

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA FORMAÇÃO DE CAMADA DE FOSFATO DE ZINCO ACELERADO COM CLORATO/NITRATO ¹

*Fernando Moraes dos Reis²
Leonardo Fassio²
Cristiano Cardoso³
Zebhour Panossian³
Cid Rodrigues de Lima²*

Resumo

O processo de fosfatização é amplamente utilizado industrialmente, seja para aumentar a resistência à corrosão ou para melhorar as operações de conformação mecânica. Com o objetivo de minimizar o atrito gerado nas operações de conformação, geralmente, fios e tubos metálicos são fosfatizados em soluções contendo fosfatos primários de zinco, acelerados com íons nitrato. O uso destas mesmas soluções, porém modificadas com íons clorato, é de grande uso industrial devido à maior facilidade de operação do processo e, principalmente, à menor sensibilidade da deposição de fosfato de zinco em função do tipo de aço-carbono tratado. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da acidez, da temperatura da presença de quelantes e de cloretos em um processo de fosfatização acelerado com nitrato/clorato na formação de camada de fosfato de zinco. Isto foi feito através de um planejamento fatorial (2^4). Os resultados obtidos permitiram verificar que a concentração de aditivo BR 400 (Quelante), a acidez total (AT), a concentração de cloreto (Cl) e as interações AT/Quelante, AT/Temperatura e AT/Cl têm grande influência no processo de fosfatização acelerado com nitrato/clorato.

Palavras-Chave: Fosfatização; Nitrato/clorato; Aço-carbono; Planejamento fatorial.

¹ 60º Congresso Internacional da ABM / Corrosão

² Chemetall do Brasil Ltda, (fernando_morais@chemetall.com.br)

³ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo SA, (zep@ipt.br)

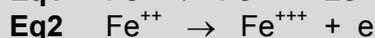
1 INTRODUÇÃO

O uso de camadas fosfatizadas nas operações de conformação já era conhecido desde 1934 por Singer ^[1,2]. Durante a Segunda Guerra Mundial, a fosfatização foi muito utilizada pela Alemanha nas operações de conformação de metais ferrosos, particularmente para produção de munições. De 1944 até 1960, a importância do uso de camadas fosfatizadas para conformação foi aumentando. Em 1960, a importância da fosfatização para conformação foi comparável à da resistência à corrosão. No entanto, a partir de 1960, importância da aplicação das camadas fosfatizadas como base de pintura superou à da conformação devido ao crescente desenvolvimento da indústria automobilística, a qual utiliza camadas fosfatizadas para melhorar o desempenho da tinta.

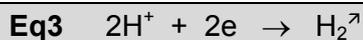
A conformação mecânica engloba muitos processos, dentre os quais: a trefilação de fios, a extrusão de tubos, a conformação a frio, a estampagem, a conformação a frio de cabeças de elementos de fixação. Todas estas operações envolvem deformação sem um pré-aquecimento do metal, numa condição em que a temperatura durante a deformação não ultrapassa a temperatura de 500°C. Assim, todas estas operações requerem uma boa lubrificação da superfície a ser deformada, que somente é conseguida através da aplicação de um tratamento de conversão, visto que as camadas de conversão aumentam a capacidade de retenção dos lubrificantes. Entre os tratamentos de conversão, sem dúvida nenhuma, a fosfatização é um dos mais eficientes.

As reações de formação das camadas de fosfato podem ser aceleradas quimicamente (adição de oxidantes ou sais metálicos de metais mais nobres do que o ferro), mecanicamente ou eletroliticamente ^[3]. Manchu ^[4] estudou a maneira com que os diferentes aceleradores químicos agem nos banhos de fosfatização e propôs um mecanismo para explicar este fenômeno, a saber:

- a fosfatização é um processo eletroquímico generalizado e, portanto, as reações de oxirredução na superfície do metal ocorrem em inúmeros microanodos (reação de oxidação) e em inúmeros microcatodos (reação de redução);
- nos microanodos, ocorrem as seguintes reações:



