

Copyright 2008, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.

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

## Comparação do efeito protetor do fosfato de zinco e de ferro contendo tolitriazol para o aço-carbono 1008

C. Spagnol<sup>1</sup>, M. F. de Oliveira<sup>2</sup>; E. P. Banczek<sup>3</sup>, P. R. P. Rodrigues<sup>4</sup>, I. Costa<sup>5</sup>

### Abstract

The basic cause of corrosion is known, as the metals present an unstable thermodynamic condition and tend to change to a stable condition causing the formation of oxides, hydroxides, salts, etc. Thus, the corrosion is a natural and undesirable process. Trying to mitigate this oxidizing tendency of metals, phosphates layers are used. Corrosion inhibitors are used with phosphates in order to protect the base metal. The phosphating is one of the most popular techniques for the surface treatment of ferrous and non-ferrous metals. In this project, the following techniques were employed: gravimetric analysis, anodic potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, optical microscopes and salt spray. The objective of this project is to study the efficiency of zinc phosphating and iron phosphating with and without tolitriazole (TTAH), applied on carbon steel 1008, in different solutions: NaCl 0.5 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol.L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** corrosion, surface treatment, carbon steel, phosphating, tolitriazole.

### Resumo

A causa básica da corrosão é conhecida, já que os metais apresentam uma condição termodinâmica instável e tendem a se mudar para uma condição estável gerando a formação de óxidos, hidróxidos, sais etc. Dessa maneira, a corrosão é um processo natural e indesejável. Tentando atenuar essa tendência de se oxidar dos metais, faz-se o uso de camadas de fosfatos, sendo possível o uso de inibidores de corrosão junto a estas para proteger o metal base. A fosfatização é uma das técnicas mais conhecidas para o tratamento de superfície de metais ferrosos e não ferrosos. Neste trabalho foram empregadas como técnicas: análise gravimétrica, polarização potencioestática anódica, impedância eletroquímica, microscopia ótica e salt spray. O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência da fosfatização a base de zinco em relação à do ferro contendo em sua composição o tolitriazol (TTAH), para a fosfatização do aço-carbono 1008, em diferentes meios: NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** corrosão, tratamento de superfície, aço carbono, fosfatização, tolitriazol.

<sup>1</sup> Mestranda, Química - UNICENTRO <sup>4</sup> Doutorado, Química – Professor da UNICENTRO

<sup>2</sup> Mestranda, Química – UNICENTRO Doutorado, Engenharia de materiais- Pesquisadora IPEN

<sup>3</sup> Doutorando em Energia Nuclear- IPEN

## 1. Introdução

A corrosão metálica é um tema tecnológico atual, principalmente, se levarmos em conta as perdas econômicas das empresas e governos na reposição das peças metálicas corroídas [1,2]. Os metais possuem baixa resistência à corrosão devido à formação características dos óxidos naturais que se formam quando a superfície do aço esta exposta ao meio ambiente. A presença de óxidos diminui a aderência dos revestimentos orgânicos e a durabilidade dessa camada [2,3].

As superfícies metálicas submetidas a um pré-tratamento levam a formação de um filme protetor geralmente realizado para alterar as propriedades da superfície metálica, melhorando as características dos metais tais como à resistência à corrosão e a aderência das camadas de pintura [2,3] que proporcionam o efeito protetor.

Um dos processos de pré-tratamento mais utilizado industrialmente, como método de prevenção à corrosão eficiente para o aço e também por suas excelentes características de adesão é a fosfatização [4,5,9].

A fosfatização é um processo químico o qual permite a obtenção de camadas insolúveis de fosfatos metálicos de reduzida espessura e cristalização fina [4] sobre o metal base. Junto à fosfatização o emprego de inibidores de corrosão tem sido amplamente estudado [3,4].

O emprego de substâncias orgânicas os inibidores no processo de fosfatização são utilizados para aumentar a resistência à corrosão [3,5] dos substratos metálicos. Os inibidores são substâncias ou misturas que, em determinadas concentrações, retardam ou impedem a corrosão.

O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência da fosfatização de zinco (PhZn) em relação à do ferro (PhFe) contendo em sua composição de banho o tolitriazol (TTAH) para a fosfatização do aço-carbono 1008, em diferentes meios: NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

## 2. Materiais e Métodos

O material utilizado como substrato para a fosfatização foi o aço-carbono 2008.

O processo de fosfatização das peças de aço-carbono 1008 foi executado em quatro etapas:

1<sup>a</sup> Tratamento de superfície: realizou-se um tratamento superficial da peça em politriz com lixa de SiC até grana 1200 mesh, em seguida procedeu-se com as etapas de enxágüe e secagem.

2<sup>a</sup> Tratamento de ativação da superfície: a peça foi imersa na solução de ativação por 90 segundos.

3<sup>a</sup> Fosfatização: na fosfatização a peça metálica foi imersa em banho de fosfato de ferro ou zinco contendo o inibidor TTAH em temperatura média de (55±5)°C, permanecendo por 5 minutos, obtendo-se assim a camada de fosfato de ferro sobre a superfície da peça metálica.

4<sup>a</sup> Secagem: retirou-se a peça da solução de fosfato submetendo esta a um enxágüe em água corrente seguida de secagem por ar quente a 80°C.

Todas as soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> foram preparadas com água bidestilada e reagente de pureza analítica (P.A). Para o banho de fosfato de ferro foram utilizados: reagentes de grau industrial e água destilada. A solução de TTAH 1.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> foi preparada com reagente de pureza analítica (P.A).

Os eletrodos de trabalho empregados nos ensaios eletroquímicos apresentaram área geométrica de (1,90 ± 0,05) cm<sup>2</sup>.

Utilizou-se como contra-eletrodo uma chapa de platina com área geométrica de 30 cm<sup>2</sup>.

Os eletrodos de referência utilizados nas medidas eletroquímicas foram os de sulfato mercurioso saturado (ESM), óxido mercurioso (Hg/HgO) e cloreto mercurioso (Hg/HgCl<sub>2</sub>).

Os voltímetros utilizados nas medidas de potencial de circuito aberto foram voltímetros digitais.

As micrografias ópticas foram feitas em um microscópio Olympus modelo BX40.

Os ensaios de polarização e impedância eletroquímica foram realizados com potenciostato Gamry PC4-300, operando de modo potenciostático em configuração de três eletrodos. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de  $(23\pm 3)^{\circ}\text{C}$ .

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1. Análise gravimétrica

A influência do tempo de imersão do substrato no ativador na formação da camada de fosfato zinco é verificada na figura 1.

De acordo com a figura 1, o tempo de imersão do substrato no ativador foi estabelecido em 180 segundos, pois neste tempo, atinge-se o momento em que, mesmo aumentando o tempo de imersão no ativador, a camada de fosfato obtida ultrapassa a densidade de  $8\text{ g m}^{-2}$  a  $10\text{ g m}^{-2}$ , este valor médio de densidade é o utilizado industrialmente, não sendo necessário um tempo maior de imersão do substrato na solução.

A influência do tempo de imersão no ativador na formação da camada de fosfato ferro é mostrada na figura 2.

Nessas condições a figura 2 mostra que o tempo de imersão do substrato no ativador foi estabelecido em 120 segundos, pois neste tempo obtém-se uma camada uniforme de fosfato de ferro sobre a superfície metálica também, verifica-se que a massa média da camada de fosfato é de aproximadamente de  $2\text{ g/m}^2$ , neste tempo.

De acordo com as figuras 1 e 2, verifica-se que a camada depositada sobre a amostra de aço-carbono está diretamente ligada ao tempo de imersão da amostra no banho de ativador ( $\text{TiO}_2$ ), para os dois tipos de fosfato.

#### 3.2. Curvas de Polarização Potenciostática Anódica

3.2.1 Análise das curvas de polarização para fosfatização do aço-carbono a base de fosfato de zinco.

Nas figuras 3 a 5, têm-se as curvas de polarização potenciostática anódica para o aço-carbono 1008, apenas polido, contendo fosfato de zinco na presença ou ausência de TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

De acordo com a figura 3, em meio ácido, nota-se que o sistema aço-carbono 1008/PhZnTTAH apresentou menor densidade de corrente em quase todo trecho de potencial anódico estudado, sugerindo uma maior resistência a oxidação do metal base. Visualizando a figura 3 com relação a sobretensão e não em potencial, pode-se prever PhZnTTAH terá menor densidade de corrente em toda extensão de potencial anódico estudado.

Em meio neutro, figura 4, verifica-se que amostra aço-carbono 1008/PhZnTTAH, apresentou um potencial de transpassivação (designado de potencial de pite,  $E_p$ ) mais positivo do que os outros sistemas, sugerindo que o aço 1008 com PhZnTTAH é menos susceptível a pites.

