

AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DO FOSFATO TRICATIÔNICO COM NIÓBIO POR ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA

R. C. Lima (IPEN)¹; A. C. Oliveira Sobrinho (IPEN)¹, A. Oliveira (ITW)²; I. Costa (IPEN)¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

²ITW Delfast do Brasil Ltda., São Paulo.

RESUMO

O processo de fosfatização tem como finalidade tornar a superfície dos metais mais resistente à corrosão e melhorar sua aderência às tintas. Camadas de fosfato tricatiônico compostas por zinco, manganês e nióbio foram desenvolvidas apresentando bons resultados quando comparadas à camada tradicional composta por zinco, manganês e níquel. A substituição do Ni pelo Nb teve como objetivo a redução da toxicidade presente nos resíduos da fosfatização devido à presença do níquel. Este trabalho apresenta a caracterização das camadas de fosfato tricatiônico com Ni ou com Nb por MEV e EDS e a avaliação destas camadas por ensaios de corrosão acelerada (névoa salina) e ensaio de aderência.

1. INTRODUÇÃO

O processo de fosfatização tricatiônico é adotado principalmente por indústrias automobilísticas, sendo comum o uso do fosfato composto por zinco, manganês e níquel. A presença do níquel no banho e, conseqüentemente, na lama de fosfatização, leva à classificação deste resíduo como tóxico [1]. Este trabalho apresenta a caracterização da resistência à corrosão por ensaios de névoa salina e adesão de camadas de fosfato tricatiônico compostas por zinco, manganês e nióbio. Em avaliações anteriores [2] esta camada mostrou-se uma possível substituição à camada composta por zinco, manganês e níquel, uma vez que o nióbio não apresenta restrições legais nem normativas. Para adição do nióbio ao banho de fosfato foi utilizado o oxalato de nióbio e amônio, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração que apresenta solubilidade em meio aquoso [3].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A camada de fosfato formada em banho contendo nióbio com adição de 1 g.L⁻¹ de NaNO₂ foi obtida por imersão durante 5 minutos à temperatura de 50 °C. Esta camada foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O substrato utilizado foi o aço carbono SAE 1005 com 75 mm x 150 mm. Após fosfatização no banho tricatiônico, as placas foram submetidas ao ensaio de corrosão acelerada por névoa salina, segundo a norma ASTM B 117/09. O ensaio de aderência foi realizado conforme a NBR 11003/09, após ensaio de corrosão acelerada. Todos os resultados são comparados à camada tradicional de fosfato de zinco, manganês e níquel (SurTec 617), obtida por 5 minutos de imersão à 50 °C, em solução com 0,3 g.L⁻¹ de NaNO₂. Nos ensaios de névoa salina foram utilizadas placas fosfatizadas e revestidas com tinta eletroforética (KTL) em linha de produção industrial. O processo de fosfatização foi realizado utilizando uma linha piloto de fosfatização, Figura 1, que permitiu controle adequado da temperatura dos banhos, nas cubas que contêm as soluções desengraxante, refinadora, de fosfatização e passivadora. O volume aproximado de cada cuba é de 14 litros.



Figura 1. Linha de fosfatização industrial desenvolvida em parceria com a BASS Equipamentos Ltda.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização das Camadas de Fosfato

As Figuras 2 e 3 apresentam a morfologia cristalina e as análises por EDS, respectivamente, das camadas de fosfato de Zn, Mn e Nb e da camada composta por fosfato de Zn, Mn e Ni.

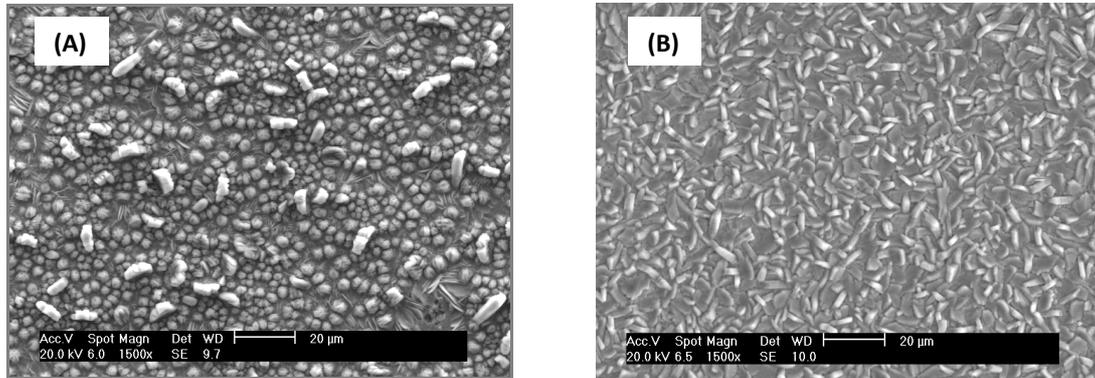


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV da camada de fosfato. (A) Zn, Mn e Nb (imersão por 5 min, $[\text{NaNO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$). (B) Zn, Mn e Ni (imersão por 5 min, $[\text{NaNO}_2] = 0,3 \text{ g.L}^{-1}$, $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$).

