



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

AVALIAÇÃO DE PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO

Maria Aparecida Vieira Guerreiro
119455

Jane Zoppas Ferreira
Professor Orientador

Novembro de 2009

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira por ter me orientado durante a execução deste trabalho, pelo incentivo, apoio e por sua dedicação como professora.

Aos meus empregadores por permitirem a realização prática do trabalho na linha de pintura e-coat da empresa, ao gestor do Dpto. de Qualidade, pelo incentivo, apoio e compreensão inestimável, aos colegas de trabalho, especialmente aos setores de preparação, soldagem, pintura e montagem, que muito colaboraram na realização deste trabalho.

Aos colaboradores do Lacor e Laboratório de Metalografia, especialmente Regina e Wilbur, pela realização dos ensaios e captura de imagens, e ao doutorando Tiago Lemos Menezes pelas imagens de MEV.

À UFRGS e a todos os professores do Dpto. de Engenharia de Materias pelo ensino de qualidade.

A toda a minha família, especialmente pais e irmãos, pelo seu apoio, suas palavras de incentivo e suas preces. Sem vocês, eu nada seria...

A todos os amigos e colegas que acreditaram que eu conseguiria, a despeito de qualquer evidência contrária.

E sempre, a Deus, por tudo, e por todos.

RESUMO

Dada a importância do processo de fosfatização, tanto como tratamento prévio para diversos tipos de pintura, quanto para retenção de lubrificante nos processos de conformação, ele é amplamente aplicado nos mais diversos segmentos industriais, em substratos metálicos e não-metálicos.

Neste trabalho foi avaliado o efeito da utilização de neutralizante no enxágue pósdecapagem, durante a preparação de corpos de prova com chapas sobrepostas, sobre a camada de fosfato tricatiônico depositada, avaliando sua resistência à corrosão.

Os corpos de prova foram construídos em três modelos distintos quanto a utilização de chapas sobrepostas e formação de frestas: corpos de prova planos, que simulam a parte externa de peças e conjuntos; corpos de prova com chapas sobrepostas e solda lateral, simulando a junção de peças com formação de fresta, na qual o eletrólito pode passar através da mesma, sem retenção; e corpos de prova com chapas sobrepostas e solda em “U”, simulando a união de peças com formação de fresta, na qual o eletrólito pode penetrar e ficar retido entre os componentes (chapas).

O tratamento de fosfatização foi realizado em planta industrial, com parâmetros adequados para obter uma camada depositada adequada à pintura posterior com deposição cataforética de primer e pintura eletrostática a pó.

Após o tratamento, os corpos de prova foram avaliados visualmente quanto ao aspecto superficial, morfologicamente por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, e submetidos a ensaios acelerados de corrosão em névoa salina e atmosfera úmida saturada.

A análise dos resultados obtidos sugere, inicialmente, que o neutralizante, utilizado no enxágue pósdecapagem, tenha apresentado um efeito negativo sobre a etapa de fosfatização. Novos estudos, com variação de parâmetros de processo e utilização de maior número de peças, são necessários para confirmar os resultados iniciais.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Importância e Custos da Corrosão	3
3.1.1 Corrosão na Indústria Automotiva	4
3.2 Formas de Corrosão	5
3.2.1 Corrosão uniforme ou corrosão generalizada	5
3.2.2 Corrosão em frestas	5
3.2.2.1 Tipos de Frestas.....	6
3.2.2.2 Geometria da Fresta.....	6
3.2.2.3 Mecanismos de Formação de Corrosão em Frestas	7
3.2.2.4 Prevenção de Corrosão em Frestas.....	11
3.2.3 Corrosão galvânica	11
3.2.4 Corrosão sob depósito	12
3.2.5 Corrosão por pite.....	12
3.3 Preparação da Superfície	13
3.3.1. Desengraxe e Decapagem.....	13
3.3.2 Condicionamento	15
3.4 Fosfatização	15
3.4.1 Estrutura e Função da Camada de Fosfato.....	16
3.4.2 Função Básica do Banho de Fosfatização	19
3.4.2.1 Reações Envolvidas no Processo	19
3.4.2.2 Íons Metálicos	21
3.4.2.3 Superfície Metálica.....	22
3.4.2.4 Agentes aceleradores	22
3.4.2.5 Efeito da Temperatura e do Tempo	23
3.4.2.6 Nucleação.....	24
3.4.2.7 Contaminantes do Banho	25
3.4.3 Passivação	25

3.5 Controles do Processo de Fosfatização	26
3.5.1 Controle das Águas de Lavagem.....	26
3.5.1.1 Controle da água de lavagem após o desengraxe alcalino.....	27
3.5.1.2 Controle da água de lavagem após a decapagem ácida	27
3.5.1.3 Controle da água de lavagem após a fosfatização.....	27
3.5.2 Controle do Banho de Fosfatização.....	27
3.5.2.1 Controle de Aceleradores.....	28
3.6 Caracterização das Camadas Fosfatizadas	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Materiais	30
4.2 Métodos	35
4.2.1 Caracterização visual e morfológica	35
4.2.2 Caracterização física.....	35
4.2.3 Avaliação da resistência à corrosão.....	35
4.2.3.1 Ensaio de exposição a névoa salina.....	35
4.2.3.2 Ensaio de exposição à atmosfera úmida	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Caracterização Visual e Morfológica.....	36
5.2 Caracterização Física.....	44
5.3 Avaliação da Resistência à Corrosão	46
5.3.1 Resistência à Névoa Salina	46
5.3.2 Resistência à Atmosfera Úmida	48
6. CONCLUSÕES	50
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	51
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Custos com corrosão nos Estados Unidos por ano (1998) (2)	4
Figura 2: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão em fresta em uma junta: a) corrosão em fresta em soldas ou juntas de chapas metálicas e b) superfícies rugosas onde o eletrólito pode ficar retido, em junções de chapas firmemente seladas. (3)	6
Figura 3: Áreas anódicas e catódicas em frestas (4).....	8
Figura 4: áreas anódicas em chapas com corrosão por aeração diferencial (4).....	9
Figura 5: Áreas anódicas e catódicas em chapas com corrosão por concentração diferencial (4)	9
Figura 6: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão galvânica, o qual ocorre quando dois metais diferentes são colocados em contato na presença de um eletrólito. (3)	12
Figura 7: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão sob depósito. (3)	12
Figura 8: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão por pite. (3).....	13
Figura 9: Micrografias eletrônicas de varredura comparando camada de fosfato cristalina e amorfa (5).....	16
Figura 10: Delaminação de substratos de aço pintados tratados com diferentes fosfatizações a zinco após 1 ano de exposição a ambiente externo. Substrato CRS, aço laminado a frio; EG, eletrogalvanizado. Revestimento com pintura eletroforética + filler + top coat. Dano artificial com riscador Clemen, semelhante a um corte com bisturi. (5)	18
Figura 11: Corpo de prova plano	30
Figura 12: Corpo de prova com solda lateral (fresta com duas extremidades livres).....	30
Figura 13: Corpo de prova com solda em U (fresta com uma extremidade livre)	31
Figura 14 : Fluxograma do processo de fosfatização.....	31
Figura 15: Etapas do processo de fosfatização.....	34
Figura 16: avaliação visual de corpos de prova fosfatizados a) corpo de prova plano, enxágue com água; b) corpo de prova plano, enxágue com neutralizante.....	36
Figura 17: corpo de prova com solda em “U”, enxágue com neutralizante.....	36
Figura 18: corpo de prova com solda em “U”, enxágue com água	37
Figura 19: corpo de prova com solda em “U”, enxágue com neutralizante, com porosidade na solda e presença de resíduos de prétratamento.....	37
Figura 20: corpo de prova com solda lateral, enxágue com água.....	37

Figura 21: corpo de prova com solda lateral, enxágue com neutralizante	38
Figura 22: superfície fosfatizada, enxágue com água, microscópio ótico, 400x.....	38
Figura 23: superfície fosfatizada homogênea, enxágue com neutralizante, microscópio ótico 400x.....	39
Figura 24: superfície fosfatizada, submetida a atmosfera úmida por 72h, microscópio ótico 400x.....	39
Figura 25: superfície fosfatizada, enxágue com neutralizante.	40
Figura 26: superfície fosfatizada, enxágue com água.	41
Figura 27: superfície fosfatizada, enxágue com neutralizante, exposição à atmosfera úmida saturada por 72h.....	42
Figura 28: superfície fosfatizada, , enxágue com água, exposição à atmosfera úmida saturada por 72h.	43
Figura 29: Espessuras de camada depositada.	45
Figura 30: corpos de prova planos submetidos a ensaio acelerado em névoa salina: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água	46
Figura 31: corpos de prova com solda lateral submetidos a ensaio acelerado em névoa salina: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água.....	47
Figura 32: corpos de prova com solda U submetidos a ensaio acelerado em névoa salina: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água.....	47
Figura 33: corpos de prova planos submetidos a ensaio acelerado em atmosfera úmida saturada: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água.....	48
Figura 34: corpos de prova com solda lateral submetidos a ensaio acelerado em atmosfera úmida saturada: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água	49
Figura 35: corpos de prova com solda em “U” submetidos a ensaio acelerado em atmosfera úmida saturada, enxágue com neutralizante.....	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Compostos de fosfato encontrados em revestimentos de conversão.....	17
Tabela 2: Poluentes mais comuns para a reação de fosfatização	25
Tabela 3: Composição química aproximada para os pontos observados, conforme gráficos obtidos por MEV	44
Tabela 4: Corrosão de diferentes amostras após a exposição de 48 horas em Névoa Salina ..	46
Tabela 5: Corrosão das diferentes amostras após exposição de 72 horas em Câmara Úmida.	48

1. INTRODUÇÃO

Por ser um processo espontâneo, a corrosão dos metais está presente em todos os segmentos industriais, de exploração econômica e do cotidiano, podendo ser minimizada através de diferentes técnicas de proteção de superfícies, sem, no entanto, ser eliminada definitivamente.

Os mecanismos de corrosão são diversos e sua importância relativa varia com a agressividade do meio de exposição, metal ou liga, de construção e/ou função da peça ou componente, entre outros.

Atualmente os custos diretos e indiretos da corrosão são estimados em bilhões de dólares, distribuídos globalmente em maior ou menor escala em todos os setores da economia.

Ao longo dos anos, muitas técnicas de proteção a corrosão tem sido aperfeiçoadas, e novos métodos de revestimento, desenvolvidos. Um dos setores que se destaca na pesquisa e aplicação de novos revestimentos e técnicas é a indústria automobilística e um dos processos mais utilizados, seja para proteção temporária, revestimento de base para outros tipos de tratamento superficial, e até mesmo como condicionamento para outros processos de fabricação, é a fosfatização.

Este trabalho descreve as técnicas de preparação de superfícies antes da fosfatização, e analisa o efeito do enxágue pósdecapagem, com neutralizante alcalino, sobre a qualidade da camada fosfatizada.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo analisar o efeito do pré-tratamento aplicado a substratos de aço, e o efeito correspondente na deposição da camada de fosfato tricatiônico, que precede a pintura cataforética, com ênfase ao enxágue pósdecapagem, no qual foram aplicadas variações em relação ao pH da solução de enxágue.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Importância e Custos da Corrosão

Os processos de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como, por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário, e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na área de saúde (odontologia e medicina) e em setores de arte como monumentos e esculturas.

As perdas econômicas que atingem essas atividades podem ser classificadas em diretas e indiretas.

São perdas diretas:

- a) Os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo energia e mão-de-obra;
- b) Os custos e a manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, revestimentos, pinturas, etc.).

As perdas indiretas são mais difíceis de analisar, mas um breve exame das perdas típicas dessa espécie conduz a conclusão de que podem totalizar custos mais elevados que as perdas diretas e nem sempre podem ser qualificadas. São perdas indiretas:

- a) Paralisações acidentais (limpeza de trocadores de calor ou caldeiras), paredes para substituição de tubulações;
- b) Perda de produto (óleo, soluções, gás, água) em tubulações corroídas até a realização do reparo;
- c) Perda de eficiência (trocadores de calor, motores automotivos, caldeiras, tubulações de água);
- d) Contaminação de produtos (por produtos de corrosão);
- e) Superdimensionamento nos projetos;

Em alguns setores, embora a corrosão não seja muito representativa em termos de custo direto, deve-se levar em consideração o que ela pode representar em:

- a) Questões de segurança;
- b) Interrupção de comunicações;
- c) Preservação de monumentos históricos;
- d) Poluição ambiental.

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos de corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos.

Esta importância pode ser considerada sobre alguns aspectos básicos, destacando-se como o primeiro deles o econômico, traduzido pelo custo de corrosão que envolve cifras astronômicas e pelos custos que envolvem a conservação de reservas minerais e consumo energético. (1)

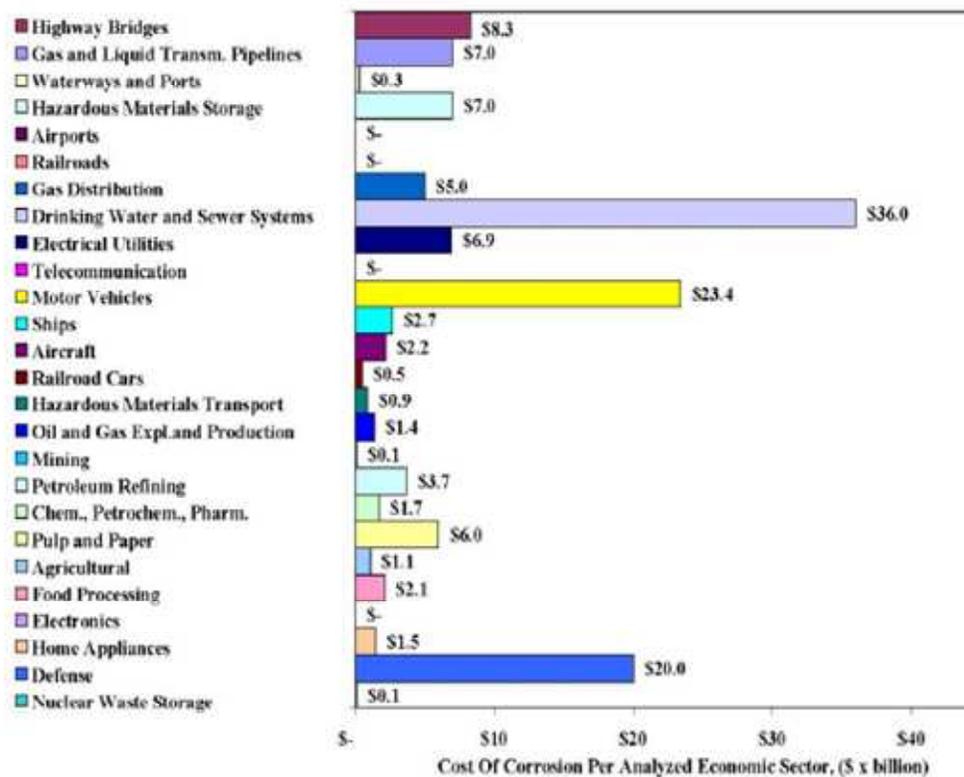


Figura 1: Custos com corrosão nos Estados Unidos por ano (1998) (2)

3.1.1 Corrosão na Indústria Automotiva

A corrosão, nos últimos anos tem se tornado o principal interesse de fabricantes de automóveis no mundo.

Fatores ambientais, incluindo a poluição do ar em áreas industriais, exposição às atmosferas marinhas em regiões costeiras, precipitação ácida, procedimentos para controle da poeira em estradas rurais, produtos químicos para remoção do gelo utilizados em grande

escala na América do Norte, contribuem para aumentar a corrosão em carrocerias de automóveis e outros componentes.