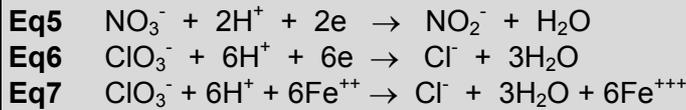
- nos microcatodos, ocorrem as seguintes reações:



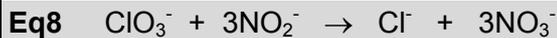
Segundo Manchu ^[4], todo fator que aumenta a velocidade das reações que ocorrem nos microcatodos e inibe as reações nos microanodos determina a aceleração do processo de fosfatização. As substâncias químicas oxidantes despolarizam a reação de redução do cátion hidrogênio e/ou bloqueiam as áreas anódicas, determinando a aceleração do processo de fosfatização.

Como acelerador, pode ser utilizada uma mistura de nitratos e cloratos. Com o uso desta mistura, dispensa-se o uso do nitrito e consegue-se um aumento significativo da reatividade dos banhos que operam em temperaturas moderadas (entre 50°C e 65°C). Estes banhos podem operar em temperaturas mais baixas. Apesar disto, a sua utilização é restrita devido à formação dos íons cloreto que são prejudiciais ao processo de fosfatização.

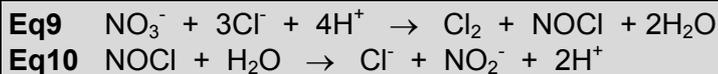
Quando se adiciona concomitantemente o clorato e o nitrato, ambos agem como agentes oxidantes. No entanto, o poder oxidante do clorato predomina. Possivelmente, as reações de redução são as seguintes^[5]:



O clorato reage ainda com o nitrito regenerando o nitrato, segundo a reação:



Acredita-se que o íon cloreto formado pela redução do clorato reage com o nitrato formando nitrito e cloro, segundo a reação:



Como o clorato é um forte agente oxidante, nestes banhos não é necessária a adição de nitritos para oxidar os íons ferrosos. No entanto, muitas vezes, o nitrito é adicionado com vantagens, a saber:

- obtenção de depósitos de cristais finos e possível redução da massa de camada depositada de fosfato de zinco;
- substancial redução do tempo para fosfatização.

Industrialmente, as soluções fosfatizantes aceleradas com íons clorato e nitrato são, em alguns casos, utilizadas em conjunto com aditivos quelantes para obter-se massas maiores de fosfato de zinco e menor variação de deposição em função do tipo do substrato tratado. Entretanto, a influência destes quelantes no processo de fosfatização em banhos recém-preparados e em banhos envelhecidos não é totalmente conhecida. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da acidez, da temperatura e da presença de quelantes e de cloretos no processo de formação de camada de fosfato de zinco acelerado com nitrato/clorato. Convém esclarecer que a adição de cloreto teve como objetivo representar um banho envelhecido, pois num processo de fosfatização acelerado com clorato, conforme já citado, há formação de íons cloreto de modo que a idade do banho pode ser caracterizada pelo concentração de cloreto.

O trabalho foi conduzido por um planejamento fatorial (2^4). A avaliação dos diferentes processos foi feita através da determinação da intensidade de ataque ao substrato (AS) e da massa de fosfato depositada (MD) por unidade de área.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram feitos utilizando corpos-de-prova (cps) retirados de tubos de aço-carbono COPANT 1020 com 2,3 cm de diâmetro interno e 2,7 cm de diâmetro externo. Na Tabela 1 é apresentada a composição nominal deste tipo de aço e a composição do aço utilizado.

Os cps foram submetidos aos estágios de desengraxe, enxágüe, decapagem clorídrica, enxágüe e, finalmente, fosfatização seguida de enxágüe e secagem com sopro de ar quente até secagem visual. Para o desengraxe, foi utilizada a solução alcalina de GARDOCLEAN S 5171 e GARDOCLEAN BR 77 B (a 150 g/L e 7,5 g/L, respectivamente) por 15 min a 80°C. O estágio de decapagem foi feito com ácido clorídrico a 15% por 5 min à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Para a fosfatização, propriamente dita, foi utilizado o processo GARDOBOND Z 3847. Os

cps ficaram imersos na solução fosfatizante por 5 min, conforme as instruções técnicas do fornecedor. O quelante utilizado, nos vários experimentos foi o ADITIVO BR 400.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço-carbono utilizado e sua composição nominal.

