ppm) não apresenta nucleação de cristais e ou variações de coloração.

Amostras aceleradas por $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de nitrito de sódio

A figura 20 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das camadas formadas, nas mesmas concentrações de nióbio, em banhos acelerados a $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 19 - Micrografias da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio nas concentrações de (A) 5 ppm, (B) 10 ppm, (C) 25 ppm, (D) 50 ppm, (E) 75 ppm e (F) 100 ppm, acelerados por $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

As micrografias **A** e **B** apresentadas na figura 20 mostram ser possível a fosfatização do aço galvanizado em banhos com o nióbio nas concentrações de 5 e 10 ppm. As camadas obtidas para estas concentrações de nióbio têm distribuição homogênea pela superfície, bom adensamento, cristais com formato lamelar com comprimento menor do que 20 micrometros.

A micrografia **C** (25 ppm) também apresenta distribuição homogênea pela superfície, bom adensamento e cristais com formato lamelar, entretanto muitos com orientação inclinada ou paralela em relação ao plano do substrato, sugerindo áreas de baixa espessura. Não há descontinuidades visíveis devendo a porosidade se limitar aos defeitos interfaciais nos cristais. O comprimento dos cristais situa-se abaixo de 20 micrometros.

A micrografia **D** (50 ppm) apresenta distribuição homogênea pela superfície, com grandes áreas descobertas, cristais com formato lamelar, entretanto com comprimento entre 60 e 100 micrometros, inadequado para processos posteriores de pintura.

A micrografia **E** (75 ppm) apresenta rara formação de cristais de fosfato e camada de baixa espessura. A micrografia **F** (100 ppm) mostra não ter havido para esta concentração a nucleação de cristais.

As tabelas 9, 10 e 11 resumem as principais características da morfologia dos cristais formados, para as concentrações de 5, 10 e 25 ppm de nióbio nos banhos, pois são as únicas que apresentam cobertura total da superfície. Nas concentrações de 50, 75 e 100 ppm, o nióbio passiva a superfície de tal maneira que impede a nucleação dos cristais, em grandes áreas, ou em sua totalidade, sendo que tais soluções não podem ser consideradas para a finalidade de pré tratamento do processo de pintura.

Resumo comparativo da morfologia

Tabela 9 - Comparativo da morfologia dos cristais formados com a concentração de 5 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂

Banhos contendo 5 ppm de nióbio			
Acelerador	0,3 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹	1,5 g.L ⁻¹
Distribuição	homogênea	homogênea	homogênea
Adensamento	intenso	intenso	intenso
Formato	lamelar	lamelar	lamelar
Orientação	vertical	vertical/inclinada	vertical/inclinada
Comprimento	80 a 150 µm	20 a 50 µm	< 20 µm
Defeitos	Porosidades devido a leve evolução de H ₂ . interface	interface	interface

Tabela 10 - Comparativo da morfologia dos cristais formados com a concentração de 10 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂

Banhos contendo 10 ppm de nióbio			
Acelerador	0,3 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹	1,5 g.L ⁻¹
Distribuição	homogênea	homogênea	homogênea
Adensamento	intenso	intenso	intenso
Formato	lamelar	lamelar	lamelar
Orientação	vertical	vertical/inclinada	vertical/inclinada
Comprimento	80 a 150 µm	20 a 50 µm	< 20 µm
Defeitos	Porosidade devido a leve evolução de H ₂ . interface	interface	interface

Tabela 11 - Comparativo da morfologia dos cristais formados com a concentração de 25 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂

Banhos contendo 25 ppm de nióbio			
Acelerador	0,3 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹	1,5 g.L ⁻¹
Distribuição	homogênea	homogênea	homogênea
Adensamento	intenso	intenso	intenso
Formato	lamelar	lamelar	lamelar
Orientação	vertical/inclinada	vertical/inclinada	vertical/inclinada
Comprimento	100 a 300 µm	20 a 60 µm	< 20 µm
Defeitos	Porosidade devido a alta evolução de H ₂ . interface	Porosidade devido a alta evolução de H ₂ . interface	Porosidade devido a leve evolução de H ₂ . interface

As informações das tabelas 9, 10 e 11, podem ser visualizadas de forma mais objetiva através da figura 20 que compara as micrografias com aumento de 1000x, classificando-as conforme as concentrações do acelerador químico nitrito de sódio e do nióbio.

Torna-se evidente que as características passivantes do composto de nióbio usado neste trabalho atuam sobre a superfície alterando a intensidade de nucleação dos cristais. Isto impede a homogeneização da camada de fosfato e reduz o adensamento dos cristais.

Por outro lado, quanto maior a concentração do composto de nióbio, mais os cristais nucleados continuam a crescer, até serem limitados pelo cristal vizinho, ou até que cesse o tempo de exposição ao banho. Tais camadas são caracterizadas por cristais de maiores dimensões e irregulares, provavelmente contendo maior intensidade de defeitos, o que não se deseja em uma camada protetiva.

Figura 20 - Micrografias da superfície do aço galvanizado (1000x) submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio nas concentrações de 5 ppm, 10 ppm e 25 ppm acelerados por nitrito de sódio nas concentrações de 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹.

5.2 Composição Química das Camadas - EDS

Para a identificação dos metais presentes nas camadas de fosfato, as amostras foram submetidas ao ensaio semi-quantitativo por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Através destes, foi obtida a leitura dos percentuais relativos dos elementos químicos de interesse para o estudo, nas diferentes formações de cristais obtidas.

As figuras 21 a 44 apresentam as características morfológicas mais detalhadas e seus respectivos gráficos obtidos pela sonda EDS, para as amostras fosfatizadas em soluções contendo 5, 10, 25 e 50 ppm de nióbio aceleradas a 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹ de nitrito de sódio.

A concentração de 50 ppm foi incluída para evidenciar as características morfológicas e químicas, deixando claro que não há como utilizar esta concentração de nióbio com o objetivo de tratamento de superfície visando pintura industrial.

Figura 21 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 5 ppm, acelerado a 0,3 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 22 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 23 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 10 ppm, acelerado a 0,3 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 24 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 25 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 25 ppm, acelerado a 0,3 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 26 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 27 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 50 ppm, acelerado a 0,3 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 28 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 29 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 5 ppm, acelerado a 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 30 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 31 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 10 ppm, acelerado a 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 32 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 33 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 25 ppm, acelerado a 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 34 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 35 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 50 ppm, acelerado a 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 36 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 37 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 5 ppm, acelerado a $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 38 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 39 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 10 ppm, acelerado a 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 40 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 41 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 25 ppm, acelerado a 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 42 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

Figura 43 - Micrografia da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização em presença de nióbio na concentração de 50 ppm, acelerado a 1,5 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Figura 44 - Resultados de análise semi quantitativa por EDS dos elementos identificados na área do círculo da micrografia.

As tabelas 12, 13 e 14, apresentam um resumo comparativo dos resultados obtidos por EDS. São observadas proporções semelhantes para todas as amostras dos elementos zinco, oxigênio e fósforo, o que é esperado em função da camada de fosfato possuir apenas a fase hopeíta.

O elemento carbono também foi identificado para todas as amostras, o que é esperado uma vez que o precursor do nióbio é um oxalato. Entretanto, a identificação do nióbio não ocorreu para as concentrações no banho correspondentes a 5 e 10 ppm, em todos os níveis de aceleração química. O nióbio foi identificado na amostra fosfatizada em banho com 25 ppm acelerado com $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de nitrito, e em todas as amostras fosfatizadas em banho com concentração de 50 ppm de nióbio.

