

## Estudo Comparativo de Fosfato Tricatiônico substituindo Ni por Nb

Luiz Antônio Rossi Jazbinsek<sup>1</sup>, Rosele Correia de Lima<sup>2</sup>, Isolda Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mestrando - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, <sup>2</sup>Doutora - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, <sup>3</sup>PhD - Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

### Abstract

---

The steel surface treatments with conversion coatings based on phosphate compounds are widely used in industry. The phosphating process requires huge quantities of water, with its treatment system and correct discharge to the environment. Solutions that increase the efficiency of industrial processes and at the same time reduces environmental risks are important today and in the future, making it the focus of research in the various knowledge areas. One focus of research concerning environmental preservation has been the replacement of nickel by other environmentally friendly additives in tricationic phosphate baths with the aim of reducing environmental impact and to obtain phosphate layers with physical properties and corrosion resistance comparable to those formed in nickel containing baths. The present study compares the morphological characteristics and corrosion resistance of two kinds of tricationic phosphate layers, one formed in a bath with nickel and the other in a solution with niobium oxalate replacing nickel. The morphology of the phosphate layer was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and the corrosion resistance of the phosphated steel was investigated by polarization methods (anodic and cathodic), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the replacement of nickel by niobium oxalate led to significant morphology modification with larger phosphate crystals being obtained in the bath with niobium oxalate comparatively to that with nickel. However, the polarization curves for both kinds of phosphates were similar showing similar current densities and suggesting that the niobium oxalate could be considered a potential replacement for nickel in phosphating baths.

### Resumo

---

Os tratamentos de superfície de aço com revestimentos de conversão à base de compostos de fosfato são amplamente utilizados na indústria. O processo de fosfatização requer grandes quantidades de água, com seu sistema de tratamento e de descarga apropriada para o ambiente. Soluções que aumentem a eficiência dos processos industriais e, ao mesmo tempo, reduzam os riscos ambientais são importantes hoje e no futuro, tornando-se o foco de pesquisa nas diversas áreas do conhecimento. Um foco de pesquisa sobre preservação ambiental tem sido a substituição de níquel por outros aditivos ambientalmente amigáveis em banhos de fosfato tricatiônico, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental e obter camadas de fosfato com propriedades físicas e resistência à corrosão comparáveis àqueles formados em banhos contendo níquel. O presente estudo compara as características morfológicas e resistência à corrosão de dois tipos de camadas de fosfato tricatiônico, uma formada em banho com níquel e outra em uma solução com oxalato de nióbio substituindo níquel. A morfologia da camada de fosfato foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a resistência à corrosão do aço fosfatizado foi investigada por meio de métodos de polarização (anódica e catódica) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram que a substituição de níquel por oxalato de nióbio levou a significativa modificação da morfologia, com cristais maiores de fosfato sendo obtidos no banho com oxalato de nióbio comparativamente aos com níquel. No entanto, as curvas de polarização para ambos os tipos de fosfatos foram semelhantes mostrando densidades de corrente próximas, sugerindo que o oxalato de nióbio pode ser considerado uma substituição potencial para o níquel em banhos de fosfatização.

**Palavras-chaves:** Fosfatização tricatiônica, Morfologia, Oxalato de Nióbio, Corrosão.

### 1. Introdução

---

A utilização de chapas cada vez mais finas nas indústrias automobilística e de eletrodomésticos de linha branca, somada à necessidade de maior resistência dos produtos finais, tem deixado como responsabilidade dos tratamentos de superfície a garantia da durabilidade destas chapas quanto à resistência aos processos de corrosão. Dessa forma, a tecnologia dos pré-tratamentos para garantia da aderência entre o substrato e os revestimentos posteriores, bem como dos próprios revestimentos de tinta, tem passado por desenvolvimentos constantes.

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

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

Atualmente, várias pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de atender as crescentes demandas por processos ambientalmente amigáveis e, entre estas, tem-se a substituição do níquel em banhos de fosfatização por outros elementos de menor impacto ambiental, como o oxalato de nióbio [21,22].

