

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO BENZOTRIAZOL COMO ADITIVO PARA A FOSFATIZAÇÃO DE AÇO CARBONO

V. Annies^a, I. Costa^b, M. T. Cunha^a, M. Terada^c, P. R. P. Rodrigues^a, E. P. Banczek^{*a}
^aUniversidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química - Rua Camargo Varela de Sá, 03, Vila Carli - CEP 85040-080-Guarapuava – PR- Brasil.
Tel.:+55 42 3629-8100. E-mail: edopradobanczek@yahoo.com.br.

^bInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, CCTM.

^cEscola Politécnica da Universidade de São Paulo, POLI/USP.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a substituição do nitrito de sódio NaNO_2 por benzotriazol (BTAH) no banho de fosfato de zinco ($\text{PZn}+\text{NaNO}_2$), para a fosfatização do aço carbono (SAE 1010). A caracterização superficial das amostras foi realizada por ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios – X. O comportamento de corrosão das amostras foi determinado por meio de medidas de Potencial de Circuito Aberto, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica. Para os ensaios de corrosão foi utilizada como eletrólito uma solução de cloreto de sódio 0.5 mol L^{-1} . Os resultados mostraram que a camada de fosfato em presença de benzotriazol ($\text{PZn}+\text{BTAH}$) e ausência de NaNO_2 apresentou melhores propriedades.

Palavras - chave: Fosfatização, Fosfato de zinco, Nitrito de sódio, Benzotriazol.

INTRODUÇÃO

A fosfatização é um tratamento de conversão que permite o revestimento de metais com uma camada de sais insolúveis de fosfato, na maioria das vezes fosfato de zinco [1], utilizado para proteção contra a corrosão, preparação para a pintura, separação elétrica e decoração [1]. Os revestimentos de fosfato podem ser aplicados em vários materiais metálicos, entre eles estão o aço carbono [3], o aço galvanizado [2], o ferro [3], o magnésio [4], o alumínio [5] e o zinco [6].

Os banhos de fosfatização podem ser à base de zinco [6], manganês [2], fosfato tricatiônico [7], fosfato orgânico [8] ou ainda, uma combinação destes, sendo que o tipo de banho utilizado é dependente da aplicação.

Inicialmente, as camadas de fosfato eram obtidas em condições muito onerosas, mas o estudo detalhado das reações envolvidas no processo de fosfatização permitiu a diminuição do tempo da temperatura de imersão. A adequação aconteceu devido à alteração das condições de operação, sendo que a principal foi à variação da composição dos banhos por meio do uso de aditivos.

Entre os aceleradores e aditivos químicos, podem ser citados os íons NO_2^- [9], NO_3^- [10], ClO_3^- [11], Ca^{2+} [12], Mn^{2+} [13], Ni^{2+} , cúpricos e de molibdênio [14], além de ácido tartárico [14], fluoretos [4], benzotriazol e tolitriazol [12].

A utilização de aditivos causa um problema devido à geração e descarte de resíduos. O NaNO_2 é um dos aditivos que causa maiores problemas, visto que esta substância é tóxica. A quantidade máxima de ingestão de íons NO_2^- pelo organismo humano é de aproximadamente 50 mg/kg. Na presença de aminas secundárias e terciárias, originam um composto cancerígeno conhecido como nitrosaminas.

Na atmosfera, o nitrito forma misturas tóxicas e oxidantes. Na água é prejudicial à vida aquática e no solo, quando em soluções aquosas, atinge o lençol freático. O limite de descarte desta substância para rios é de 1 mg /L [21]. Devido aos problemas ambientais gerados, alternativas para a sua substituição devem ser estudadas. Substitutos em potencial são compostos triazólicos, como por exemplo, o benzotriazol [4]. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de substituição do NaNO_2 por BTAH como aditivo em banhos de fosfatização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do material metálico

O material utilizado como substrato para a fosfatização foi o aço. As amostras foram lixadas com lixas SiC de grana #600, antes do desengraxe.