Tabela 12 - Percentual dos elementos (em massa) na camada de fosfato obtidos por análise EDS para concentração do acelerador de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2

Elemento	5 ppm (Nb)	10 ppm (Nb)	25 ppm (Nb)	50 ppm (Nb)
Zinco	38,7	44,5	42,7	44,8
Oxigênio	35,4	37,3	37,6	35,1
Fósforo	11,6	12,7	12,7	12,0
Carbono	4,9	4,2	5,8	6,0
Manganês	0,4	0,3	0,3	0,2
Ferro	1,0	0,9	0,9	1,1
Nióbio	-	-	-	0,4
Níquel	-	-	-	0,2

Tabela 13 - Percentual dos elementos (em massa) na camada de fosfato obtidos por análise EDS para concentração do acelerador de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2

Elemento	5 ppm (Nb)	10 ppm (Nb)	25 ppm (Nb)	50 ppm (Nb)
Zinco	51,2	48,8	49,6	47,5
Oxigênio	33,4	35,1	34,8	35,7
Fósforo	10,7	12,4	11,7	12,5
Carbono	3,6	2,9	2,9	3,1
Manganês	0,3	0,3	0,2	0,2
Ferro	0,8	0,5	0,8	0,8
Nióbio	-	-	-	0,2
Níquel	-	-	-	-

Tabela 14 - Percentual dos elementos (em massa) na camada de fosfato obtidos por análise EDS para concentração do acelerador de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2

Elemento	5 ppm (Nb)	10 ppm (Nb)	25 ppm (Nb)	50 ppm (Nb)
Zinco	50,8	48,3	48,8	45,5
Oxigênio	35,7	35,3	35,5	38,2
Fósforo	11,5	12,0	11,7	12,9
Carbono	3,2	3,5	3,4	2,6
Manganês	0,2	0,3	0,2	0,4
Ferro	0,6	0,6	0,4	0,2
Nióbio	-	-	0,1	0,2
Níquel	-	-	-	-

5.3 Comportamento Eletroquímico

A avaliação do comportamento eletroquímico do aço galvanizado e fosfatizado foi realizada por curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, obtidas para as amostras fosfatizadas com as concentrações de 5, 10 e 25 ppm de nióbio nos banhos. Acima destas concentrações as camadas não recobrem integralmente o substrato, sendo desprezadas como opção de revestimento.

A figura 45 apresenta as curvas catódicas para as concentrações de 5, 10 e 25 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 . É possível verificar o deslocamento do potencial de corrosão para próximo de -1 V, mais nobre do que o potencial de estabilização do aço galvanizado não fosfatizado, que apresenta potencial próximo de -1,3 V.

Figura 45 - Curvas de polarização catódicas para $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ do acelerador NaNO_2 .

As curvas de polarização mostram que a camada de fosfato desloca o potencial de corrosão para valores mais nobres e as correntes catódicas para a camada obtida em presença de 5 ppm de nióbio no banho indicam a influência de processos difusionais em dois trechos da curva, enquanto que para as concentrações de 10 ppm e 25 ppm de nióbio, há apenas indicação de controle por ativação. Estes resultados podem sugerir que a camada formada nas condições de menor concentração de acelerador e de nióbio apresenta maior dificuldade de acesso das espécies corrosivas do meio, indicando menor porosidade. As correntes catódicas para as condições de fosfatização apresentadas nesta figura, indicam que para sobretensões catódicas similares, as correntes são menores do que para o aço galvanizado não fosfatizado, mostrando o efeito benéfico da camada de fosfato na polarização das reações catódicas.

Figura 46 - Curvas de polarização anódicas para 0,3 g.L⁻¹ do acelerador NaNO₂.

Na figura 46 é possível verificar que a camada de fosfato não causou a polarização das reações anódicas, mas ao elevar o potencial de corrosão para valores mais anódicos, favorece a dissolução do substrato metálico. Em potenciais da ordem de -1,0 V são observadas correntes muito próximas das do

aço galvanizado não fosfatizado. Estes resultados mostram que a camada de fosfato, devido à sua alta porosidade, não evita a dissolução do substrato exposto ao meio corrosivo na base dos poros.

A figura 47 apresenta as curvas catódicas para as concentrações de 5, 10 e 25 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 . Nesta condição também é verificado o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais próximos de -1 V, ou seja, o enobrecimento do potencial em relação ao potencial do aço galvanizado não fosfatizado (próximo de -1,3 V).

Figura 47 - Curvas de polarização catódicas para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ do acelerador NaNO_2 .

As curvas catódicas para as amostras fosfatizadas em banhos com 10 e 25 ppm de nióbio são semelhantes, ambas apresentando correntes menores do que as do aço galvanizado não fosfatizado. Estes resultados mostram que o efeito destas camadas é a de polarizar, ou dificultar, as reações catódicas. As curvas catódicas das amostras fosfatizadas indicam controle difusional para potenciais inferiores a -1,2 V e correntes limites menores para amostras fosfatizadas em banhos com 10 e 25 ppm de nióbio.

Na figura 48 é observado que embora haja leve polarização da reação anódica, as correntes registradas são muito próximas das do potencial de corrosão do substrato.

Figura 48 - Curvas de polarização anódicas para $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ do acelerador NaNO₂.

A figura 49 apresenta as curvas catódicas para as concentrações de 5, 10 e 25 ppm de nióbio nos banhos, acelerados a $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO₂. Da mesma forma que nos casos anteriores, é possível verificar o deslocamento do potencial de corrosão para próximo de -1 V. Para esta concentração de acelerador ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO₂), as curvas catódicas são semelhantes para todas as concentrações de nióbio (5, 10 e 25 ppm). As correntes para uma mesma sobretensão catódica são menores em presença da camada de fosfato. Os cristais formados nestas condições são muito menores do que os obtidos nas outras situações estudadas, e a influência de processos com controle difusional é evidente em presença de camada de fosfato.

Figura 49 - Curvas de polarização catódicas para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ do acelerador NaNO₂.

Deve-se considerar o efeito da sobretensão da reação de evolução do hidrogênio em substrato de zinco, que pode variar de 0,72 a 1,06 V, para o intervalo de densidades de corrente entre 10^{-3} a $10^{-1} \text{ A.cm}^{-2}$ respectivamente (G. Wraglén, 1985), favorecendo a retenção do hidrogênio gasoso na base dos poros da camada de fosfato.

Figura 50 - Curvas de polarização anódicas para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ do acelerador NaNO_2 .

Na figura 50 é observado que quase não há polarização da reação anódica, e as correntes registradas são muito próximas às do aço galvanizado.

A porosidade da camada de fosfato cria condição de frestas em que inicialmente cada poro se torna uma **célula de concentração**, com excesso de oxigênio fora (área catódica) e limitação de oxigênio dentro dos poros. Estes se tornam áreas anódicas e, por consequência, o pH se torna mais baixo, intensificando as densidades de corrente de dissolução (Ramanathan, 1980; Panossian, 1993)

Como pode ser observado das curvas de polarização anódica, a camada de fosfato por si não confere proteção elevada ao substrato, o que mostra a necessidade do processo de selagem.

A observação das micrografias e das curvas catódicas para as condições estudadas indicam que as características das camadas de fosfato formadas em banhos com nióbio nas concentrações de 10 e 25 ppm, aceleradas com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de nitrito de sódio apresentam condições favoráveis ao uso como base para

sistemas de pintura. As demais condições, pelos resultados até o momento, não parecem promissoras para esta finalidade, provavelmente devido a maior intensidade de descontinuidades e falhas de camada, causando condições de frestas.

5.4 Ensaios Gravimétricos

Os resultados do ensaio gravimétrico para determinação da massa de fosfato depositada por unidade de área são mostrados na Tabela 15 e Figura 51.

Tabela 15 - Resultado do Ensaio Gravimétrico

Massa por unidade de área (g.m^{-2})			
Amostras	5 ppm	10 ppm	25 ppm
1	2,8814	3,5345	3,8398
2	3,4338	3,5593	4,4314
3	3,5772	3,3898	4,3832
4	3,1826	3,5593	3,9801
5	2,8335	3,7944	4,2586
6	2,9458	3,6809	3,9562

Figura 51 - Distribuição da massa identificada por amostra ensaiada (A). Média das massas com desvio padrão (B).

Os resultados estão de acordo com o observado nas micrografias anteriores. A camada do fosfato formada com a concentração de 5 ppm de nióbio, apresentou a maior variação de massa, indicando que as condições do banho são de difícil reprodutibilidade, o que também é apoiado pelos resultados eletroquímicos. O mesmo ocorre com a concentração de 25 ppm de nióbio, que apresentou maior massa por unidade de área, mas também com grande variação. A concentração de 10 ppm de nióbio foi a que resultou em massa depositada mais reprodutível.