O objetivo deste trabalho foi investigar e comparar as características morfológicas e a resistência à corrosão de dois tipos de camada de fosfato tricatiônico, uma já adotada industrialmente e formada em presença de níquel, enquanto a outra foi desenvolvida em laboratório, a partir da solução comercial, com a substituição do níquel por um composto à base de oxalato de nióbio, ambas obtidas à temperatura de 50 °C.

## 2. Materiais e Métodos

---

### 2.1 Preparação de amostras

Amostras de aço-carbono SAE 1020 com dimensões de 20 mm x 30 mm x 0,9 mm foram utilizadas como substrato no processo de fosfatização. A superfície das amostras foi lixada com lixas de carbetto de silício, sucessivamente nas granas #220, #320, #400 e #600, e, em seguida, as amostras foram imersas em desengraxante alcalino por 5 minutos (80 ±1) °C e lavadas com água deionizada. Subsequentemente, estas foram imersas em solução alcalina de fosfato de titânio, com concentração de 3 g L<sup>-1</sup>, por 90 s (25 ±1) °C, para ativação da superfície. Finalmente, as amostras foram imersas em banhos de fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Ni) durante 5 minutos, à temperatura de (50 ±1) °C. O mesmo procedimento foi adotado para o banho de fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Nb) em que o níquel foi substituído pelo composto de nióbio. O acelerador utilizado foi o nitrito de sódio na concentração de 1 g L<sup>-1</sup>. Posteriormente, as amostras foram lavadas em água deionizada e secadas ao ar.

### 2.2 Caracterização da camada de fosfato

A morfologia das camadas de fosfato foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e o comportamento eletroquímico das amostras foi estudado por ensaios de polarização, anódica e catódica, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com eletrodos de trabalho com área exposta de 1 cm<sup>2</sup>. Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Os ensaios de polarização anódica foram realizados potenciostaticamente desde o potencial de circuito aberto (E<sub>ca</sub>) até um sobrepotencial de +1.000 mV, e os de polarização catódica, desde o potencial de circuito aberto (E<sub>ca</sub>) até um sobrepotencial de -1.000 mV, ambos com taxa de varredura de 0,5 mV s<sup>-1</sup>. Os ensaios de EIS foram realizados no E<sub>ca</sub> com uma amplitude de perturbação de 10 mV em uma faixa de frequências de 100 kHz até 10 mHz usando uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década.

## 3. Resultados e Discussões

---

A Figura 1 mostra as curvas de polarização anódica para amostras de aço e aço fosfatizado, obtidas em solução de cloreto de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Nota-se que as camadas de fosfato obtidas, quer seja em banhos com Ni (curvas em verde) ou com composto de Nb (curvas em azul), causaram polarização da reação anódica em intensidades equivalentes. Esta figura mostra também que a camada de fosfato causou o enobrecimento do potencial de corrosão, e a diminuição da taxa da reação no potencial de corrosão, que foi da ordem de 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>, típica de materiais passivos. Nas curvas de polarização anódica das amostras de aço com camada de fosfato, nota-se também o aumento pronunciado de corrente em potenciais de aproximadamente -400 mV, indicando a quebra do filme protetor na superfície do aço. A partir deste potencial, as densidades de corrente se aproximam das correspondentes ao aço sem recobrimento e, em alguns casos, passa a ser superior à do aço, indicando um intenso ataque localizado do substrato metálico.

As curvas catódicas para os dois tipos de camada de fosfato, mostradas na Figura 2, são indicativas de controle por difusão, com densidades de corrente limite próximas, o que sugere que para o processo catódico, são as condições do meio, e não a superfície que controla a cinética. Ambas as curvas mostram polarização da reação catódica em relação ao aço sem camada, sugerindo que o fosfato poroso dificulta o acesso das espécies reagentes até o substrato metálico. Este fato contribuiu para a diminuição das taxas de corrosão das amostras recobertas.