Obtenção do revestimento de fosfato de zinco

As amostras de aço foram desengraxadas utilizando-se uma solução comercial alcalina de desengraxe. Em seguida, foram imersas por 90 segundos em uma solução de um produto comercial de fosfato de titânio 3 g.L^{-1} , a temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Posteriormente, as amostras foram imersas em um banho de fosfato de zinco acelerado com nitrito de sódio (NaNO_2), por 5 minutos.

Para o banho teste de PZn+BTAH, as condições de aplicação, foram avaliadas e por meio dos seguintes parâmetros: 1) Acidez livre: 1,9; 2) Acidez total: 26,2; 3) pH: 2 e 2,64; 4) Tempo de imersão (min): 5, 10 e 15; 5) Temperatura ($^\circ\text{C}$): 25, 40 e 50 e 6) [BTAH] (mol.L^{-1}) = 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} .

Ensaio gravimétrico

Os ensaios gravimétricos foram realizados para obtenção da massa de fosfato. As seguintes etapas foram realizadas: 1) Banho desengraxante a 70 °C, t = 5 min; 2) Enxágüe; 3) Secagem e determinação da massa = m_1 ; 4) Refinador a 25°C, t = 90 seg; 5) Fosfatização; 6) Enxágüe e 7) Secagem e determinação da massa = m_2

A massa de fosfato foi calculada por meio da seguinte equação:

$$m_{\text{fosfato}} \text{ g/m}^2 = \frac{m_2 - m_1}{A} \quad (1)$$

m_1 = Massa antes da fosfatização, m_2 = Massa após a fosfatização, A = Área em m^2 .

Microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X

A morfologia das camadas de fosfato foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio da Philipis modelo XL30®. A composição dos fosfatos foi determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

As fases das camadas de fosfato foram investigadas por difração de raios-X, em um difratômetro da Rigaku DEMAX 2000® e radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å).

Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada em uma solução de NaCl 0,5 molL⁻¹ em um arranjo experimental de três eletrodos. As medidas eletroquímicas foram feitas em um analisador de resposta em frequências (Gamry modelo EIS 300®), acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300® e consistiram de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica anódica. Os diagramas de impedância foram obtidos na faixa de 10 kHz a 10 mHz, com perturbação de 10 mV (rms) e aquisição de dados de 10 pontos por década. A polarização potenciodinâmica anódica foi realizada com velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 1 mostra as micrografias (MEV) da superfície do aço sem revestimento e revestido com as camadas de fosfato.

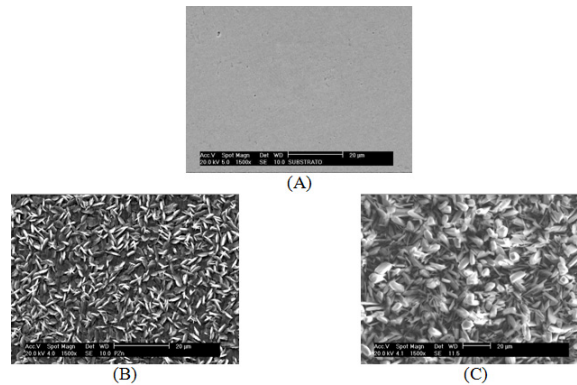


Figura 1. Micrografias do aço (A) sem revestimento (B) com PZn+NaNO₂ (pH = 2,64, T = 25 °C, t = 5 min) (C) com PZn+BTAH (pH = 2,00, T = 50 °C, t = 10 min).

Observa-se que a deposição do fosfato altera as características de rugosidade da superfície do substrato, (Figura 1(A)), tornando-a mais rugosa, favorecendo a aderência de tinta. A formação da camada de fosfato a partir de banhos de (PZn+NaNO₂), (Figura 1(B)), ocorreu com cristais em forma de lâminas hexagonais.

