

---

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).

## **Avaliação da substituição do Ni em banhos de fosfatização por oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol na proteção contra a corrosão do aço-carbono 1010**

E. P. Banczek<sup>1</sup>, P. R. P. Rodrigues<sup>2</sup>, I. Costa<sup>3</sup>

### **Resumo**

---

Neste trabalho, o efeito da substituição do Ni pela combinação de oxalato de nióbio (Ox) e amônio e benzotriazol (BTAH) foi investigada avaliando a proteção frente à corrosão conferida ao aço-carbono 1010 pelas camadas de fosfato obtidas em presença destes aditivos. Ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), curvas de polarização potenciodinâmica, anódicas e catódicas, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram empregados para caracterizar as camadas de fosfato de zinco com Ni (PZn+Ni) e fosfato de zinco obtidas em meio com oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol (PZn+Ox+BTAH). A investigação da resistência à corrosão do aço 1010 com os vários tipos de camadas de fosfato foi realizada em meio de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O objetivo foi avaliar a viabilidade da substituição do níquel dos banhos de fosfatização por oxalato e BTAH. Os resultados mostraram que esta substituição produz camadas de fosfato com melhor proteção contra a corrosão do aço-carbono o que se deve provavelmente à melhor cobertura do substrato proporcionada pela camada de PZn+Ox+BTAH comparada com a de PZn+Ni.

---

**Palavras-chave:** Fosfatização, oxalato de nióbio e amônio, benzotriazol, corrosão, aço-carbono

---

### **Abstract**

---

The effect of the substitution of nickel (Ni) by a mixture of niobium oxalate, ammonium oxalate (Ox) and benzotriazole (BTAH) in phosphate baths on the corrosion resistance of phosphated SAE 1010 carbon steel in both baths, was investigated. Scanning electron microscopy (SEM), anodic and cathodic potentiodynamic polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used in the characterization of the zinc phosphate (PZn+ Ni) and (PZn+Ox+BTAH) layers. The corrosion resistance of the bare carbon steel and the phosphated ones was evaluated in a 0.5 mol L<sup>-1</sup> sodium chloride solution. The aim of this study was to evaluate the viability of nickel substitution by Ox and BTAH in phosphate baths. The results showed that this substitution results in phosphate layers with better corrosion protection to the carbon steel likely due to a better coverage of the substrate provided by the PZn+Ox+BTAH layer comparatively to the PZn+ Ni one.

---

**Keywords:** Phosphating, niobium/ammonium oxalate, benzotriazole, corrosion, carbon steel

---

<sup>1</sup> Dourando, Químico - IPEN

<sup>2</sup> Doutorado, Química – Professor da UNICENTRO

<sup>3</sup> Doutorado, Engenharia de materiais- Pesquisadora IPEN

## 1. Introdução

A fosfatização é um tratamento de conversão que permite o revestimento de superfícies com uma camada de sais insolúveis de fosfato, na maioria das vezes fosfato de zinco [1,2], com a finalidade de proteção contra a corrosão, preparação para a pintura, separação elétrica e decoração [1,2]. Os revestimentos de fosfato podem ser aplicados em aço-carbono [3-7], aço galvanizado [6,8,9], ferro [6], magnésio [11-13], alumínio [14,15] e zinco [16].

Os banhos de fosfatização podem ser à base de zinco [3,16-19], manganês [4,20-21], fosfato tricatiônico [22], fosfato orgânico [10,23,24] ou, ainda, uma combinação destes, sendo que o tipo de banho utilizado depende da aplicação que será dada ao material fosfatizado.

A etapa de fosfatização dura entre 2 min e 60 min e pode ser realizada por imersão ou “*spray*”, à temperatura ambiente ou em temperaturas próximas do ponto de ebulição da água, em soluções de banhos mistos com várias composições e elementos aditivos [1,2].