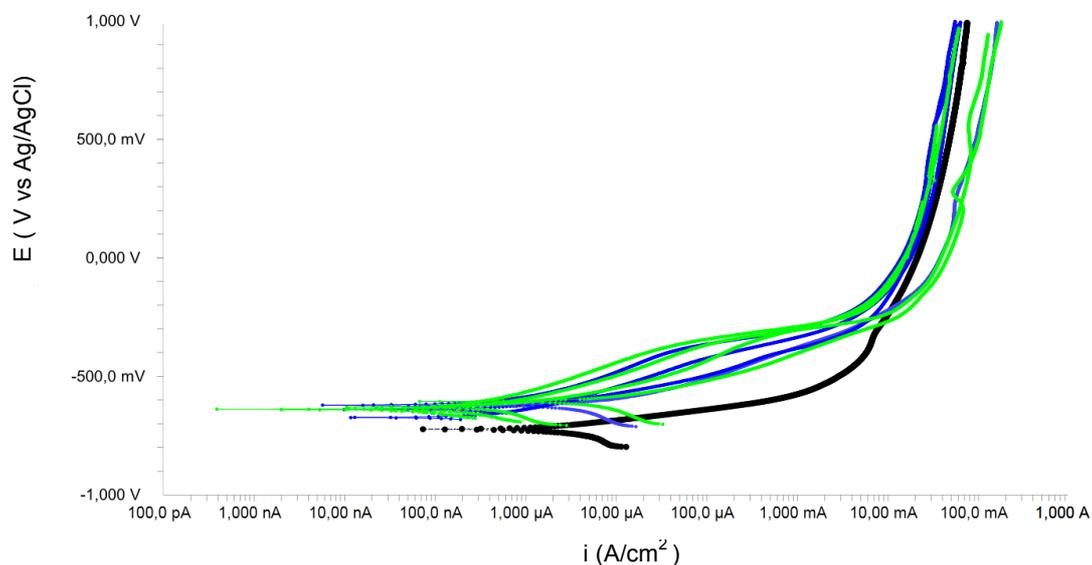


Figura 1 – Curvas de polarização anódica para aço sem recobrimento (curva em preto), aço com camada de fosfato obtida em presença de níquel (em verde), e aço com camada de fosfato obtida em presença de composto de nióbio (em azul).