Composição	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre	Ferro
Nominal	0,17 – 0,23	0,3 – 0,6	Max. 0,04	Max. 0,05	99,08 – 99,53
Utilizado	0,21	0,51	0,03	0,03	99,22

A Tabela 2 apresenta as variáveis e os níveis considerados para a elaboração do planejamento fatorial (2^4) apresentado na Tabela 3.

Para facilitar a descrição dos ensaios e a análise dos resultados, as variáveis foram representadas por letras gregas. A temperatura, a AT e a concentração do quelante foram estudadas em valores indicados pelo fornecedor do processo. A concentração de íons cloreto escolhido foi da mesma ordem de grandeza dos teores encontrados nos processos de fosfatização em instalações dotadas de estágio intermediário de decapagem clorídrica, a qual geralmente promove a contaminação do estágio de fosfatização.

Tabela 2. Definição das variáveis e seus níveis.

Variáveis		Níveis	
		(-)	(+)
α	Acidez Total (AT)	35 mL	50 mL
β	Concentração de ADITIVO BR 400 (quelante)	0 g/L	3 g/L
γ	Temperatura	65°C	75°C
δ	Concentração de íons cloreto	0 g/L	1,5 g/L

Tabela 3. Condições experimentais das soluções fosfatizantes para preparo dos corpos-de-prova.

Condição	Acidez total (mL NaOH 0,1 mol/L)	BR400 (g/L)	Temperatura (°C)	Cloreto (g/L)
1	35	0	65	1,5
2	35	3	75	0
3	50	0	65	1,5
4	50	0	65	0
5	35	0	75	0
6	35	3	65	1,5
7	35	3	75	1,5
8	50	3	75	0
9	50	3	65	1,5
10	50	3	75	1,5
11	50	3	65	0
12	50	0	75	1,5
13	35	0	75	1,5
14	50	0	75	0
15	35	0	65	0
16	35	3	65	0

A avaliação da fosfatização foi realizada através da medida da intensidade do ataque ao substrato (AS) e da massa da camada de fosfato de zinco depositada

(MD). Entende-se por AS a quantidade do substrato, por unidade de área, consumida durante o estágio de decapagem no processo de fosfatização, propriamente dita, e por MD a quantidade de fosfato de zinco depositada por unidade de área após a finalização do estágio de fosfatização. Para determinação da intensidade do ataque ao substrato e da massa de camada foram preparados quatro cps: dois para cada ensaio. Assim para cada condição foram obtidos dois valores de AS e dois de MD. A área de cada parte foi determinada em cm². Em uma balança analítica (resolução de 0,1 mg) foram medidas a massa antes do estágio de fosfatização (M₁), massa após a fosfatização (M₂) e a massa após a imersão por 15 min em solução de ácido crômico (50 g/L de CrO₃) a 80°C ± 5°C para a remoção da camada de fosfato de zinco (M₃). Antes de cada medida de massa os cps foram enxaguados com água deionizada, e, secos visualmente com sopro de ar quente, sendo mantidos em dessecador até estabilização da temperatura. O cálculo do ataque ao substrato, AS, e da MD foi feito da seguinte maneira, (sendo as massas em g e as áreas em cm²):

$$\text{Eq11 Intensidade de ataque ao substrato (g/m}^2\text{)} = [(M_1 - M_3) \times 10.000] / \text{Área}$$

$$\text{Eq12 Massa de fosfato depositada (g/m}^2\text{)} = [(M_2 - M_3) \times 10.000] / \text{Área}$$

3 RESULTADOS

A Tabela 4 mostra as concentrações das soluções fosfatizantes estudadas. As relações entre os componentes das soluções foram mantidas de forma similar. A Acidez Livre (AL) da solução foi ajustada com adição de hidróxido de sódio em pequenas quantidades, quando necessária, para manter a relação AT/AL similar entre as soluções ensaiadas.