A adequação dos processos de fosfatização aconteceu devido à alteração das condições de operação para obtenção dos revestimentos e, a principal modificação dos banhos foi em sua composição devido aos aditivos empregados para acelerar o processo e obter melhores propriedades dos revestimentos [1]. Entre as modificações adotadas pode ser citado o uso de corrente elétrica [4,7,16,17] e a adição de aceleradores químicos. Entre os aceleradores químicos tem-se o nitrito de sódio [3,12,23-27], os nitratos [5,11-13, 25,26,28,29] e os cloratos [28,30]. Dependendo da aplicação do revestimento, outros aditivos podem ser utilizados como os íons de cálcio [30-33], os íons de manganês [18,20,21,28,33-35], o ácido tartárico [11,13], os íons fluoreto [11,25-15,25,27], íons de níquel [3,15,18,26,28,30,36], íons de cobre [37], e íons de molibdênio [13,36].

Entre os aditivos citados, o que pode proporcionar maiores problemas é o níquel, pois seu uso dificulta o controle dos rejeitos gerados, visto que este elemento é agressivo ao meio ambiente. Devido aos problemas ambientais gerados, a possibilidade de substituição do níquel por outros aditivos, orgânicos ou inorgânicos, deve ser estudada. O emprego de substâncias menos agressivas ao meio ambiente pode se tornar uma inovação tecnológica de grande importância para a indústria de tratamento de superfícies metálicas. A potencialidade do uso de oxalato de nióbio e amônio e do benzotriazol (BTAH) é uma alternativa a ser avaliada para substituição do níquel em banhos de fosfatização e é objeto do presente trabalho.

## 2. Procedimento Experimental

O material utilizado como substrato para a fosfatização foi o aço-carbono SAE 1010. As amostras foram preparadas por lixamento com papel de carbetto de silício de #220, #320, #400 e #600. Após lixamento, as amostras foram desengraxadas utilizando-se uma solução comercial de desengraxe. Em seguida, as amostras foram imersas por 90 segundos em uma solução de um produto comercial de fosfato de titânio 3 g/L, à temperatura de  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Posteriormente, as amostras foram imersas em um dos banhos de fosfato de zinco; PZn+Ni ou fosfato de zinco com oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol PZn+Ox+BTAH, por 5 minutos. Depois foram secas e pesadas ( $m_1$ ). Para a obtenção da massa de fosfato depositada ( $m_{\text{camada}}$ ), solubilizou-se os revestimentos em uma solução de trióxido de cromo a 5 g/L e pesou-se novamente a amostra ( $m_2$ ).

A massa da camada de fosfato ( $m_{\text{camada}}$ ) por unidade de área foi estimada com a equação:

$$m_{\text{camada}} = \frac{m_1 - m_2}{A} \quad \text{Eq. (1)}$$

A concentração de oxalato de nióbio e amônio utilizada foi de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  em nióbio e a concentração de benzotriazol empregada foi de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

A morfologia das camadas de fosfato foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Philips XL 30. Os ensaios eletroquímicos consistiram em medidas de polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo realizados em uma célula de três eletrodos, com um fio de Pt e eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) como contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER), respectivamente.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , à temperatura de  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . As soluções para os testes eletroquímicos e fosfatização foram preparadas com água bidestilada e reagente P.A.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de corrosão, com uma amplitude de perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$ , numa faixa de frequência de  $10 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ mHz}$  e com taxa de aquisição de  $10 \text{ pontos/década}$ . As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1. Análise gravimétrica

A massa das camadas de fosfato foi determinada através de ensaios gravimétricos, e os resultados são apresentados na Figura 1. Com os resultados obtidos é possível observar que a camada de PZn+Ox+BTAH deposita-se com uma massa média maior que a de PZn+Ni. O tempo de estabilização para a formação da camada é de 5 minutos, para os dois revestimentos de fosfato.

A massa média depositada foi de  $2,13 (\pm 0,28) \text{ g m}^{-2}$  e  $3,56 (\pm 0,04) \text{ g m}^{-2}$  para as camadas de Pzn+Ni e PZn+Ox+BTAH, respectivamente.