A indústria automotiva tem respondido ao problema de corrosão de várias formas, incluindo o uso de materiais mais resistentes à corrosão e práticas melhores de projeto. (3)

3.2 Formas de Corrosão

O ambiente automotivo pode resultar em várias formas de corrosão. As principais são:

- corrosão uniforme ou generalizada;
- corrosão em frestas;
- corrosão galvânica;
- corrosão sob depósito;
- corrosão por pite.

Outras formas incluem corrosão “*inside-out*”, corrosão *outside-in*, corrosão “*scab*” (similar a corrosão “*inside-out*”, mais usualmente ocorre em juntas e fendas onde a poeira e a umidade ficam retidas), saponificação, delaminação catódica e corrosão filiforme.

3.2.1 Corrosão uniforme ou corrosão generalizada

Ocorre sobre toda a superfície exposta de um componente na forma de diminuição da espessura do material. Por causa da natureza uniforme do ataque, esta é a menos prejudicial dentre as formas de corrosão automotiva, especialmente por ser a mais previsível. (3)

A corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. (1) (7)

3.2.2 Corrosão em frestas

A presença de aberturas estreitas ou frestas entre componentes, metal-metal ou metal-não metal, pode dar origem à corrosão localizada nesses sítios. Da mesma forma, folgas não intencionais tais como trincas, dobras e outros defeitos metalúrgicos podem servir como sítios para iniciação da corrosão. A resistência à corrosão em frestas pode variar de um sistema para outro. (4) (22)

A corrosão em frestas é uma forma severa de ataque localizado que está normalmente associado com pequenas bolsas de eletrólito estagnado que podem se formar em furos, conexões ou sob fixadores. O ataque nesta forma de corrosão é rápido, e pode resultar em falha precoce. (3) (7)

A figura 2 apresenta um esquema onde pode ser visualizada possibilidade de ocorrência da corrosão em fresta em soldas ou juntas (a) e em junções de materiais (b).

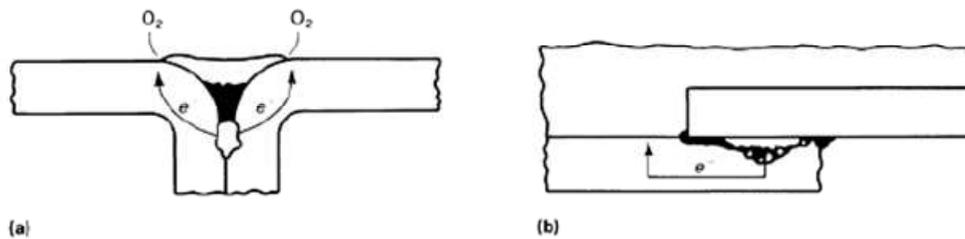


Figura 2: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão em fresta em uma junta: a) corrosão em fresta em soldas ou juntas de chapas metálicas e b) superfícies rugosas onde o eletrólito pode ficar retido, em junções de chapas firmemente seladas. (3)

3.2.2.1 Tipos de Frestas

Frestas caem dentro de duas categorias: criadas pelo homem e de ocorrência natural. A formação pode ser inevitável e pode servir para um propósito de projeto particular, tal como em fixadores e guarnições. Outras frestas feitas pelo homem podem resultar durante a fabricação ou montagem. Algumas destas podem ser evitadas após a avaliação das conseqüências da corrosão em frestas.

Numa situação de serviço real, esta ocorrência poderia ser evitada por selamento com solda das juntas e/ou aplicação de proteção catódica. Selantes, revestimentos e graxas também podem promover corrosão localizada, pela formação de sítios na interface com alguns materiais suscetíveis. (4) (22)

3.2.2.2 Geometria da Fresta

Para obter uma maior compreensão da corrosão em fresta deve-se reconhecer a importância da geometria da fresta, porque esta é frequentemente o fator controlador, governando a resistência à corrosão em uma situação particular. A ocorrência ou ausência de

corrosão em fresta para um dado sistema liga-ambiente pode, ou não, ser indicativo de performance sob outras condições nas quais existem frestas mais severas.

As frestas podem ser definidas pela dimensão da abertura (grau de ajuste) e pela profundidade (distância da abertura).

Tipicamente, frestas mais justas podem ser conseguidas mais facilmente entre componentes não metálicos e metálicos do que entre dois componentes metálicos. Contudo, se *gaps* de igual dimensão puderem ser produzidos com componentes metal-metal, o início da corrosão pode ser mais rápido devido à produção de íons metálicos de ambas as superfícies. Variações na geometria da fresta de uma aplicação para a outra podem, frequentemente, ser a causa da variação de desempenho em uma liga.

Aumentando o ajuste da fresta, profundidade, níveis de cloreto no ambiente e acidez aumentam as chances para iniciação da corrosão. Em alguns casos, porém, frestas profundas podem restringir a propagação devido à diminuição da voltagem através da solução da fresta.

(4) (22)

3.2.2.3 Mecanismos de Formação de Corrosão em Frestas

A corrosão em frestas ocorre basicamente através de dois mecanismos, a saber:

- Concentração Diferencial

Quando um material metálico está imerso em soluções de eletrólitos com diferentes concentrações, tem-se a corrosão por concentração diferencial ou concentração iônica, que é a corrosão eletroquímica decorrente da exposição de um metal em uma solução corrosiva com diferentes concentrações de íons. Na pilha formada, a região anódica, portanto corroída, é aquela onde a concentração do íon metálico é menor, e a região catódica é aquela onde a concentração do íon metálico é maior.

É comum ocorrer essa pilha quando se tem superfícies metálicas superpostas e em contato, havendo, entre elas, pequenas frestas por onde o eletrólito possa penetrar. Ocorre também, no contato entre superfícies metálicas e não-metálicas, desde que haja frestas. A fresta deve ser suficientemente estreita para manter o meio corrosivo estagnado, e suficientemente aberta, para permitir que o meio corrosivo penetre nela.

Supondo-se superfícies metálicas, M, superpostas e com frestas, pode-se admitir que no eletrólito em repouso, mesmo que haja igualdade de concentração entre as soluções de eletrólito nas partes mais internas e mais externas da fresta, ocorra um processo de dissolução do metal, com a conseqüente formação de íons metálicos, M^{n+} . Pode-se, então, estabelecer

um gradiente de concentração devido ao processo de difusão dos íons ser lento, e a solução do eletrólito passa a ser mais concentrada com íons M^{n+} no interior da fresta do que na parte mais externa, pois nesta parte há fácil acesso do eletrólito e os íons metálicos aí formados poderão ser arrastados desde que o eletrólito se movimenta. A diferença de concentração ocasionará, então, uma diferença de potencial e a formação de uma pilha de concentração iônica com corrosão na parte externa da fresta, pois essa funciona como ânodo da pilha formada.

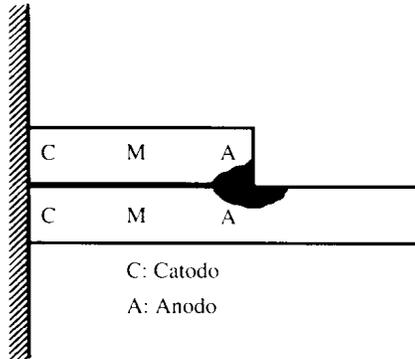
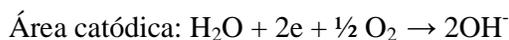
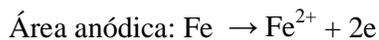


Figura 3: Áreas anódicas e catódicas em frestas (4)

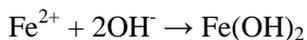
- Aeração Diferencial

Tem-se aeração diferencial quando um material metálico está imerso em regiões diferentemente aeradas, constituindo um tipo freqüente de heterogeneidade que conduz à formação de uma pilha de aeração diferencial. Como geralmente o oxigênio intervém no processo de aeração, é também chamada pilha por oxigenação ou aeração diferencial, sendo o anodo a área menos aerada e o catodo, a mais aerada.

As reações que se passam na corrosão por aeração diferencial são:



O produto de corrosão, conhecido por “ferrugem”, $Fe_2O_3.H_2O$ vai se formar em uma região intermediária, entre a área catódica e a anódica.



A corrosão em fresta por aeração diferencial é uma corrosão localizada e, portanto, produz ataque acentuado em determinadas regiões, ocorrendo formação de pites ou alvéolos.

Na junção de peças metálicas por rebites ou parafusos podem existir frestas e, como nessas frestas a aeração é pequena resulta uma baixa concentração de oxigênio no eletrólito que se encontra no interior das mesmas e em concentração mais elevada de oxigênio no eletrólito que se encontra em contato com o metal fora das frestas. Assim, no exemplo de chapas unidas por meio de parafusos, observa-se que a região anódica, que sofre a corrosão, deve ser assinalada, já que aí há menor concentração de oxigênio, pois é a parte menos aerada. A figura 4 ilustra essa situação.

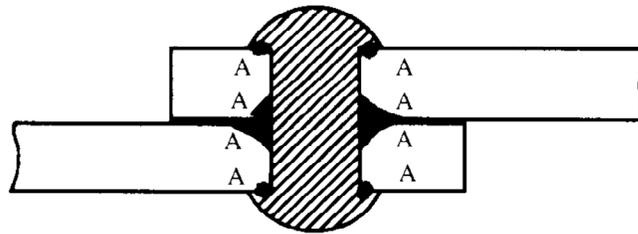


Figura 4: áreas anódicas em chapas com corrosão por aeração diferencial (4)

Deve-se considerar também, nesse caso, a possibilidade de formação de pilha de concentração iônica, tendo-se então o processo corrosivo mostrado na figura 5:

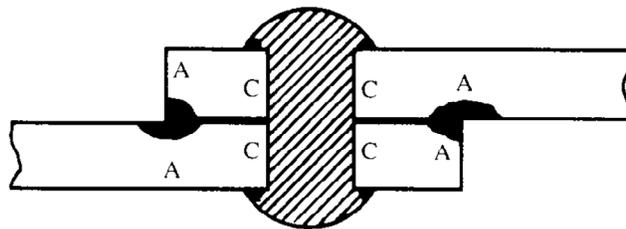
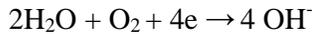


Figura 5: Áreas anódicas e catódicas em chapas com corrosão por concentração diferencial (4)

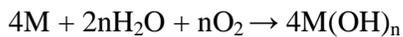
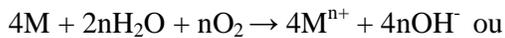
Pode-se verificar que a corrosão por aeração diferencial e a corrosão por concentração diferencial tem efeitos opostos, isto é, uma conduz à proteção aonde a outra conduz à corrosão. A predominância de um efeito sobre o outro é função da natureza do metal, já que nos metais ativos, como ferro e zinco, predomina a corrosão por aeração diferencial, e nos metais ativos como o cobre, predomina a corrosão por concentração diferencial. Essa predominância deve ser função, também, da abertura e da profundidade da fresta.

Um dos mecanismos propostos para a corrosão em frestas (crevice corrosion), corrosão sob depósitos, ou ainda, corrosão por contato é:

- Inicialmente, oxidação uniforme do metal sobre toda a superfície exposta, inclusive no interior da fresta, de acordo com as equações:



que fornecem a equação final:



- Após um pequeno tempo, o oxigênio existente no interior da fresta é totalmente consumido, pois a convecção é restrita cessando a redução do oxigênio;

- Como a área dentro da fresta é normalmente muito pequena comparada com a área externa, a taxa total de redução do oxigênio permanece quase invariável;

- Embora, no interior da fresta, não mais ocorra redução de oxigênio, continuará a oxidação do metal M, que tenderá a produzir um excesso de cargas positivas na solução, as quais são balanceadas pela migração preferencial de íons cloreto (tem mais mobilidade que os íons OH⁻) para manter a igualdade de cargas. Esse processo aumenta a concentração de cloreto metálico no interior da fresta e, como se sabe, alguns sais, e entre estão os cloretos, sofrem a ação da água, isto é, se hidrolisam, de acordo com a reação geral, formando ácido clorídrico, HCl.



- No caso de o meio corrosivo ser o cloreto de sódio, no interior da fresta a concentração dos íons Cl⁻ é 3 a 10 vezes maior do que no seu exterior e o pH é da ordem de 2 a 3. Esses valores aceleram a concentração do metal M, o que aumenta a migração de íons Cl⁻, com conseqüente formação de cloreto metálico e hidrólise deste sal, permitindo concluir, então, que ocorre um processo autocatalítico;

- Como prova desse mecanismo autocatalítico pode-se apresentar o fato de que na corrosão em frestas, há muitas vezes um período de incubação, sem que o ataque se inicie;
- Entretanto, uma vez iniciado, ele progride numa taxa sempre crescente;
- Quando a corrosão aumenta no interior da fresta, a redução do oxigênio nas superfícies adjacentes à fresta também cresce. Esse fato, em consequência, protege catodicamente as superfícies adjacentes à fresta e, em razão dessa proteção, a superfície externa à fresta sofre pouco ou nenhum dano. (1)

3.2.2.4 Prevenção de Corrosão em Frestas

Sempre que possível, as frestas devem ser eliminadas na fase de projeto. Quando inevitável, elas devem ser mantidas tão abertas e superficiais quanto possível para permitir troca contínua com o ambiente. A limpeza é um fator importante, particularmente, quando as condições promovem a deposição sobre as superfícies metálicas.

Em áreas críticas, solda sobrepostas com ligas mais resistentes à corrosão tem se mostrado efetivas em alguns casos. Da mesma forma, o uso de proteção catódica pode ser benéfico. As consequências de proteção excessiva, contudo, devem ser conhecidas para aquelas ligas que podem ser suscetíveis a hidrogenação e fragilização. (4)

Quando o mecanismo de corrosão for concentração diferencial, podem-se adotar as seguintes medidas de proteção:

- Usar massas de vedação, ou selantes, à base de silicões, epóxi, poliuretana ou asfalto em locais onde possa haver formação de frestas e presença de eletrólitos.
- Fazer a homogeneização do eletrólito a fim de se chegar a uma mesma concentração em todas as regiões de um equipamento. Essa homogeneização pode ser feita, em alguns casos, por meio de agitação ou turbilhamento.

