

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comportamento de camadas fosfatizadas frente à corrosão e ao atrito
Célia A. L. dos Santos¹, Maria Cristina M. Farias², Edwilson Leite³, Antenor F. Filho⁴,
Zehbour Panossian⁵, Amílton Sinátorá⁶

Abstract

The phosphated coatings on steel are widely used in cold-forming processes to reduce the friction between the parts, however, there are different other types of phosphated coatings for example: modified zinc phosphate which are mainly used on galvanized steel and less applied on steel in cold-forming processes. This work aims to realize a laboratory-scale study about corrosion resistance and friction behavior of three different phosphated coatings on steel: zinc phosphate accelerated by nitrite (traditional); zinc phosphate accelerated by organic compound and modified zinc phosphate. The phosphated coatings were characterized considering their microstructure (scanning electron microscope), their mass and their electrochemical behavior. Friction test (ball-on-disc) had done. The friction tests had showed that the friction coefficient (μ) was 0.5 for both low and high carbon steel without phosphated coating. The phosphated coatings on both low and high carbon steel had presented the following μ values: 0.45 (traditional), 0.35 (accelerated by organic compound) and 0.20 (modified zinc phosphate). The modified zinc phosphate coating had simultaneously presented the better corrosion performance and the lower friction coefficient value.

Resumo

As camadas de fosfato de zinco sobre aço são amplamente empregadas nos processos de conformação a frio para reduzir o atrito entre as partes, no entanto, existem outros tipos de camadas fosfatizadas, como por exemplo: fosfato de zinco modificado que são principalmente empregadas sobre aço galvanizado e pouco aplicadas sobre aço para fins de conformação a frio. Este trabalho tem por objetivo estudar, em escala laboratorial, o comportamento da resistência à corrosão e do atrito de três tipos de camadas fosfatizadas sobre aço: fosfato de zinco acelerado com nitrito (tradicional); fosfato de zinco acelerado com acelerador orgânico e fosfato de zinco modificado. As camadas fosfatizadas foram caracterizadas considerando-se a sua microestrutura (microscopia eletrônica de varredura), a sua massa e o seu comportamento eletroquímico. Ensaio de desempenho foram realizados sob o ponto de vista do desgaste (esfera-sobre-disco). Os resultados dos ensaios de desgaste mostraram que o coeficiente de atrito (μ) para os aços baixo e alto carbono sem camada fosfatizada foram semelhantes, em torno de 0,5. As camadas fosfatizadas, sobre ambos os

¹ Doutora, Bel. em Química, Laboratório de Corrosão e Proteção/LCP – IPT

² Doutora, Engenheira, Laboratório de Fenômenos de Superfície/LFS – EPUSP

³ Mestre, Bel. em Química, Brasmatal Waelzholz

⁴ Doutor, Engenheiro, Brasmatal Waelzholz

⁵ Doutora, Bel. em Física, Laboratório de Corrosão e Proteção/LCP – IPT

⁶ Doutor, Engenheiro, Laboratório de Fenômenos de Superfície/LFS – EPUSP

aços estudados, apresentaram os seguintes valores de μ : 0,45 (tradicional), 0,35 (com acelerador orgânico) e 0,20 (fosfato de zinco modificado). As camadas de fosfato de zinco modificado apresentaram, simultaneamente, maior resistência à corrosão e menor coeficiente de atrito.

Palavras-chave: fosfatização, corrosão, atrito

Introdução

Durante o processo de deformação a frio, a possibilidade de ocorrer contato metal/metal entre a ferramenta e a superfície a ser deformada, quando se utiliza somente lubrificantes, sempre existe. Devido às altas pressões e às altas temperaturas que podem ser atingidas durante esse processo, é possível a ocorrência da ruptura da camada lubrificante. Nestes locais, ocorre o contato metal/metal com remoção de partículas metálicas que ficam entre as duas superfícies, acabando por danificar tanto a superfície em deformação quanto a superfície das ferramentas (RAUSCH, 1990; BS EN 12476).

Com o uso das camadas fosfatizadas isto é atenuado porque a camada fosfatizada aumenta a capacidade de retenção de lubrificantes e, mesmo que, condições extremas determinem a ausência transitória do lubrificante, a camada fosfatizada age como uma barreira efetiva evitando o contato metal/metal.

O cuidado que se deve tomar para evitar o contato metal/metal é aplicar uma camada fosfatizada de espessura tal que quando a operação de conformação estiver acabada, ainda exista camada fosfatizada sobre as superfícies submetidas à deformação.

Os banhos tradicionais a base de fosfato de zinco são os mais empregados para a obtenção de camadas fosfatizadas destinadas ao processo de conformação a frio, a despeito de se ter hoje no mercado banhos mais modernos e de mais fácil controle.

