



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE FOSFATO DE  
ZINCO/NÍQUEL E ZINCO/NIÓBIO**

**EVERSON DO PRADO BANCZEK**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Isolda Costa

**São Paulo**  
**2008**



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE FOSFATO DE  
ZINCO/NÍQUEL E ZINCO/NIÓBIO**

**EVERSON DO PRADO BANCZEK**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Isolda Costa

**São Paulo**  
**2008**

*Dedico este trabalho a toda minha família que me apoiou e sempre acreditou em mim durante esta difícil jornada que agora se cumpre.*

## AGRADECIMENTOS

- À DEUS, em primeiro lugar, pela proteção.
- Meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Isolda Costa, pela orientação, confiança, incentivo e amizade. Sua confiança, incentivo e apoio foram essenciais para a conclusão deste trabalho.
- Ao professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues por, em mais oportunidade, ter depositado sua confiança. Agradeço pelo incentivo e companheirismo.
- Ao IPEN pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela bolsa concedida.
- Ao Prof. Dr. Stephan Wolyneec à Prof. Dra. Neusa Alonso Faleiros, pelas valiosas contribuições oferecidas no Seminário Geral de Área.
- À Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki e ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, pelas contribuições oferecidas no exame de qualificação.
- Ao Laboratório de Análises Químicas e Ambiental do CQMA/IPEN, pelas análises de ICP-OES realizadas.
- À Prof. Dra. Sizue O. Rogero pela colaboração com as análises de citotoxicidade do benzotriazol.
- Ao “Tio Olandir” pelo apoio no laboratório, amizade e auxílio nos experimentos.
- À minha namorada Paula, que durante a redação da tese me incentivou estando sempre do meu lado. Muito obrigado!
- Ao “Marcelão” amigo de longa data. Sentirei falta das partidas de futebol disputadas no GREIC”.
- Às amigas Maysa e Marina pela amizade, companheirismo e colaboração nos trabalhos.
- Ao amigo Rogério e à sua esposa Janaina. Obrigado pela força!
- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE FOSFATO DE ZINCO/NÍQUEL E ZINCO/NIÓBIO**

**EVERSON DO PRADO BANCZEK**

### **RESUMO**

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de substituição do níquel presente em banhos de fosfato de zinco para a fosfatização do aço carbono (SAE 1010) por niobatos, ou oxalato de nióbio e amônio (Ox) e benzotriazol (BTAH). A substituição do passivador das camadas de fosfato obtidas, baseado em cromo hexavalente, por um banho passivador contendo Ox, também foi avaliada. Os resultados do presente trabalho mostraram que os compostos de nióbio podem substituir o níquel em banhos de fosfatização com várias vantagens, principalmente ambientais. Camadas com melhores propriedades foram obtidas com os banhos em presença de compostos de nióbio, pois um aumento da massa de fosfato depositada com menor tempo de imersão foi observado para estes banhos. Maior resistência à corrosão e maior eficiência de proteção foram obtidas para os revestimentos de fosfato de zinco em presença de niobatos (PZn+Nb) e de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH), quando comparados a camada tradicional em presença de níquel (PZn+Ni). As melhores propriedades de proteção, obtidas para os revestimentos testados foram relacionadas à morfologia dos cristais, espessura das camadas e com a menor porosidade dos revestimentos em presença de compostos de nióbio e de benzotriazol. Os resultados obtidos com os passivadores mostraram que o selante à base de Ox pode substituir o constituído por  $\text{CrO}_3$ , mas somente sob determinadas condições de aplicação, aumentando a proteção contra a corrosão do aço carbono promovida pela camada de PZn+Ni.

## DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ZINC/NICKEL AND ZINC/NIOBIUM PHOSPHATE LAYERS

EVERSON DO PRADO BANCZEK

### ***ABSTRACT***

In the present study, the viability of the substitution of nickel found in some phosphating baths by niobates or by ammonium and niobium oxalate (Ox) with benzotriazole (BTAH), was investigated. The possible substitution of chromium hexavalent as passivating agent by Ox, was also evaluated. The results showed that the niobium compounds might replace the nickel from phosphating baths with many advantages, mainly due to the non toxic properties of these compounds. The phosphate layers obtained in the baths with niobium compounds presented better properties comparatively to that obtained in the nickel containing bath used as reference. The phosphate layers mass obtained in the baths with niobium compounds was superior to that deposited in the nickel containing ones, and were obtained at lower phosphating periods. Increased corrosion resistance and better protection efficiency were associated to the phosphate layers obtained in the baths with niobates (PZn+Nb) or niobium and ammonium oxalate with benzotriazole (PZn+Ox+BTAH), comparatively to that produced in the bath with nickel (PZn+Ni). The better protection properties of the phosphate layers obtained in the niobium compounds and benzotriazole containing solutions were related to the morphology of the deposited crystals, the phosphate layer thickness and the porosity of these layers. The results also showed that the Ox tested can be used as a sealing compound for phosphate layers and might replace the passivating  $\text{CrO}_3$ , with the advantage of being ambientally friendly, resulting in increased corrosion resistance of the phosphate layer obtained in the solution with nickel (PZn+Ni).

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
2.1. Objetivo geral.....	26
2.2. Objetivos específicos.....	26
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA E ASPECTOS DE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS</b> .....	<b>28</b>
3.1. Fosfatização.....	28
3.2. Formas de obtenção dos revestimentos e etapas envolvidas.....	31
3.3. Reações envolvidas no processo.....	34
3.4. Níquel empregado como aditivo em banhos de fosfatização.....	37
3.5. O emprego do benzotriazol em banhos de fosfatização.....	38
3.6. Química do nióbio e niobatos.....	42
3.7. Passivadores empregados nos processos de fosfatização.....	44
3.7.1. Passivadores à base de cromo.....	44
3.7.2. Passivadores isentos de cromo.....	45
3.8. Caracterização eletroquímica das camadas de fosfato.....	46
3.9. Emprego de circuitos elétricos equivalentes para a análise e ajuste dos resultados de impedância.....	49
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
4.1. Obtenção e caracterização dos niobatos.....	53
4.2. Preparação das amostras metálicas.....	53
4.3. Preparação dos banhos de fosfatização.....	54
4.3.1. Banho desengraxante e refinador.....	54
4.3.2. Fosfato de Zinco.....	54
4.3.3. Padronização dos Banhos de Fosfato de Zinco.....	56
4.4. Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol.....	58
4.5. Banhos passivadores.....	59
4.6. Ensaio gravimétrico.....	60
4.7. Avaliação da passivação promovida pelos banhos contendo niobatos e oxalato de nióbio e amônio.....	61
4.8. Caracterização físico-química dos revestimentos de fosfato.....	61

4.8.1. Determinação da morfologia, composição semi-quantitativa, espessura e tamanho dos cristais de fosfato.....	61
4.8.2. Determinação das fases presentes nos revestimentos de fosfato .....	62
4.8.3. Determinação da rugosidade dos revestimentos .....	63
4.8.4. Determinação da porosidade e fissuras dos revestimentos .....	63
4.8.4.1. Avaliação da solubilidade dos revestimentos de fosfato .....	63
4.8.4.2. Determinação da porosidade dos revestimentos .....	63
4.9. Caracterização eletroquímica.....	65
4.9.1. Célula eletroquímica.....	65
4.9.2. Soluções empregadas e condições dos ensaios eletroquímicos .....	66
4.9.3. Ajuste dos diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes	67
4.9.4. Corrosão acelerada.....	68
4.9.5. Ensaios de aderência de tinta.....	68
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>71</b>
5.1. Caracterização dos niobatos obtidos .....	71
5.2. Otimização dos banhos de fosfatização.....	72
5.2.1. Resultados obtidos com banho de fosfato de zinco em presença de niobatos (PZn+Nb).....	72
5.2.2. Resultados obtidos com banho de fosfato de zinco em presença de oxalato de nióbio e amônio e de benzotriazol (PZn+Ox+BTAH) .....	77
5.2.3. Avaliação da citotoxicidade do benzotriazol.....	78
5.2.4. Avaliação do efeito do benzotriazol como aditivo para o banho de fosfato de zinco.....	81
5.3. Avaliação da passivação superficial quando da substituição do níquel por nióbio .....	87
5.4. Caracterização físico-química dos revestimentos de fosfato .....	91
5.4.1. Ensaios gravimétricos – determinação da massa e do tempo de estabilização das camadas de fosfato .....	91
5.4.2. Determinação das fases presentes nos revestimentos de fosfato .....	93
5.4.3. Determinação da morfologia dos cristais e composição da camada de fosfato .....	95
5.4.4. Determinação do tamanho dos cristais .....	98
5.4.5. Determinação da espessura .....	99
5.4.6. Determinação da rugosidade .....	100