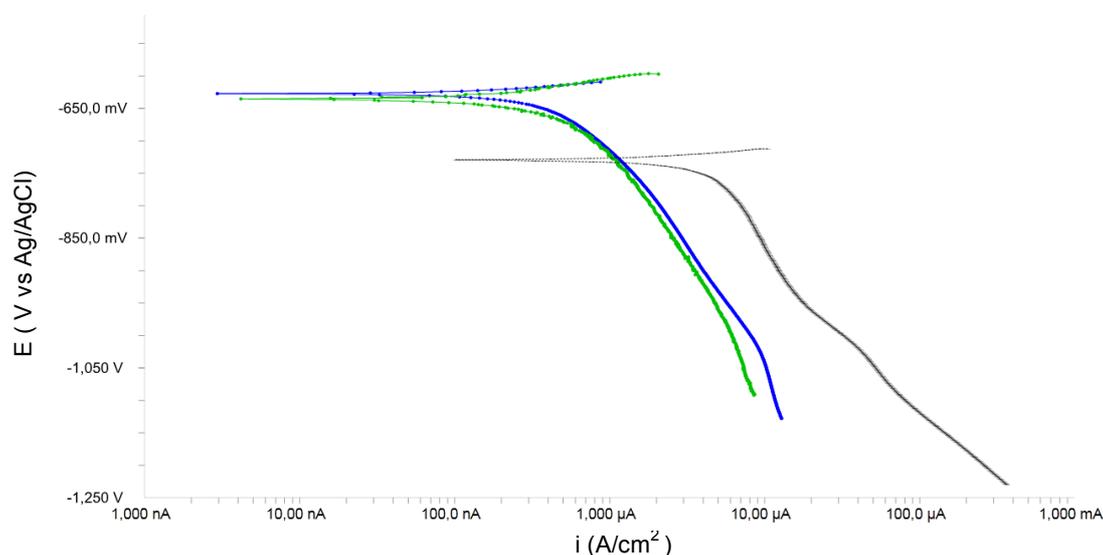


Figura 2 – Curvas de polarização catódica para aço sem recobrimento (curva em preto), aço com camada de fosfato obtida em presença de níquel (em verde), e aço com camada de fosfato obtida em presença de composto de nióbio (em azul).

A Figura 3 mostra quatro micrografias da superfície das camadas de fosfato obtidas nos banhos com nióbio (à esquerda) e níquel (à direita). Pode ser observado que os cristais de fosfato formados em presença de composto de nióbio são maiores e, aparentemente mais arredondados do que aqueles obtidos em banho com níquel. É conhecido que a presença do níquel na solução fosfatizante, ativa a superfície durante o ataque inicial ao metal base, ocasionado pela acidez livre. Isto favorece a nucleação dos cristais, o que explica os cristais menores em comparação aos do fosfato em ausência de Ni.