O revestimento de PZn+BTAH apresentou cristais em forma de grãos, Figura 1 (C)), que aparentemente recobriram de forma mais eficiente o substrato metálico, sugerindo que, esta camada apresente maior proteção contra a corrosão do substrato metálico.

os elementos presentes, determinados por EDS são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da superfície do aço fosfatizado.

Revestimento	Elementos (% m/m)		
	Zn	Fe	P
PZn+NaNO ₂	23,4 ± 2,6	67,7 ± 3,5	8,9 ± 1,2
PZn+BTAH	56,1 ± 1,2	30,6 ± 1,6	13,25 ± 1,2

É possível observar que houve o aumento na quantidade dos elementos Zn e P na camada de PZn+BTAH quando comparados com a camada de PZn+NaNO₂. Tal resultado pode estar relacionado com as condições de obtenção dos revestimentos. Para o revestimento de BTAH houve a necessidade do aumento da temperatura, diminuição do pH e aumento do tempo de imersão no banho de fosfatização.

Caracterização das fases presentes nos revestimentos de fosfato

Os revestimentos de fosfato foram caracterizados por difração de raios-X determinando-se as fases presentes nas camadas. Os difratogramas são apresentados na Figura 2 e são característicos de fosfato de zinco com as seguintes fases principais: Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (*opeita*) e Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O (*fosfofilita*).

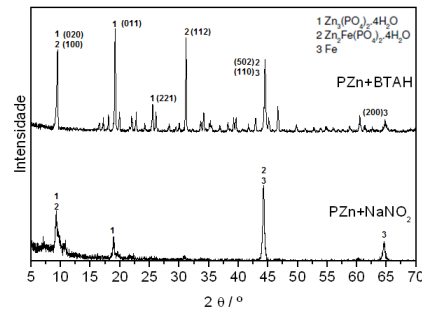


Figura 2. Difratomogramas obtidos por difração de raios-X para as camadas de fosfato.

Ensaio gravimétrico

Os resultados dos ensaios gravimétricos são apresentados na Tabela 2. É possível observar que a massa de PZn+BTAH é maior que a do revestimento de PZn+NaNO₂ sugerindo uma maior espessura e maior proteção do aço.

Tabela 2. Massa média e tempo de estabilização das camadas de fosfato.

Revestimento	Massa (g/m ²)	Tempo (min)
PZn+NaNO ₂	2,1 ± 0,3	5
PZn+BTAH	12,8 ± 0,7	10

Potencial de Circuito Aberto

Curvas de variação do potencial de circuito aberto são mostradas na Figura 3. Estas curvas mostram a tendência do potencial do aço em se deslocar para valores mais negativos para tempos de imersão maiores que uma hora.

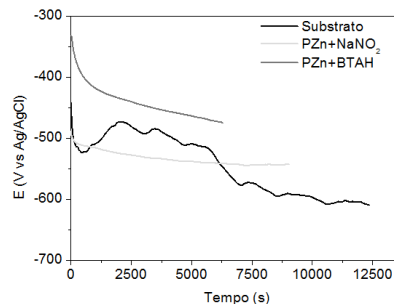


Figura 3. Curvas de variação do potencial do circuito em solução de NaCl 0,5 mol/L.

A amostra de aço com camada de PZn+NaNO₂, mostra uma tendência de deslocamento para potenciais mais negativos desde o início da imersão na solução. Após duas horas o potencial se mostrou mais positivo que aquele do substrato sem revestimento, indicando uma superfície mais nobre em presença de PZn+NaNO₂. Comportamento distinto foi observado para as amostras com camada de PZn+BTAH, pois os potenciais foram mais positivos, durante todo o período, sugerindo um comportamento mais nobre do metal em presença de BTAH.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados na Figura 4. A Figura 4 (A) mostra apenas um arco capacitivo para a amostra de aço não revestido, enquanto que para as amostras com camadas de fosfato PZn+NaNO₂ e PZn+BTAH, observou-se dois e um arco capacitivo achatados, respectivamente.