3.2.3 Corrosão galvânica

Corrosão acelerada de um metal por causa de um contato elétrico com um metal mais nobre ou condutor não metálico num eletrólito corrosivo. (7) Ou seja, resulta do contato de dois metais diferentes na presença de um eletrólito. O metal, ou liga, mais ativo torna-se o ânodo do par e pode estar sujeito a rápido ataque. Este tipo de corrosão tem limitado as aplicações automotivas para ligas de alumínio, porque o alumínio corroerá preferencialmente em contato com o aço, como mostra o esquema da figura 6. Por esta razão, o alumínio deve

ser isolado do contato direto com o aço através do uso de espaçadores tipo barreira ou selantes não condutivos. (3)

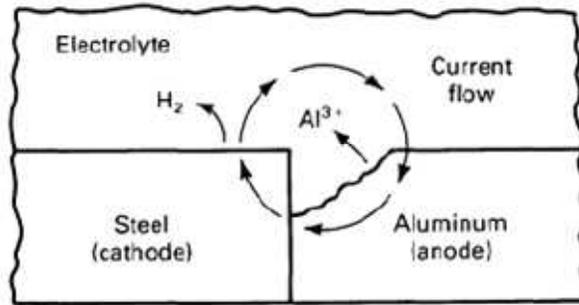


Figura 6: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão galvânica, o qual ocorre quando dois metais diferentes são colocados em contato na presença de um eletrólito. (3)

3.2.4 Corrosão sob depósito

É uma forma de corrosão em fresta que ocorre sob depósitos de escombros de estradas, tais como lama que pode se depositar no lado inferior dos pára-lamas e em outros locais. Os depósitos retêm substâncias corrosivas, tais como sal, em contato com o material da estrutura, e retardam ou impedem a saída destas substâncias, como mostra a figura 7. Gradientes de composição do eletrólito são considerados a causa mais comum deste tipo de corrosão. (3)

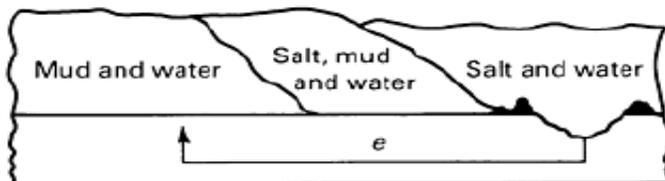


Figura 7: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão sob depósito. (3)

3.2.5 Corrosão por pite

Similar à corrosão em fresta por ser um ataque localizado. Ocorre mais frequentemente em áreas de pH baixo que são exauridas de oxigênio, mas tem uma concentração relativamente alta de cloretos. Uma vez que o pite é iniciado, o mecanismo é similar ao da corrosão em fresta, com o próprio pite agindo como uma fresta. Pites podem se originar em heterogeneidades do metal, trincas em revestimentos protetivos, depósitos superficiais ou outros defeitos. (3)

A corrosão por pite é confinada a um ponto, ou pequena área, que toma a forma de cavidades, como mostra a figura 8. (7)

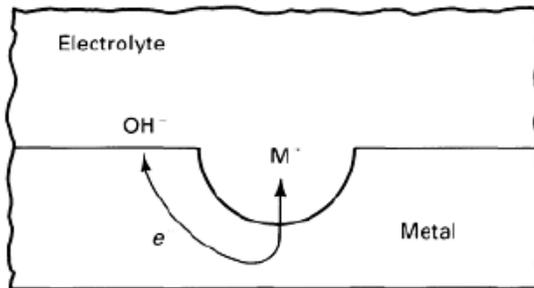


Figura 8: Esquema mostrando o mecanismo de corrosão por pite. (3)

Todas essas formas de corrosão resultam da reação com o ambiente e todas requerem a presença de água. Estas e outras formas de corrosão são predominantes no ambiente automotivo. (3)

3.3 Preparação da Superfície

Os objetivos da limpeza e preparo de superfícies, para aplicação de revestimento, são: remover da superfície impurezas que possam provocar falhas no revestimento aplicado e promover aderência do revestimento ao substrato. Impurezas ou sujidades são as substâncias encontradas na superfície e que podem interferir, seja no processamento, seja no desempenho da proteção visada. O estado de limpeza da superfície é um requisito essencial a uma fosfatização de qualidade. Gorduras, óleos, óxidos, etc. atuam de maneira diversa na adesão, continuidade e durabilidade do recobrimento.

Essa limpeza pode ser obtida de diversas maneiras, mas, em se tratando de caso específico da fosfatização, alguns outros detalhes devem ser levados em conta. (1) (20)

3.3.1. Desengraxe e Decapagem

O processo de desengraxe usando soluções aquosas ou solventes orgânicos é uma etapa de pré-condicionamento extremamente importante para a fosfatização.

Basicamente dois tipos de desengraxantes são utilizados na indústria de tratamento de superfícies:

- solventes orgânicos;
- desengraxantes alcalinos.

A escolha desses dois tipos deve levar em consideração o tipo de óleos ou graxas existente na superfície do item a ser processado. (8)

Entre os solventes orgânicos os hidrocarbonetos clorados são muito efetivos na remoção de óleos e graxas, mas leis ambientais limitam severamente o uso de tais solventes. Tratamento com soluções alcalinas é também bastante efetivo na remoção de óleos e graxas, e serve também para aumentar a molhabilidade da superfície do metal e remover camadas de óxidos. (20)

Agentes de desengraxe alcalinos consistem de álcalis, complexantes e surfactantes. Álcalis são sais inorgânicos e hidróxidos, tais como NaOH e KOH, responsáveis por valores de pH alto, dando a primeira contribuição para a condutividade iônica da solução. Também hidrolizam óleos e graxas de origem vegetal e animal. Banhos de desengraxe usando estas bases estão normalmente na faixa de pH de 12 a 14. Ferro e aço normalmente são passivos nesses banhos de limpeza com pH alto. Zinco e alumínio normalmente são desengraxados a pH baixo, por causa da sua taxa de corrosão ser elevada a pH alto. (5) (20) (23)

Banhos comerciais de desengraxe alcalino contem numerosos aditivos. Silicatos tem boa ação emulsificante e propriedades dispersantes. Durante a limpeza do alumínio, zinco e aço revestido com zinco, uma fina camada de silicato se deposita sobre a superfície e inibe o ataque do metal pela solução alcalina. Fosfatos, pirofosfatos e polifosfatos removem parcialmente óxidos metálicos e hidróxidos. Boratos e carbonatos tem boas propriedades acidificantes (*buffering*), estabilizam o pH e inibem o ataque alcalino. (20) (23)

Surfactantes são moléculas orgânicas compostas de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos que, devido a esta estrutura, agrupam-se na interface metal/solução. Dependendo de o grupo hidrofílico ser catiônico ou aniônico, o surfactante é chamado cátion-ativo ou ânion-ativo. Não iônicos são compostos de grupos polietileno glicol ou propileno glicol e moléculas de cadeias alifáticas e grupos aromáticos. Os surfactantes dissolvem e emulsificam os componentes não hidrolizáveis, tais como óleos minerais. Agentes complexantes como ácido etilendiamino tetracético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) ou gluconatos são adicionados aos banhos de limpeza para reduzir a precipitação indesejada. (5) (23)

A remoção de impurezas inorgânicas é realizada através da decapagem. (20)

Admitindo uma decapagem alcalina, em que, além da remoção dos óxidos leves, são removidas as sujidades orgânicas, há certo condicionamento da superfície. Os resíduos alcalinos atuam, até certo ponto, de modo benéfico. Promovem a elevação do pH, criando condições mais favoráveis à precipitação dos fosfatos. Entretanto, se forem em quantidades

excessivas, em vez de se formarem pequenos cristais há a formação de depósitos pulverulentos e soltos, sem valor industrial.

Por outro lado, os resíduos ácidos de uma decapagem convencional retardam o início do processo pelo aumento da fase de decapagem. (1)

Decapagens ácidas muito prolongadas tem uma tendência a influir na fosfatização, pela formação de cristais grandes. Já uma decapagem moderada, com a distribuição uniforme dos pontos iniciais de ataque, atua de maneira mais interessante. Servem esses pontos, como núcleos de cristalização.

Evidencia-se, assim, a importância do grau de rugosidade apresentado pela superfície. Os obtidos por meio mecânico, os mais desejáveis, como visto na parte inicial de nucleação, e os de natureza química como descritos anteriormente. (1)

3.3.2 Condicionamento

A etapa de condicionamento da superfície antes de uma fosfatização consiste da exposição a uma solução coloidal de titânio de pH próximo ao neutro. Os colóides de titânio adsorvem sobre a superfície do metal e servem como sítios de nucleação para crescimento da camada de fosfato. Dispersões aquosas de fosfato de sódio e titânio são bastante apropriadas para este pré-condicionamento. Uma variedade de outros produtos químicos, tais como ácido oxálico, soluções de aminas, ou fosfatos de zinco finamente divididos tem um efeito similar. A ativação aumenta o número de cristais de fosfato por unidade de área, enquanto o tamanho do cristal, peso do revestimento e tempo de reação mínimo diminuem. (5)

Muitos sistemas de fosfatização a zinco são totalmente dependentes do estágio de pré-condicionamento para depositar uma camada de fosfato de zinco benéfica. O pré-condicionador pode ser aplicado tanto como uma porção do estágio final de limpeza ou, preferencialmente, como um estágio separado imediatamente antes da fosfatização. Devido ao seu caráter coloidal, as dispersões de ativação não são estáveis, e os colóides têm uma tendência a coagular. Isto baixa a frequência de nucleação e a taxa de formação do filme. O processo de coagulação é muito sensível ao pH, temperatura e dureza da água, e esses parâmetros devem ser precisamente controlados. (5)

3.4 Fosfatização

A fosfatização é usada na indústria metalúrgica para tratar substratos como ferro, aço, aço galvanizado, alumínio, cobre e magnésio, e suas ligas. A maior parte das carrocerias de

automóveis são fosfatizadas antes da pintura para aumentar sua resistência à corrosão e adesão da tinta. A extrusão a frio do aço não seria economicamente viável sem a fosfatização como lubrificante. Outras aplicações incluem fornecer resistência à corrosão temporária para metais não pintados e resistência elétrica. (6)

3.4.1 Estrutura e Função da Camada de Fosfato

Revestimentos de conversão de fosfatos são compostos de fosfatos terciários de metais (Me) insolúveis, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nesta fórmula, Me representa cátions metálicos divalentes de um ou mais elementos metálicos. A camada de fosfato, ou revestimento, é formada sobre o substrato pela exposição do metal a um banho fosfatizante.

A principal distinção pode ser feita entre camadas de fosfato cristalinas e amorfas (figura 9).

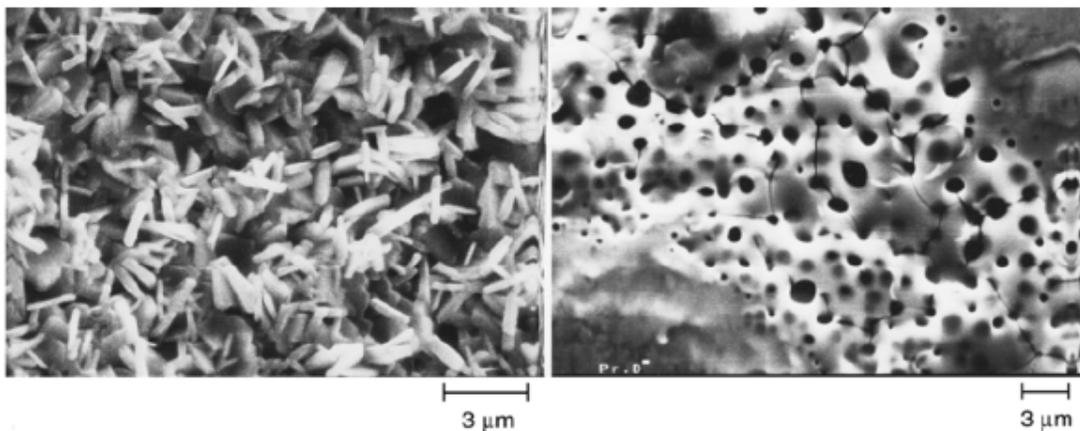


Figura 9: Micrografias eletrônicas de varredura comparando camada de fosfato cristalina e amorfa (5)

As camadas amorfas são comumente usadas para proteção à corrosão temporária, com faixa de peso depositada de 0,1 a 4,0 g/m². Essas camadas são formadas por fosfatização alcalina ou por fosfatização sem enxágue. A fosfatização sem enxágue é utilizada principalmente na indústria para revestimento de bobinas e significa que a solução de fosfatização é aplicada diretamente as chapas de aço e seca sem enxágue. Camadas de fosfato amorfas são formadas usando soluções à base de zinco e ferro.

As camadas de fosfato cristalinas são mais facilmente classificadas por sua aplicação pretendida. Para aplicações sob pintura, camadas de fosfato a base de zinco, formadas por processos com baixo teor de zinco, ou zinco padrão, são usadas com massa de revestimento depositada na faixa de 1 a 7 g/m². Valores em torno de 7 g/m² podem ser obtidos sobre aços

galvannealed e aços de alta resistência. Para lubrificação e conformação a frio, massas de revestimento depositadas de até 60 g/m² são comuns. Essas camadas são às vezes chamadas de “*heavy phosphating*” e são frequentemente, mas não sempre, camadas de fosfato a base de manganês, ao invés de zinco. (5)(6)

A hopeíta e fosfilita são os compostos mais comumente observados. Atualmente, o estado da arte da maioria dos revestimentos de conversão (pré-tratamento para pintura) consiste de Zn²⁺ em combinação com um ou mais revestimentos de Mn²⁺, Ni²⁺ e Fe²⁺. Alguns compostos de fosfato estão listados na tabela 1. (5) (6)

Tabela 1: Compostos de fosfato encontrados em revestimentos de conversão

Compound name ^(a)	Chemical formula	Structure
Vivanite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	Monoclinic
Iron-hureaulite ^(b)	Fe ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ · 4H ₂ O	Monoclinic
Strengite	FePO ₄ · 2H ₂ O	Orthorhombic
Hopeite	Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Orthorhombic
Phosphophyllite ^(b)	Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Monoclinic
Scholzite	Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Orthorhombic
Phosphonicollite ^(c)	Zn ₂ Ni(PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Orthorhombic
Phosphomangallite ^(b)	Zn ₂ Mn(PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Orthorhombic
Manganese-hureaulite ^(b)	Mn ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ · 4H ₂ O	Monoclinic
Klinovarsicite, variscite	AlPO ₄ · 2H ₂ O	Orthorhombic

a) Hopeíta e fosfilita são os mais comuns.

b) A fosfilita é (Fe, Mn) Zn₂(PO₄)₂·H₂O; hureaulita é (Mn, Fe₅) H₂(PO₄)₄·4H₂O

c) Nenhum nome mineralógico encontrado.

A camada de fosfato “cristalino” não é um filme simples. A superfície consiste de um arranjo de cristais de fosfato distintos, os quais são frequentemente uma mistura de fases amorfas, quando observada ao raio-X (sem padrão no espectro XRD), e cristalinas. Entre os cristais de fosfato, o metal nu pode estar exposto, mas muitas vezes não é o metal do substrato original. Íons de Ni²⁺, Co²⁺ ou Cu²⁺ são frequentemente adicionados ao banho de fosfato, e estes se depositarão por uma reação de cementação sobre a superfície do metal exposto. Além disso, a superfície metálica entre os cristais pode ser passivada por um filme de fosfato amorfo. No caso de fosfatização, seguida por um enxágue de passivação, um cromato ou outro revestimento de conversão pode se formar entre os cristais de fosfato pela produção de uma camada fina contendo cromatos de estabilidade química pronunciada. (5)(6)

Várias funções podem ser atribuídas à camada de fosfato “cristalina”. A natureza não condutora dos cristais de fosfato confere uma propriedade de barreira com excelente proteção à corrosão. Os vazios entre os cristais fornecem ancoragem para camadas de pintura,

aumentando a aderência da tinta. O metal exposto entre os cristais é importante para fornecer uma superfície condutora o suficiente permitir a deposição catódica de primers, muito usados na indústria automotiva. O fato das tintas serem eletroforéticas assegura que o processo de deposição comece na base do poro e cresça para o exterior. (24)

Para propósitos de lubrificação, a porosidade da superfície resulta em uma retenção de óleo muito boa. Além disso, o óleo pode ligar-se a camada de fosfato por uma reação de saponificação. Finalmente, sob compressão, os cristais podem formar uma fase vítrea na superfície do metal, conferindo fricção extremamente baixa para aplicações de extração profunda. (24)

As camadas de fosfato cristalino são, geralmente, classificadas pelo tipo de cátions divalentes presentes no banho de fosfatização: monocatiônica (essencialmente Zn^{2+}) bicatiônica (Zn^{2+} e Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+}) e tricatiônica (Zn^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+}). Nestas fórmulas, algumas vezes o Ni^{2+} é substituído pelo Cu^{2+} por razões ambientais, uma vez que o cobre pode ser utilizado em concentrações muito menores. A fosfatização tricatiônica é considerada o estado de arte, dando o melhor desempenho global na resistência à corrosão e adesão de tinta. Segue comparação do comportamento à corrosão de alguns tipos diferentes de camadas de fosfatos. (5)

A figura 10 apresenta uma comparação entre dois diferentes substratos, aço laminado a frio e aço eletrogalvanizado, fosfatizados com diferentes fosfatizantes e pintados. A delaminação após uma incisão na pintura mostra a supremacia do fosfato tricatiônico.