A figura 5 mostra que inicialmente a corrente permanece constante, com o aumento do potencial, isso é devido provavelmente a passivação da superfície do eletrodo pela geração de óxido e hidróxidos na superfície, porém em aproximadamente 700 mV a densidade de corrente aumenta, quando há o desprendimento destes óxidos e liberação de oxigênio. Nesta faixa de potencial de transpassivação nota-se que o sistema aço carbono 1008/PhZnTTAH apresenta

densidade de corrente menor em todo o trecho estudado sugerindo uma maior proteção ao metal base do que os outros sistemas estudados neste meio.

### 3.2.2 Análise das curvas de polarização para Fosfatização do aço-carbono a base de fosfato de ferro.

As figuras 6, 7 e 8 referem-se às curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço-carbono 1008 apenas polido e contendo fosfato de ferro na ausência e presença de TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

Verifica-se na figura 6 que a amostra de 1008/PhFeTTAH apresenta menores valores de densidade de corrente ( $j$ ) somente a partir do  $E = -870$  mV versus ESM, entretanto pode-se atribuir este comportamento ao deslocamento do  $E_{corr}$ .

Outra observação importante é em meio ácido o 1008/PhFeTTAH apresenta menor densidade de corrente em todo trecho anódico estudado do que o sistema 1008/PhZn, sugerindo que o fosfato de ferro com TTAH pode substituir o fosfato de zinco, quando o aço-carbono é exposto ao meio ácido. Esta observação é mais bem verificada na figura 7.

Na figura 8 são apresentadas às curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008, fosfatizados e não, em NaCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Na figura 8, visualiza-se os resultados de polarização anódica em meio neutro, NaCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , nota-se que a amostra 1008/PhFeTTAH, apresentou um potencial de pite mais positivo do que os outros sistemas, sugerindo que o aço 1008 com PhFeTTAH é menos susceptível a pites.

Para comprovação desta discussão na figura 9 é mostrada a microscopia óptica da amostra de aço 1008/PhFeTTAH, após a polarização anódica em meio NaCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Na figura 9 é possível visualizar a formação de pites na superfície do metal, caracterizada por pequenas áreas alveolares (pites). O diâmetro do pite diminui com a profundidade, caracterizado nesta microscopia pelo brilho no interior do pite.

Verifica-se, ao se comparar os resultados do aço 1008/PhZnTTAH, vide figura 4, e o outro fosfatizado com PhFeTTAH, figura 8, observa-se que o potencial de pite é mais nobre para o último sistema, sugerindo que o aço 1008/PhFeTTAH é mais resistente ao processo de geração de corrosão por pites.

A figura 10 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008, sem e com fosfatização, em meio de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A polarização do aço-carbono com fosfato de ferro com e sem TTAH, em meio alcalino, obedece ao mesmo comportamento que o sistema com fosfato de zinco, vide figura 5. Inicialmente tem-se a região de passivação da superfície somente próximo de  $700$  mV a densidade de corrente aumenta, provavelmente devido a quebra desta camada passiva. Assim como para o fosfato de zinco com TTAH, o potencial de transpassivação é levemente maior para o aço fosfatizado com ferro na presença do TTAH.

Ao se comparar o potencial de transpassivação para aço 1008/PhZn ( $700$  mV) da figura 5 e o potencial de transpassivação para o aço 1008/PhFeTTAH da figura 10, este é um pouco mais positivo ( $750$  mV), sugerindo que o filme PhFeTTAH seja mais resistente do que o PhZn, permitindo uma maior proteção a corrosão para o aço 1008 neste meio alcalino.

### 4.3. Impedância Eletroquímica

#### 4.3.1 Diagramas de impedância para o sistema com tratamento a base de fosfato de zinco.

As figuras 11 a 13 referem-se aos diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 polido, contendo fosfato de zinco, com e sem TTAH, em meio ácido, neutro e básico.

Observa-se na figura 11, em meio ácido, a  $R_p$  do aço 1008 aumenta na seguinte seqüência:

$$R_p \text{ 1008} = 4,1 \Omega \cdot \text{cm}^{-2};$$

$$R_p \text{ 1008/ PhZn} = 12,3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2};$$

$$R_p \text{ 1008/PhZnTTAH} = 24,9 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Estes resultados mostram que o sistema contendo fosfato de zinco na presença do TTAH apresenta melhores propriedades de barreira à corrosão, do que o filme de fosfato de zinco sem inibidor, confirmando os resultados de polarização anódica anteriores.

De acordo com a figura 12, a resistência à polarização para o aço 1008 aumenta na seguinte seqüência:

$$R_p \text{ 1008} = 18,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2};$$

$$R_p \text{ 1008/ PhZn} = 93,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Verifica-se que a resistência de polarização em meio de NaCl é maior para 1008/PhZn. A resistência de polarização do substrato contendo PhZnTTAH apresenta valor elevado e o arco capacitivo não se fecha, sugerindo, portanto, que o TTAH melhora a inibição da reação de oxidação do material metálico.

De acordo com a figura 13, em meio alcalino, o diagrama de impedância mostra que as resistências tendem a valores muito elevados, ou seja, os arcos capacitivos não se fecham, sugerindo uma elevada resistência do filme gerado na superfície do metal.

#### 4.3.2 – Diagramas de impedância para o sistema com tratamento a base de fosfato de ferro.

A resistência à polarização do aço 1008, sem e com fosfato, em meio ácido da figura 14, aumenta na seguinte seqüência:

$$R_p \text{ 1008} = 7,39 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$R_p \text{ 1008/ PhFe} = 9,65 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$R_p \text{ 1008/ PhFeTTAH} = 43,6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$$

Este resultado mostra que o filme 1008/ PhFeTTAH apresenta maior  $R_p$ , sugerindo um filme mais resistente a corrosão neste meio ácido.

Ao realizar a medida de impedância, para avaliação do filme de fosfato de ferro, percebe-se através do resultado da figura 15, que a resistência à polarização no meio salino, segue o mesmo comportamento do filme de fosfato de zinco, vide figura 12. As resistências tendem a valores muito elevados o que sugere uma elevada resistência do filme na superfície do metal neste meio.

Para o meio alcalino, a figura 16 mostra que realmente têm-se valores elevados de resistência, para as três amostras estudadas. Neste meio tem-se o praticamente o mesmo comportamento para os dois tratamentos estudados, fosfato de zinco, vide figura 13 e fosfato de ferro, neste caso tem-se as resistências tendendo ao infinito, sugerindo um filme mais resistivo no caso do 1008/ PhFeTTAH.

Na tabela 1 tem-se a comparação das resistências à polarização para o aço 1008 com fosfato de zinco e fosfato de ferro na presença de TTAH.

Na tabela 1 evidencia-se a maior resistência à polarização para o filme de PhFeTTAH para o aço carbono nos três meios estudados, sugerindo que o em relação a oxidação o 1008/ PhZn pode ser substituído pelo PhFeTTAH, o qual é mais econômico industrialmente e causa menor impacto ao meio ambiente.

### 3.4 *Microscopia Óptica*

A figura 17 mostra a morfologia da superfície da matriz de aço-carbono, contendo fosfato de zinco, com e sem TTAH.

Os resultados da micrografia óptica da figura 17 sugerem que o filme de fosfato de zinco é bastante uniforme, sugerindo uma estrutura no formato de grãos, que recobrem toda a superfície metálica, porém a morfologia da superfície fosfatizada na presença do TTAH é mais compacta, com menor porosidade.

A figura 18 mostra a morfologia da superfície da matriz de aço-carbono, contendo fosfato de ferro, com e sem TTAH.

Os resultados da micrografia óptica da figura 18 sugerem um filme de fosfato de ferro fino, pouco uniforme, porém ao comparar-se o filme de fosfato de ferro sem e com TTAH, percebe-se uma maior uniformidade do filme de fosfato de ferro na presença do TTAH.

### 3.5. *Ensaio em câmara de Salt Spray*

Até o presente momento em termos de ensaios eletroquímicos, óticos e de microscopia eletrônica de varredura, pode-se verificar que o filme de fosfato de ferro contendo TTAH é mais resistente à corrosão que o de fosfato de zinco, entretanto a MEV mostrou uma distribuição falha do PhFe na superfície do aço 1008, e isto poderia quando se aplica a tinta permitir infiltração e pouca resistência da tinta na superfície, podendo gerar corrosões localizadas mais acentuadas.

Para se averiguar se isto ocorre ou não nesta etapa experimental procede-se a análise dos filmes gerados sobre a superfície do aço, pintados com tinta pó poliéster, da cor branca e se executa os ensaios em câmara salina.

A figura 19 mostra o resultado da análise de salt spray em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço-carbono fosfatizadas com fosfato de zinco com e sem TTAH.