Tabela 4. Composição das soluções fosfatizantes utilizadas.

Parâmetro	Unidade	Acidez Total = 35	Acidez Total = 50
P ₂ O ₅	g/L	9,83	14,04
NO ₃ ⁻	g/L	19,3	27,5
ClO ₃ ⁻	g/L	2,1	3,0
Zn	g/L	13,2	18,9
Ni	g/L	0,03	0,045
Cl ⁻	g/L	0/1,5	0/1,5
Aditivo BR 400 (quelante)	g/L	0/3	0/3
Acidez Livre (AL)	mL	2,49	3,55
Relação AT/AL	mL	14,09	14,08

A Tabela 5 exhibe os resultados obtidos para as 16 condições experimentais ensaiadas em duplicata. Os valores de massa de camada por unidade de área variaram de 3 g/m² a 27 g/m² em função das variações operacionais da solução fosfatizante indicando que soluções similares com condições alteradas apresentam influência significativa na cinética de formação de camada.

Tabela 5. Intensidade de ataque ao substrato (AS) e determinação da massa de fosfato de zinco depositada (MD) em g/m² obtido para os cps preparados conforme condições experimentais da solução fosfatizantes indicados na Tabela 3.

N	cp 1		cp 2		Média	
	AS	MD	AS	MD	AS	MD
1	2,13	5,39	2,02	5,17	2,08	5,28
2	6,18	27,16	6,08	25,38	6,13	26,27
3	2,46	5,35	2,57	5,34	2,52	5,35
4	2,79	5,21	3,03	5,62	2,91	5,41
5	2,11	6,77	2,26	6,99	2,19	6,88
6	6,19	23,74	5,78	22,72	5,98	23,23
7	6,51	23,13	7,17	24,95	6,84	24,04
8	4,04	12,28	3,89	13,16	3,96	12,72
9	4,51	14,01	4,31	12,64	4,41	13,33
10	3,70	13,62	5,00	13,16	4,35	13,39
11	5,29	17,88	5,72	19,50	5,50	18,69
12	1,14	3,93	1,11	3,90	1,13	3,91
13	2,81	5,81	2,83	6,03	2,82	5,92
14	2,20	5,45	2,21	5,04	2,21	5,25
15	2,45	5,97	1,88	5,56	2,16	5,77
16	5,74	23,98	5,23	20,70	5,48	22,34

Os resultados do AS e da MD foram tratados com o programa MINITAB™ *Statistical Software Release 14.0*. As Tabelas 6 e 7 apresentam as estimativas dos efeitos principais e das interações entre duas variáveis a um nível de significância de 95% para os resultados.

A partir dos dados apresentados nas Tabela 6 e 7, pode-se considerar significativa as variáveis e as interações que apresentaram valor de p menor que 0,05.

Portanto para o AS foram significativas a acidez total, a concentração do aditivo BR 400 e as interações acidez total/concentração de aditivo, acidez total/temperatura, acidez total/concentração de íons cloreto. Para a MD foram significativas a acidez total, a concentração de aditivo BR 400, a concentrações de íons cloreto e as interações acidez total/concentração do aditivo BR 400 e acidez total/concentração de íons cloreto. Com base nos efeitos destas variáveis e interações significativas obteve-se as equações 13 e 14 que expressam os modelos empíricos com significância superior a 95% para o AS e para a MD, respectivamente.

$$\text{Eq13 AS (g/m}^2\text{)} = 3,792 - 0,838\alpha + 3,084\beta - 0,715\alpha*\beta - 0,745\alpha*\gamma - 0,493\alpha*\delta$$

$$\text{Eq14 MD (g/m}^2\text{)} = 12,361 - 5,210\alpha + 13,780\beta - 1,110*\delta - 4,229\alpha*\beta - 1,750\alpha*\gamma$$

O objetivo deste estudo é reduzir o AS e a MD. Portanto, considera-se que:

- as variáveis com efeito negativo são benéficas, ou seja, quanto maior o valor destas variáveis menor o AS e a MD;
- as variáveis com efeitos positivos não favorecem a redução do AS e da MD, devendo ser considerados os seus menores valores;
- para as interações positivas, uma das variáveis deve ser considerada em seu valor mais alto (+) e a outra no seu valor mais baixo (-), ver Tabela 1;

- para as interações negativas, as variáveis devem ser consideradas concomitantemente em seus valores mais altos ou mais baixos.