#### 3.2. Avaliação da morfologia das camadas de fosfato estudadas

A morfologia das camadas de fosfato pode ser observada pelas micrografias apresentadas na Figura 2. O revestimento de PZn+Ni é composto apenas por cristais em forma de agulhas, enquanto que o revestimento de PZn+Ox+BTAH apresenta cristais em forma de grãos, os quais promovem maior cobertura superficial, mas, também, alguns cristais em forma de agulhas.

A morfologia dos revestimentos de fosfato influencia o comportamento eletroquímico do substrato fosfatizado. A forma como os cristais se depositam determina a área de substrato que ficará exposta ao meio corrosivo, e quanto maior for esta área, menores são as propriedades anti-corrosivas dos revestimentos de fosfato. Dos resultados de caracterização da morfologia das camadas de fosfato, espera-se que o revestimento de PZn+Ox+BTAH apresente melhores propriedades contra a corrosão do que a de PZn+Ni, pois permite uma maior cobertura do substrato.

#### 3.3. Caracterização eletroquímica

Diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode são apresentados na Figura 3. No diagrama de Bode (Figura 3(B)) apenas um pico, em frequências próximas de  $1 \text{ Hz}$ , é observado para o aço-carbono 1010 sem fosfato, que é associado a processos de transferência de carga. Os diagramas de Nyquist para as amostras fosfatizadas apresentam dois arcos capacitivos, e os diagramas de Bode apresentam um largo pico em altas frequências até

aproximadamente 10 Hz, indicando a interação de mais de uma constante de tempo. Em baixas frequências outro pico é observado em ângulos de fase menores.

O pico largo observado em altas frequências para as amostras fosfatizadas é associado aos poros das camadas de fosfato. Observa-se que os ângulos de fase obtidos para o revestimento de PZn+Ox+BTAH são maiores que para PZn+Ni, indicando um comportamento mais capacitivo e melhores características de proteção do substrato metálico, como pode ser observado pelo diagrama de Nyquist, onde maiores valores de impedância são obtidos para o aço revestido com PZn+Ox+BTAH. A constante de tempo observada em 10 Hz para o revestimento PZn+Ni, é deslocada para frequências de 0,1 Hz, para a camada de PZn+Ox+BTAH, indicando uma cinética mais lenta dos processos corrosivos relacionados a esta frequência, o que sugere uma melhor proteção por este revestimento de fosfato.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódicas são apresentadas na Figura 4. Um comportamento típico de materiais passivos é observado para as amostras fosfatizadas em potenciais próximos do  $E_{corr}$ . Entretanto, em sobretensões mais elevadas ocorre a quebra da camada passiva, indicada pela elevação da densidade de corrente em potenciais de aproximadamente -450 mV e -300 mV, para as amostras com camadas de PZn+Ni e PZn+Ox+BTAH, respectivamente. Observa-se que a quebra da passividade nas amostras com revestimento de PZn+Ox+BTAH acontece em sobretensões mais positivas, o que mostra que esta camada proporciona maior resistência contra corrosão.

Além de retardar o processo de quebra do revestimento, a adição de (Ox) e (BTAH) aos banhos de fosfato de zinco, promove a diminuição dos valores de densidade de corrente. As menores densidades de corrente medidas para PZn+Ox+BTAH apóiam a indicação de maior proteção desta camada quando comparada com a de PZn+Ni. Esses resultados corroboram os obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e podem ser explicados pela maior cobertura do substrato pela camada de PZn+Ox+BTAH em comparação à de PZn+Ni que foi indicada pela avaliação da morfologia das camadas de fosfato testadas.

#### 4. Conclusões

---

Os resultados eletroquímicos mostraram que a camada de fosfato obtida em meio com oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol (PZn+Ox+BTAH) promoveu maior proteção contra a corrosão do aço-carbono SAE 1010. A maior resistência deste revestimento está provavelmente relacionada à sua morfologia que resulta em maior cobertura do substrato de aço em comparação à de PZn+Ni. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade da substituição do níquel pela combinação de oxalato de nióbio e amônio e benzotriazol em banhos de fosfato de zinco.