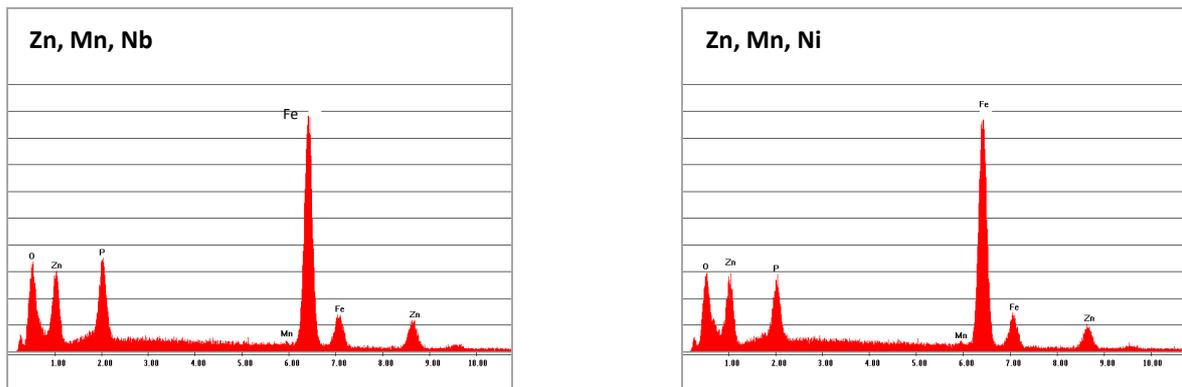


Figura 3. Espectros obtidos por EDS da superfície do aço com revestimento de fosfatos tricatiônicos.

Observa-se pela Figura 2 que a substituição do níquel pelo nióbio no banho de fosfato tricatiônico alterou significativamente a morfologia da camada cristalina, produzindo uma camada de fosfato com grãos de tamanhos variados, resultando em superfície mais irregular e heterogênea comparada à camada com níquel. Observa-se também que a camada obtida em banho com nióbio apresentou boa cobertura superficial e a granulometria irregular pode representar uma ancoragem adequada para revestimentos orgânicos.

Na Figura 3 são apresentados os espectros de EDS da superfície das duas camadas de fosfato, observando-se picos similares, e proporcionalmente, picos ligeiramente mais altos de fósforo em relação ao Zn, para a camada formada em presença de composto de nióbio. Esta figura sugere concentrações semelhantes nos dois tipos de camada, seja a formada em presença do composto de nióbio ou em banho contendo níquel. Os elementos identificados em cada camada são os mesmos, o que indica que a camada proposta de fosfato tricatiônico com composto de nióbio é semelhante à camada de Zn, Mn e Ni.

3.2 Ensaios de Corrosão Acelerada e Aderência

Após as amostras de aço fosfatizado serem revestidas com tinta eletroforética, estas foram expostas em câmara de nevoa salina durante 504 horas. As Figuras 3 e 4 apresentam a superfície das amostras que foram expostas por 504 horas ao ensaio de névoa salina e de aderência, sendo este último realizado logo após o término da exposição das amostras na câmara de névoa salina.

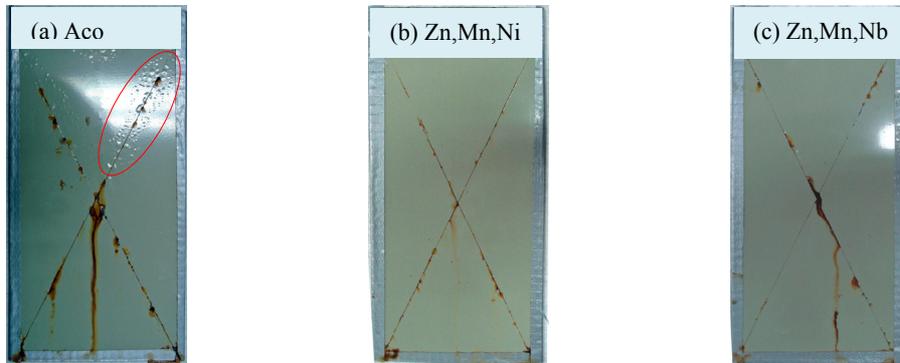


Figura 3. Amostras após 504 horas de ensaio em câmara de névoa salina, segundo norma ASTM B-117. (a) Aço sem revestimento, com tinta eletroforética. (b) Aço com fosfato de Zn, Mn, Ni e tinta eletroforética. (c) Aço com fosfato de Zn, Mn, Nb e tinta eletroforética.