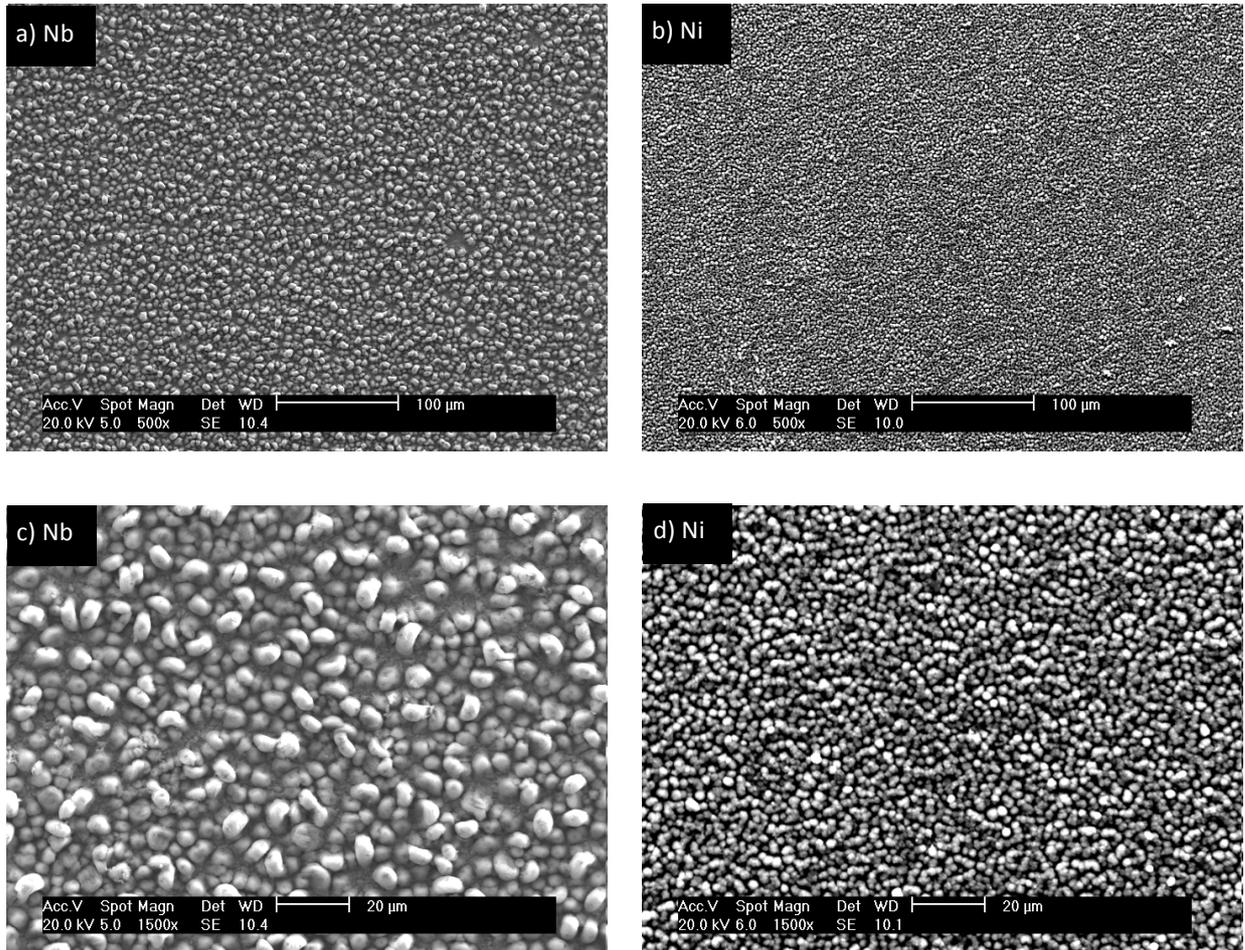


Figura 3 – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Imagens apresentam as morfologias das camadas obtidas em banhos com (a) composto de Nb e (b) Ni. As imagens (c) e (d) apresentam as mesmas camadas com maior aumento.

Apesar da morfologia bastante diferenciada, as curvas de polarização mostraram comportamentos muito similares para os dois tipos de camada, o que sugere que ambos proporcionam boa cobertura do substrato.

A Figura 4 ao lado apresenta o diagrama de Nyquist para duas amostras de cada fosfato.

As camadas obtidas em presença de níquel (em verde) estão achatadas indicando a interação de várias constantes de tempo, o que sugere uma superfície mais heterogênea em comparação com as camadas do fosfato contendo nióbio (em azul).

As impedâncias associadas ao fosfato contendo níquel são inferiores, embora da mesma ordem, daquelas contendo nióbio. Para este último tipo de camada observa-se a tendência a formação de arco indutivo sugerindo a interação de espécies agressivas do meio com o substrato metálico.

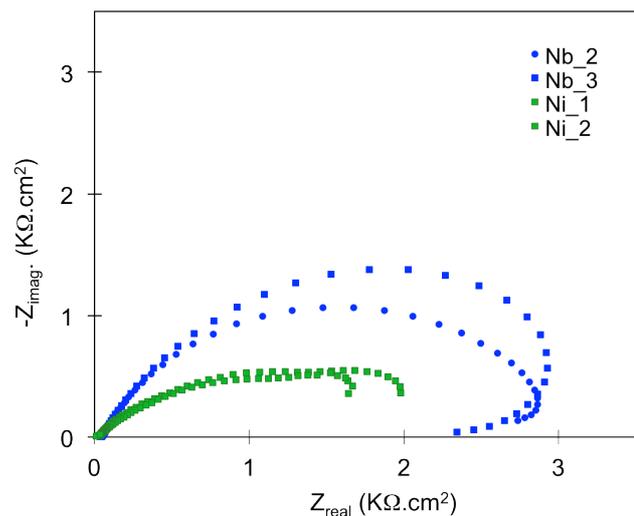


Figura 4 – Diagrama de Nyquist para amostras fosfatizadas em presença de níquel e de composto de nióbio.