#### 5. Agradecimentos

---

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a FAPESP pelo apoio financeiro à pesquisa.

#### 6. Referências bibliográficas

---

[1] V. GENTIL, CORROSÃO, LTC, 3ª. EDIÇÃO, RIO DE JANEIRO, 1987, P. 319-384.

- [2] G. LORIN, PHOSPHATING OF METALS (1974) **FINISHING PUBLICATIONS, LTD., MIDDLESEX, GREAT BRITAIN; PP. 4- 7.**
- [3] BANCZEK E.P.; RODRIGUES P.R.P.; I. COSTA, **Surface & Coatings Technology** 201 (2006) 3701–3708.
- [4] JEGANNATHAN S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN, K.; RAJESWARI, S. **Surface & Coatings Technology** 200 (2006) 6014–6021.
- [5] WANG, C-M.; LIAU, H-C.; TSAI, W-T. **Surface & Coatings Technology** 201 (2006) 2994–3001.
- [6] ROUT, T. K ; PRADHAN, H. K.; VENUGOPALAN, T. **Surface & Coatings Technology** 201 (2006) 3496–3501.
- [7] JEGANNATHAN, S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN, K.; RAJESWARI, S. **Surface & Coatings Technology** 200 (2006) 4117–4126.
- [7] OLESEN, P. T.; STEENBERG, T.; CHRISTENSEN, E.; BJERRUM, N. J.; **Journal of Materials Science** 33 (1998) 3059-3063.
- [8] BUSTAMANTE, G.; FABRI-MIRANDA, F. J.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. **Progress in Organic Coatings** 46 (2003) 84-90.
- [9] KOUISNI, L.; AZZI, Z. M. M.; DALARD, F.; MAXIMOVITCH, S. **Surface & Coatings Technology** 185 (2004) 58-67.
- [10] REBEYRAT, S.; G-POUSSARD, J.L.; SILVAIN, J.F.; PANICAUD, B.; DINHUT, J.F. **Applied Surface Science** 199 (2002) 11-21.
- [11] NIU, L.Y.; JIANG, Z. H.; LI, G. Y.; GU, C. D.; LIAN, J. S. **Surface & Coatings Technology** 200 (2004) 3021–3026.
- [12] LIAN, J. S.; LI, G. Y.; NIU, L. Y.; GU, C. D.; JIANG, Z. H.; JIANG, Q. **Surface & Coatings Technology** 200 (2006) 5956–5962.
- [13] AKHTAR, A. S.; SUSAC, D.; GLAZE, P.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. **Surface & Coatings Technology** 187 (2004) 208–215.
- [14] WHITTEN, M.C.; LIN, C-T. **Progress In Organic Coatings** 38 (2000) 151-162.
- [15] JEGANNATHAN, S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN, K.; RAJESWARI, S. **Electrochimica Acta** 51 (2005) 247–256.
- [16] NARAYANAN, T. S. N. S.; JEGANNATHAN, S.; RAVICHANDRAN, K. **Progress in Organic Coatings** 55 (2006) 355–362.
- [17] SHOEIB, M.; FAROUK, M.; HANNA, F. **Metal Finishing**, sept.(1997) 62-68.
- [18] WOLPERS, M.; ANGELI, J. **Applied Surface Science** 179 (2001) 281-291.
- [19] WENG, D.; JOKIEL, P.; UEBLEIS, A.; BOEHNI, H. **Surface & Coatings Technology** 88 (1996) 147-156.
- [20] TOTIK, Y. **Surface & Coatings Technology** 200 (2004) 2711–2717.
- [21] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. **Portugaliae Electrochimica Acta** 23 (2005) 379-391.
- [22] PTACEK, B.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. **Surface & Coatings Technology** 82 (1996) 277–283.
- [23] GANG, L.; WANGEN, S.; YANRONG, C.; SHILI, Z. **Metal Finishing**, Sept.(1997) 54-57.
- [24] KOUISNI, L.; AZZI, M.; DALARD, F.; MAXIMOVITCH, S. **Surface & Coatings Technology** 192 (2005) 239–246.
- [25] ZIMMERMANN, D.; MUNOZ, A. G.; SCHULTZE, J. W. **Electrochimica Acta** 48 (2003) 3267-3277.
- [26] HE, D.; CHEN, F.; ZHOU, A.; NIE, L.; YAO, S. **Thin Solid Films** 382 (2001) 263-270.
- [27] LI, G. Y.; LIAN, J. S.; NIU, L. Y.; JIANG, Z. H.; JIANG, Q. **Surface & Coatings Technology** 201 (2006) 1814–1820.
- [28] DEEPA, L. C.; SATHIYANARAYANAN, S.; MARIKKANNU, C.; MUKHERJEE, D. **Anti Corrosion Methods And Materials** 4 (2003) 286-290.