Verifica-se pela figura 19 que o filme de fosfato que ancora a camada de tinta sobre o substrato protege o aço-carbono contra a corrosão filiforme, proporcionando uma película impermeável contra a água e ar, evitando assim que a corrosão filiforme se inicie, ou se propague, junto aos cortes feitos sobre o metal pintado.

Na figura 19 A e B após a exposição à névoa salina, verifica-se que não ocorreu corrosão acentuada nos locais do corte cruzado, havendo uma pequena diferença entre as amostras com e sem TTAH, quase imperceptível que a amostra contendo o TTAH no filme de fosfato de zinco produziu uma menor corrosão. O círculo na figura 19 B indica um pequeno deslocamento da tinta menor que um milímetro, porém este não é significativo de acordo com a normatização da ABNT.

A figura 20 mostra o resultado da análise de salt spray em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono fosfatizadas com fosfato de ferro com e sem TTAH.

Como já citado, o fosfato de ferro possui como característica um filme fino, com maior porosidade que o filme de fosfato de zinco, isso resulta em uma menor resistência à corrosão, a qual é observada na figura 20 B, onde se verifica o deslocamento da tinta após o teste de

resistência a corrosão. Isso também se deve a estrutura não cristalina do fosfato de ferro o que dificulta a ancoragem da tinta, facilitando o ataque por baixo da camada de tinta.

Quando se tem à presença do TTAH juntamente com o fosfato de ferro obtém-se melhor ancoragem da tinta sobre o substrato, retardando o processo de corrosão filiforme e mesmo ocorrendo o deslocamento devido ao fosfato de ferro, os produtos de corrosão são menos observados na figura 20 C.

A tabela 2 mostra o resultado do ensaio para os tratamentos estudados para o aço-carbono 1008. De acordo com especificações para fosfato zinco pintado com tinta eletrostática pó, dentro da linha branca (linha de fabricação de eletrodomésticos), com exposição de 500 horas o deslocamento não deve passar de 2 mm.

Pelos resultados da tabela 2, nota-se que o tratamento de fosfatização a base de fosfato de ferro com a inserção do TTAH, melhorou as características estruturais do filme, permitindo uma melhor ancoragem tinta sobre o substrato e dentro do tempo estudado no ensaio de 500 horas foi significativa, a inserção no inibidor no sistema de fosfato de ferro, apesar de que o mesmo não impediu o deslocamento da tinta no final do experimento. O fosfato de zinco contendo TTAH teve melhor desempenho neste ensaio salino.

#### 4. Conclusões

4.1 – As amostras de aço 1008/PhZnTTAH e aço 1008/PhFeTTAH apresentaram menores densidades de corrente nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e maior resistência a polarização, do que as não fosfatizadas e as fosfatizadas sem TTAH, quando expostas ao meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Estes resultados levam a conclusão que a adição de  $[\text{TTAH}] = 1\text{mM}$  na composição dos banhos de fosfato de zinco ou ferro, auxilia na proteção do metal base quanto a oxidação em meio ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;

4.2 – As amostras de aço 1008/PhFeTTAH apresentaram menores densidades de corrente nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e maior resistência a polarização as fosfatizadas com PhZn, quando expostas ao meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , mostrando que o fosfato de zinco pode ser substituído pelo fosfato de ferro contendo TTAH quando o material ferroso for exposto a este tipo de meio ácido;

4.3 – As amostras de aço 1008/PhFeTTAH apresentaram maior região passiva nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e maior resistência a polarização, do que as não fosfatizadas, e as fosfatizadas com fosfato de ferro ou zinco sem TTAH, quando expostas ao meio de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Estes resultados levam a conclusão que a adição de TTAH na composição do banho de fosfato de ferro, auxilia na proteção do metal base quanto a oxidação em meio  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;

4.4 – As amostras de aço 1008/PhZFeTTAH apresentaram um potencial de pite mais elevado nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e resistência a polarização infinita, do que as não fosfatizadas e as fosfatizadas com fosfato de ferro ou zinco sem TTAH, quando expostas ao meio de  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Estes resultados levam a conclusão que a adição de TTAH na composição do banho de fosfato e Ferro, auxilia na proteção do metal base quanto a corrosão por pites;

4.5 – As amostras de aço 1008/PhZnTTAH e aço 1008/PhFeTTAH apresentaram melhores características estruturais do filme, permitindo uma melhor ancoragem da tinta pó poliéster de

cor branca sobre o substrato, e dentro do tempo estudado no ensaio de 500 horas em câmara salina. O fosfato de zinco contendo TTAH teve melhor desempenho neste ensaio, sem provocar deslocamento da tinta;

4.6 – O PhFeTTAH pode substituir o PhZn na proteção do aço-carbono em meios ácido, alcalino e neutros, com boa eficiência quanto a proteção a corrosão do metal base, entretanto o fosfato de ferro permite pouca aderência da tinta sobre a superfície, tornando-se necessário estudos de inserção de novos aditivos para aumentar esta aderência e melhor desempenho nos ensaios em câmara salina.

## 5. Agradecimentos

---

Os autores agradecem, a CAPES, CNPQ, Fundação Araucária, Fapesp e a Finep´.

## 6. Referências bibliográficas

---

1. C. SPAGNOL, et al. Comportamento Eletroquímico de interface BTAH/ fosfato de ferro/ aço carbono 1008. In: 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2007, Águas de Lindóia. Programa 30o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: SBQ, 2007. FQ-022.
2. V. Gentil, Corrosão, LTC, 3ª edição, Rio de Janeiro, 1987, p. 319-384.
3. P. R. P. RODRIGUES, O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico. 1997. Tese (Doutorando em Química) – IQUSP. São Paulo, 1997.
4. M. F. OLIVEIRA, Caracterização Físico-química do aço carbono fosfatizado em  $H_2SO_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>. 2003. Monografia de “Lato Sensu” – Unicentro, Guarapuava, Paraná, 2003.
5. E. P. Banczek, M. F. Oliveira, M. T. Cunha, P. R. P. Rodrigues, Portugaliae Electrochimica Acta 23 (2005) 379-391.
6. E.P. Banczek , P.R.P. Rodrigues , I. Costa, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3701–3708.
7. CAPE, T. W Phosphate Conversion Coatings Corrosion, volume 13, ASM Handbook (1992) 869-881.
8. PANNONI, D. F. Fundamentos da Corrosão. Pintura Industrial, São Paulo, v.48, n.16, p. 32-35, mar. 2007.
9. ABRACO. Inibidores e Revestimento. Disponível em: [http// www.abraco.com.br](http://www.abraco.com.br). Acesso em 16 jan.2008.
10. SUGAMA, T. J. Zinc Phosphate Conversion Coatings. Coatings Technology, v.66, nº 11, p. 43, set.1994.

## Tabelas e Figuras

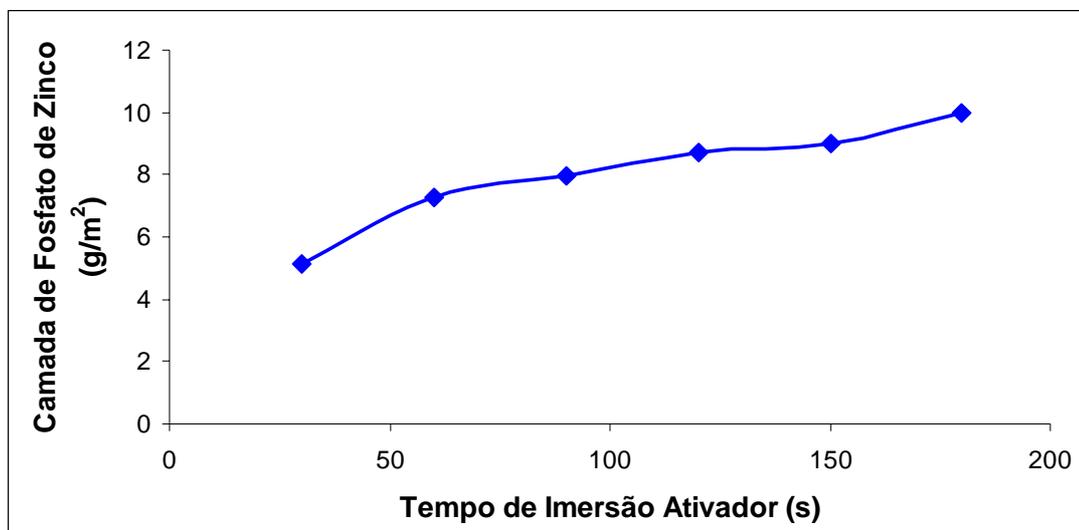


Figura 1 - Influência do tempo de imersão no ativador, sobre a camada de fosfato de zinco.