5.4.7. Determinação das discontinuidades dos revestimentos de fosfato - porosidade .....	101
5.4.7.1. Passivação do substrato metálico .....	101
5.4.7.2. Determinação da porosidade .....	108
5.5. Caracterização eletroquímica dos revestimentos de fosfato .....	109
5.5.1. Caracterização eletroquímica - Seleção do eletrólito .....	110
5.5.2. Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo.....	118
5.5.3. Curvas de polarização potenciodinâmica - anódicas e catódicas .....	119
5.5.4. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	123
5.6. Substituição do passivador à base de cromo hexavalente.....	125
5.6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	125
5.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas .....	136
5.7. Ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica a circuitos elétricos equivalentes – Substrato metálico .....	137
5.8. Ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica a circuitos elétricos equivalentes – Substrato revestido com fosfato .....	139
5.9. Ensaios de corrosão acelerada – névoa salina.....	148
5.10. Ensaios de aderência de tinta .....	152
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>156</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>156</b>
Anexo A - Ficha de segurança de produtos químicos - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	159
Anexo B - Ficha de segurança de produtos químicos – (Ox).....	163
Anexo C- Ficha de segurança de produtos químicos - BTAH.....	166
Anexo D - Ficha de informações da tinta - Interlac 636 .....	172
<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>176</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>182</b>

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Características de alguns revestimentos de fosfato empregados industrialmente.....	22
Tabela 2. Composição das camadas de fosfato de acordo com o tipo de substrato e íon divalente metálico. ....	28
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de alguns aceleradores empregados em banhos de fosfatização. ....	29
Tabella 4. Composição química do aço carbono (SAE 1010) utilizado como substrato para a fosfatização. ....	53
Tabela 5. Composição dos banhos concentrados de fosfato.....	54
Tabela 6. Composição das soluções concentradas de fosfato. ....	55
Tabela 7. Condições para a aplicação das soluções diluídas de fosfatização.....	56
Tabela 8. Composição da solução tampão empregada para ajuste de pH.....	59
Tabela 9. Condições empregadas para a avaliação da passivação superficial. ...	61
Tabela 10. Composição das soluções tampão empregadas nos testes. ....	64
Tabela 11. Composição das soluções empregadas como eletrólito. ....	66
Tabela 12. Condições para fosfatização com o banho de PZn+Ni adotado como referência. ....	72
Tabela 13. Condições empregadas para a fosfatização com o banho de PZn+Nb. ....	76
Tabela 14. Resultados da porcentagem de viabilidade celular de diferentes concentrações de Benzotriazol no ensaio preliminar de citotoxicidade. ....	78
Tabela 15. Porcentagem de viabilidade celular para diferentes concentrações de benzotriazol.....	80
Tabela 16. Condições empregadas para a fosfatização com o banho de PZn+Ox+BTAH. ....	85
Tabela 17. Massa média e tempo de estabilização das camadas de fosfato. ....	92
Tabela 18. Composição química semi-quantitativa das camadas de fosfato.....	97
Tabela 19. Tamanho dos cristais de fosfato obtido por MEV.....	98
Tabela 20. Espessura média determinada da seção transversal de amostras de aço carbono (SAE 1010) fosfatizado.....	99

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