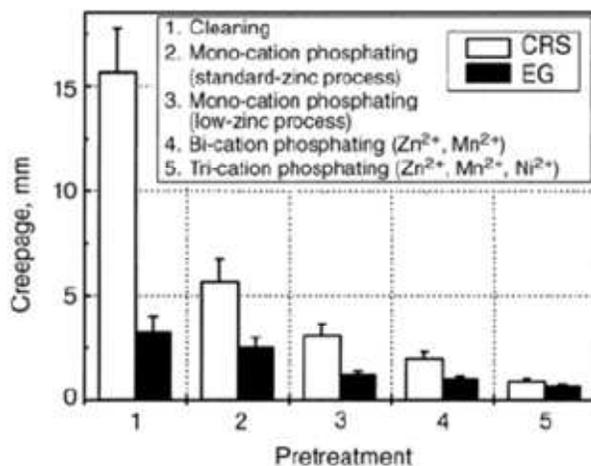


Figura 10: Delaminação de substratos de aço pintados tratados com diferentes fosfatizações a zinco após 1 ano de exposição a ambiente externo. Substrato CRS, aço laminado a frio; EG, eletrogalvanizado. Revestimento com pintura eletroforética + filler + top coat. Dano artificial com riscador Clemen, semelhante a um corte com bisturi. (5)

A fosfatização com álcalis, a qual, na maioria das vezes, resulta em revestimentos amorfos, é muito diferente da fosfatização cristalina em termos de aplicação e uso. Geralmente, a fosfatização com álcalis é aplicada somente como um pré-tratamento de baixo custo para pintura. (5)

3.4.2 Função Básica do Banho de Fosfatização

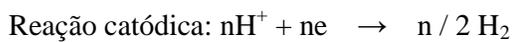
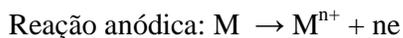
O banho de fosfatização a base de zinco consiste principalmente de ácido fosfórico e cátions de metais divalentes. A etapa de controle da taxa para crescimento do filme de fosfato é a reação do íon H^+ e/ou outros agentes oxidantes presentes como aditivos na superfície metálica. A solução é inerentemente agressiva ao substrato, e o ataque ácido das superfícies metálicas leva ao aumento local do pH e concentração de íons metálicos. Quando o produto de solubilidade do fosfato metálico terciário é atingido, então o composto de fosfato correspondente precipitará. No caso do zinco, o produto de solubilidade $K_L \{Zn_3PO_4\}_2 \cdot 4H_2O$ é 5×10^{-36} . Adicionalmente, as constantes de estabilidade do $ZnH_2PO_4^+$ ($10^{3.3}$) e $ZnHPO_4$ ($10^{1.6}$) tem sido consideradas. (5)

3.4.2.1 Reações Envolvidas no Processo

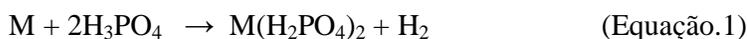
Quando um metal é imerso em um banho fosfatizante, ter-se-á um ataque ácido ao metal-base, devido á presença de íons H^+ (acidez livre). Paradoxalmente, o processo de fosfatização se inicia com uma reação de corrosão.



Podendo-se admitir:



Exemplificando para o caso do ácido fosfórico, ter-se-á:

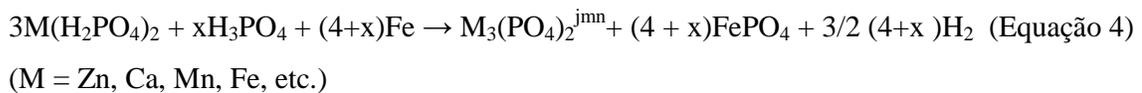


onde o ácido fosfórico atua apenas como agente corrosivo, formando o fosfato primário do metal(solúvel). Além disso, tem-se a formação de fosfatos secundários e terciários (insolúveis), que podem depositar-se sobre a superfície metálica.

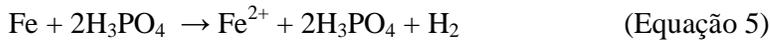
Têm-se então os equilíbrios:



Partindo-se de uma solução contendo um fosfato primário metálico e ácido fosfórico livre, ter-se-á a seguinte reação:

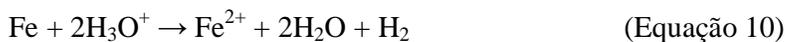


Para o caso do aço como metal-base, tem-se:

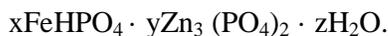


A natureza química do recobrimento fosfático será função do valor do pH na interface banho/metal: quando o metal base reage com íons H^+ presentes no banho, haverá um consumo daqueles íons (acidez livre), com uma subsequente elevação do pH na interface; haverá assim a chance de formar-se inicialmente $Fe(H_2PO_4)_2$, que é solúvel, para então, em pH ao redor de 4-5, formar-se $FeHPO_4$, que é insolúvel, e deposita-se sob a forma de cristais.

No caso particular de se fosfatizar superfícies ferrosas com banho fosfatizante à base de zinco, tem-se:



Tem-se então, a formação de um depósito de fosfatos constituído de:



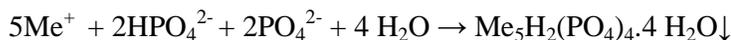
Em banho fosfatizante por imersão, sem agitação, haverá uma relação de 95% de fosfofilita, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e 5% de hopeíta $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

No caso de fosfatização por pulverização (spray), a camada de fosfato apresenta-se totalmente formada de hopeíta, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Não há, neste caso, contribuição do metal-base (ferro) para a formação de camada cristalina. (1)

Pode-se observar, no sistema descrito acima, que pelo fato de nem todo íon Fe^{2+} produzido ser aproveitado na produção da camada de fosfato cristalino, haverá um aumento progressivo na concentração de Fe^{2+} em solução. Eventualmente, isto causará uma mudança no equilíbrio da reação descrita pela Eq. (10), que se deslocará para a esquerda. Como esta é a reação que dá partida ao sistema, o processo de fosfatização, em um dado momento, cessará de funcionar. A fim de contornar este problema, são utilizadas substâncias oxidantes, que promovem a remoção dos íons Fe^{2+} da solução, sob a forma de $\text{Fe}(\text{PO}_4)$, insolúvel e que é responsável pela lama nos banhos fosfatizantes. (1)

O crescimento dos cristais de fosfato continua até a cobertura da superfície cessar por autoinibição, já que os cristais de fosfato insolúveis bloqueiam a dissolução do metal e o consumo de H^+ . A formação de $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é aplicável a muitos fosfatos cristalinos.

Outros fosfatos também podem precipitar tais como:



3.4.2.2 Íons Metálicos

Na camada de fosfato, os íons metálicos vêm do substrato metálico e da solução. Por exemplo, o banho de fosfato de zinco usado para tratar aço conterá hopeíta ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) e fosfofilita ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), onde o Fe^{2+} na última espécie vem do substrato de aço. Outros íons metálicos usados no banho de fosfatização são Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Íons de metais mais nobres como Ni^{2+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} se depositam por reação de cementação sobre substratos como o aço, zinco e alumínio.

3.4.2.3 Superfície Metálica

A reatividade da superfície metálica em tratamento desempenha um papel importante no processo de fosfatização. Zinco e aço são prontamente atacados pela solução de ácido fosfórico e são razoavelmente fáceis de tratar. O magnésio é altamente reativo, o que pode causar problemas. O alumínio requer a adição de íons fluoreto para manter reatividade suficiente. Materiais passivantes, como o aço inoxidável, são difíceis de fosfatizar. Em geral, o efeito de elementos de liga sobre o processo de fosfatização pode prever seu efeito sobre a reatividade global do metal que está sendo tratado. Para a superfície do aço, a maioria dos óxidos segregados bloqueará a reação de fosfatização (por exemplo, Cr_xO_y , Si_xO_y , Al_xO_y , ...); ocasionalmente isto é um problema. Alguns óxidos, em particular óxidos de manganês, aumentam realmente a reatividade da superfície do aço e são incorporados dentro da camada de fosfato, produzindo atividade fosfatizante particularmente boa. Adicionalmente, a rugosidade da superfície em tratamento desempenha papel importante na reatividade da reação. Por exemplo, “*skin passing*” é um processo de laminação que aumenta a rugosidade superficial e dureza do substrato. Este processo quebra as camadas de óxidos e aumenta a reatividade superficial. (5)

3.4.2.4 Agentes aceleradores

Banhos de fosfatização modernos usam aditivos chamados aceleradores para acelerar o processo de fosfatização. Na ausência de aceleradores H^+ é o principal oxidante, e a formação de bolhas de hidrogênio na superfície prejudica o processo de fosfatização. Assim, é necessário suprimir a evolução de hidrogênio por outra reação apropriada a fim de acelerar a etapa de fosfatização. (5) (6)

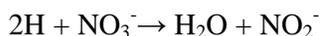
O aprimoramento da técnica de fosfatização baseou-se na descoberta de substâncias ou meios que deslocassem o equilíbrio da Eq. (10) no sentido favorável, entre eles:

- Efeito da corrente elétrica;
- Adição de aceleradores;
- Adição de sais de metais mais nobres que o ferro. São clássicas as presenças de Cu^{2+} e Ni^{2+} em certos banhos de fosfatização. O ferro do metal base desloca o cobre e/ou níquel de seus sais, provocando deposição de cobre e/ou níquel sobre a superfície do metal base. Isto cria uma série de áreas microanódicas e microcatódicas, com o subsequente aparecimento de micropilhas Fe-Cu ou Fe-Ni que aceleram o processo corrosivo, Eq. (10), responsável por dar

partida ao processo global de fosfatização. Por raciocínio semelhante, é facilmente compreendido o efeito de corrente elétrica.

No caso da adição de aceleradores, tem-se substâncias utilizadas oxidantes, redutoras e orgânicas.

A presença de um oxidante atua sobre o hidrogênio nascente formado na superfície metálica (que de outra forma produziria uma película gasosa isolante, a qual interromperia o processo de fosfatização), transformando-o em água, e ao mesmo tempo oxida a Fe^{3+} o excesso de íons Fe^{2+} que passa à solução: isto evita a concentração de Fe^{2+} que tenderia a interromper também o processo, deslocando a Eq. (10) para esquerda. Exemplificando com o emprego de nitrato, NO_3^- , como acelerador, tem-se:



Dos oxidantes, são muito conhecidos os ácidos clórico (HClO_3) e nítrico (HNO_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), havendo também citações do uso de cromatos (CrO_4^{2-}) e dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Quanto às substâncias redutoras, são citados o bissulfito de sódio (NaHSO_3) e o nitrito de sódio (NaNO_2).

São citadas, ainda, algumas substâncias orgânicas das quais as principais são: anilina, p-toluidina, piridina, quinaldina, hidroxilamina, trinitrobenzeno, ácido pícrico, o-nitroanilina, o-nitrofenol, o-nitrometano, o-ressorcina, ácido m-nitrobenzóico, uréia, etc., muitas das quais protegidas por patentes e que atuam como aceleradores. (1) (6)

3.4.2.5 Efeito da Temperatura e do Tempo

Por diversas vezes, fez-se referência à temperatura: nos primórdios da fosfatização, os utensílios eram aquecidos ao rubro e fosfatizados. Com a evolução do processo já se tem a fosfatização à temperatura ambiente.

Não só o tempo de obtenção do revestimento desejado como também a sua eficiência tornam-se incompatíveis com as necessidades da técnica moderna, levando em conta o abaixamento da temperatura. Essas dificuldades foram contornadas pela ação dos aceleradores.

Ao se referir ao efeito da temperatura, implicitamente recorre-se ao fator tempo, o que é natural pela interdependência dessas duas variáveis.

No caso de fosfatização à temperatura ambiente, é preciso regular convenientemente a relação acidez total/acidez livre, que deve situar-se em torno de 10,0. O pH precisa ser mantido numa faixa estreita (2,6 a 2,9), a fim de alcançar o produto de solubilidade do fosfato de zinco a essas baixas temperaturas. Faz-se necessário também o prétratamento com condicionadores à base de sais de titânio e agentes quelantes, com o que se obtém camadas da ordem de 3-4 g/m². Nesse tipo de tratamento, assumem uma importância muito grande as operações preliminares de desengraxamento e decapagem, pois não se pode contar com efeito térmico no banho de fosfato, para eliminar possíveis pequenas falhas dessas operações. (1)

3.4.2.6 Nucleação

Quando um corpo-de-prova é preparado manualmente, isto é, a camada de óxido é removida por lixamento, observa-se que a camada fosfatizada obtida apresenta melhores índices de qualidade quando comparada com a de corpo de prova, preparado por decapagem convencional. Idêntica observação se faz quando a preparação da superfície, a ser fosfatizada, é feita por jateamento abrasivo. Tal resultado traduz a presença e importância de tensões residuais no material metálico tratado.

Quando a fosfatização é feita por jateamento, observando-se o ângulo de incidência e a pressão empregada, obtém-se bons resultados, levando em conta o tempo reduzido e a qualidade da camada.

Quando o prétratamento de remoção de oleosidades é feito por solventes (imersão, vapor ou emulsão), se o filme deixado for extremamente fino, a sua presença determina a formação de cristais muito pequenos, na maioria das vezes, desejados.

A esse filme é atribuída uma ação inibidora do crescimento dos cristais, sem atuar na nucleação que pode permanecer constante ou mesmo aumentar.

Essa nucleação pode ser obtida após o tratamento decapante convencional, fazendo um segundo enxágue, ao qual é adicionado, em pequenas quantidades, um sal de titânio levemente alcalino. Esse tipo de tratamento sensibilizante controla o crescimento dos cristais de fosfato de zinco e atua como criador de rede de centros de nucleação, onde tem início a formação de minúsculos grãos, fortemente aderentes e resistentes à corrosão. (1)

3.4.2.7 Contaminantes do Banho

Há várias substâncias que podem perturbar a reação de fosfatização, e seu aumento no banho deve ser evitado. Na presença de tais compostos, passivação, inibição, complexação, cementação ou corrosão por pite podem ocorrer ao invés da reação de fosfatização. (5) (20)

A tabela 2 apresenta os contaminantes mais comuns no banho de fosfatização.

Tabela 2: Poluentes mais comuns para a reação de fosfatização (5)

Compound	Limiting concentration, mg/L	Consequence
Al ³⁺	3	Amorphous layer
V ⁶⁺	3	Passivation
Cr ⁶⁺	3	Passivation
Cr ³⁺	10	Passivation
Mo ⁶⁺	15	Passivation
Pb ²⁺	10	Cementation
As ³⁺ , As ⁵⁺	3	Passivation
Ti ⁴⁺	5	Passivation
Zr ⁴⁺	5	Passivation
Sn ²⁺	5	Cementation
Cl ⁻	30–40	White spotting (pitting corrosion)
Cationic surfactants	20	Inhibition
Polyphosphate	20	Complexation, inhibition

3.4.3 Passivação

Os poros entre os cristais de fosfato, embora necessários para permitir condução suficiente para eletrodeposição da tinta, podem representar também pontos de falha. Uma etapa de póstratamento subsequente pode tornar-se necessária para proteger esses espaços. O selamento é feito por substâncias que formam óxidos insolúveis, hidróxidos, fosfatos, e assim por diante, na superfície do metal. Historicamente, o selador de escolha é o cromato. As soluções aquosas ácidas de compostos de CrVI, e aditivos, são aplicados em um tipo de processo de enxágue sobre a superfície metálica fosfatizada. O CrVI é reduzido ao CrIII básico e leva a deposição de um filme tipo gel contendo principalmente CrIII, com pequenas quantidades de CrVI, cátions do metal tratado, e outros componentes. A camada de conversão de fosfato final é completada após envelhecimento e secagem.