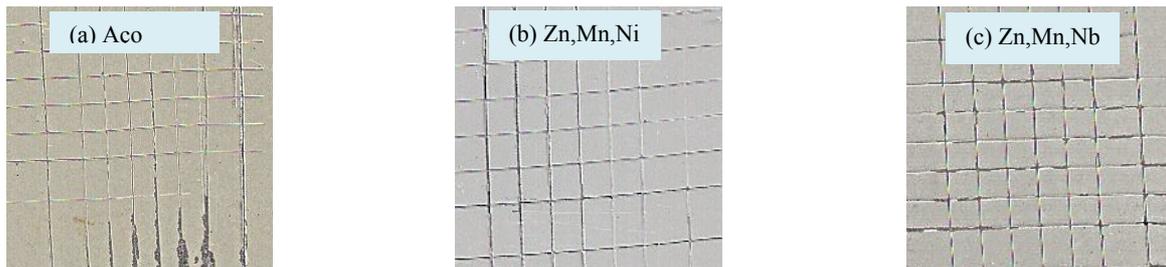


Figura 4. Resultados do ensaio de aderência após ensaio de névoa salina, segundo norma NBR 11003/2009. (a) Aço não fosfatizado e com tinta eletroforética. (b) Aço com fosfato de Zn, Mn, Ni e tinta eletroforética. (c) Aço com fosfato de Zn, Mn, Nb e tinta eletroforética.

A avaliação visual das amostras após o período de exposição não apresentou diferenças significativas em relação aos produtos de corrosão para as camadas com fosfato tricatiónico, com exceção para as placas sem revestimento de fosfato, onde se observou o efeito da corrosão subcutânea (Figura 3a). A proteção proporcionada pelo revestimento de fosfato ao aço, no sentido de evitar a ocorrência da corrosão subcutânea é conhecida e referenciada [4]. No ensaio de aderência observou-se descolamento da película de tinta para a amostra não fosfatizada, e desempenho semelhante de aderência para os dois tipos de camada de fosfato.

4. DISCUSSÕES

A substituição do níquel pelo composto de nióbio no fosfato tricatiônico resultou em camadas com boa cobertura superficial do substrato de aço, assim como é observado para as camadas tradicionais de fosfato com níquel. Ainda apresentou uma granulometria adequada à ancoragem de revestimentos orgânicos, como foi comprovado pelos ensaios de aderência, onde a camada de fosfato teve desempenho semelhante à camada contendo níquel, não apresentando descolamento da película da tinta.

Observando-se os resultados relativos à espectroscopia de energia dispersiva, a troca do Ni pelo composto de Nb não apresentou alterações significativas. Isto está relacionado às pequenas quantidades adicionadas destes compostos ao banho à uma atuação semelhante entre eles.

O ensaio em névoa salina não apresentou diferenças significativas entre a camada de fosfato obtida em presença do composto de Nb e aquela formada em presença de Ni. Foi, todavia, observada a necessidade da realização de novos ensaios, no sentido de se identificar o início da manifestação dos processos corrosivos associadas às duas camadas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho mostraram que a adição do nióbio em substituição ao níquel no banho de fosfatização tricatiônico resulta em uma camada com características semelhantes à formada em presença de níquel, o que permite concluir que o composto de nióbio utilizado pode ser usado como substituto ao níquel, com vantagens ambientais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos ao CNPq pela bolsa de doutorado de R.C. Lima e ao IPEN pelas infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Resíduos Sólidos - Classificação. NBR 10004:2004.
2. LIMA, R.C.; BANCZEK, E.P.; COSTA, I. Análise Comparativa entre o Fosfato Tricatiônico Comercial de Zn, Ni e Mn e o Fosfato Tricatiônico Composto por Zn, Nb e Mn, Aplicados em Aço Carbono SAE 1005. INTERCORR 2010 (360), 24 a 28 de maio, Fortaleza-CE.
3. 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.
4. RAUSCH, W. The Phosphating of Metals. ASM International. Metals Park, Ohio, USA. Finishing Publications Ltd, Teddington, Middlesex, England. 1990.

7. DETALHES SOBRE OS AUTORES



Rosele C. de Lima é engenheira civil, com mestrado em durabilidade de estruturas de concreto armado pela Poli-USP e doutorado em tratamento de superfícies metálicas pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN). Tem vários trabalhos nacionais e internacionais publicados em corrosão e premiação nacional em pesquisas com materiais de construção civil. Atualmente é pesquisadora no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo.



Alexandra Oliveira é bacharel em química com mestrado em engenharia de materiais e MBA em gestão de tecnologia. Treze anos de experiência na indústria automotiva, atuando no desenvolvimento de materiais, projetos de melhoria contínua e redução de custos. Gerente da qualidade na ITW Delfast do Brasil (divisão Deltar), multinacional americana fabricante de peças injetadas para o mercado automotivo.



Antonio C. Oliveira Sobrinho atua há mais de 30 anos no ramo automotivo, na área de revestimentos técnicos. É graduado em química e administração de empresas. Atua também como professor em cursos de tratamentos de superfícies metálicas.



Isolda 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.