Os valores de impedância indicaram que os revestimentos de fosfato promoveram uma proteção significativa ao substrato metálico. As camadas de PZn+BTAH apresentaram maiores impedâncias que as de PZn+NaNO₂. Uma das razões para estes resultados está relacionada com a morfologia dos cristais de fosfato de cada camada. O fosfato de PZn+NaNO₂ é composto por cristais hexagonais que não recobrem toda a superfície. O revestimento PZn+BTAH apresentou cristais arredondados, que recobrem melhor a superfície metálica.

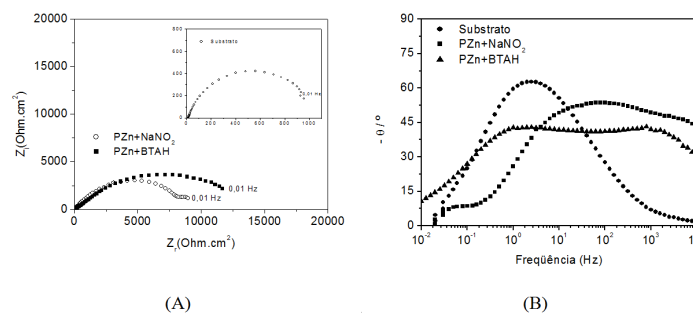


Figura 4. Diagramas de Nyquist (A) e de ângulo de fases de Bode (B) obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode da Rigura 4 (B) mostram que para o aço sem revestimento há apenas uma constante de tempo, observada em freqüências próximas de 1 Hz, associado a processos de transferência de carga. O aço com camadas de fosfato apresentou pelo menos duas constantes de tempo. A primeira constante foi detectada em alta freqüência (10³ Hz) e relacionada ao revestimento de fosfato. A segunda foi verificada em médias freqüências 10 Hz e foi atribuída à resposta dos poros (resistência e capacitância dos poros) da camada de fosfato. Uma terceira constante pode ser determinada em regiões de baixa freqüência (entre 0,1 e 0,01 Hz) que pode ser atribuída aos processos de transferência de carga na interface do metal base. Para PZn+BTAH, houve separação das primeiras constantes de tempo, e a segunda constante foi deslocada para freqüências mais baixas quando comparada com PZn+NaNO₂.

Polarização Potenciodinâmica Anódica

Curvas de polarização anódicas são apresentadas na Figura 5

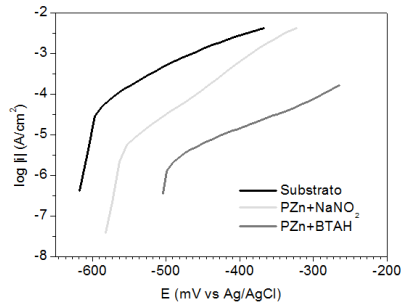


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em NaCl 0,5 molL⁻¹.

Estas curvas mostram valores de potencial de corrosão mais nobres para as amostras revestidas quando comparadas ao aço sem revestimento, indicando um melhor comportamento de proteção contra corrosão. Em toda a faixa de sobrepotencial anódico, as densidades de corrente, para as amostras fosfatizadas, foram menores que para o aço, devido à proteção promovida pelos fosfatos. A cobertura que apresentou menores densidade de corrente foi a de PZn+BTAH.

CONCLUSÕES

Os resultados de gravimetria mostraram aumento da massa de fosfato depositada em solução BTAH em comparação àquela com NaNO₂. As fases de fosfato foram identificadas como opeita e fosfofilita. O PZn+BTAH promoveu maior resistência à corrosão mostrando que BTAH pode substituir o NaNO₂.