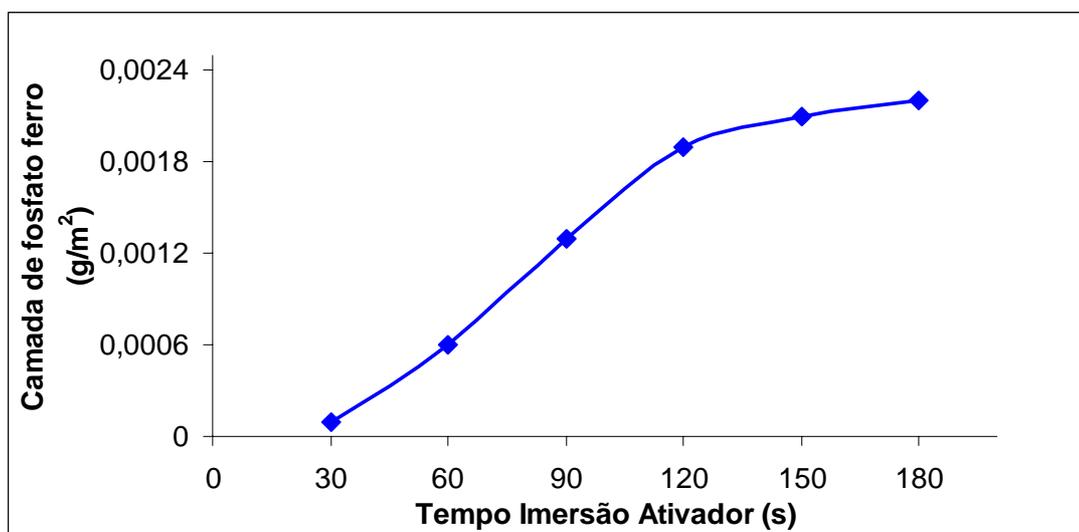
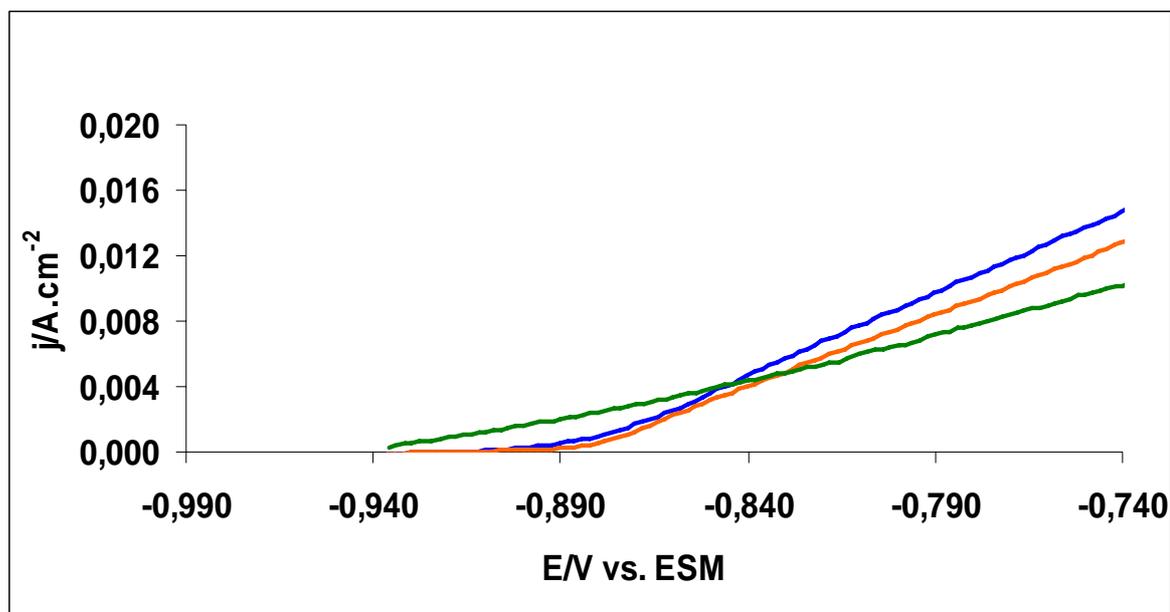
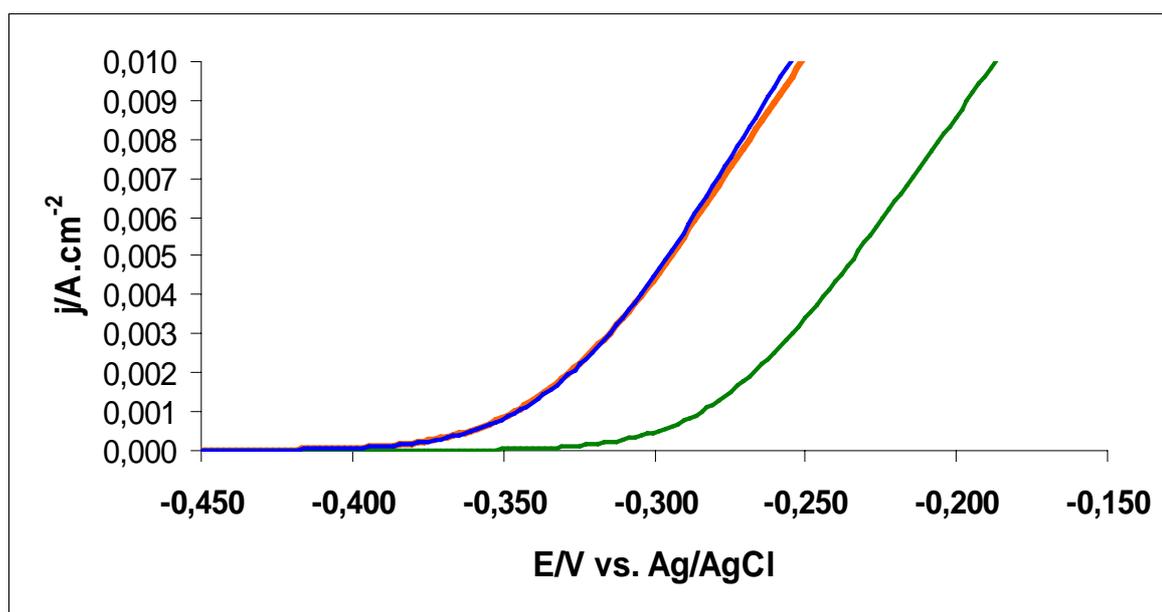


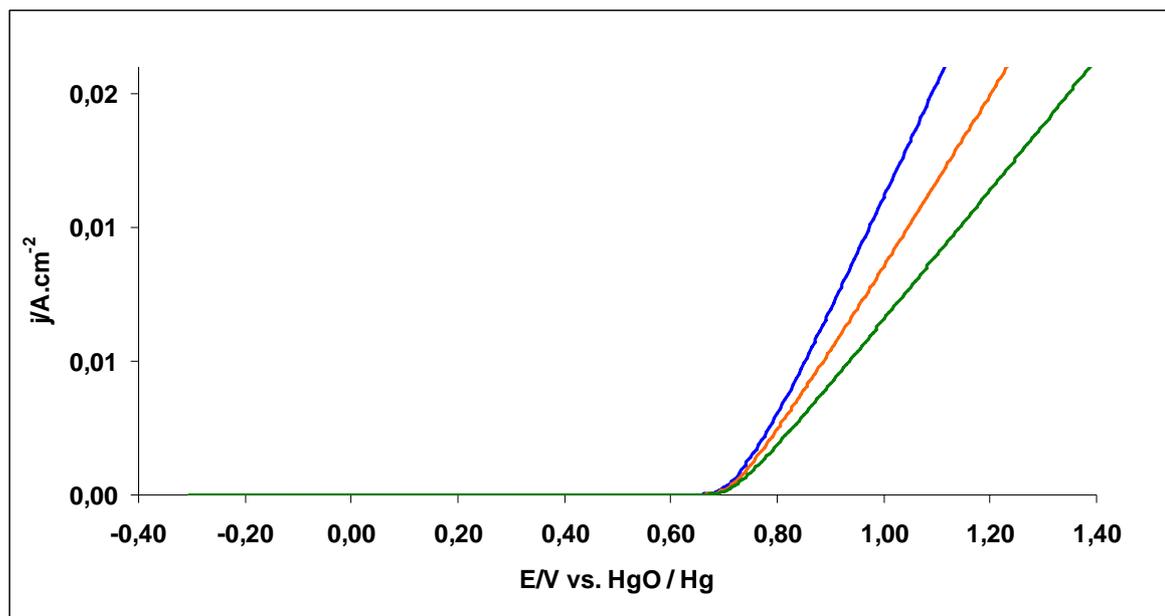
Figura 2 - Influência do tempo de imersão no ativador, sobre a camada de fosfato de ferro.