5.5 Passivação

As camadas de fosfato possuem porosidade natural devido às imperfeições características do processo de crescimento dos cristais de fosfato com diferentes dimensões. Os poros ocupam entre 0,5 e 1,5% da área recoberta (Narayanan, 2005). Na base dos poros o substrato fica descoberto e deve ser “passivado” em etapa posterior através de banhos passivantes.

Durante as etapas do presente estudo, verificou-se as características passivantes atribuídas ao composto de nióbio (Banczek, 2008; Yamaguti, 2012) e, por este motivo, este foi o escolhido para atuar como agente do processo de passivação.

Como visto anteriormente, o banho utilizado para fosfatização contendo 100 ppm de nióbio passivou completamente a superfície do aço galvanizado, impedindo a nucleação de cristais. Para garantir este efeito, foi utilizado o próprio banho de fosfato tricatiónico, porém com nióbio em concentração de 200 ppm. Os tempos de passivação utilizados foram de 30 e 60 segundos.

Para efeito comparativo também foram passivadas amostras com camadas de fosfato formadas apenas com zinco e manganês, sem adição de nióbio.

A condição do banho de formação da camada de fosfato escolhida foi de 10 ppm de nióbio e 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂, por se mostrar a condição associada com os melhores resultados de morfologia e eletroquímicos obtidos.

Figura 52 - Micrografias da superfície do aço galvanizado submetido ao tratamento de fosfatização (A) ZnMnNb passivado em 30s, (B) ZnMnNb passivado em 1min, (C) ZnMn passivado em 30s e (D) ZnMn passivado em 1min. Todos acelerados por 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂.

As curvas de polarização para amostras com o fosfato bicatiônico de ZnMn, sem adição de nióbio, estão apresentadas nas figuras 53 e 54.

Nas curvas catódicas, apresentadas na figura 53 é possível verificar que para este tipo de fosfato não ocorreu enobrecimento do potencial e as correntes catódicas foram maiores em presença da camada em comparação à ausência desta. Além disso, não se observou efeito significativo da passivação nas correntes catódicas.

Figura 53 - Comparação das curvas de polarização catódicas de amostras fosfatizadas com ZnMn sem passivação, passivado em 30 segundos e 1 minuto, aceleradas por 1,0 g.L⁻¹ de NaNO₂.

Nota-se que as correntes catódicas são maiores com a presença do revestimento do que na condição descoberta. Acredita-se que isto se deve aos poros atuando como frestas, acidificando o meio interno destas e, portanto, favorecendo a reação de redução do H⁺, presente em maiores teores no interior dos poros.

Na figura 54 as curvas anódicas são praticamente idênticas, sugerindo que o efeito da passivação por si não ofereceu uma barreira ao ataque corrosivo.

Figura 54 - Comparação das curvas potenciodinâmicas anódicas de amostras fosfatizadas com ZnMn sem passivação, passivado em 30 segundos e 1 minuto, aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

As curvas de polarização anódicas e catódicas das amostras fosfatizadas com adição de nióbio, estão apresentadas nas figuras 55 e 56.

Tal como ocorreu com as amostras submetidas ao banho de fosfato contendo apenas ZnMn, as amostras contendo nióbio passivadas, também apresentam potencial de corrosão próximo a -1,3 V semelhante ao substrato descoberto.

Figura 55 - Comparação das curvas de polarização catódicas de amostras fosfatizadas com ZnMnNb sem passivação, passivado em 30 segundos e 1 minuto, aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

A curva catódica da camada não passivada, manteve suas características, com seu potencial de corrosão mais nobre, próximo de -1 V, sugerindo que não houve mudança da morfologia ou nas condições do substrato na base dos poros.

Figura 56 - Comparação das curvas potenciodinâmicas anódicas de amostras fosfatizadas com ZnMnNb sem passivação, passivado em 30 segundos e 1 minuto, aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de $NaNO_2$.

É possível verificar que o comportamento catódico e anódico das amostras passivadas são semelhantes aos das amostras com camadas de fosfato bicatiônicas, formadas apenas por zinco e manganês.

A nucleação dos cristais depende das condições da superfície do substrato, que englobam as características físicas iniciais (descontinuidades), processo de limpeza e a ativação na etapa de refinamento. Posteriormente, as condições do banho como a temperatura, o tempo de imersão, agitação, concentração dos metais no banho e do acelerador. Todas estas variáveis são controladas, mas pequenas flutuações podem influenciar a morfologia dos cristais e, conseqüentemente, sua porosidade.

A técnica eletroquímica em que melhor se observou a influência das condições deste tratamento foi a espectroscopia de impedância eletroquímica. Com o objetivo de deixar claro esta questão, para cada condição estudada, foram selecionadas duas curvas representando a menor e a maior impedância

verificada, com comparações efetuadas pelo último ponto medido, na frequência de 10 mHz, projetado contra o eixo Z_{real} .

A figura 57 apresenta o diagrama de Nyquist para amostras fosfatizadas com banho bicatiônico de zinco e manganês, sem a presença de nióbio, nas condições sem passivação, passivadas com 30 segundos e com 60 segundos.

Figura 57 - Diagramas de Nyquist das amostras fosfatizadas com ZnMn, sem passivação e passivadas a 30 e 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

As curvas das amostras sem passivação e passivadas por 1 minuto apresentam valores semelhantes, com o último ponto entre 16 e 17 $\text{K}\Omega$. A passivação em 30 segundos, apresentou resultado de 50 e 72 $\text{K}\Omega$, melhor condição, sugerindo que para a camada bicatiônica formada, isto é, sem a presença do nióbio no banho, a passivação em 30 segundos atua aumentando a resistência da camada.

A figura 58 apresenta o diagrama de Nyquist para amostras fosfatizadas com banho tricatiônico contendo zinco, manganês e nióbio, nas condições sem passivação, passivadas com 30 segundos e com 60 segundos.

Figura 58 – Diagrama de Nyquist das amostras fosfatizadas com ZnMnNb, sem passivação e passivadas a 30 e 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

As curvas da condição sem passivação apresentam valores semelhantes, com os últimos pontos em 17 e 22 $\text{K}\Omega$ na projeção sobre Z_{real} . A camada contendo nióbio representa as amostras passivadas em 30 segundos, e apresenta seus últimos pontos com impedância de 19 e 39 $\text{K}\Omega$.

As curvas em azul representam a condição de passivação em 60 segundos, sendo o sistema de melhor desempenho entre as amostras com adição de nióbio no banho, com resultados 45 e 51 $\text{K}\Omega$, segunda melhor condição do estudo, concordando com os resultados da polarização.

5.6 Comparações com Fosfato Contendo Níquel

A figura 59 compara as curvas potenciodinâmicas catódicas das camadas tricatiônicas contendo níquel e nióbio.

Figura 59 - Comparação das curvas potenciodinâmicas catódicas de amostras fosfatizadas com ZnMnNi e ZnMnNb sem passivação, passivado em 30 segundos e 1 minuto, aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

A figura 59a apresenta as curvas catódicas das amostras fosfatizadas com 5, 10 e 25 ppm de nióbio no banho, comparadas com o banho padrão comercial contendo níquel. Em todos os casos o potencial de corrosão é mais nobre do que o do substrato descoberto, sem diferenças significativas nas densidades de corrente, entre as camadas obtidas, com vantagem para as concentrações de 10 e 25 ppm.

A figura 59b apresenta a comparação entre o fosfato comercial contendo níquel e as condições de passivação estudadas para camadas obtidas com a concentração de 10 ppm de nióbio no banho. É possível verificar que as amostras passivadas tiveram redução de seu potencial de corrosão para valores próximos ao do substrato descoberto, indicando que as camadas obtidas oferecem barreira de menor intensidade contra o ataque corrosivo imposto pela polarização. Tal fato não ocorre para as curvas do fosfato contendo níquel e contendo nióbio sem passivação.