REFERÊNCIAS

- [1] GENTIL, V. Corrosão. 3ª. ed. Rio de Janeiro, R.J.: LTC , p. 319-384, 1987.
- [2] ROUT, T. K; PRADHAN, H. K.; VENUGOPALAN, T. Enhanced forming properties of galvanized steel sheet by polymanganese phosphate coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 3496-3501, 2006.
- [3] REBEYRAT, S.; G-POUSSARD, J.L.; SILVAIN, J.F.; PANICAUD, B.; DINHUT J.F. Phosphating of bulk (-iron and its oxidation resistance at 400 °C. **Applied Surface Science**, v. 199, p. 11-21, 2002.
- [4] NIU, L.Y.; Jiang, Z. H.; Li, G. Y.; Gu, C. D.; Lian, J. S. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3021–3026, 2004.
- [5] WHITTEN, M.C.; LIN, C-T. An in situ Phosphating coating on 2024 T3 aluminum coupons. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, p.151-162, 2000.

- [6] JEGANNATHAN, S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; RAVICHANDRAN K.; RAJESWARI, S. Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 247–256, 2005.
- [7] E. P. Banczek, M. F. Oliveira, M. T. Cunha, P. R. P. Rodrigues, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 23 (2005) 379-391.
- [8] PTACEK, B.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. Iron Phosphating in a trichloroethylene solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 277-283, 1996.
- [9] BANCZEK, E.P.; RODRIGUES, P.R.P., COSTA, I. Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 3701-3708, 2006.
- [10] OLESEN, P. T.; STEENBERG, T.; CHRISTENSEN, E.; BJERRUM, N. J. Electrolytic deposition of amorphous and crystalline zinc-calcium phosphates. *Journal of Materials Science*, v.33, 3059-3063, 1998.
- [11] GÓRECKI, G. Improved iron phosphate corrosion resistance by modification. *Metal Finishing*, p. 36-39, 1995.
- [12] BANCZEK, E.P; **Desenvolvimento e Caracterização de Camadas de Fosfato de Zinco/Níquel e Zinco/Nióbio**. 2008, 192p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- [13] NIU, G. LI, L.; LIAN, J.; JIANG, Z. A black phosphate coating for C1008 steel **Surface & Coatings Technology**, v.176, p.215-221, 2004.
- [14] ZIMMERMANN, D.; MUNOZ, A. G.; SCHULTZE, J. W. Formation of Zn-Ni alloys in the Phosphating of Zn layers. **Surface and Coatings Technology**, v.197, p. 260-269, 2005.
- [15] WIMMER, W.; GOTTSCHLICH, J.; MOTORENWERKE, B. Nickel-and Nitrite-Free pretreatment of car bodies. **Metal Finishing**, p.16-19, 1998.
- [16] Disponível em: http://www.metalchek.com.br/artigos_tecnicos/nitrito.pdf. Acesso em: 10/08/2009.

INVESTIGATION OF THE BENZOTRIAZOLE AS ADDICTIVE FOR CARBON STEEL PHOSPHATING

ABSTRACT

This work studied the viability of substitution of sodium nitrite (NaNO_2) for benzotriazole (BTAH) in the zinc phosphate bath ($\text{PZn}+\text{NaNO}_2$) for phosphating of carbon steel (SAE 1010). The characterization of the samples was carried out by Scanning Electron Microscopy, Optical Microscopy and X-ray diffraction. The chemical composition was evaluated by Energy Dispersive Spectroscopy. The corrosion behavior of the samples was investigated by Open Circuit Potential, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Anodic Potentiodynamic Polarization Curves in a 0.5 mol L^{-1} NaCl electrolyte. The experimental results showed that the phosphate layer obtained in the solution with benzotriazole ($\text{PZn}+\text{BTAH}$) presented better corrosion resistance properties than that obtained in sodium nitrite. The results demonstrated that the sodium nitrite NaNO_2 can be replaced by benzotriazole (BTAH) in zinc phosphate baths.

Keywords: Phosphating, Zinc Phosphate, Sodium Nitrite, Benzotriazole.