Há dois tipos básicos de enxágues com selantes cromatos. Um tipo contém ácido crômico e o outro é uma mistura de CrO₄²⁻ e CrIII. Resultados similares podem ser obtidos com soluções contendo somente CrIII. Devido à toxicidade e contaminação ecológica do CrVI, tratamentos alternativos são necessários.

Tais pós-tratamentos podem conter outros cátions metálicos polivalentes e/ou compostos orgânicos, tais como monômeros, oligômeros ou polímeros. Alguns exemplos comuns são complexos fluorados de Zr^{4+} e Ti^{4+} , íons Cu^{2+} , MoO_4^{2-} , poliacrilatos, silanos e outros compostos orgânicos. Independentemente do enxágue final usado, o pH ótimo está na faixa de 3,8 a 5,0 para evitar a dissolução da camada de fosfato. (5) (6)

A passivação é um tratamento realizado após a fosfatização, necessário para se obter a desejada aparência, resistência à corrosão e outras propriedades. A importância desse tratamento deve-se ao fato de os recobrimentos fosfáticos terem, geralmente, uma porosidade de cerca de 0,5% em relação à superfície. (6) Os poros se constituirão em áreas anódicas altamente ativas, influenciando grandemente no valor protetor do posterior acabamento. A passivação consiste, basicamente, em se tratar a superfície, logo após fosfatizada, com soluções de ácido crômico ou de ácidos crômicos fosfatizados, em concentrações na faixa de 0,02% (massa/volume) e em temperaturas em torno 60°C. Seu mecanismo de ação consiste não só na redução da área livre dos poros, como também passivador da superfície metálica exposta, pois experiências de laboratório permitem afirmar que esse tipo de tratamento exalta o valor protetor da camada. (1)

3.5 Controles do Processo de Fosfatização

O controle de um processo de fosfatização é feito não somente nos banhos de fosfatização propriamente dita, mas também nas soluções de outros estágios. Por exemplo, o controle das águas de lavagem é importante para minimizar o arraste e, conseqüentemente, evitar a contaminação da solução de um determinado estágio com os resíduos provenientes de soluções de estágios anteriores.

É evidente que o banho de fosfatização deve receber atenção especial. Este controle é importante visto que, se a sua composição não estiver dentro dos parâmetros estabelecidos pelo formulador, problemas surgem tais como: revestimentos muito porosos, muita formação de lama, espessuras fora da faixa desejada. (8)

3.5.1 Controle das Águas de Lavagem

O controle das águas de lavagem é importante para evitar a contaminação da solução de um determinado estágio com resíduos de arraste da solução do estágio anterior. (8)

3.5.1.1 Controle da água de lavagem após o desengraxe alcalino

A norma TT-C-490D de 1993 apresenta uma sugestão para garantir a eficiência da lavagem após o estágio do desengraxe alcalino, a saber: “a alcalinidade da água de lavagem após o desengraxante alcalino não deve ultrapassar o valor 0,5 (expressa em mL de HCl 0,1 N) requerida para neutralizar 10 mL da água de lavagem”. (8)

A verificação é feita por titulometria de neutralização.

3.5.1.2 Controle da água de lavagem após a decapagem ácida

A norma TT-C-490D de 1993 apresenta uma sugestão similar para garantir a eficiência da lavagem após o estágio da decapagem ácida, a saber: “a acidez da água de lavagem após o decapagem ácida não deve ultrapassar o valor 0,5 (expressa em mL de NaOH 0,1 N) requerida para neutralizar 10 mL da água de lavagem”. (8)

A verificação é feita por titulometria de neutralização.

3.5.1.3 Controle da água de lavagem após a fosfatização

A Norma BS 3189 de 1973 apresenta uma sugestão para garantir a eficiência da lavagem após o estágio da fosfatização propriamente dita, a saber: “descartar a água de lavagem após o banho de fosfatização quando a acidez desta água (expressa em mL de NaOH 0,1 N) requerida para neutralizar 50 mL da água de lavagem ultrapassar 1,0 mL”. (8)

A verificação é feita por titulometria de neutralização.

3.5.2 Controle do Banho de Fosfatização

A composição de um banho de fosfatização varia com o tempo, pois durante a sua utilização, ocorre o consumo dos seus constituintes, basicamente através de três maneiras:

- **formação da camada:** há consumo da acidez livre devido ao ataque do substrato, há consumo dos íons fosfatos e de íons metálicos pois estes precipitam das reações que ocorrem na interface substrato/banho para formar a camada, há consumo dos aceleradores que participam das reações de oxi-redução que ocorrem na interface substrato/banho ou mesmo para oxidar os íons ferrosos decorrentes do ataque do substrato;

- **formação da lama:** há consumo de íons fosfato que precipitam na forma de fosfato férrico ou mesmo na forma de fosfatos neutros de íons metálicos presentes no banho (como por exemplo, fosfato de zinco);

- **perdas por arraste:** parte do banho de fosfatização é consumida por arraste durante a retirada das peças fosfatizadas.

Para um controle ideal de um banho de fosfatização, a princípio, dever-se-ia controlar todos os seus constituintes. No entanto, na grande maioria das plantas de fosfatização, os parâmetros mais controlados são:

- acidez livre (por titulometria);
- acidez total (por titulometria);
- razão $\frac{\text{acidez total}}{\text{acidez livre}}$;
- concentração de alguns tipos de aceleradores;
- concentração de íons ferrosos (no caso de fosfatização pesada e/ou em banhos que trabalham “lado ferro”);
- concentração de íons metálicos (este sendo mais raro). (6) (8)

3.5.2.1 Controle de Aceleradores

O controle dos aceleradores do tipo oxidante também é importante, visto que alguns deles são consumidos e devem ser continuamente repostos, como por exemplo, nitrito e o peróxido de hidrogênio. Aceleradores como o clorato e nitrocompostos orgânicos, geralmente, não são controlados, pois são mais estáveis e sua concentração não é muito crítica.

O íon nitrito é consumido tanto nos períodos de operação quanto nos períodos de parada, portanto quando os banhos são acelerados com este sal, o controle deve ser feito preferencialmente de maneira contínua, ou pelo menos frequentemente. (8)

A determinação da concentração de nitritos por titulação com permanganato de potássio apresenta problemas devido a presença de íons ferrosos, sendo mais adequado determinar pela adição de ácido sulfâmico ou uréia, e medição do volume de nitrogênio liberado, o qual é diretamente proporcional a concentração de nitritos, com o auxílio de um sacarômetro. (8)

Podem ser realizados ainda controles adicionais, como:

- Controle de íons ferrosos
- Controle de íons metálicos

3.6 Caracterização das Camadas Fosfatizadas

As principais razões que justificam a necessidade de caracterização de camadas de fosfato são: controle de processo ou do produto e desenvolvimento de processo. A primeira razão, ou seja, o controle do processo é a mais comum, sendo, neste caso, a massa da camada por unidade de área o parâmetro mais importante.

Normalmente, para se caracterizar uma camada fosfatizada, com o objetivo de controlar o processo, são verificados um ou mais dos seguintes parâmetros:

- aspecto visual;
- verificação da presença da camada fosfatizada;
- determinação do tipo de fosfato;
- determinação da massa de fosfato por unidade de área;
- determinação da espessura da camada fosfatizada;
- resistência a ensaios acelerados de corrosão.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Foram utilizados 36 corpos de prova em aço SAE 1008, cuja composição nominal, conforme norma SAE J403 (9), é: C = 0,08% máx. ; Mn = 0,50% máx.; S = 0,035% máx.; P = 0,030% máx.; confeccionados em 3 modelos conforme segue:

P - Corpos de prova planos: simulam as superfícies planas externas das peças.



Figura 11: Corpo de prova plano

SL - Corpos de prova com solda lateral: simulam chapas sobrepostas nas peças e conjuntos os quais permitem o escoamento de líquidos entre os mesmos.



Figura 12: Corpo de prova com solda lateral (fresta com duas extremidades livres)

SU - Corpos de prova com solda em U, com frestas fechadas: simulam chapas sobrepostas nas peças e conjuntos, os quais fornecem retenção de líquido entre as mesmas



Figura 13: Corpo de prova com solda em U (fresta com uma extremidade livre)

As frestas existentes nas chapas sobrepostas eram de no máximo 0,05 mm, medidas com verificador de folgas, não sendo possível detectar folgas menores do que 0,05 mm (menor espessura de lâmina do verificador).

Foram utilizados produtos químicos nos banhos de pré-tratamento, fosfatização e passivação de marca comercial amplamente conhecida no mercado. O condicionamento dos corpos de prova foi realizado em planta industrial de empresa do segmento automotivo, nas condições normais de trabalho e parâmetros recomendados pelo fornecedor dos produtos químicos.

Os corpos de prova foram condicionados conforme fluxograma abaixo:

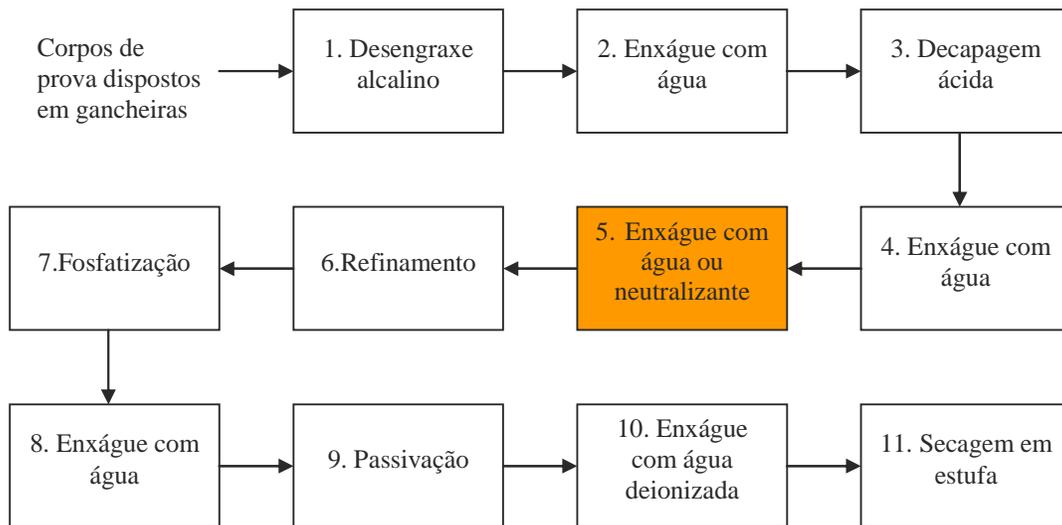


Figura 14 : Fluxograma do processo de fosfatização

As etapas de preparação, bem como os parâmetros utilizados foram:

1) Desengraxe alcalino por imersão a quente

Temperatura 80°C a 85°C

Concentração: 12%

Tempo de imersão: 10 minutos

2) Enxágue com água comum por imersão

Temperatura ambiente

pH verificado: 9 (devido ao arraste da solução desengraxante)

Tempo de imersão: 2 minutos

3) Decapagem ácida, à base de ácido sulfúrico, por imersão a quente, sem agitação

Temperatura: 50°C a 52°C

Concentração: 15% a 18% v/v

Tempo de imersão: 2 minutos

4) Enxágue com água comum por imersão

Temperatura ambiente

pH verificado: 4,5 (devido ao arraste da solução decapante)

Tempo de imersão: 2 minutos

5) Enxágue com neutralizante alcalino por imersão

Temperatura ambiente

pH: 10

Tempo de imersão: 3 minutos

Nesta etapa do processo, metade dos corpos de prova (6 peças de cada modelo) foi submetida ao enxágue com neutralizante alcalino descrito acima e, a outra metade foi submetida a um segundo enxágue por imersão em água comum, conforme descrito anteriormente, no mesmo tanque do primeiro enxágue, porém, com tempo de imersão de 3 minutos.

Os corpos de prova submetidos a enxágue com neutralizante alcalino foram identificados com a letra N. Os demais não receberam identificação.

6) Refinamento com condicionador de cristalização titanado, levemente alcalino

Temperatura ambiente

pH: 8,5

Tempo de imersão: 2 minutos

7) Fosfatização com solução de fosfato tricatiônico (zinco, níquel, manganês): formulado para produzir uma camada micro cristalina, fina e aderente sobre aço e aço galvanizado, apropriado para sistemas de pinturas cataforéticas. Utilizado em imersão, produz camada com teor de fosfolita.

Foi utilizado acelerador de fosfato levemente alcalino, a base de nitrito de sódio (oxidante), formulado para controlar o teor de ferro e acelerar o processo de fosfatização.

Acidez total: 23 ml

Acidez livre: 1,2ml

Ralação AT/AL: 19,2

Pontagem de acelerador: 3,5 ml

Temperatura: 45°C a 50°C

Tempo de imersão: 12 minutos

8) Enxágue com água comum por imersão

Temperatura ambiente

pH verificado: 5 (devido ao arraste da solução fosfatizante)

Tempo de imersão: 1 minuto

9) Passivação com passivante inorgânico isento de cromo, ácido, por imersão

Temperatura ambiente

pH: 5

Tempo de imersão: 2 minutos

10) Enxágue com água deionizada por imersão

Temperatura ambiente

pH verificado: 5 (devido ao arraste da solução passivante)

Tempo de imersão: 1 minuto

11) Secagem em estufa

Temperatura: 110°C a 120°C

Tempo de secagem: 15 minutos

A figura 15 apresenta algumas etapas do processo industrial de fosfatização, utilizado no presente trabalho.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 15: Etapas do processo de fosfatização
a) disposição dos corpos de prova nas gancheiras; b) desengraxe alcalino; c) decapagem ácida; d) enxágue pós decapagem; e) fosfatização; f) enxágue pós-fosfatização

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização visual e morfológica

Após condicionamento, os corpos de prova foram avaliados visualmente quanto a heterogeneidades, irregularidades ou falhas na camada de fosfato.

Análises morfológicas foram realizadas em microscópio ótico (Olympus) e microscópio eletrônico de varredura (Geol 5808).

4.2.2 Caracterização física

A espessura da camada depositada foi medida através de microscopia eletrônica de varredura.

4.2.3 Avaliação da resistência à corrosão

Os corpos de prova fosfatizados foram submetidos a ensaios acelerados em atmosferas artificiais para avaliação da resistência a corrosão.

4.2.3.1 Ensaio de exposição a névoa salina

Foram ensaiados 2 corpos de prova de cada modelo e 1 terceiro foi mantido na condição original para comparação.

O ensaio foi realizado conforme norma ISO 9227 teste NSS (11) (similares NBR 8094 (12) e ASTM B117 (13)) dentro dos seguintes parâmetros: temperatura $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, taxa de coleta média para área de coleta horizontal de 80cm^2 de $1,5\text{ml/h} \pm 0,5\text{ml/h}$, concentração de cloreto de sódio (na solução coletada) de $50\text{g/L} \pm 5\text{g/L}$, pH (solução coletada) de 6,5 a 7,2, com duração de 48 h. Intervalos entre avaliações de 24h. (14)

4.2.3.2 Ensaio de exposição à atmosfera úmida

Foram ensaiados dois corpos de prova de cada modelo e um terceiro foi mantido na condição original para comparação.

O ensaio foi realizado conforme norma ISO 6270-2 (15) e similares NBR 8095 (16) e ASTM D2247 (17), dentro dos seguintes parâmetros: 100% de umidade relativa (atmosfera saturada) e temperatura de $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$, conduzido por ciclos contínuos de 24h, nos quais a água evapora do fundo aquecido da câmara e condensa nos corpos de prova e nas paredes, gotejando e retornando ao fundo câmara.