O comportamento das densidades de corrente é um pouco diferente, com vantagem para o fosfato contendo nióbio, que tanto na figura 59a como em 59b apresenta comportamento muito semelhante, o mesmo ocorrendo com o fosfato contendo níquel.

As figuras 60a e 60b apresenta as curvas potenciodinâmicas anódicas indicando que o potencial de circuito aberto para todas as amostras é muito próximo do observado para o substrato descoberto, não ocorrendo polarização das reações anódicas pela presença dos revestimentos de fosfato. Para efeito da proteção anticorrosiva esta é uma situação indesejável, uma vez que para qualquer sobretensão anódica, ou aumento do potencial de oxidação do meio, o aumento da densidade de corrente anódica será favorecida.

(a)

(b)

Figura 60 - Comparação das curvas potenciodinâmicas anódicas de amostras fosfatizadas com ZnMnNi ZnMnNb e ZnMnNb sem passivação, passivado em 30s e em 60s, aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

A figura 61 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras contendo ZnMn, com e sem passivação, incluindo a amostra contendo níquel.

Pode-se verificar que a condição mais favorável foi a das amostras contendo ZnMn passivadas a 30 segundos.

Figura 61 - Diagrama de Nyquist das amostras de ZnMnNi e ZnMn sem passivação e passivadas a 30 e 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

A figura 62 apresenta o diagrama de Nyquist para as amostras contendo ZnMnNb, com e sem passivação, incluindo a amostra contendo níquel.

Pode-se verificar que a condição de passivação por 1 minuto é compatível com o fosfato de comercial contendo níquel.

Figura 62 - Diagrama de Nyquist das amostras de ZnMnNi e ZnMn sem passivação e passivadas a 30 e 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

5.7 Ensaios de Porosidade

A avaliação da porosidade das camadas de fosfato das amostras contendo (a) zinco e manganês; (b) zinco, manganês e nióbio em concentração de 5, 10 e 25 ppm e (c) zinco, manganês e níquel, foi realizada através da técnica de polarização catódica, detalhada anteriormente, apresentando resultados altamente reprodutivos.

Os pontos em vermelho nas curvas representa a sobretensão na qual as comparações foram realizadas.

Figura 63 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado descoberto.

Figura 64 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco e manganês. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 65 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco e manganês, passivado com 30 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 66 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco, manganês e níquel. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 67 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco, manganês e nióbio (5 ppm). Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 68 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco, manganês e nióbio (5 ppm) passivado por 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 69 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco e manganês e nióbio (10 ppm). Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 70 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco, manganês e nióbio (10 ppm) passivado por 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Figura 71 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco, manganês e nióbio (25 ppm). Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 . $|i| \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$

Figura 72 – Curvas potenciodinâmicas catódicas para o aço galvanizado com revestimento de fosfato de zinco, manganês e nióbio (25 ppm) passivado por 60 segundos. Todas aceleradas por $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de NaNO_2 .

Os resultados de porosidade das camadas de fosfato obtidas estão apresentados na tabela (16) e concordam com resultados de estudos realizados em camadas de fosfato e aço galvanizado (V. F. C. Lins *et al*, 2010).

Tabela 16 – Resumo do Resultado do Ensaio de Porosidade

Porosidade das Camadas de Fosfato			
Superfície / Fosfato	Média da densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Média do Potencial (mV) com sobretensão de 150 mV	Porosidade (%)
Sem Fosfato	$44,87 \pm 3,66$	$-1.207,93 \pm 5,01$	-
ZnMn	$2,64 \pm 1,51$	$-1.184,80 \pm 3,41$	$5,9 \pm 1,7$
ZnMn (passivado)	$4,02 \pm 2,37$	$-1.181,94 \pm 1,07$	$9,0 \pm 2,6$
ZnMnNb 5 ppm	$2,39 \pm 0,22$	$-1.182,86 \pm 2,71$	$5,3 \pm 0,2$
ZnMnNb 5 ppm (passivado)	$2,26 \pm 0,30$	$-1.191,13 \pm 6,16$	$5,0 \pm 0,3$
ZnMnNb 10 ppm	$2,62 \pm 0,37$	$-1.185,95 \pm 1,85$	$5,9 \pm 0,4$
ZnMnNb 10 ppm (passivado)	$3,31 \pm 0,43$	$-1.189,33 \pm 1,33$	$7,4 \pm 0,5$
ZnMnNb 25 ppm	$2,02 \pm 0,33$	$-1.195,81 \pm 4,55$	$4,5 \pm 0,4$
ZnMnNb 25 ppm (passivado)	$2,84 \pm 0,68$	$-1.189,79 \pm 5,04$	$6,3 \pm 0,7$
ZnMnNi	$2,66 \pm 0,76$	$-1.158,30 \pm 4,51$	$5,9 \pm 0,8$

Para facilitar a visualização, a figura 73 apresenta o gráfico da distribuição dos valores de porosidade obtidas. É possível verificar que de maneira geral, as amostras passivadas apresentam porosidade ligeiramente superior a das amostras não passivadas, sugerindo que o processo de passivação ataca parcialmente a camada de fosfato. A única exceção ocorreu para a camada de fosfato passivada, obtida em presença de nióbio em concentração de 5 ppm, que apresentou porosidade pouco abaixo da obtida na camada sem passivação, sendo inclusive uma das menores taxas obtidas.

As amostras fosfatizadas em banho contendo apenas zinco e manganês, apresentaram as maiores variações de densidade de corrente, principalmente para as amostras passivadas, reforçando a ideia de que a passivação com o próprio banho de fosfato contendo nióbio, tem efeito na morfologia das camadas, provavelmente devido a pH.

Figura 73 – Distribuição da porosidade média das camadas de fosfato com e sem passivação.

Excluindo o fosfato contendo apenas zinco e manganês, as camadas formadas em presença de níquel e em presença de nióbio, em concentração de 25 ppm e passivada, apresentaram as maiores variações de densidade de corrente, sendo $\pm 0,76 \mu A$ para níquel e $\pm 0,68 \mu A$ para o nióbio, sugerindo que a morfologia de suas camadas pode ter variação de massa além da porosidade. Para o caso do nióbio, a variação de massa ficou bem demonstrada pela figura 52 que apresentou os resultados do ensaio gravimétrico. Entretanto, o mesmo não ocorreu com as amostras sem passivação, que apresentaram menores porosidades em comparação às passivadas.

As camadas de fosfato formadas em presença de nióbio com concentração de 5 ppm, com e sem passivação, apresentaram baixa porosidade e os menores desvios.

As camadas formadas em presença de nióbio em concentração de 10 ppm apresentaram pouca variação nas densidades de corrente, com porosidade semelhante à do fosfato contendo níquel. Entretanto, as amostras passivadas apresentaram a maior porosidade, excluindo as camadas formadas apenas com zinco e manganês passivadas.

5.8 Ensaios em Câmara de Névoa Salina

O ensaio de exposição em câmara de névoa salina das amostras do aço galvanizado pintado e do aço galvanizado fosfatizado e pintado, foi realizado seguindo os procedimentos já citados, pelo período de 408 horas.

Devido a ajustes do processo de pintura, três condições apresentaram espessura de camada de tinta próximas ou superiores a 30 micrometros. Estas amostras foram repetidas e obteve-se camadas de tinta dentro da faixa de espessura esperada. Entretanto, para efeito comparativo as amostras com sobre-espessura foram mantidas dentro do conjunto ensaiado na câmara de névoa salina, com o objetivo de avaliar o efeito da espessura adicional nos resultados.

Espessura das camadas de tinta

A figura 74 apresenta os valores médios e desvio padrão, da camada de tinta depositada nas amostras submetidas ao ensaio de névoa salina.

Figura 74 - Valores médios e desvio padrão da espessura da camada de tinta depositada sobre as amostras ensaiadas em câmara de névoa salina.

O primeiro ponto indicado como “tinta” na figura 74 representa as amostras de aço galvanizado, sem tratamento de superfície por fosfatização, que foram limpas por desengraxante alcalino e submetidas ao processo de pintura. Estas amostras apresentaram sobre-espessura da camada de tinta e foram repetidas.