- 
- [29] GÓRECKI, G. **Metal Finishing**, march (1995) 36-39.
- [30] SINHA, P. K.; FESER, R. **Surface & Coatings Technology** 161 (2002) 158–168.
- [31] BIKULCIUS, G.; BUROKAS, V.; MARTUSIENE, A.; MATULIONIS, E. **Surface & Coatings Technology** 172 (2003) 139–143.
- [32] PALRAJ, S.; SELVARAJ, M.; JAYAKRISHNAN, P. **Progress In Organic Coatings** 54 (2005) 5–9.
- [33] HIVART, P.; HAUW, B.; BRICOUT, J.P.; OUDIN, J. **Tribology International** 8 (1997) 561-570.
- [34] LI, G.; NIU, L.; LIAN, J.; JIANG Z. **Surface & coatings technology** 176 (2004) 215–221.
- [35] ZIMMERMANN, D.; MUNOZ, A. G.; SCHULTZE, J. W. **Surface & Coatings Technology** 197 (2005) 260–269.
- [36] WIMMER, W.; GOTTSCHLICH, J.; MOTORENWERKE, B. **Metal Finishing**, MAY (1998) 16-19.
- [37] TEGEHALL E. **Colloids And Surfaces Coatings**, 42 (1989) 155-164.

## Tabelas e Figuras

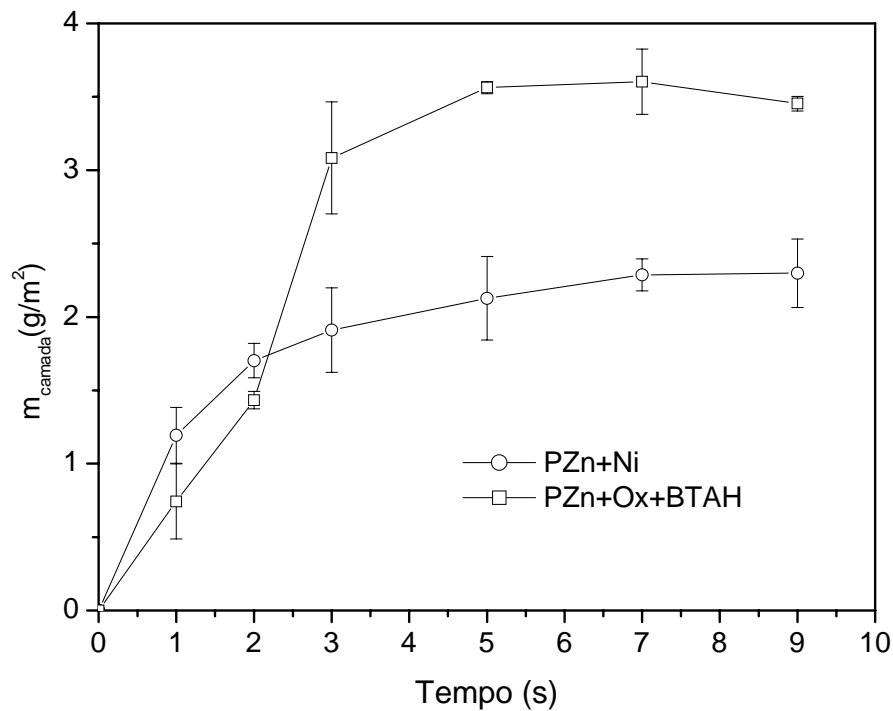


Figura 1. Massa média das camadas de fosfato depositadas em função do tempo de imersão nos banhos de fosfatização.