**FIGURA 3:** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .  
(—) apenas polido, (—) contendo PhZn, (—) contendo PhZnTTAH.

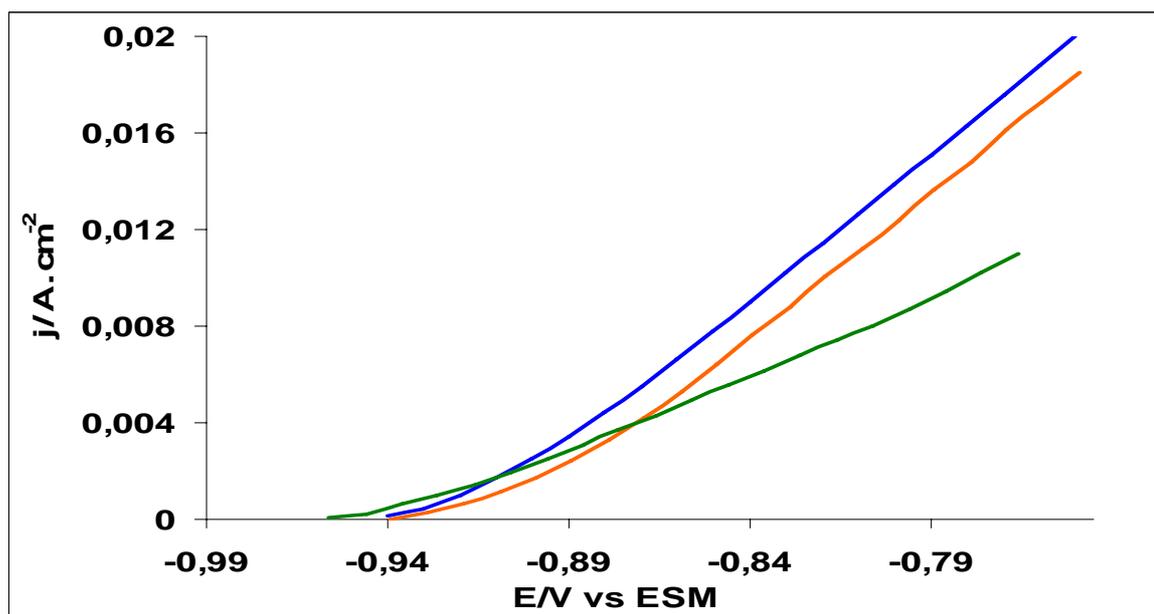


**FIGURA 4:** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008 em meio de  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .  
(—) apenas polido, (—) contendo PhZnTTAH, (—) contendo PhZnTTAH.



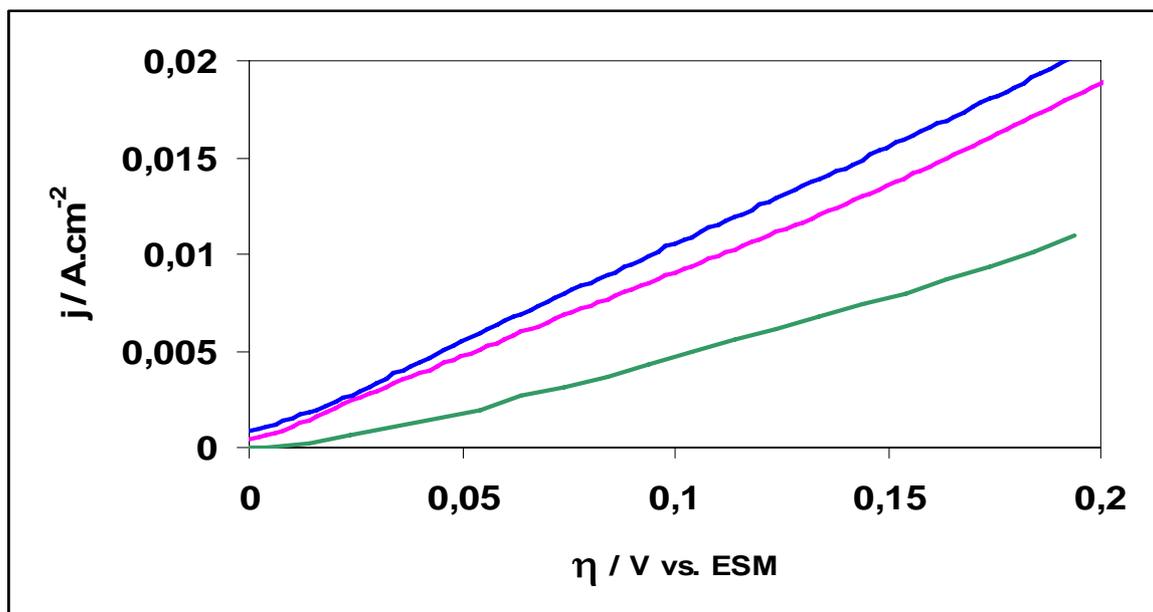
**FIGURA 5:** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.

(—) apenas polido, (—) contendo fosfato de zinco, (—) contendo fosfato de zinco + TTAH.

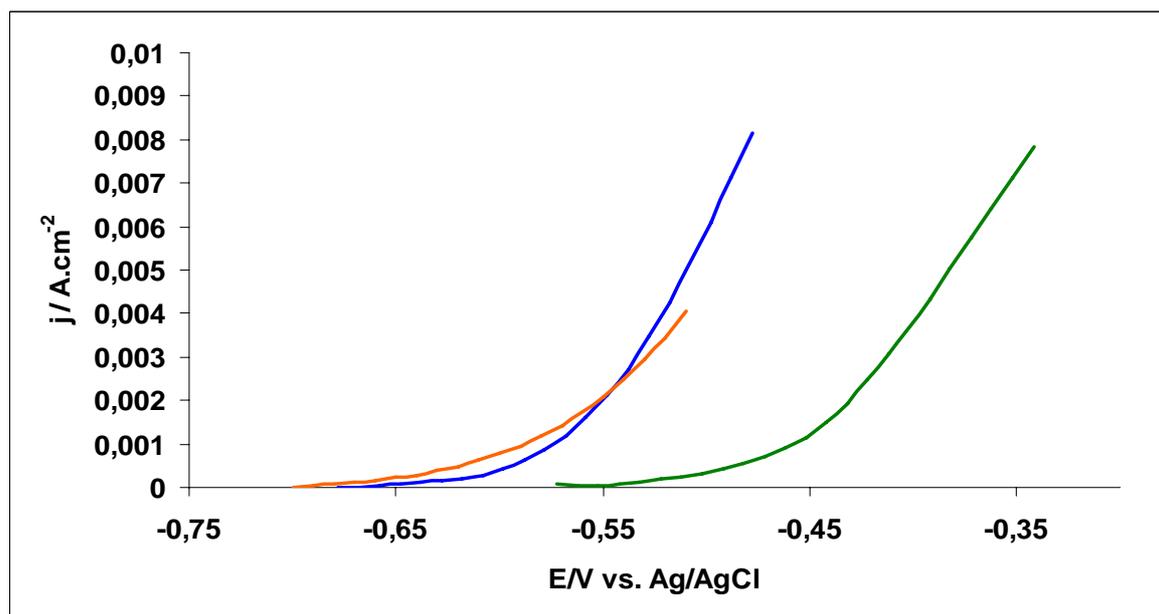


**FIGURA 6:** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.

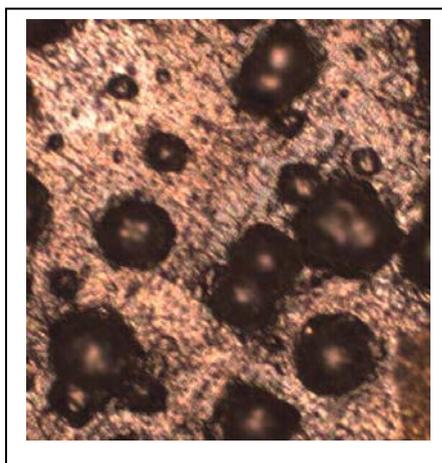
(—) apenas polido, (—) contendo PhFe, (—) contendo PhFeTTAH.