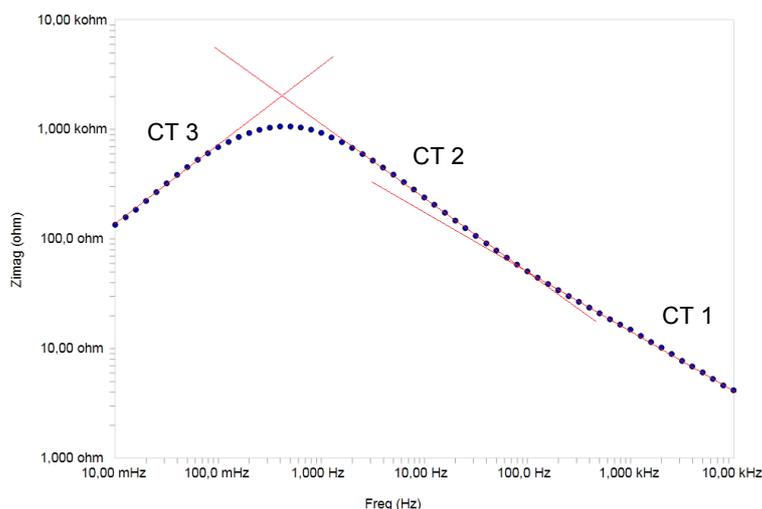


Figura 5 – Diagrama de Z imag x log F para o fosfato contendo nióbio.

da dupla camada elétrica na interface do aço com o eletrólito na base dos poros.

Abaixo de 400 mHz é observada uma terceira constante (CT3), com inclinação negativa, que poderia ser associada a penetração do cloreto da solução através dos defeitos e poros, com subsequente adsorção, ainda incipiente, no substrato metálico.

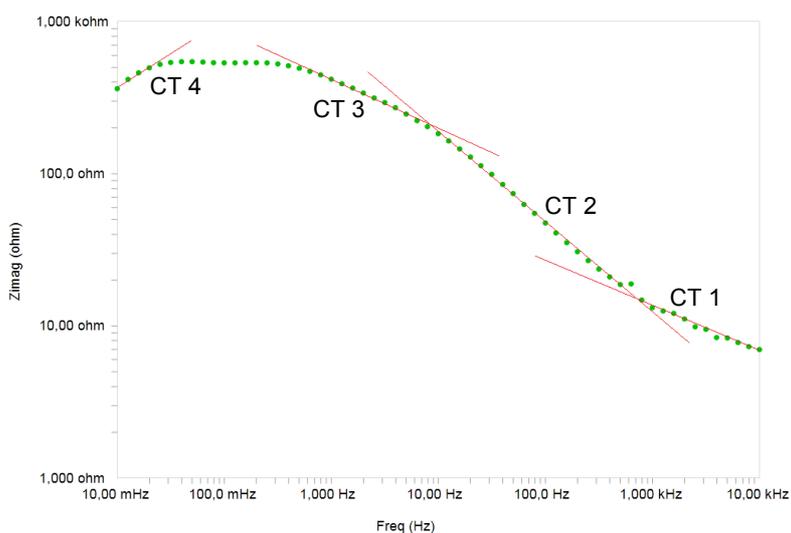


Figura 6 – Diagrama de Z imag x log F para o fosfato contendo níquel.

Uma das possíveis causas para processos com cinéticas diferentes é a existência de áreas com menor acesso das espécies ativas, como as frestas que geram condições mais agressivas (CT2) e outras com acesso facilitado, a exemplo das regiões com maior espaçamento entre cristais (CT3).

Em baixas frequências a constante de tempo relativa à inclinação negativa (CT4), analogamente ao fosfato com nióbio, pode estar relacionada a penetração do cloreto da solução através dos defeitos e poros.

#### 4. Conclusões

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que apesar da modificação morfológica dos cristais da camada de fosfato contendo oxalato de nióbio amoniacal, em relação à com níquel, o comportamento eletroquímico associado aos dois tipos de camada de fosfato, foi similar com ligeira vantagem para o fosfato com nióbio.

Estes resultados sugerem a possibilidade de substituição do níquel em banhos de fosfatização por este composto com o benefício de não gerar resíduos tóxicos e carcinogênicos.

A Figura 5 apresenta um diagrama da parte imaginária da impedância em função do logaritmo da frequência para o fosfato contendo nióbio.

Podemos identificar três constantes de tempo indicadas pelas retas sobrepostas, sendo duas com inclinação positiva e uma negativa.