Duração do ensaio: 72 h.

Os resultados de ambos os testes foram avaliados conforme norma NBR 10443 (10).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Visual e Morfológica

Na avaliação visual foram observadas áreas com tonalidades diferentes, sugerindo irregularidade superficial na camada de fosfato, tanto nas peças submetidas a enxágue com água, como com neutralizante.

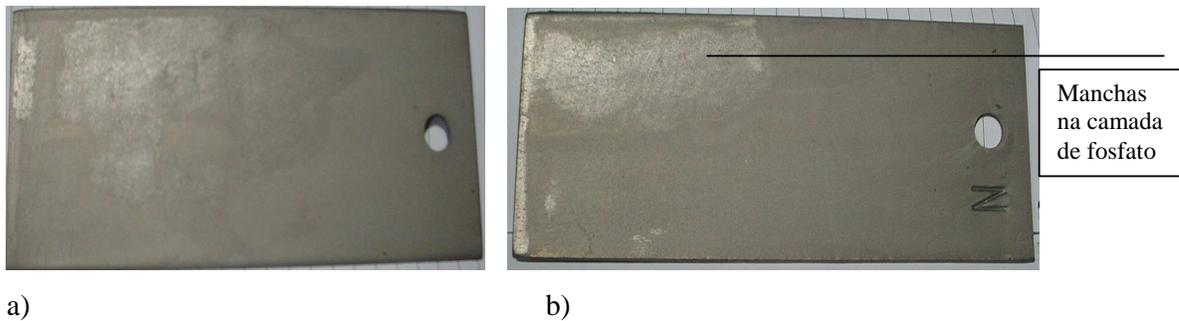
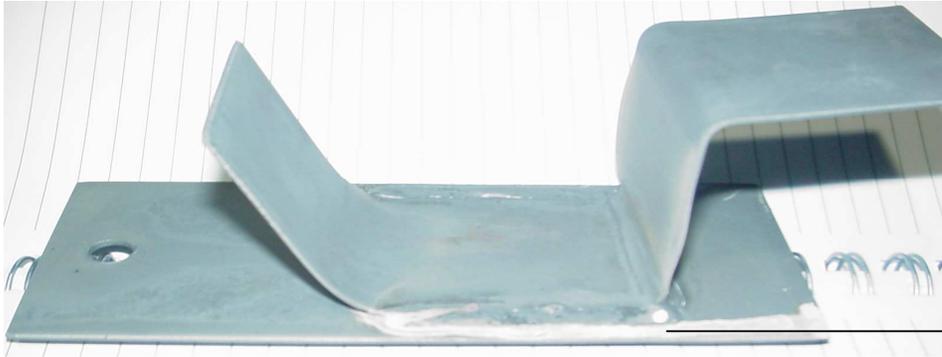


Figura 16: avaliação visual de corpos de prova fosfatizados a) corpo de prova plano, enxágue com água; b) corpo de prova plano, enxágue com neutralizante

Em alguns corpos de prova foi possível observar produto de corrosão do substrato logo após a fosfatização e presença de resíduos do pré-tratamento (Fig. 16 a 19).

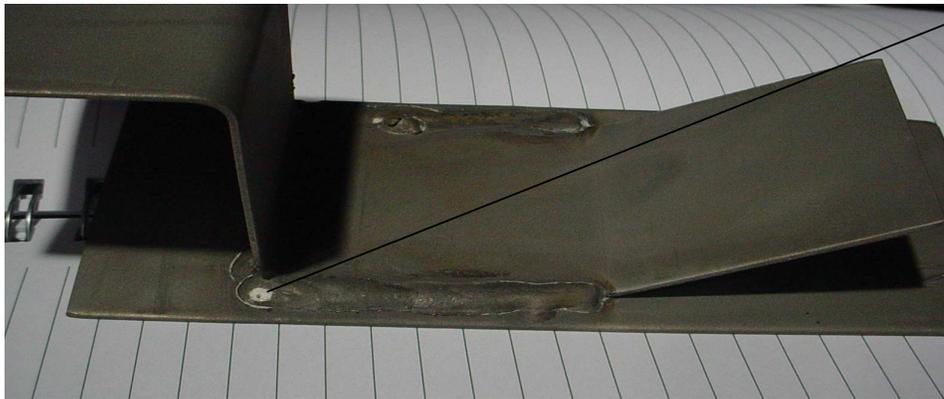


Figura 17: corpo de prova com solda em “U”, enxágue com neutralizante.



Resíduos do prétratamento

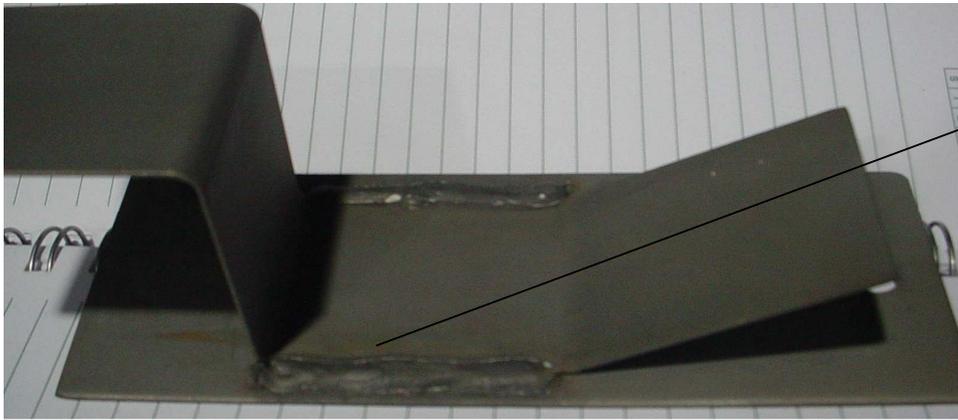
Figura 18: corpo de prova com solda em “U”, enxágue com água



Porosidade na solda e presença de resíduos do prétratamento

Figura 19: corpo de prova com solda em “U”, enxágue com neutralizante, com porosidade na solda e presença de resíduos de prétratamento

As figuras 20 e 21 apresentam as zonas afetadas termicamente pela soldagem que permaneceram visíveis após a fosfatização



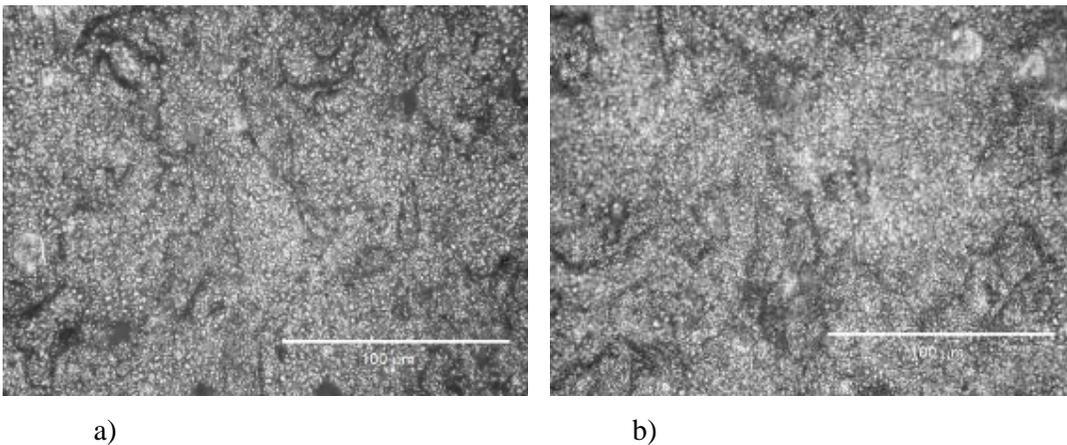
Zonas termicamente afetadas

Figura 20: corpo de prova com solda lateral, enxágue com água



Figura 21: corpo de prova com solda lateral, enxágue com neutralizante

Em observação ao microscópio ótico (figuras 22 a 24), as áreas que apresentam mais brilho na análise visual, sugerem menor densidade de cristais de fosfato depositados. Irregularidades na espessura da camada de fosfato se devem, principalmente, a preparação incorreta da superfície nas etapas anteriores à fosfatização, especialmente desengraxe e decapagem. No condicionamento dos corpos de prova, os parâmetros de controle para todas as etapas de preparação foram mantidos dentro das especificações recomendadas pelo fornecedor dos produtos químicos.



a)

b)

Figura 22: superfície fosfatizada, enxágue com água, microscópio ótico, 400x.

a) depósito homogêneo; b) área mais clara da superfície, sugerindo camada com menor espessura, ou ausência de depósito.

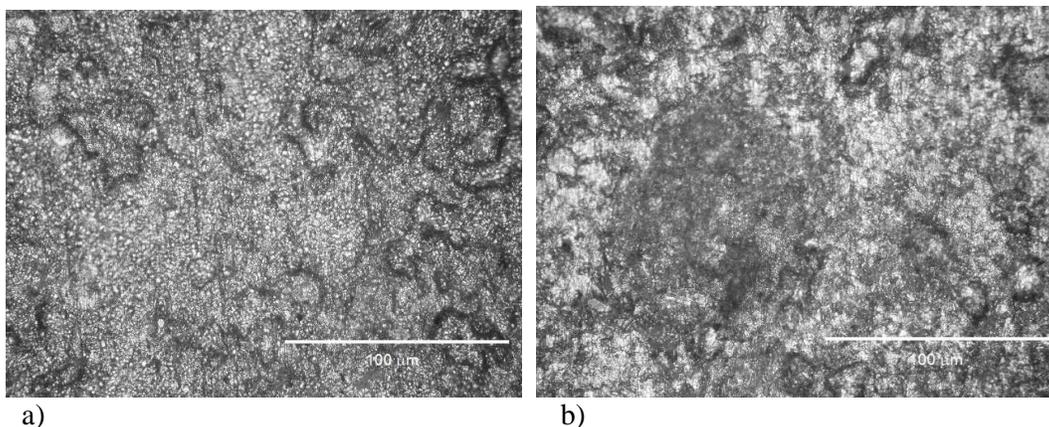


Figura 23: superfície fosfatizada homogênea, enxágue com neutralizante, microscópio ótico 400x.
 a) depósito homogêneo; b) área mais clara da superfície, sugerindo camada com menor espessura, ou ausência de depósito.

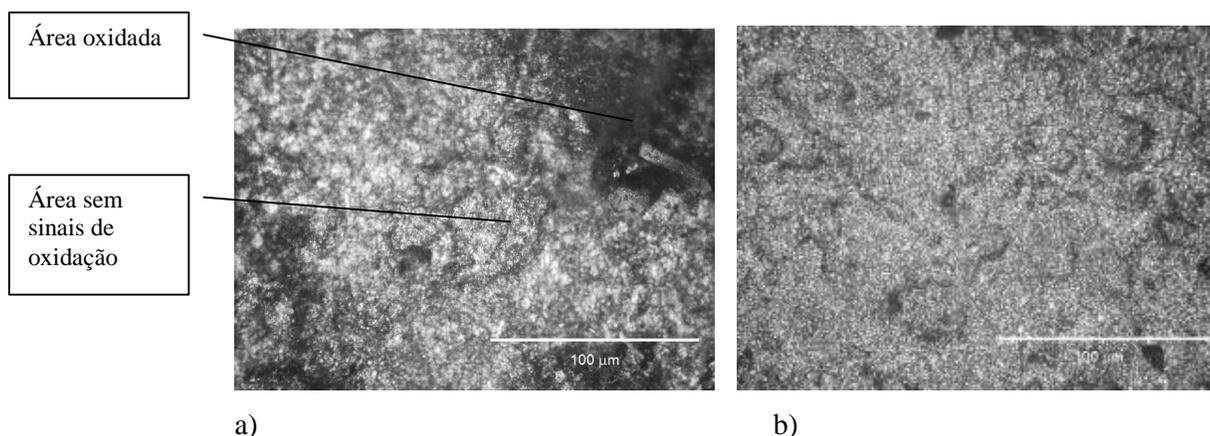
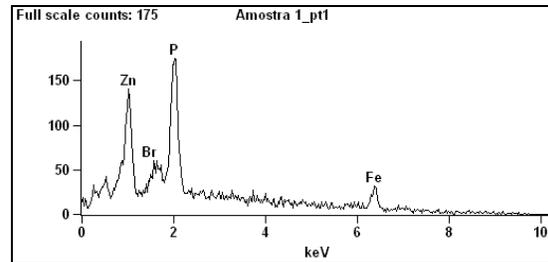
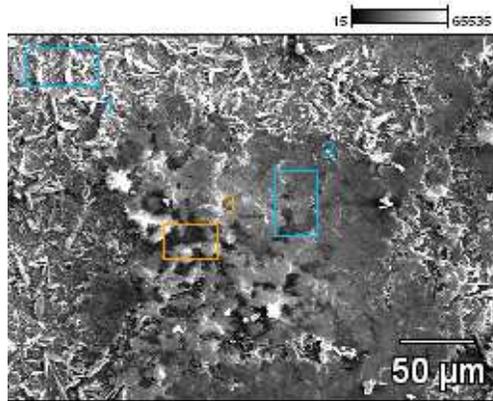


Figura 24: superfície fosfatizada, submetida a atmosfera úmida por 72h, microscópio ótico 400x.
 a) enxágue com neutralizante; b) enxágue com água

Irregularidades na camada de fosfatização podem ser causadas por contaminação durante o desengraxe alcalino, por arraste de sujidades saponificadas presentes em excesso na superfície do banho, ou tempo de imersão insuficiente, e também por enxágue incorreto ou insuficiente, e contaminação do banho de enxágue por arraste.

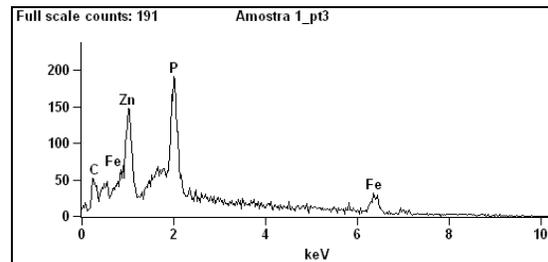
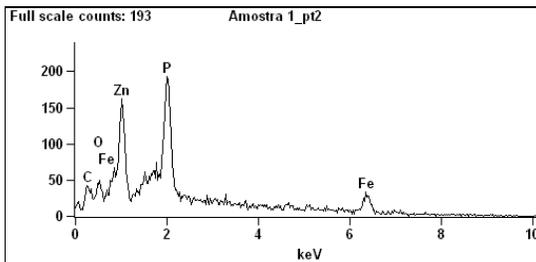
Na caracterização morfológica por microscopia ótica das áreas mais claras da superfície, a comparação entre as figuras 22 e 23 sugere que a densidade de cristais de fosfato na camada depositada é menor na superfície submetida a enxágue com neutralizante alcalino (23b) do que na superfície enxaguada com água (22b). Na figura 24, é possível observar o surgimento de áreas oxidadas maiores nas superfícies enxaguadas com neutralizante alcalino após ensaio em atmosfera úmida por 72h.

As figuras 25 a 28 apresentam as imagens obtidas com MEV e suas respectivas análises por EDS.