O ponto indicado como “ZnMn” representa a média da camada de tinta das amostras fosfatizadas em banho contendo fosfato bi-catiônico de zinco e manganês, sem a presença de nióbio, com e sem passivação.

O ponto indicado como “ZnMnNi” representa as amostras fosfatizadas com o banho comercial contendo zinco, manganês e níquel. Estas amostras apresentaram sobre-espessura da camada de tinta e foram repetidas.

Os três últimos pontos representam as camadas de tinta depositadas sobre as amostras fosfatizadas com banho de zinco e manganês contendo nióbio em 5, 10 e 25 partes por milhão, respectivamente, com e sem passivação. As amostras contendo 10 ppm de nióbio apresentaram sobre-espessura e foram repetidas.

Pelo gráfico pode-se observar as médias das camadas com sobre-espessura mais próximas de 30 μm de camada de tinta e maior desvio padrão. Por se tratar das três condições de maior interesse no presente estudo as amostras não foram descartadas, mas serão avaliadas em separado, fornecendo uma visão comparativa neste cenário de maior espessura.

Amostras sem passivação

A sequência de figuras a seguir (75 a 82) apresenta a característica visual das amostras sem passivação, antes, durante e no final do ensaio.

As macrografias apresentadas estão ampliadas 15% em relação ao tamanho original.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 75 - Aço galvanizado.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 76 - Aço galvanizado com sobre-espessura de tinta.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 77 - Fosfato de zinco e manganês.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 78 - Fosfato de zinco, manganês e níquel.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 79 - Fosfato de zinco, manganês e níquel com sobre-espessura de tinta.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 80 - Fosfato de zinco, manganês e nióbio (5 ppm).

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 81 - Fosfato de zinco, manganês e nióbio (10 ppm).

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 82 - Fosfato de zinco, manganês e nióbio (25 ppm).

Amostras passivadas

A sequência de figuras a seguir (83 a 87) apresenta a característica visual das amostras passivadas com 1 minuto para os fosfatos contendo nióbio e 30 segundos para o fosfato de zinco e manganês, antes, durante e após o ensaio.

As macrografias apresentadas estão ampliadas 15% em relação ao tamanho original.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 83 - Fosfato de zinco e manganês passivado em 30 segundos.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 84 - Fosfato de zinco, manganês e nióbio (5 ppm) passivado em 60 segundos.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 85 - Fosfato de zinco, manganês e nióbio (10 ppm) passivado em 60 segundos.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 86 - Fosfato de zinco, manganês e nióbio (10 ppm) passivado em 60 segundos, com sobre-espessura de tinta.

Estado inicial

168 horas

408 horas

Após ensaio de aderência

Figura 87 - Fosfato de zinco, manganês e níobio (25 ppm) passivado em 60 segundos.

As amostras submetidas ao ensaio de névoa salina, de maneira geral, apresentaram maior intensidade de corrosão na área superior das macrografias apresentadas. Nesta região a espessura da camada de tinta está abaixo da média, devido ao método de pintura utilizada, com imersão vertical, e consequente escorrimento por gravidade. Por este motivo, estas áreas ficaram propositalmente posicionadas para baixo no arranjo experimental utilizado.

O valor médio da espessura da camada de tinta na região central da amostra, encontra-se dentro dos padrões apresentados anteriormente, e será a região de interesse para efeito da análise dos resultados.

Os resultados do ensaio foram classificados qualitativamente pelo grau de empolamento observado na borda do corte (EBC), pelo empolamento na borda da amostra (EBA) e pelo empolamento generalizado (EG), quando ocorre por toda a superfície.

Para facilitar a classificação da intensidade, utilizou-se o critério: I – Inicial, M – Moderado, S – Severo e C – Catastrófico.

Para complementar utilizou-se as cores “verde” para identificar uma condição “aceitável” e a cor “vermelho” para a condição “reprovada”.

A coluna “condição” das tabelas, apresenta a identificação da amostra (letra seguida de número) e o código do resultado até aquele momento.

Tabela 17 - Resultado Parcial – 168 horas

Sistema	Condição	Sistema	Condição
Zinco	I2: EG-S	<u>Zinco AE</u>	A2: EG-S
ZnMn	K1: EBC-I	ZnMn P	L2: EBC-I (mín)
Nb 5 ppm	C2: EBC-M;	Nb 5 ppm P	F2: EBC-I (mín)
Nb 10 ppm	D2: EBC-I	Nb 10 ppm P	G5: EBC-I (mín)
		<u>Nb 10 ppm P AE</u>	G2: EBC-I
Nb 25 ppm	E2: EBC-I	Nb 25 ppm P	H2: EBC-I
Níquel	A5: EBC-I (mín)	<u>Níquel AE</u>	B2: EBC-I (mín)

Legenda: EBC – Empolamento na borda do corte
EBA – Empolamento na borda da amostra
EG – Empolamento generalizado
Intensidade: (I) Inicial; (M) Moderado; (S) Severo; (C) Catastrófico
Outros: AE: Alta espessura, P: Passivado

Tabela 18 - Resultado Parcial – 408 horas

Sistema	Condição	Sistema	Condição
Zinco	I2: EG-C	<u>Zinco AE</u>	A2: EG-C
ZnMn	K1: EBA-I; EBC-I	ZnMn P	L2: EBC-I
Nb 5 ppm	C2: EBA-S; EBC-M	Nb 5 ppm P	F2: EBC-M
Nb 10 ppm	D2: EBA-S; EBC-M	Nb 10 ppm P	G5: EBC-I
		<u>Nb 10 ppm P AE</u>	G2: EBC-I
Nb 25 ppm	E2: EBC-M; EBA-S	Nb 25 ppm P	H2: EBA-S; EBC-M
Níquel	A5: EBA-M; EBC-I	<u>Níquel AE</u>	B2: EBC-I

Legenda: EBC – Empolamento na borda do corte
EBA – Empolamento na borda da amostra
EG – Empolamento generalizado
Intensidade: (I) Inicial; (M) Moderado; (S) Severo; (C) Catastrófico
Outros: AE: Alta espessura, P: Passivado

Resultado das amostras sem fosfato

Transcorridas 168 horas de ensaio, o substrato galvanizado e pintado, apresentou empolamento severo na região da borda do corte (EBC), com maior intensidade para a amostra de menor espessura. Por outro, lado a região da borda superior da amostra com maior espessura de tinta (A2), apresentou empolamento generalizado mais intenso do que a amostra com a espessura dentro da média (I2). Provavelmente esta situação está relacionada com a menor permeabilidade da camada da amostra de maior espessura (A2), que retém os produtos de corrosão sob película e com o tempo este material é responsável pelo formato e dimensões dos núcleos de empolamento.

No final do ensaio, com 408 horas transcorridas, a espessura da camada de tinta adicional, da ordem de no máximo 10 micrometros (I2), não foi suficiente para diferenciar os resultados obtidos, pois ambos os sistemas tiveram falha catastrófica, com empolamento generalizado, ruptura e deslocamento localizados.

Resultado das amostras com fosfato de zinco e manganês

No estágio de 168 horas, as amostras com camadas de fosfato formadas com zinco e manganês, apresentavam boas condições, com produto de corrosão em pontos localizados do corte e empolamento em fase inicial, observando-se núcleos de pequenas dimensões, na amostra sem passivação (K1) e pequenas manchas com produto de corrosão mínimo, na região do corte, para a amostra passivada (L2).

Atingidas as 408 horas, a amostra sem passivação (K1) apresentou empolamento moderado de baixo volume, com produto de corrosão na região do corte, aumentando sua intensidade na região de baixa espessura da amostra (topo), entretanto, a camada de pintura permaneceu estável e sem ruptura. Comportamento semelhante ocorreu com a amostra passivada (L2), sendo afetada em área de menor dimensão e apenas na região do corte.

Resultado das amostras com fosfato contendo nióbio (5 ppm)

Na etapa de 168 horas a amostra de fosfato contendo nióbio em concentração de 5 ppm (C2), apresentou empolamento moderado apenas na região do corte. A amostra passivada (F2) apresentou empolamento mínimo na região do corte. Ambas com boa estabilidade da camada de pintura nas demais regiões.