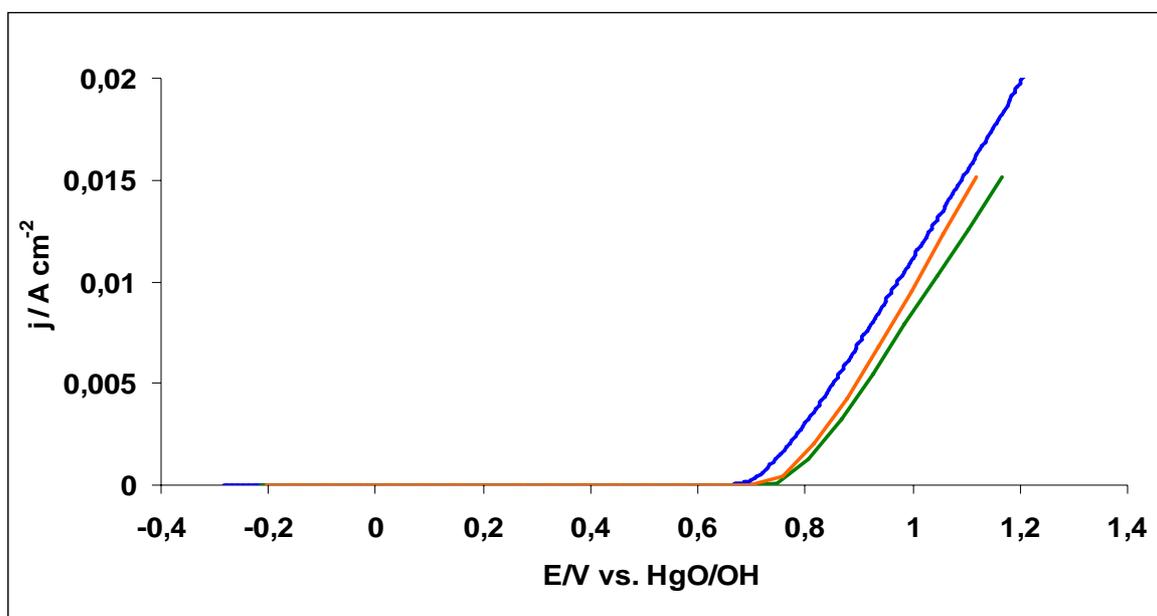
**FIGURA 7:** Curvas de sobretensão anódica do aço-carbono 1008 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , v.v.=  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ : (—) apenas polido, (—) contendo PhZn e (—) contendo PhFeTTAH.



**FIGURA 8:** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008 em meio de  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . (—) apenas polido, (—) contendo PhFe, (—) contendo PhFeTTAH.

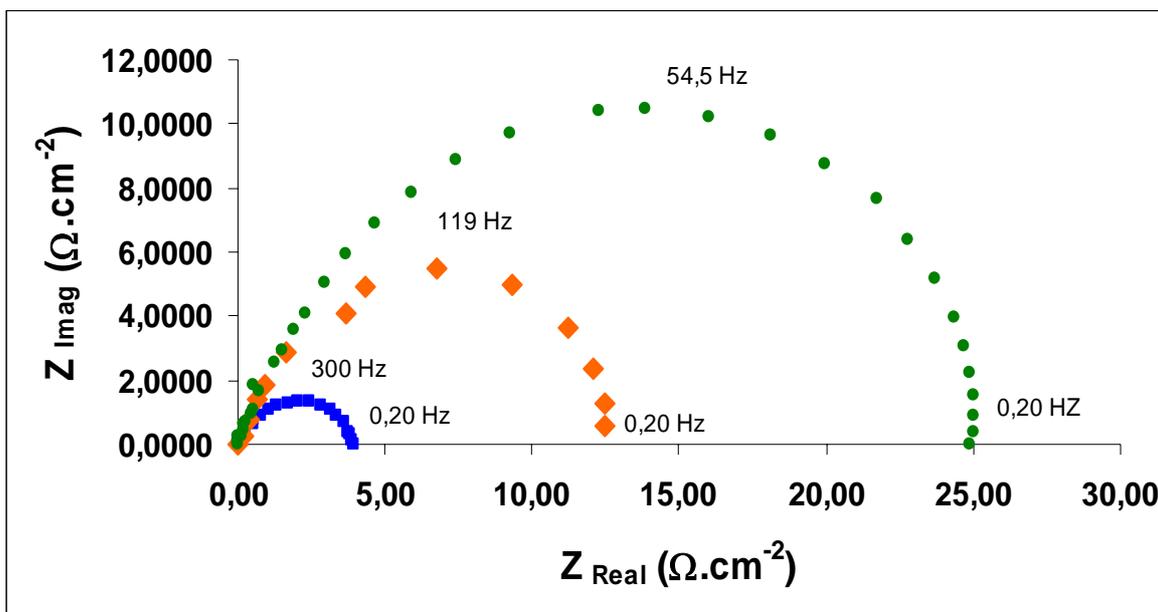


**FIGURA 9** - Microscopia óptica da superfície da amostra 1008/PhFeTTAH, após a polarização anódica em meio de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Aumento de 200 x.

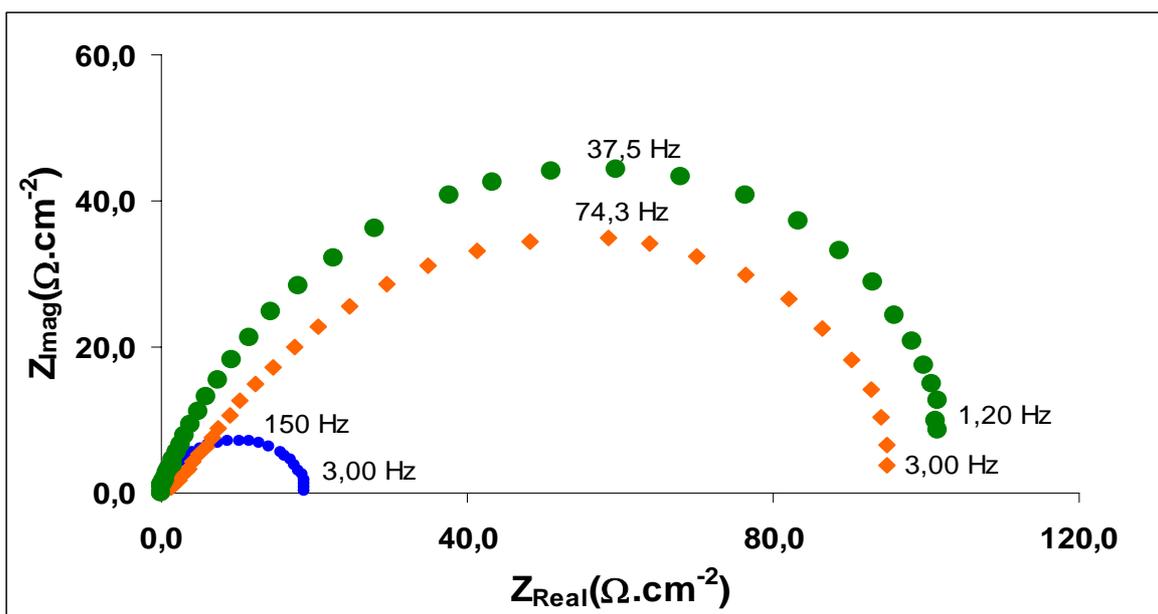


**FIGURA 10**: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço-carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.

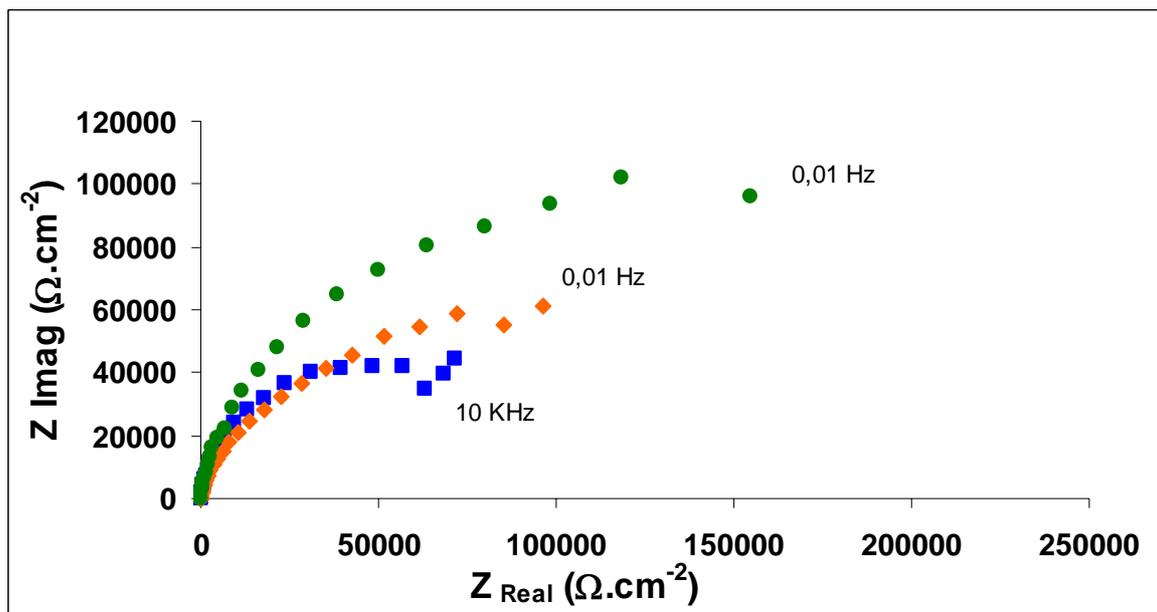
(—) apenas polido, (—) contendo PhFe, (—) contendo PhFeTTAH.