Tabela 6. Estimativa dos efeitos principais e interações para os resultados da massa de fosfato de zinco depositada.

Variáveis e suas interações		Para AS		
		Efeito	Erro	p
-	Média	3,792	0,056	0,000
α	Acidez Total (AT)	-0,838	0,056	0,000
β	Concentração de ADITIVO BR 400 (Quelante)	3,084	0,056	0,000
γ	Temperatura (T)	-0,179	0,056	0,132
δ	Concentração de íons cloreto (Cl)	-0,054	0,056	0,639
A x β	AT x Quelante	-0,715	0,056	0,000
A x γ	AT x T	-0,745	0,056	0,000
A x δ	AT x Cl	-0,493	0,056	0,000
B x γ	Quelante x T	0,154	0,056	0,191
B x δ	Quelante x Cl	0,179	0,056	0,132
Γ x δ	T x Cl	0,216	0,056	0,073

Tabela 7. Estimativa dos efeitos principais e interações para os resultados da intensidade de ataque ao substrato.

Variáveis e suas interações		Para MD		
		Efeito	Erro	P
-	Média	12,361	0,154	0,000
α	Acidez Total (AT)	-5,210	0,154	0,000
β	Concentração de ADITIVO BR 400 (Quelante)	13,780	0,154	0,000
γ	Temperatura (T)	-0,126	0,154	0,688
δ	Concentração de íons cloreto (Cl)	-1,110	0,154	0,002
α x β	AT x Quelante	-4,229	0,154	0,000
α x γ	AT x T	-1,750	0,154	0,000
α x δ	AT x Cl	-0,414	0,154	0,199
β x γ	Quelante x T	-0,165	0,154	0,601
β x δ	Quelante x Cl	-0,399	0,154	0,215
γ x δ	T x Cl	0,148	0,154	0,639

É importante ressaltar que as conclusões obtidas a partir das análises estatísticas só podem ser aplicadas dentro dos intervalos estudados. Observando os valores dos efeitos apresentados na Tabela 6 (coeficientes numéricos da equação 13), pode-se verificar que a redução do AS é mais afetada pela concentração de aditivo BR 400 do que pela AT, devido ao seu efeito, em módulo, ser maior. Por outro lado, a concentração do aditivo apresenta efeito positivo e a AT apresenta um efeito negativo. Assim, a redução do AS é obtida reduzindo-se a concentração de aditivo BR 400 e aumentando-se a AT. Considerando-se a interação entre estes dois fatores, verifica-se que a mesma é negativa. Isto significa que, para reduzir o AS, ambos devem ser concomitantemente baixos ou altos. Como o efeito individual da concentração do quelante é mais significativo e positivo, o melhor resultado obter-se-ia mantendo-se ambos em seus níveis baixos.

Ainda pela Tabela 6, observa-se que mais duas interações são significativas, a saber: **AT x T (-0,745)** e **AT x Cl (-0,493)**. Para estas interações, a redução do AS é

obtida mantendo-se os dois parâmetros de cada interação em seus níveis mais baixos ou mais altos.

Em relação à MD, verificou-se:

- grande efeito individual positivo para a concentração do aditivo (13,780);
- efeito individual negativo para a AT (-5,210) e a concentração de cloretos (-1,110).

Devido ao valor absoluto maior do efeito da concentração do aditivo, pode-se afirmar que este parâmetro afeta mais a MD do que a AT e a concentração de cloretos. Assim a redução da MD é conseguida, mantendo-se baixa concentração do aditivo, alta a AT e alta a concentração de cloretos.