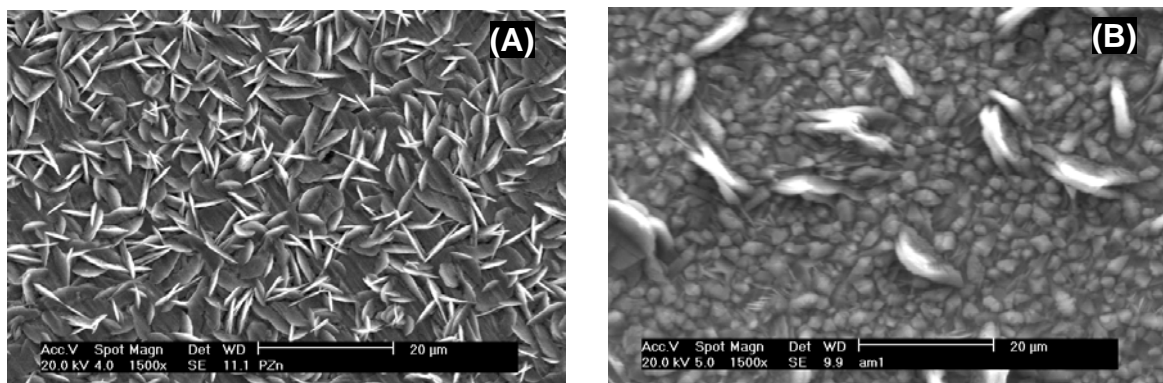


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV do aço carbono SAE 1010 fosfatizado nos banhos de fosfato de (A) PZn+Ni e (B) PZn+Ox+BTAH.