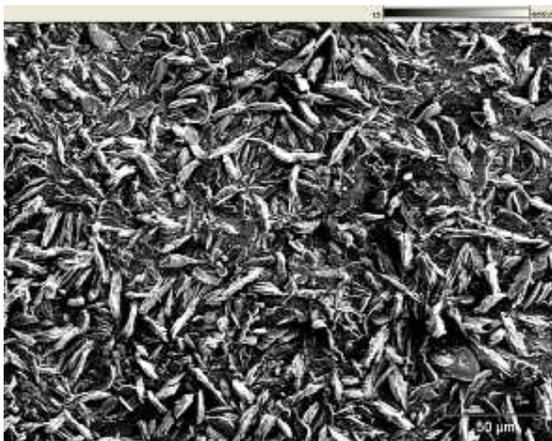
a)

b)



c)

d)

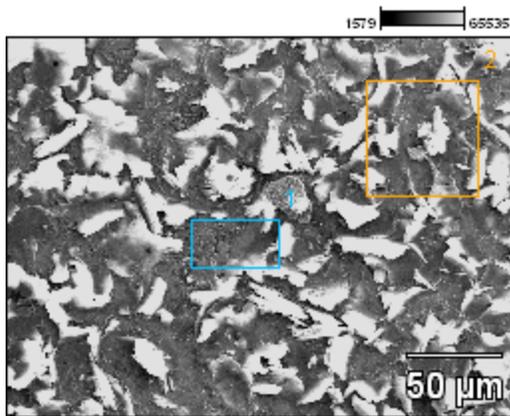


e)

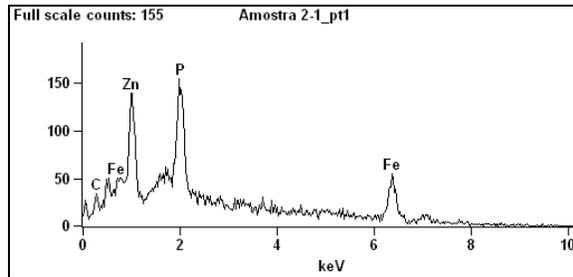
f)

Figura 25: superfície fosfatizada, enxágue com neutralizante.

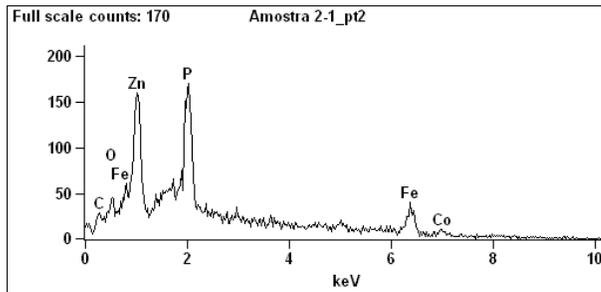
a) seleção dos pontos para análise EDS; b) análise EDS do ponto 1; c) análise EDS do ponto 2; d) análise EDS do ponto 3; e) aspecto da camada fosfatizada; f) morfologia dos cristais



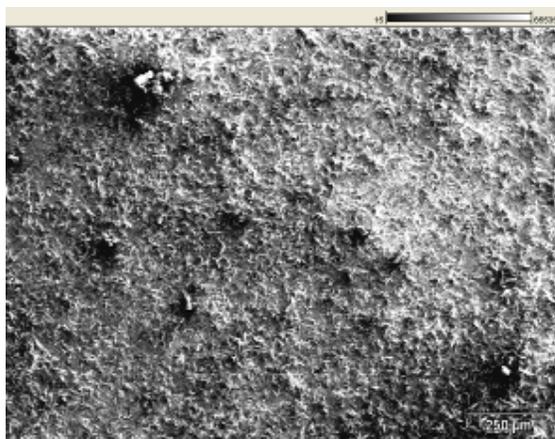
a)



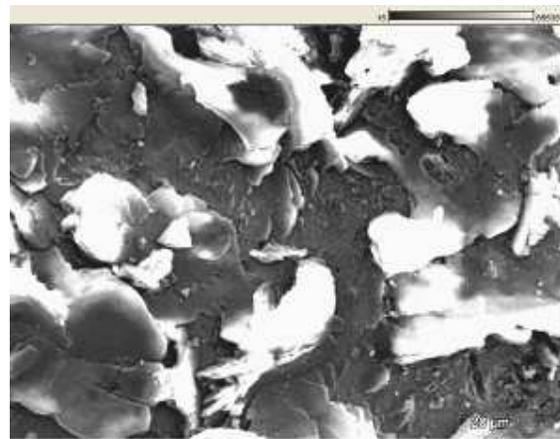
b)



c)

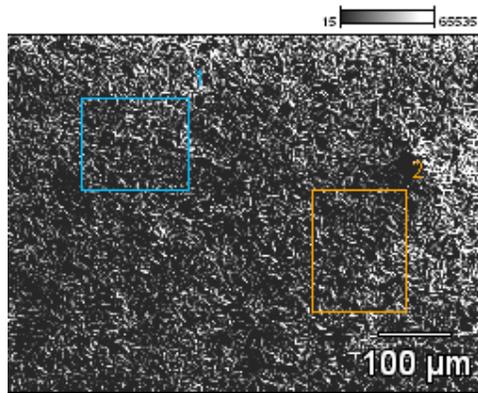


d)

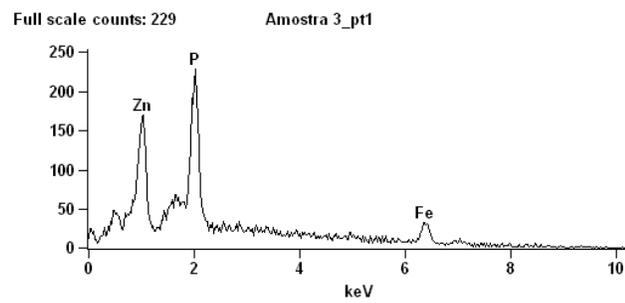


e)

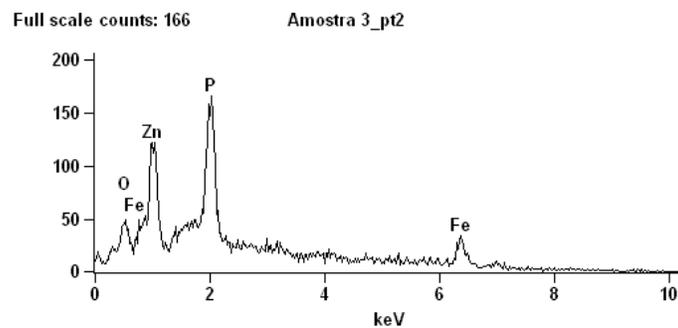
Figura 26: superfície fosfatizada, enxágue com água.
a) seleção dos pontos para análise EDS; b) análise EDS do ponto 1; c) análise EDS do ponto 2; d) aspecto da camada fosfatizada; e) morfologia dos cristais



a)



b)



c)

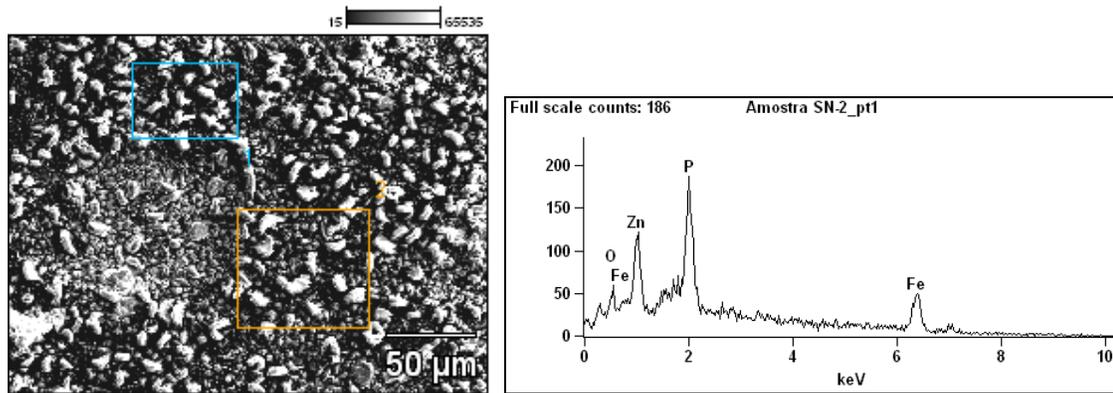


d)



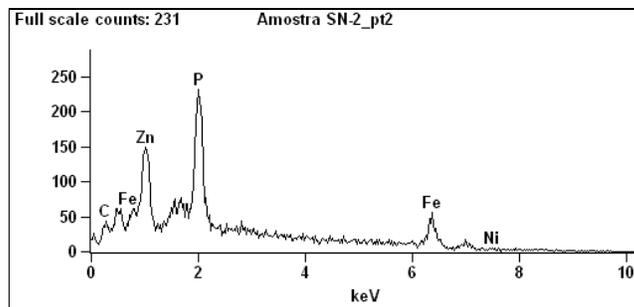
f)

Figura 27: superfície fosfatizada, enxágue com neutralizante, exposição à atmosfera úmida saturada por 72h. a) seleção dos pontos para análise EDS; b) análise EDS do ponto 1; c) análise EDS do ponto 2; d) aspecto da camada fosfatizada; e) morfologia dos cristais e heterogeneidades na camada.



a)

b)



c)



d)

e)

Figura 28: superfície fosfatizada, , enxágue com água, exposição à atmosfera úmida saturada por 72h.
a) seleção dos pontos para análise EDS; b) análise EDS do ponto 1; c) análise EDS do ponto 2; d) aspecto da camada depositada; e) morfologia dos cristais e heterogeneidades na camada.

A análise das imagens acima sugere que a camada depositada nos corpos de prova submetidos a enxágue com água (figura 26) é mais uniforme, apresenta lamelas mais bem formadas e melhor cobertura do substrato do que nos corpos de prova submetidos a enxágue com neutralizante alcalino (fig. 25), nos quais se observa maior incidência de pontos não revestidos.

As imagens obtidas após ensaio em atmosfera úmida saturada também sugerem melhor cobertura dos corpos de prova enxaguados com água (fig. 28), onde se observa aparente diminuição da camada de fosfatos (fig. 28b), mas ainda permanecem lamelas cobrindo o substrato. As imagens de corpos de prova enxaguados com neutralizante alcalino e submetidos a ensaio de câmara úmida (figura 27) mostram cristais em forma de agulha aparentemente maiores e mais afastados entre si.

Quanto à morfologia, os corpos de prova tratados com neutralizante alcalino no enxágue pós-decapagem, apresentam cristais na forma de agulhas, enquanto nos corpos de prova submetidos a enxágue com água, os cristais apresentam-se sob a forma de lamelas bem formadas.

Na tabela 3, que apresenta a composição química obtida por EDS em áreas homogêneas, onde houve a formação de cristais de fosfato de maneira uniforme sobre o substrato, nos pontos analisados o percentual de zinco é sempre maior nos corpos de prova tratados com neutralizante alcalino, o que sugere maior massa da camada depositada nestes pontos.

Camadas com maior massa depositada, geralmente são formadas por cristais maiores resultando em revestimento mais poroso.

Tabela 3: Composição química aproximada para os pontos observados, conforme gráficos obtidos por MEV

Tipo de condicionamento e ensaio		Composição aproximada (%w)					
		C	O	P	Fe	Zn	Ni
Amostra 1 (enxágue com neutralizante, conforme obtido)	Pt 1			10,78	20,83		
	Pt 2	15,51	3,1	9,98	18,28	53,13	
	Pt 3	41,01		18,53	40,46		
Amostra 2 (enxágue com água, conforme obtido)	Pt 1	8,93		6,93	35,93	48,18	
	Pt 2	17,72	5,42	16,82	51,15		
Amostra 3 (enxágue com neutralizante, exposição à atmosfera úmida saturada)	Pt 1			29,27	70,03		
	Pt 2		6,26	15,68	30,54	47,52	
Amostra 4 (enxágue com água, exposição à atmosfera úmida saturada)	Pt 1		4,16	12,83	58,34	24,67	
	Pt 2	18,34		16,41	54,42		10,83

5.2 Caracterização Física

Nas imagens da figura 29, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, a camada depositada no corpo de prova submetido a enxágue com água aparentemente tem espessura menor do que no corpo de prova submetido a enxágue com neutralizante alcalino (fig. 29 b e

d), sugerindo que o neutralizante alcalino pode ter desempenhado efeito negativo sobre a fosfatização, uma vez que cristais mais finos formam camadas mais compactas, de menor espessura, adequadas a processos de pintura subsequentes, enquanto cristais maiores formam camadas mais espessas, menos densas e mais porosas.

Observa-se também que, após exposição à atmosfera úmida (fig. 29 a e c), a degradação da superfície no corpo de prova submetido a enxágue com neutralizante alcalino parece ser mais severa, tornando o revestimento pulverulento e com baixa adesão ao substrato metálico, enquanto no corpo de prova submetido a enxágue com água, o revestimento aparenta permanecer mais compacto e melhor aderido à superfície, embora não tenham sido verificadas diferenças nos resultados do ensaio de exposição à atmosfera úmida saturada, interpretados conforme NBR 10443. (10)

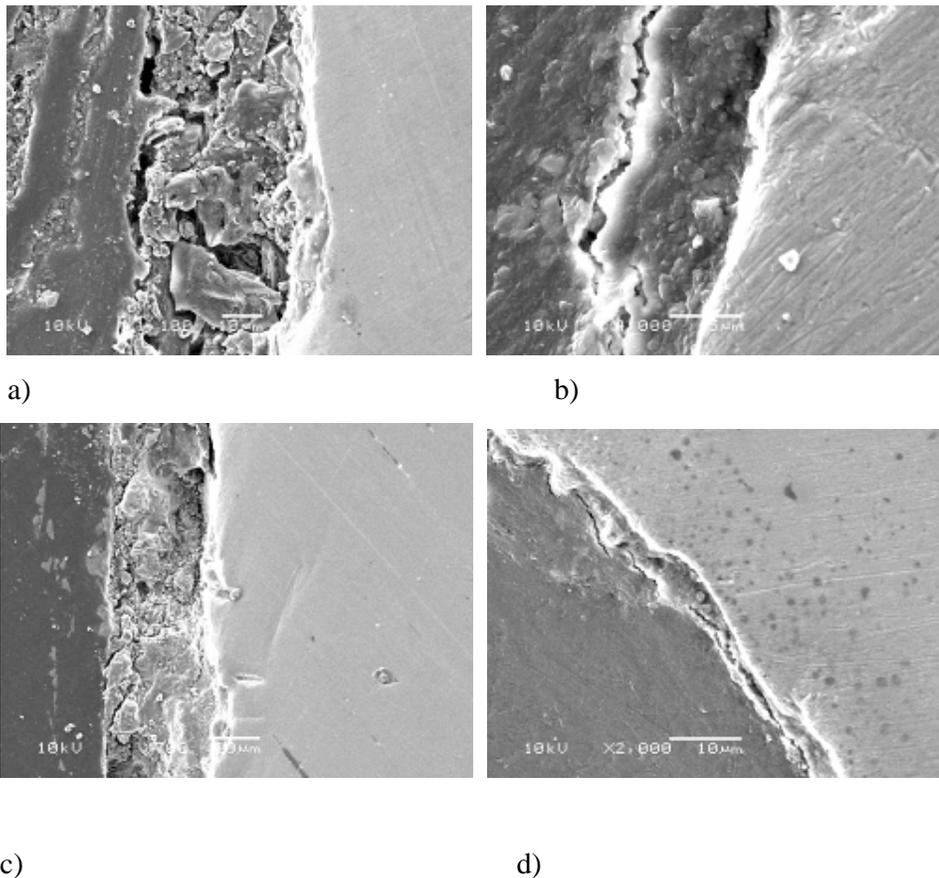


Figura 29: Espessuras de camada depositada.
a) enxágue com neutralizante alcalino e exposição à atmosfera úmida saturada por 72h; b) enxágue com neutralizante alcalino, conforme obtido; c) enxágue com água e exposição à atmosfera úmida saturada por 72h; d) enxágue com água, conforme obtido.

5.3 Avaliação da Resistência à Corrosão

5.3.1 Resistência à Névoa Salina

Após um período de 48 horas em exposição à névoa salina foram obtidos os resultados da tabela 4. As figuras 30 a 32 apresentam o aspecto das peças após o ensaio, mostrando sempre a amostra padrão, ou seja, sem exposição à atmosfera corrosiva.