Quanto as interações, foram significativas as seguintes:

- **AT x Quelante (-4,229)**: para esta interação, a redução da MD é conseguida mantendo concomitantemente ambos em seus níveis mais baixos ou mais altos. No entanto, lembrando que o efeito individual da concentração do quelante é mais significativo e positivo, o melhor resultado obter-se-ia mantendo-se ambos em seus níveis baixos.;
- **AT x T (-1,750)**: para esta também, a redução da MD é conseguida mantendo concomitantemente ambos em seus níveis mais baixos ou mais altos. Entre estas duas opções, deve-se optar pelos níveis mais baixos, devido as considerações apresentadas na alínea anterior.

4 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos tanto para o AS como para a MD, conclui-se que:

- **Acidez Total (AT)**: reduz o AS e a MD se mantido seus níveis mais altos, considerando este parâmetro individualmente. No entanto, como este parâmetro apresenta interação negativa com a concentração do aditivo, para mantê-lo alto, dever-se-ia aumentar a concentração do aditivo. Porém a concentração do quelante apresenta um efeito individual positivo e muito mais significativo do que o efeito da AT. Assim, é melhor manter a AT baixa;
- **concentração do aditivo (Quelante)**: sem dúvida nenhuma deve ser mantida em seus níveis mais baixos para se conseguir a redução significativa do AS e da MD;
- **temperatura (T)**: como a temperatura apresenta interação negativa com a AT, para definir este parâmetro deve-se levar em consideração a AT. Como se recomenda manter AT baixa, portanto também se recomenda trabalhar com temperaturas mais baixas;
- **concentração de cloreto (Cl)**: considerando este parâmetro individualmente, a redução da MD é conseguida mantendo-o em seus níveis mais altos. No entanto, para o AS, este parâmetro apresenta interação negativa com a AT, assim para mantê-lo alto, dever-se-ia aumentar a AT. Porém, como se recomenda manter AT baixa, recomenda-se trabalhar com concentração de cloreto também baixa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 JAMES, D.; Phosphate coating and lubrication steel for cold extrusion. ***Sheet Metal Industries Special Conference***, p. 171-189, 207, March 1961.
- 2 RAUSCH, Werner, The phosphating of metals. 1st.ed. Great Britain: Redwood Press, p. 416p, 1990.
- 3 BIESTEK, T.; WEBER, J. ***Electrolytic and chemical conversion coatings***. 1st ed. Wydawnictwa : Portecilles, p. 432, 1976.
- 4 MANCHU, W, La fosfatizzazione dei metalli - fondamenti scientifici e tecnica applicata. Milano: Editore Urlico, 1955.
- 5 LORIN, G., ***Phosphating of metals***. Great-Britain: Finishing Publications, 1974.

THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE FORMATION OF PHOSPHATE LAYER FROM NITRATE/CHLORATE ACCELERATED PROCESS¹

*Fernando Morais dos Reis²
Leonardo Fassio²
Cristiano Cardoso³
Zebhour Panossian³
Cid Rodrigues de Lima²*

Abstract

Phosphate coatings are widely used to improve corrosion resistance and to facilitate cold forming operations. Metallic wires and tubes are phosphated in nitrate-accelerated baths in order to reduce the friction during drawing. The use of chlorate-accelerated baths, instead of nitrate accelerated ones, presents some advantages: the process becomes more stable and less sensitive to the type of steel substrate. The aim of this work is to study the influence of some process parameters (total acidity, organic additive concentration, temperature and chloride concentration) on the formation of phosphate layer from a commercial nitrate/chlorate accelerated process. The obtained results show that the organic additive concentration, the total acidity, the chloride concentration and some interactions (total acidity/organic additive concentration, total acidity/temperature, total acidity/chloride concentration) present strong influence on the formation of phosphate layer.

Key-words: Zinc phosphate; Nitrate/chlorate; Steel; Factorial design.

¹ Congress of ABM, 07/25/05 to 07/28/05 - Belo Horizonte

² Chemetall do Brasil Ltda, (fernando_morais@chemetall.com.br)

³ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo SA, (zep@ipt.br)