**FIGURA 11:** Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , Eperturbação =  $\pm 5 \text{ mV}$  em relação ao Ecorr vs. ESM.  
 (--■) apenas polido, (-◆-) contendo PhZnTTAH, (-●-) contendo PhZnTTAH.

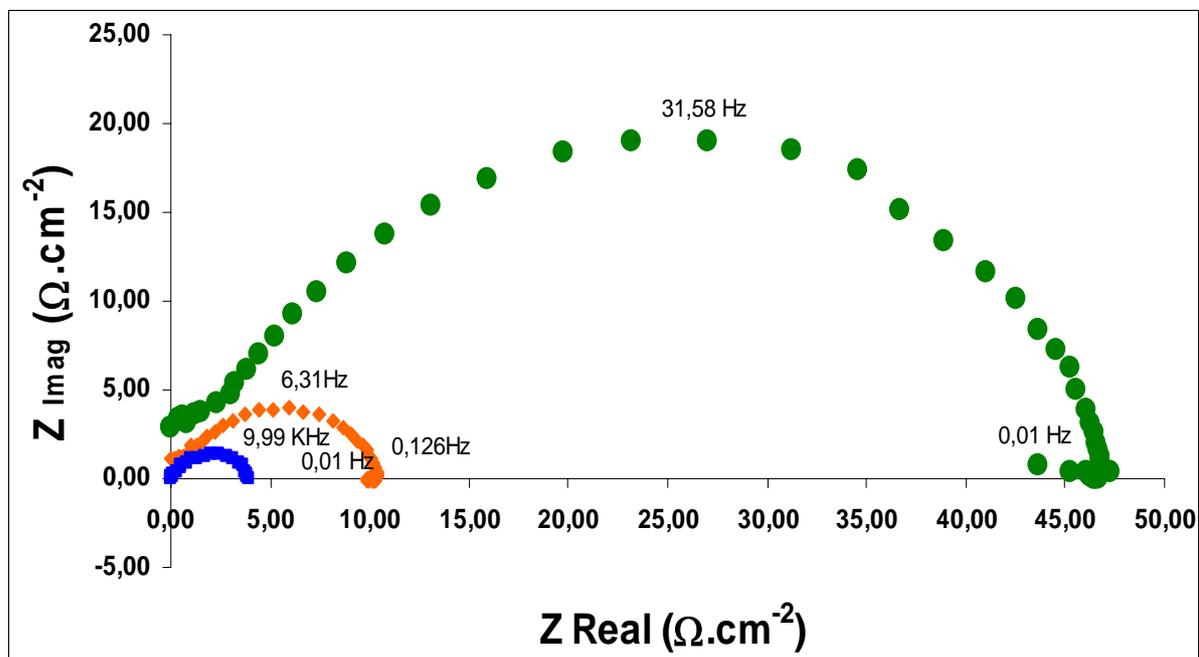


**FIGURA 12:** Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 em meio de  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , Eperturbação =  $\pm 5 \text{ mV}$  em relação ao Ecorr vs. Ag/AgCl.  
 (--■) apenas polido, (-◆-) contendo PhZnTTAH, (-●-) contendo PhZnTTAH.



**FIGURA 13:** Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 em meio de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$  em relação ao  $E_{\text{corr}}$  vs.  $\text{HgO}/\text{Hg}$ . (---■) apenas polido, (---◆) contendo  $\text{PhZnTTAH}$ , (---●) contendo  $\text{PhZnTTAH}$ .

As figuras 14 a 16 referem se aos diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008: polido, contendo fosfato de ferro, com e sem TTAH, em meio ácido, neutro e básico.



**FIGURA 14:** Diagrama de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $E_{\text{perturbação}} = \pm 5 \text{ mV}$  em relação ao  $E_{\text{corr}}$  vs. ESM. (---■) apenas polido, (---◆) contendo  $\text{PhFe}$ , (---●) contendo  $\text{PhFeTTAH}$ .

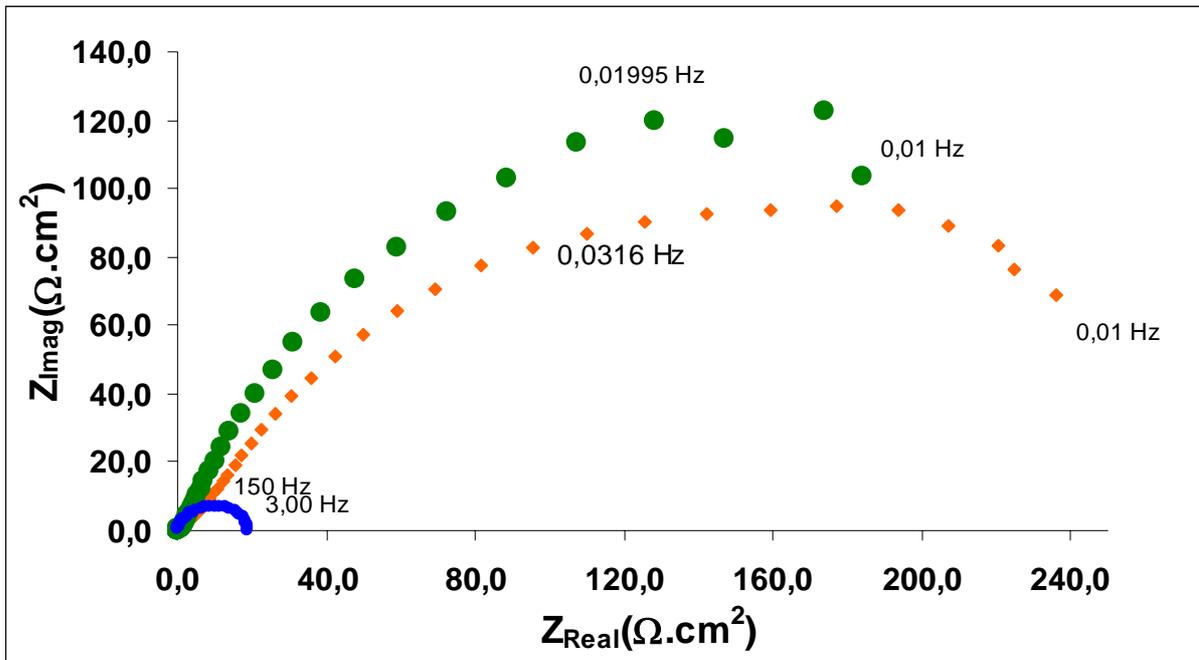


FIGURA 15: Diagrama de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, Eperturbação = ±5 mV em relação ao Ecorr vs. Ag/AgCl. (---■) apenas polido, (-◆-) contendo PhFe, (-●-) contendo PhFeTTAH.