A primeira constante de tempo (CT1) é característica dos processos nos poros da camada de fosfato em resposta a altas frequências.

A segunda constante de tempo (CT2) é tipicamente relacionada a processos de transferência de carga, acoplados ao carregamento

A Figura 6 apresenta um diagrama de Bode para o fosfato contendo níquel.

Neste caso as inclinações das retas sugerem quatro constantes de tempo.

Propõe-se que a primeira constante de tempo (CT1) seja associada aos processos nos poros da camada de fosfato.

A segunda e terceira constantes de tempo (CT2 e CT3) podem ser relacionadas a processos de transferência de carga, com cinéticas diferentes, acoplados ao carregamento da dupla camada elétrica na interface do aço.

## 5. Referências Bibliográficas

---

- [1] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3701.  
[2] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6014.  
[3] Chao-Min Wang, Han-Chih Liao, Wen-Ta Tsai, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2994.  
[4] T. K Rout, H.K. Pradhan, T. Venugopalan, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3496.  
[5] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4117.  
[6] S. Rebeyrat, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Silvain, B. Panicaud, J.F. Dinhut, Appl. Surf. Sci. 199(2002) 11.  
[7] P.T. Olesen, T. Steenberg, E. Christensen, N.J. Bjerrum, J. Mater. Sci. 33 (1998)3059.  
[8] L.Y. Niu, Z.H. Jiang, G.Y. Li, C.D. Gu, J.S. Lian, Surf. Coat. Technol. 200 (2006)3021.  
[9] M.C. Whitten, C-Tsu Lin, Prog. Org. Coat. 38 (2000) 151.  
[10] G. Bustamante, F.J. Fabri-Miranda, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, Prog. Org. Coat. 46 (2003) 84.  
[11] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Electrochem. Acta 51 (2005) 247.  
[12] T.S.N.S. Narayanan, S. Jegannathan, K. Ravichandran, Prog. Org. Coat. 55 (2006) 355.  
[13] M. Shoeib, M. Farouk, F. Hanna, Met. Finish. (Sept. 1997) 62.  
[14] M. Wolpers, J. Angeli, Appl. Surf. Sci. 179 (2001) 281.  
[15] D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, H. Boehni, Surf. Coat. Technol. 88 (1996) 147.  
[16] Y. Totik, Surf. Coat. Technol. 200 (2004) 2711.  
[17] J. Flis, J. Mankowski, T. Zakroczymski, T. Bell, CORROS. Sci. 43 (2001) 1711.  
[18] E.P. Banczek, M.F. Oliveira, M.T. Cunha, P.R.P. Rodrigues, Port. Electrochim. Acta 23 (2005) 379.  
[19] B. Ptacek, F. Dalard, J.J. Rameau, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 277.  
[20] L. Gang, S. Wangen, C. Yanrong, Z. Shili, Met. Finish. (Sept. 1997) 54. [27] L. Kouisni, M. Azzi, F. Dalard, S. Maximovitch, Surf. Coat. Technol. 192 (2005)239.  
[21] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Proceedings of 29th Annual compounds for metallic surface treatments, Universidade Estadual do Centro-Oeste. (In Portuguese).  
[22] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 1213-1219.

## 6. Detalhes dos Autores

---



I. Costa é pesquisadora na área de Corrosão e Proteção de Metais. Atua no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) liderando grupo de pesquisadores do Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM). As principais áreas de atuação são corrosão e proteção de Al e suas ligas, corrosão em biomateriais, desenvolvimento de tratamentos de superfície com tecnologia sustentável, e tratamentos de proteção para aços galvanizados.



R. C. Lima é engenheira civil, com mestrado na Poli/USP, atualmente desenvolve doutorado em fosfatização de aço carbono no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP).



L. A. R. Jazbinsek é mestrando na área de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP). Atua no mercado de inspeção de equipamentos industriais para os segmentos de petróleo, petroquímico, químico entre outros, na aplicação de tecnologias para investigar e mensurar processos corrosivos.