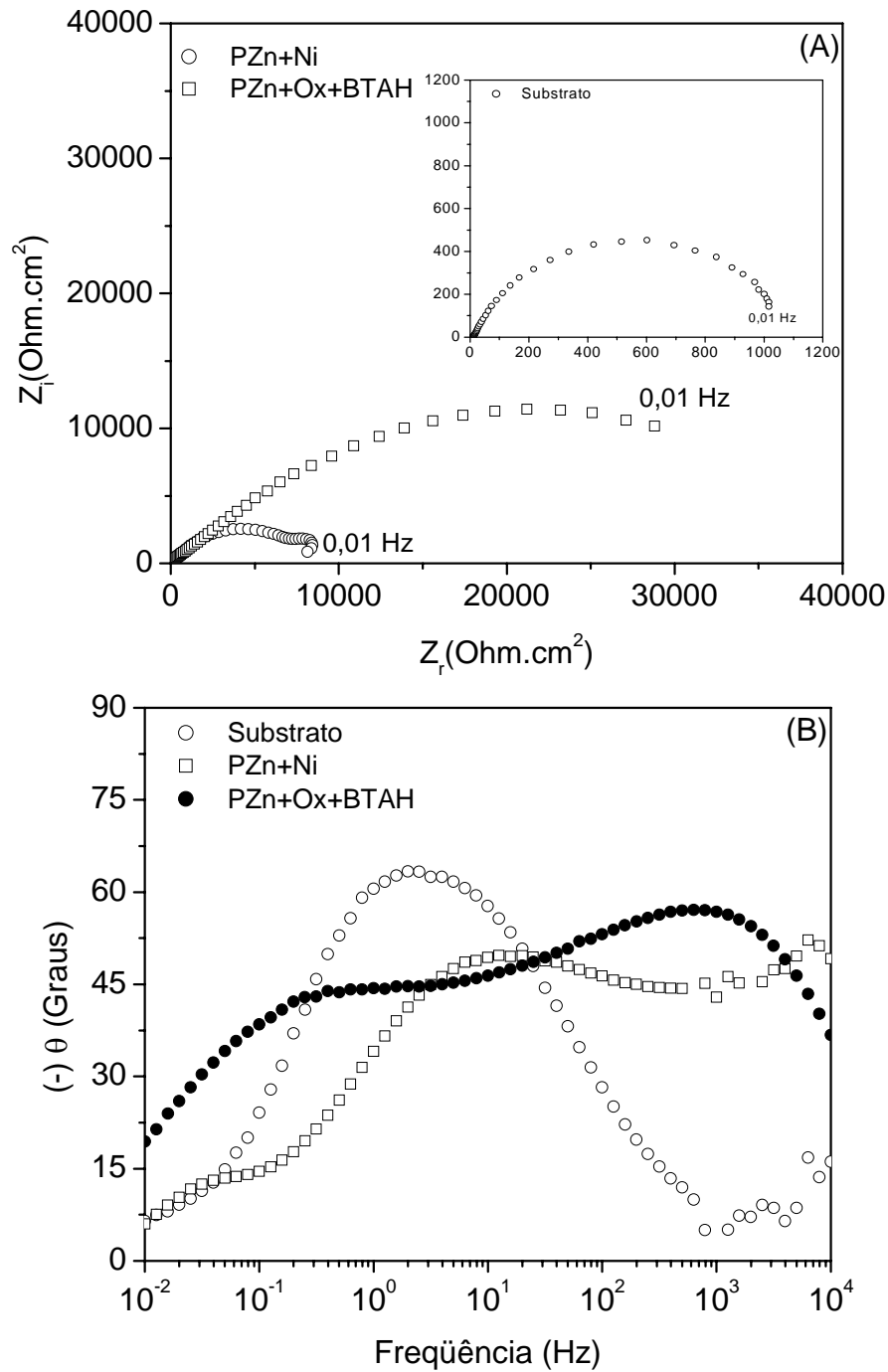


Figura 3. Diagramas de Nyquist (A) e ângulo de fase de Bode (B) para o aço carbono 1010, com e sem camada de fosfato. Resultados obtidos em solução de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



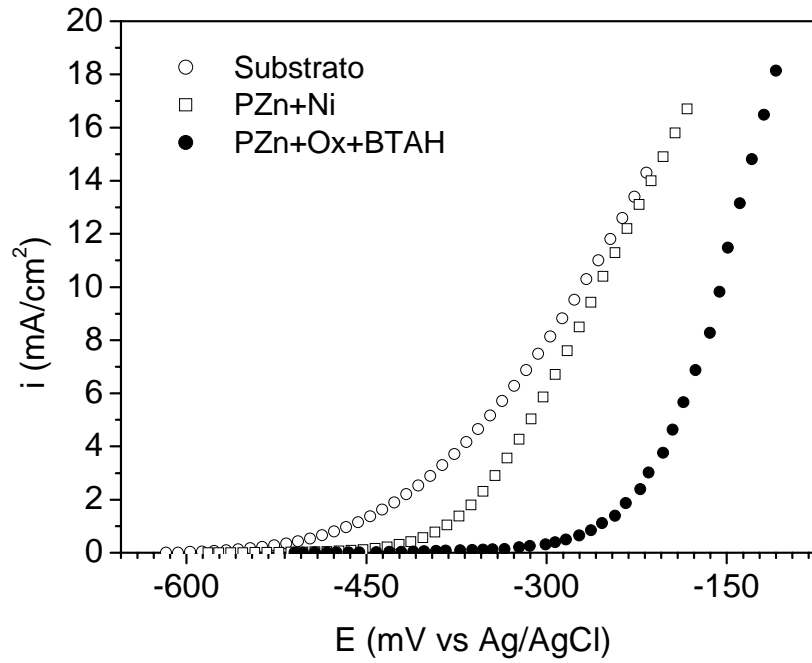


Figura 4. Curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

\*\*\*