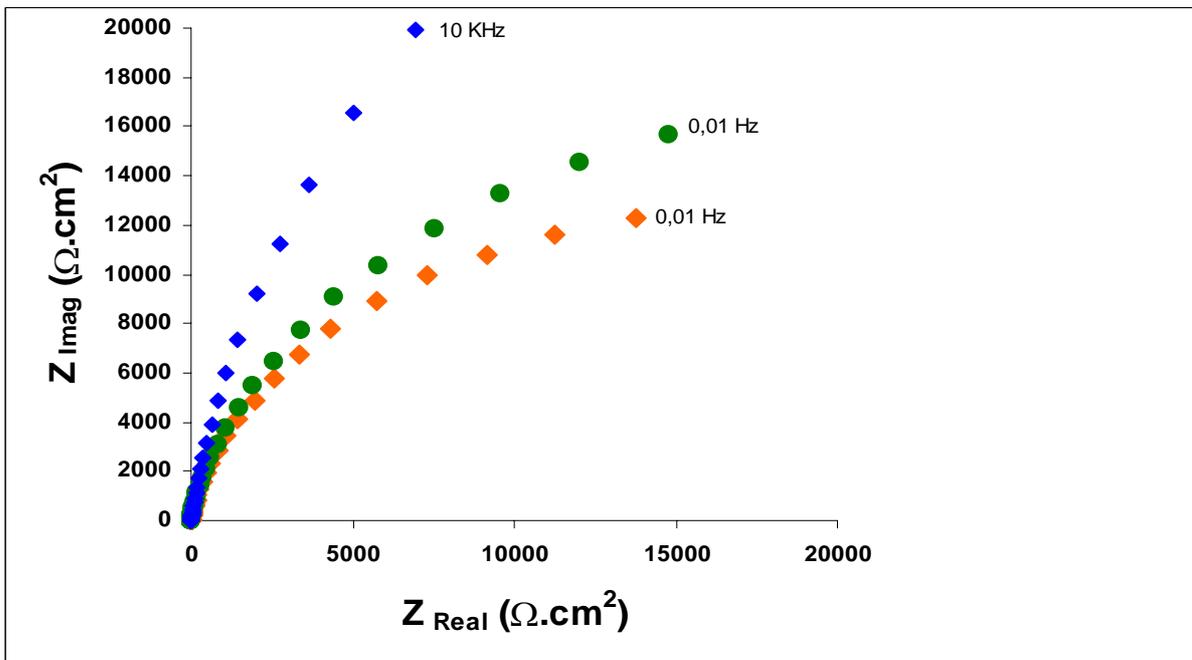


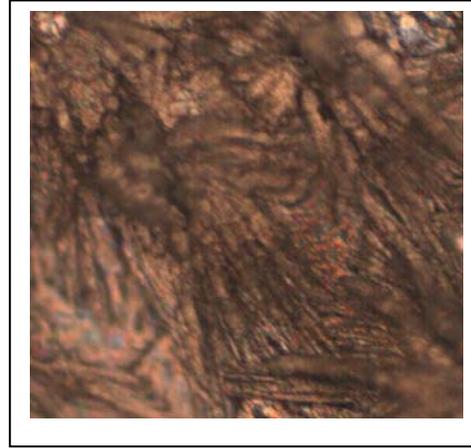
FIGURA 16: Diagrama de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, Eperturbação = ±5 mV em relação ao Ecorr vs. HgO/Hg. (---■) apenas polido, (-◆-) contendo PhFe, (-●-) contendo PhFeTTAH.

**Tabela 1:** Comparação entre a resistências a polarização para as amostras de aço 1008 com fosfato de zinco e ferro com TTAH.

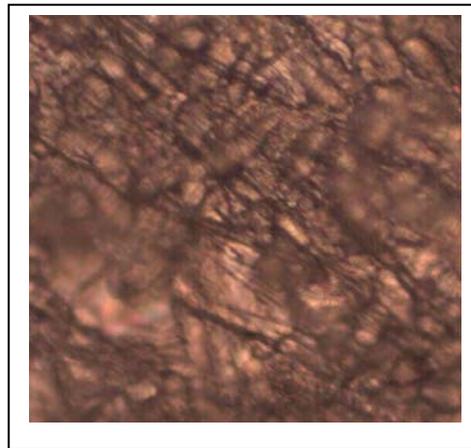
SUBSTRATO	Rp / $\Omega$ .cm-2		
	Ácido	Neutro	Alcalino
1008/ PhZn	12,3	93,5	$\infty$
1008/ PhFeTTAH	43,6	> 200	$\infty$



(A)



(B)



(C)

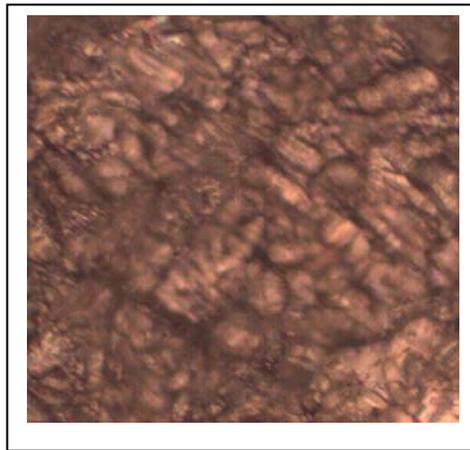
**Figura 17:** Microscopias ópticas com aumento de 500 x: (A) para o substrato polido, (B) substrato com fosfato de Zinco e (C) Substrato com fosfato de Zinco + tolitriazol.



(A)

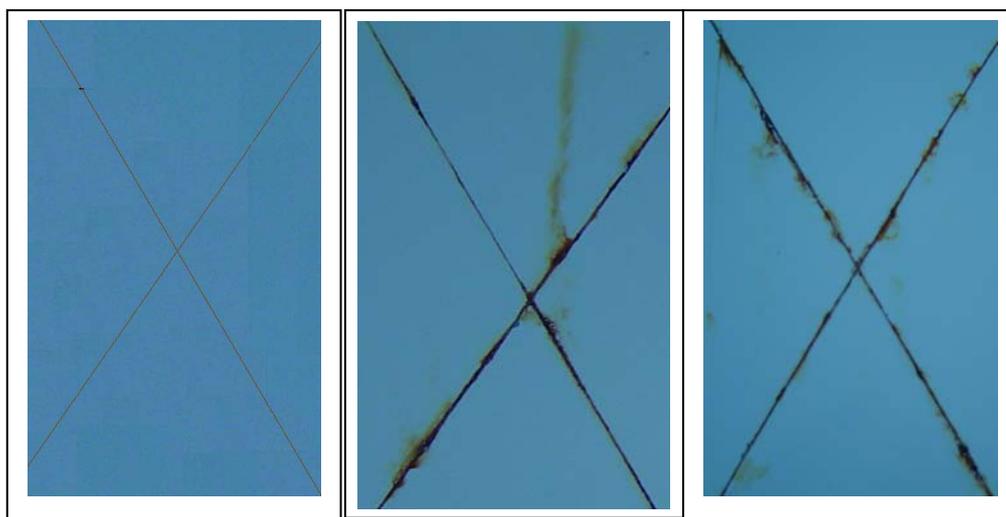


(B)



(C)

**Figura 18:** Microscopias ópticas com aumento de 500 x: (A) para o substrato polido, (B) substrato com fosfato de Ferro e (C) Substrato com fosfato de Ferro + tolitriazol.

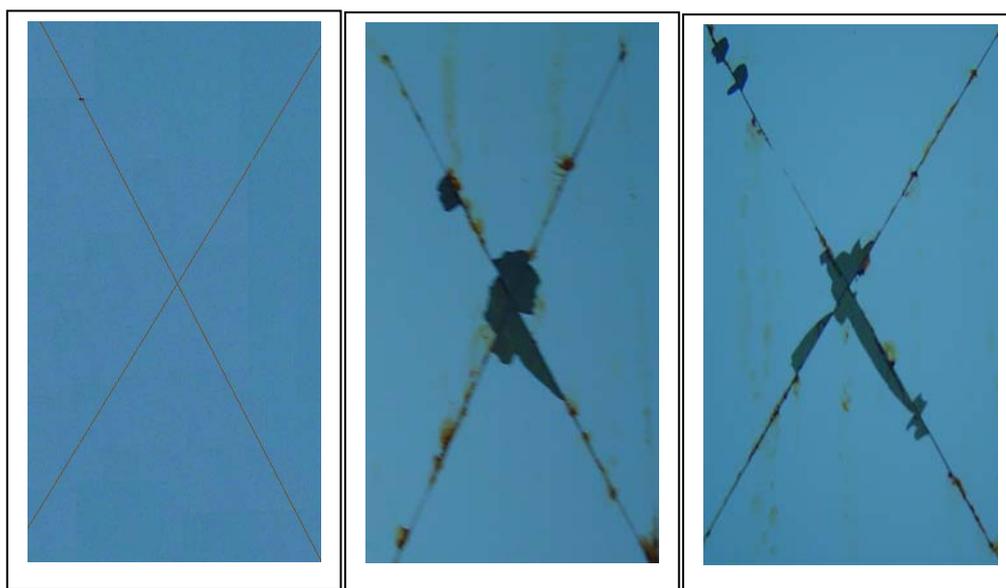


(A)

(B)

(C)

**Figura 19:** Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B 117, da amostra de aço: (A) 1008/PhZn/Tinta antes do ensaio, (B) 1008/PhZn/Tinta após o ensaio e (C) 1008/PhZnTTAH/Tinta após o ensaio. Imagem com Redução de 2 vezes em relação à peça original.



(A)

(B)

(C)

**Figura 20:** Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B 117, da amostra de aço: (A) 1008/PhFe/Tinta antes do ensaio, (B) 1008/PhFe/Tinta após o ensaio e (C) 1008/PhFeTTAH/Tinta após o ensaio. Imagem com Redução de 2 vezes em relação à peça original.

**Tabela 2:** Resultados típicos de ensaio de corrosão acelerada, para os diferentes tratamentos.

Tratamento	Desplacamento (mm)
PhZn/Tinta	0,5
PhZnTTAH/Tinta	n.o.
PhFe/Tinta	8
PhFeTTAH/Tinta	4

\* n.o. = não ocorreu deslocamento da tinta.