Com 408 horas a amostra sem passivação (C2) apresentou empolamento moderado de baixo volume próximo do corte, na área de maior espessura da amostra, entretanto na área de baixa espessura (topo), houve empolamento generalizado com ponto localizado, apresentando produto de corrosão do aço carbono. A amostra passivada (F2) apresentou resultado satisfatório, com empolamento baixo a moderado na região do corte, com boa estabilidade da camada de tinta, mesmo na área de baixa espessura.

Resultado das amostras com fosfato contendo nióbio (10 ppm)

Com 168 horas a amostra de fosfato contendo nióbio em concentração de 10 ppm (D2), apresentou empolamento mínimo apenas na região do corte, com uma pequena expansão na área de baixa espessura. A amostra passivada (G5) apresentou empolamento mínimo na região do corte e a amostra passivada (G2), com espessura de camada de tinta acima da média, apresentou comportamento semelhante. As três amostras apresentaram boa estabilidade da camada de pintura nas demais regiões.

No final das 408 horas a amostra sem passivação (D2) apresentou empolamento moderado próximo do corte, na área de maior espessura da amostra, entretanto na área de baixa espessura (topo), houve intensificação da área empolada, com ruptura localizada e produto de corrosão adsorvido, entretanto com pouca propagação para a área de baixa espessura. As amostras passivadas (G5 e G2) apresentaram resultado satisfatório, com empolamento baixo a moderado na região do corte, com boa estabilidade da camada de tinta, mesmo na área de baixa espessura.

Resultado das amostras com fosfato contendo nióbio (25 ppm)

Com as 168 horas de exposição, a amostra de fosfato contendo nióbio em concentração de 25 ppm (E2), apresentou empolamento mínimo a moderado apenas na região do corte. A amostra passivada (H2) apresentou empolamento mínimo na região do corte. Ambas com boa estabilidade da camada de pintura nas demais regiões.

Com 408 horas a amostra sem passivação (E2) apresentou empolamento moderado próximo do corte, com ruptura da camada de tinta na área de maior espessura, e na área de baixa espessura (topo), houve empolamento severo, com propagação parcial. A amostra passivada (H2) apresentou empolamento moderado na região do corte, com boa estabilidade da camada de tinta, entretanto, na área de baixa espessura houve propagação de empolamento severo sem ruptura aparente.

Resultado das amostras com fosfato contendo níquel

Na etapa de 168 horas a amostra de fosfato contendo níquel (A5), apresentou pequenas manchas na região do corte, e início de empolamento leve na região de baixa espessura. A amostra com camada de pintura acima da média (B2) apresentou apenas manchas de pequenas proporções na região do corte. Ambas com boa estabilidade da camada de pintura nas demais regiões.

Com 408 horas a amostra com espessura de camada de tinta dentro da média (A5) apresentou mínimo empolamento na região próximo do corte, entretanto na área de baixa espessura (topo), houve empolamento de moderado a severo, sem ruptura da camada de tinta. A amostra de maior espessura da camada de tinta (B2), apresentou resultado satisfatório, com empolamento baixo na região do corte, próximo da área de baixa espessura (topo), com boa estabilidade da camada de tinta, mesmo na área de baixa espessura.

Resultados comparativos

As figuras à seguir apresentam comparações entre as amostras após o ensaio de aderência.

Devido ao processo de pintura por imersão, as amostras apresentaram menor espessura de camada de tinta na metade superior, onde se encontra o orifício de fixação do gancho de suporte. Por este motivo, as imagens a seguir apresentam um traço separando as amostras pela metade, sendo a área superior de baixa espessura e a área inferior de alta espessura. Dentro de cada área foram feitas 5 leituras por aparelho de medição de espessura de camada de tinta, sendo apresentada nas figuras a seguir as respectivas médias.

Figura 88 – Amostras ensaiadas em câmara de névoa salina. Aço galvanizado pintado sem cobertura de fosfato. As espessuras médias da camada de tinta por área, estão indicadas nas imagens de cada amostra (macrografias com ampliação de 15%)

Figura 89 – Amostras ensaiadas em câmara de névoa salina sem passivação. Fosfatos de ZnMn (K1 e K2); Nb 5 ppm (C1 e C2); Nb 10 ppm (D1 e D2) e Nb 25 ppm (E1 e E2). As espessuras médias da camada de tinta por área, estão indicadas nas imagens de cada amostra (macrografias com redução de 11%).

Figura 90 – Amostras ensaiadas em câmara de névoa salina com passivação. Fosfatos de ZnMn (L1 e L2); Nb 5 ppm (F1 e F2); Nb 10 ppm (G4 e G5) e Nb 25 ppm (H1 e H2). As espessuras médias da camada de tinta por área, estão indicadas nas imagens de cada amostra (macrografias com redução de 11%).

Figura 91 – Comparação entre as melhores condições das amostras ensaiadas em câmara de névoa salina. Fosfatos de ZnMnNi (B1 e B2) com Nb 10 ppm (G1 e G2), com maiores espessuras de tinta. ZnMnNi (A4 e A5) com Nb 10 ppm (G4 e G5) com espessuras de tinta dentro do padrão médio. As espessuras médias da camada de tinta por área, estão indicadas nas imagens de cada amostra (macrografias com redução de 11%).

A figura 88 apresenta as macrografias das amostras do aço galvanizado, sem tratamento de fosfato, após os ensaios de aderência realizados depois das 408 horas de exposição em névoa salina. A falha catastrófica deixa muito claro a importância da camada de fosfato como sistema de ancoragem física para a camada de tinta, assim como sua contribuição anticorrosiva para o sistema de pintura.

A figura 89 contém as macrografias das amostras fosfatizadas em banhos contendo apenas zinco e manganês (bordas amarelas) e em banhos de fosfato contendo nióbio a 5, 10 e 25 ppm (bordas azuis), todas não passivadas. É possível observar que houve ataque severo ao sistema de pintura, apresentando perda da camada de tinta acima de 50% da área recoberta, com evidência de produto de corrosão do zinco e, em alguns casos do ferro. Em termos de comparação visual, a camada de fosfato apresentou relativa resistência ao ataque corrosivo, se comparada ao sistema de pintura sem tratamento de fosfatização, entretanto, torna-se evidente a necessidade de um processo de passivação.

A figura 90 apresenta as macrografias das amostras fosfatizadas em banhos contendo apenas zinco e manganês (bordas amarelas) e em banhos de fosfato contendo nióbio a 5, 10 e 25 ppm (bordas azuis), todas passivadas. É possível observar que houve ataque severo aos sistemas sem nióbio no banho (Zn e Mn) e contendo nióbio a 5 e 25 ppm, apresentando perda da camada de tinta próximo ou acima de 50% da área recoberta, com evidência de produto de corrosão do zinco e, em alguns casos do ferro. Entretanto, a amostra fosfatizada em solução contendo nióbio em 10 ppm apresentou a menor perda de aderência desta série.

A figura 91 apresenta as macrografias das amostras fosfatizadas em banhos contendo zinco, manganês e níquel (bordas verdes) não passivadas, e em banhos contendo zinco, manganês e nióbio a 10 ppm passivadas. É possível observar que as camadas contendo nióbio passivadas são comparáveis com as camadas do fosfato comercial contendo níquel, sem passivação, com vantagem para esta última que apresenta menor perda de aderência.

6. DISCUSSÃO

Ao analisar os resultados de morfologia ficou evidente que a formação dos cristais nas concentrações de nióbio em 5, 10 e 25 ppm, foi possível em banhos acelerados por nitrito de sódio nas concentrações de 0,3; 1,0 e 1,5 g.L⁻¹. Pelo critério da falha de recobrimento e dimensões dos cristais, as camadas obtidas na concentração de nióbio de 50 ppm foi descartada. As concentrações de nióbio de 75 e 100 ppm também foram descartadas pela ausência de cobertura da superfície com cristais de fosfato, devido a ação passivante do nióbio.