Tabela 4: Corrosão de diferentes amostras após a exposição de 48 horas em Névoa Salina

Tipo de Corpo de Prova	Tipo de Enxágue	Grau de Corrosão (NBR10443) (10)
Plano - P	Neutralizante Alcalino	V4
Plano - P	Água	V4
Solda Lateral - SL	Neutralizante Alcalino	V3 a V4
Solda Lateral - SL	Água	V3
Solda em “U” - SU	Neutralizante Alcalino	V4 a V5
Solda em “U” - SU	Água	V3

Aspecto e graus de corrosão verificados, conforme norma NBR 10443 (10):

V2 – pontos em geral

V3 – corrosão vermelha em áreas localizadas

V4 – corrosão vermelha parcial

V5 – corrosão vermelha total

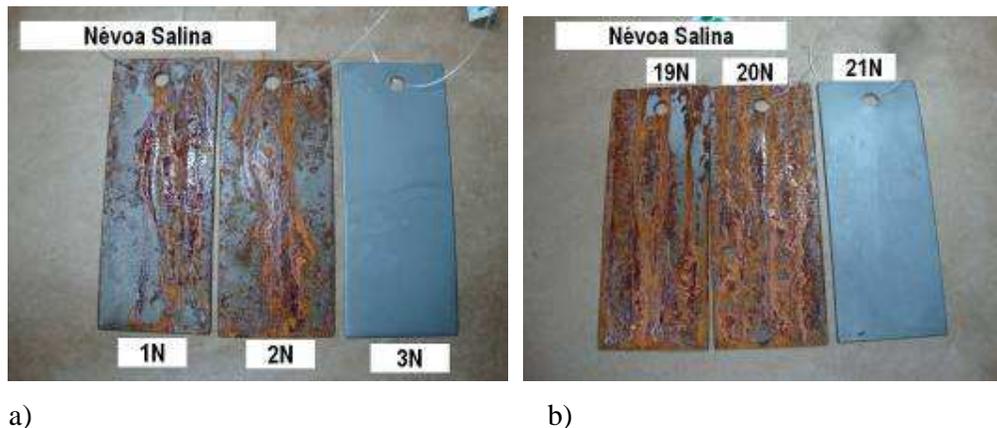


Figura 30: corpos de prova planos submetidos a ensaio acelerado em névoa salina: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água

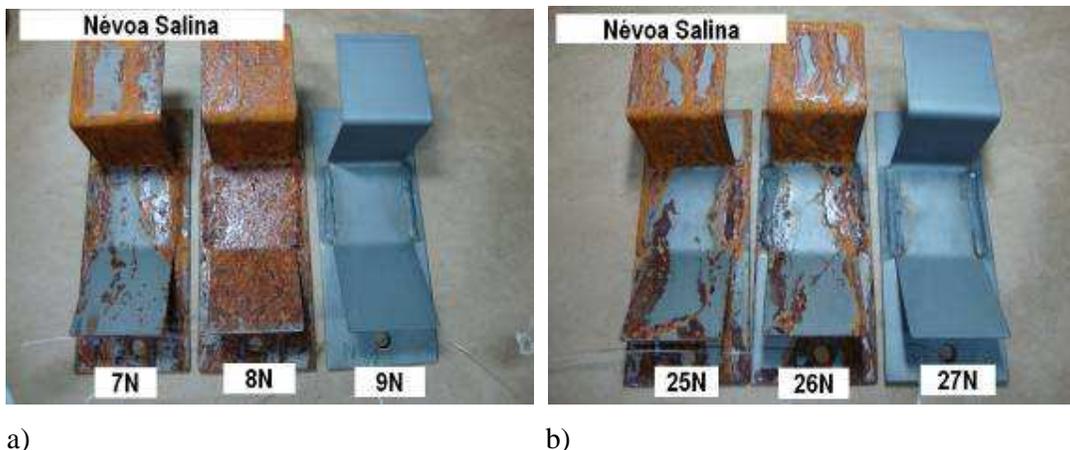


Figura 31: corpos de prova com solda lateral submetidos a ensaio acelerado em névoa salina: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água

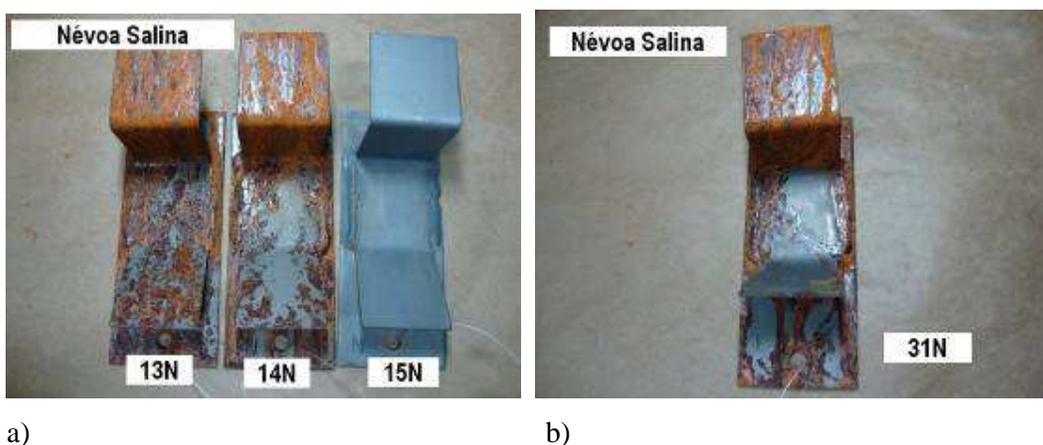


Figura 32: corpos de prova com solda U submetidos a ensaio acelerado em névoa salina: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água

Nos corpos de prova planos não foram observadas diferenças na resistência à névoa salina, independente do tipo de enxágue a que foram submetidos (fig. 30).

Nos corpos de prova com solda lateral (fresta aberta em ambas as extremidades), nos quais a névoa salina pode penetrar e sair da fresta, foi observado resultado reprodutivo para os corpos de prova enxaguados com água. Nos corpos de prova submetidos a enxágue com neutralizante alcalino, os resultados apresentaram variação e, em alguns casos, maior severidade (figura 31).

Nos corpos de prova com solda em “U” (fresta fechada), figura 32, nos quais a névoa salina penetra na fresta e fica retida, foi observado resultado melhor e reprodutivo para os corpos de prova submetidos a enxágue com água. Para os corpos de prova submetidos a enxágue com neutralizante alcalino, os resultados variaram entre corpos de prova e, em geral, foram mais severos.

Entre amostras de diferentes tipos, submetidas a enxágue com água, os corpos de prova planos apresentaram grau de corrosão mais severo do que nos corpos de prova com chapas sobrepostas, sendo que nestes o grau de corrosão verificado foi o mesmo, independente do tipo de fresta: aberta ou fechada.

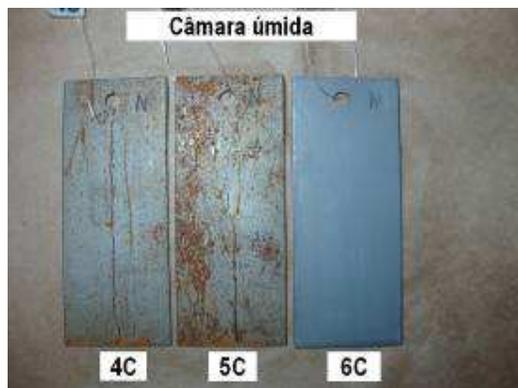
Para as amostras submetidas a enxágue com neutralizante alcalino os corpos de prova planos foram os únicos que apresentaram resultado constante. Entre corpos de prova com chapas sobrepostas os resultados foram variados sendo que, para este grupo, o melhor resultado foi observado para corpos de prova com solda lateral (fresta aberta) e o pior resultado para corpos de prova com solda em “U” (fresta fechada).

5.3.2 Resistência à Atmosfera Úmida

A tabela 5 apresenta os resultados da exposição das amostras à Câmara de Vapor Condensado e as figuras 33, 34 e 35 ilustram o aspecto dos corpos de prova ensaiados.

Tabela 5: Corrosão das diferentes amostras após exposição de 72 horas em Câmara Úmida

Tipo de Corpo de Prova	Tipo de Enxágue	Grau de Corrosão (NBR 10443) (10)
Plano	Neutralizante Alcalino	V2
Plano	Água	V2
Fresta Aberta	Neutralizante Alcalino	V2
Fresta Aberta	Água	V2
Fresta Fechada	Neutralizante Alcalino	V2
Fresta Fechada	Água	V2



a)



b)

Figura 33: corpos de prova planos submetidos a ensaio acelerado em atmosfera úmida saturada: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água

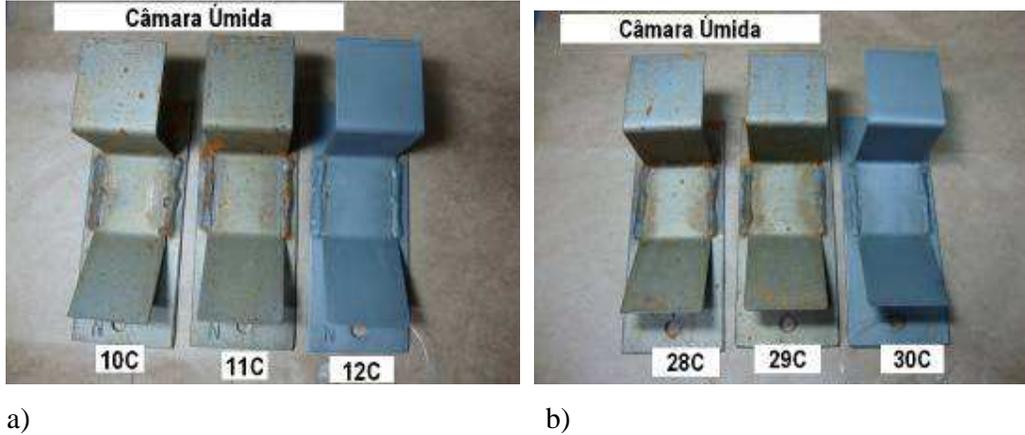


Figura 34: corpos de prova com solda lateral submetidos a ensaio acelerado em atmosfera úmida saturada: a) enxágue com neutralizante e b) enxágue com água



Figura 35: corpos de prova com solda em “U” submetidos a ensaio acelerado em atmosfera úmida saturada, enxágue com neutralizante.

Após 72 horas de ensaio não foi possível verificar diferenças na resistência à corrosão entre corpos de prova submetidos a enxágue com neutralizante alcalino e enxágue com água. Também não foram observadas diferenças na resistência à corrosão entre os diferentes tipos de corpos de prova.

O ensaio foi interrompido após 72h de exposição, não sendo possível observar o aparecimento de graus de corrosão mais severos.

Os resultados verificados nos dois ensaios realizados, exposição à névoa salina e atmosfera úmida, estão conforme o esperado, pois a atmosfera salina é um meio muito mais agressivo do que a umidade para materiais como o aço.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o neutralizante alcalino, utilizado no enxágue pósdecapagem, pode ter desempenhado efeito negativo na formação da camada de fosfatos, sugerido pelo resultado obtido no ensaio de névoa salina e morfologia dos cristais formados. Isto se deve, provavelmente, a passivação parcial e desuniforme da superfície metálica pela ação do neutralizante alcalino, dificultando o ataque inicial do ácido fosfórico para ativação da superfície, ou tornando o ataque preferencial em alguns pontos, resultando em camada de cobertura irregular, formação de cristais maiores e maior porosidade.

Como o processo de fosfatização analisado precede a pintura cataforética, o aumento no tamanho dos grãos não é desejável, pois diminui o número de sítios para ancoragem da tinta.

No processo analisado, a resistência à corrosão é fornecida pelas etapas de pintura subsequentes. Porém, no caso de falha ou defeito no filme de tinta, a cobertura irregular e maior porosidade da camada fosfatizada não permitirão que a mesma desempenhe o efeito protetivo esperado.

Estudos adicionais em maior número de amostras, com variação dos parâmetros de pré-tratamento e avaliação do efeito sobre a resistência à corrosão das peças pintadas são indicados para determinar as condições mais apropriadas para formação de revestimento de conversão à base de fosfatos adequado.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Analisar o efeito da variação nos parâmetros das etapas de pré-tratamento sobre a formação da camada de fosfatos com e sem o uso de neutralizantes.

Analisar o efeito das camadas de conversão à base de fosfatos obtidas sobre a deposição cataforética de primers.

Determinar as causas da deposição não uniforme nas superfícies fosfatizadas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Gentil, Vicente**; Corrosão; Rio de Janeiro; LPT; 2003.
2. **Carreira, João Ramos e Diva**; Protecção Anticorrosiva na Indústria Automóvel; Aveiro; 2008.
3. **ASM International Handbook Committee**; Corrosion in the Automotive Industry; ASM Handbook; ASM International; 1992; Vol. 13; pp. 2658 - 2672.
4. **Kain, R.M.**; Crevice Corrosion. ASM Handbook; ASM International; Vol. 13; pp. 236 - 242.
5. **Wolpers, Kevin Ogle e M.**; Phosphate Conversion Coatings; ASM Handbook; ASM International; 2003; Vol. 13A; pp. 712 - 719.
6. **Cape, Thomas W.**; Chemfill Corporation; Phosphate Conversion Coatings; ASM Handbook; Vol.13; pg 869 - 882
7. **ASTM G15-08** - Standard Terminology relating to Corrosion and Corrosion Testing; 2008
8. **Apostila sobre fosfatização**; Revestimentos Protetores; UFRGS; 2009
9. **SAE J403/01** Chemical Compositions of Carbon Steels; 2001
10. **NBR 10443:2008** Tintas e Vernizes – Determinação da espessura de película seca sobre superfícies rugosas – Método de ensaio; ABNT/CB-43 Corrosão; 2008
11. **ISO 9227** Corrosion Tests in Artificial Atmospheres - Salt Spray Tests, Rev. 2nd; 2006
12. **NBR 8094** Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina; ABNT/CB-43 Corrosão; 1983
13. **ASTM B117** Standard Practice for Operating Salt Spray (FOG) Apparatus; Rev. 09; 2009
14. Site www.chuman.com; acesso em 25.11.2009
15. **ISO 6270-2** Paints and Varnishes - Determination of Resistance to Humidity - Part 2: Procedure for Exposing Test Specimens in Condensation-Water Atmospheres; Rev. 05; 2005
16. **NBR 8095:1983** Material Metálico Revestido e Não Revestido – Corrosão por Exposição à Atmosfera Úmida Saturada; ABNT/CB-43 Corrosão, 1983
ABNT/CB-43 Corrosão; 17/12/2008
17. **ASTM D2247** Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity
18. **Phosphate Coatings**, ASM Handbook, ASM International, 2003, pg 1152-1232
19. **Cape, Thomas W.** ; Chemfill Corporation.; Phosphate Conversion Coatings; ASM Handbook; Vol.13; pg 869 - 882

20. **Krippes, William D.** ; J.M.E. Chemicals; Cleaning for Surface Conversion; ASM Handbook; Vol 13; pg 862 – 869
21. **Kelly, R.G.**; Crevice Corrosion; Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection; Vol. 13A; ASM Handbook; ASM International; 2003; pg242 - 247
22. **Kain, R.M.**; Evaluation of Crevice Corrosion; ASM Handbook; ASM International; Vol.13
23. **Cormier , Gerald J.**; Henkel Corporation; Alkaline Cleaning; ASM Handbook; Vol.
24. **Gossner, Jeffrey P.**; Tator, Kenneth B.; Painting; ASM Handbook; Vol.