Nestes primeiros banhos utilizados para a avaliação morfológica foram atendidas as especificações do fabricante para a acidez livre e total, com valor médio em 1,0 e 22,0 pontos, respectivamente. Entretanto, com o avanço da pesquisa houve a necessidade de aumentar a acidez livre dos banhos para 3,8 pontos. Esta condição resultou em melhor estabilidade e reduziu a intensidade do ataque inicial do substrato, responsável pelos defeitos ocasionados pela formação de bolhas, o que ficou evidente na observação da superfície. Por este motivo, as concentrações de 5, 10 e 25 ppm foram as escolhidas para estudo e mantidas durante toda a pesquisa.

Na verificação da composição química das camadas através da técnica semiquantitativa obtida por sonda EDS, ficou evidenciado a proporcionalidade dos elementos de interesse da pesquisa, como o zinco, oxigênio e o fósforo para todas as amostras estudadas. O carbono também foi identificado em todas as amostras, o que é esperado uma vez que o precursor do nióbio é um oxalato. O nióbio só foi detectado pela sonda quando se utilizou concentrações deste elemento a partir de 50 ppm.

As amostras fosfatizadas em presença de nióbio em concentrações de 5, 10 e 25 ppm apresentaram polarização das reações catódicas, com densidades de corrente bem inferiores às do aço galvanizado descoberto. Entretanto, como

pode ser verificado nos resultados dos ensaios gravimétricos, a variação da massa depositada e porosidade nas camadas foram percebidas e reproduzidas pelas curvas dos ensaios eletroquímicos. Nas figuras apresentadas neste trabalho, foram escolhidas as curvas com resultados médios entre as obtidas para uma mesma condição ensaiada. Muitas repetições foram necessárias atestando que a formação das camadas de fosfato possui variabilidade. Esta variabilidade está diretamente relacionada com a porosidade das camadas, pois a morfologia dos cristais e seus defeitos influenciam o acesso do eletrólito ao substrato e funcionam como frestas. Ainda, deve ser considerado o efeito da sobretensão da reação de evolução do hidrogênio sobre o zinco, que é quase o dobro do valor em relação ao ferro. Esta é uma possível explicação para a polarização da reação catódica observada.

As curvas potenciodinâmicas anódicas para as camadas de fosfato apresentaram uma sutil polarização da reação, tendo comportamento muito semelhante ao do substrato descoberto, o que reforça a necessidade da etapa de passivação.

Considerando as observações feitas até o momento, quanto a morfologia e os resultados dos ensaios de polarização catódica e anódica, verificou-se que as concentrações de 10 e 25 ppm de nióbio, aceleradas a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de nitrito de sódio, apresentaram as condições mais favoráveis.

No ensaio gravimétrico verificou-se que as camadas formadas em presença de nióbio com 5 ppm apresentaram o maior desvio padrão, indicando que esta condição não é a mais apropriada para uso comercial. A condição de 10 ppm de nióbio apresentou a menor variação de massa depositada, sugerindo melhor reprodutibilidade. A condição de 25 ppm também apresentou alto desvio padrão, entretanto menor do que o observado para 5 ppm. Outra informação interessante obtida foi que quanto maior a concentração de nióbio, maior a massa depositada, o que pode ser muito útil dependendo da aplicação que se deseja para a camada formada.

A concentração de nióbio escolhida para uso na solução passivadora foi a de 200 ppm. Este foi adicionado no próprio banho de fosfato contendo zinco e manganês.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram diferenças entre os tratamentos, indicando aumento da resistência à corrosão e sugerindo que a passivação pelo oxalato de nióbio ocorre na base dos poros. Todavia, o rápido aumento de corrente durante a polarização anódica, sugere que a interação do oxalato de nióbio com o zinco do substrato é fraca e não resiste à sobretensões aplicadas. Foi observado que as impedâncias do material com processo de passivação por 60 segundos, das camadas formadas em banho com 10 ppm de nióbio, ou 30 segundos para as camadas formadas em banhos batiônicos compostos por zinco e manganês, apresentaram impedâncias similares e superiores às das camadas do fosfato obtido em presença de níquel.

Os ensaios realizados para a avaliação da porosidade das camadas de fosfato sustentam estas suposições, apresentando valores de porosidade maiores para as camadas submetidas ao processo de passivação, embora apenas levemente superiores. As camadas formadas em presença de zinco e manganês apresentaram as mais altas porosidades e os maiores desvios, o que concorda com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, em que este fosfato alcançou os maiores valores de impedância. A segunda maior porosidade verificada foi para as camadas de fosfato formadas em presença de 10 ppm de nióbio, passivadas, também concordando com os resultados de impedância. As camadas de fosfato formadas em presença de nióbio não passivadas, apresentaram valores de porosidade inferiores aos das camadas obtidas em presença de níquel, particularmente em banho com 25 ppm de nióbio.

Os resultados dos ensaios em câmara de névoa salina apoiam os obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. As áreas das amostras passivadas que sofreram ataque corrosivo foram menores que as não passivadas, principalmente para as camadas formadas em presença de 10 ppm de nióbio nos banhos. Isto pode ser facilmente verificado nas figuras 89 (sem

passivação) e 90 (passivadas) com as amostras dispostas lado a lado, após os ensaios de aderência.

A figura 91 apresenta uma comparação da melhor condição das camadas de fosfato obtidas em banho contendo nióbio, ou seja, em presença de 10 ppm de nióbio e passivada, em relação às camadas de fosfato contendo níquel, após os ensaios de névoa salina e de aderência, respectivamente. Pode ser verificada a similaridade do desempenho das duas formulações, com vantagem para o fosfato contendo níquel que apresentou maior resistência ao ataque corrosivo, podendo ser atribuída à menor solubilidade que confere às camadas de fosfato (Banczek, 2008; Ogle, 2004).

Devido ao processo de pintura, as amostras apresentaram regiões de maior e menor espessura da camada de tinta, o que favoreceu a avaliação dos fosfatos nestas duas condições. Pode ser verificado que quanto maior a espessura da camada de tinta, maior o sinergismo com a camada de fosfato e conseqüentemente maior a aderência do sistema.

7. CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho foi o de caracterizar os revestimentos de fosfato, obtidos em presença de nióbio nos banhos, comparando sua eficácia em relação ao revestimento de fosfato contendo níquel, ambos formados sobre o substrato de aço galvanizado, para avaliar a possibilidade de substituição definitiva do níquel pelo nióbio. Ainda, considerando as propriedades passivantes do nióbio, estudou-se a possibilidade de evitar o uso dos banhos contendo cromo para etapa de selagem.

A morfologia das camadas obtidas apresentou similaridade nas condições estudadas, sendo reprodutivas, entretanto o comportamento eletroquímico apresentou variação. Isto pode ser explicado pela diferença de porosidade das camadas que é dependente das condições da preparação de superfície e dos parâmetros dos banhos. As faixas de impedância encontradas nos diagramas de Nyquist, reforçam esta hipótese.

Pelos ensaios realizados foi possível concluir que quanto maior a concentração do nióbio no banho de fosfatização, maior a passivação do substrato, reduzindo os sítios de nucleação e, por consequência, os cristais nucleados atingem maiores dimensões e massa depositada, havendo um limite situado acima de 25 ppm, em que a passivação impede a nucleação em áreas extensas, inviabilizando seu uso como pré tratamento de pintura.

A porosidade das camadas obtidas em presença de nióbio é semelhante a do fosfato contendo níquel. Todas as camadas obtidas em presença de nióbio apresentaram menores desvios em relação ao níquel, sugerindo melhor adensamento e uniformidade.

Devido a característica passivante do nióbio, a melhor concentração do acelerador nitrito de sódio foi de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ que representa o limite máximo da faixa de utilização comercial. Acima desta concentração há formação de grande

quantidade de produtos precipitados, o que representa industrialmente a formação de lodo que é um resíduo altamente indesejável.

A habilidade de passivação do substrato observada para as altas concentrações de nióbio levou a utilização do próprio banho de fosfatização, com alto teor de nióbio (200 ppm), como alternativa à passivação com cromato. Os resultados em câmara de névoa salina comprovaram que a passivação melhorou a resistência à corrosão das amostras pintadas. Entretanto, para considerar este tratamento como opção definitiva ao cromo, estudos comparativos mais detalhados devem ser efetuados.

A melhor condição de fosfatização contendo nióbio foi a de concentração em 10 ppm e passivada, que apresentou morfologia lamelar compatível com o que se espera da superfície de pré tratamento para pintura. Os valores de massa para esta condição foram em média próximos a $3,5 \text{ g.m}^{-2}$ e a porosidade foi semelhante à das camadas contendo níquel, dentro dos padrões comerciais.

Embora tenha sido verificada a similaridade do desempenho das duas formulações, com vantagem para o fosfato contendo níquel, este ainda apresenta maior resistência ao ataque corrosivo, devido a sua menor solubilidade em ambiente alcalino.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar detalhadamente os fenômenos que ocorrem na base dos poros, fator que influencia a resistência à corrosão, e, portanto a aderência do sistema de pintura sob ataque.

Estudar os fatores que afetam a estabilidade dos banhos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YAMAGUTI, R. C. L. ***Avaliação de alternativas ao uso de níquel e cromatos no processo de fosfatização tricatiónico aplicado ao aço carbono.*** 2012. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

BANCZEK, E. P. ***Desenvolvimento e Caracterização de Camadas de Fosfato de Zinco/Níquel e Zinco/Nióbio.*** 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

OGLE, K.; WOLPERS, M. ***Phosphate Conversion Coatings. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.*** ASM Handbook, ASM International, 2003, Vol. 13A, p. 712-719.

NARAYANAN, SANKARA. ***Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coating – A Review.*** Rev.Adv.Mater.Sci. 9 2005 130-177.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION – CDC. ***Occupational Health Guideline for Nickel Metal and Soluble Nickel Compounds.*** Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0445.pdf>>. Acesso em setembro de 2013.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. ***Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans – Chromium, Nickel and Welding.*** World Health Organization. IARC Monographs, vol. 49 IARC Lion - France 1990.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. ***Nickel Compounds.*** Disponível em <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nickel.html>>. Acesso em setembro de 2013.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH – NIOSH
Hexavalent Chromium.

Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/>>. Acesso em setembro de 2013.

FERNÁNDEZ, A. C. **La Fosfatación. Tratamiento Anticorrosivo. Base adherente para lãs pinturas. Para la deformación em frio de los metales. Mejora la lubricación em condiciones severas.** Ed, José Oriol Ávila Montesó. Barcelona, 1962.

GENTIL, V. **Corrosão.** LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 5a. Edição 2007, Rio de Janeiro.

SOUZA JR, O. B. A **Nanotecnologia Aplicada a Prevenção da Corrosão: Uso de Nanocerâmicos de Alumina e Zircônia.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2008.

ZEMPULSKI, L. N.; ZEMPULSKI, M.F.S. **Fosfatização – Dossiê Técnico.** 2007. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná.

FILHO, A. F. **Tiras de Aço Relaminadas a Frio e Fosfatizadas Aplicadas em Processos de Estampagem – Parte 1.** Siderurgia Brasil, Edição 51, 2008.

KLUSMANN, E.; SCHULTZE, J. W. **pH-Microscopy: technical application in phosphating solutions.** Electrochimica Acta 48 (2003), p. 3325-3332.

PANOSSIAN, Z., SANTOS, C. A. L. **Fosfatização de metais ferrosos. Parte 5 – Mecanismos de Fosfatização.** Corrosão & Proteção, Janeiro / Fevereiro, 2007. Págs. 24-26.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9717:1990 Phosphate conversion coatings for metals - Method of specifying requirements.**

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. **Fosfatização de Metais Ferrosos. Parte 13 – Os Estágios de um processo de fosfatização.** Corrosão & Proteção. Maio / junho de 2008. Págs. 23-24.

PEREIRA, A. T.; OLIVEIRA, K. A.; MONTEIRO, R. S. **Processo de produção de oxalato amoniacal de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio e uso do mesmo.** Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá/MG. Patente Número PI 0403891-6 de 15/09/2004.

QUELHAS, K.A.S. **Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico.** Tese (Doutorado) Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamentos de hidrogênio.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

ZIMMERMANN, D; MUNOZ, A.G.; SCHULTZE, J.W. **Microscopic local elements in the phosphating process.** Electrochimica Acta, Volume 48, Número 20, 30 Setembro, 2003, p. 3267-3277(11). Elsevier.

KLUSMANN, E.; KÖNIG, U., SCHULTZE, J. W. **Electrochemical characterization of phosphate layers on zinc coated steel.** Materials and Corrosion Volume 46, Issue 2, pag. 83–91. Fevereiro, 1995.

OGLE, K., TOMANDL, A., MEDDAHI, N., WOLPERS, M. **The alkaline stability of phosphate coatings. I: ICP atomic emission spectroelectrochemistry.** Corrosion Science 46 (2004) 979–995.

TOMANDL, A., WOLPERS, M., OGLE, K. **The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy.** Abril, 2004, Págs. 997-1011.

NARAYANAN, SANKARA. **Influence of various factors on phosphatability – an overview.** Metal finishing. v.94, n. 6, p.86-90, june. 1996.

ZIMMERMANN, D.; MUÑOZ, A.G.; SCHULTZE, J.W. **Formation of Zn–Ni alloys in the phosphating of Zn layers**. Surface and Coatings Technology 197 (2005), p. 260 – 269.

RAMANATHAN, V. L. **Corrosão e Seu Controle**. 1980. Hemus Editora Ltda. São Paulo.

GHALI, E. L. and POTVIN, R. J. A. **The Mechanism of Phosphating of Steel**. Corrosion Science, 1972, Vol. 12, p. 583 - 594

SURTEC DO BRASIL LTDA. **Boletim Técnico SurTec 194 - Desengraxante, Decapante e Desoxidante Altamente Alcalino** - 2011

SURTEC DO BRASIL LTDA. **Boletim Técnico Surtec 610V Refinador para Fosfato de Zinco** - 2006

TETTO DE BEM, P. P. **Minimização do Efluente Gerado em Pré-Tratamento de Pintura Automotiva: Um Caso Industrial**. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, 2008.

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. **Fosfatização de Metais Ferrosos. Parte 1 – Corrosão & Proteção**. Maio/junho de 2006. Págs. 22-23.

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. **Fosfatização de Metais Ferrosos. Parte 9 – Aceleradores: Nitrato e Nitrito** – Corrosão & Proteção. Setembro/Outubro de 2007. Págs. 26-28.

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. **Fosfatização de Metais Ferrosos. Parte 10 – Aceleradores: Cloratos e Outros** – Corrosão & Proteção. Setembro / Outubro de 2007. Págs. 28-32.

SURTEC DO BRASIL LTDA. **Boletim Técnico SurTec 617** – Fosfato Tricatiônico Bi-componente – 2006.

SURTEC DO BRASIL LTDA. **Boletim Técnico SurTec 612X** - Acelerador para Fosfato de Zinco – 2006

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 14847:2002** - *Inspeção de Serviços de Pintura em Superfícies Metálicas* – Procedimento.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM B117:2011** - *Standard Practice for Operating Salt Spray Fog Apparatus*.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8094:1983** - *Material Metálico Revestido e Não Revestido – Corrosão por Exposição à Névoa Salina*.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM B767-88 (Reapproved 2010)** – *Standard Guide for Determining Mass Per Unit Area of Electrodeposited and Related Coatings by Gravimetric and Other Chemical Analysis Procedures*.

TEIXEIRA, C. H. S. B.; ALVARENGA, E. A.; VASCONCELOS, W. L.; LINS, V. F. C. *Effect of porosity of phosphate coating on corrosion resistance of galvanized and phosphated steels Part I: Measurement of porosity of phosphate*. 2010 Materials and Corrosion, 61, Nr. 9999, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11003** *Tintas – Determinação da Aderência pelo método A corte em X e pelo método B corte em grade*.

WRAGLÉN, G. *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*. 1985. Chapman a Hall Ltd, USA.