Aliado ao processo de conformação a frio, a camada fosfatizada pode contribuir como proteção temporária contra a corrosão visto que constitui uma barreira física entre o substrato e o meio externo.

O presente trabalho teve por objetivo estudar, em escala laboratorial, o comportamento frente à corrosão e frente ao atrito de três tipos de camadas fosfatizadas sobre aço: fosfato de zinco acelerado com nitrito (tradicional); fosfato de zinco acelerado com acelerador orgânico e fosfato de zinco modificado. As camadas foram produzidas sobre aços baixo e alto carbono.

As camadas fosfatizadas foram caracterizadas, em termos físico-químicos, em relação à sua microestrutura (MEV), à sua massa por unidade de área e ao seu comportamento eletroquímico (voltametria cíclica). Os estudos tribológicos envolveram equipamento laboratorial convencional do tipo esfera-sobre-disco com o qual foi analisado o comportamento do coeficiente de atrito (μ) e do desgaste das chapas fosfatizadas.

Materiais e Métodos

As camadas fosfatizadas obtidas pelos processos tradicional, acelerado com acelerador orgânico e modificado foram aplicadas sobre chapas de aço baixo e alto carbono empregadas como substratos, com dimensões de 150 mm x 100 mm x 1,15 mm (aço baixo carbono – AISI 1006) e de 150 mm x 100 mm x 1,63 mm (aço alto carbono – AISI 1077), com vistas à caracterização físico-química.

A microestrutura das camadas fosfatizadas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises por MEV foram realizadas nos microscópios JEOL JSM 6300 e JEOL JSM 5200. A tensão de aceleração empregada foi de 15,0 kV para a obtenção de imagens de elétrons secundários. Para as análises de mapeamento de raios X, a tensão de aceleração utilizada foi de 10 kV. Esta diminuição da tensão de aceleração teve como objetivo promover uma menor penetração do feixe de elétrons na amostra, privilegiando, assim, a análise das camadas fosfatizadas, diminuindo a influência do substrato na análise. O tempo das análises de mapeamento de raios X foi de dez minutos.

Os valores de massa por unidade de área das camadas fosfatizadas foram obtidos pelo método gravimétrico. As chapas fosfatizadas foram pesadas em balança analítica e tiveram as suas dimensões determinadas para posterior cálculo das áreas. As camadas fosfatizadas foram removidas com solução fortemente alcalina (hidróxido de sódio a 50 % m/m). Após a remoção das camadas de fosfato, as chapas foram lavadas com grande quantidade de água destilada e, por último, com acetona P. A.. A seguir foram secas sob corrente de ar quente, armazenadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, por fim, foram pesadas. O resultado final foi obtido pela diferença entre a massa inicial (com fosfato) e a massa final (sem fosfato) dividido pela área de cada chapa ensaiada.

A porosidade das camadas fosfatizadas foi avaliada por meio de técnicas eletroquímicas (SANTOS, 2006) uma vez que as reações de transferência de carga ocorrem, somente, através dos poros presentes nas camadas fosfatizadas. Kiss e Coll-Palagos (1987) empregaram a voltametria cíclica para avaliar a porosidade de camadas fosfatizadas. Aços revestidos com fosfato de zinco foram estudados pelos autores e, segundo eles, o aparecimento de um pico de corrente ao redor de -0,85 V/ECS indica o grau de porosidade da camada fosfatizada. A ausência deste pico significa que a porosidade é muito baixa. Quanto maior a porosidade mais cedo aparecerá o pico (menor número de ciclos) e maior será a sua altura, ou seja, maior a densidade de corrente envolvida no processo.

A voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a porosidade das camadas de fosfato. Empregou-se um Potenciostato/Galvanostato E&G PAR modelo 273A. Foram adotadas as seguintes condições de ensaio:

- condicionamento do eletrodo de trabalho (chapa fosfatizada): -1,00 V/ECS por 300 s;
- intervalo de potencial: de -1,50 V/ECS a -0,25 V/ECS;
- velocidade de varredura (v): 20 mV.s⁻¹;
- número de ciclos: nove;
- célula eletroquímica de vidro capaz de expor 1,0 cm² de área da chapa fosfatizada, denominada de célula plana;
- contra-eletrodo: tela de platina;
- eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado (ECS);
- solução de NaCl 0,85 mol.L⁻¹.

Para os ensaios tribológicos, foram retirados discos de 63 mm de diâmetro das chapas de aço AISI 1006 e AISI 1077. Os discos foram ensaiados sem e com camada fosfatizada utilizando-se equipamento laboratorial convencional do tipo esfera-sobre-disco, apresentado no esquema da **Figura 1**. Foi estabelecido o valor de carga normal de 150 N e velocidade tangencial de 0,06 m.s⁻¹.

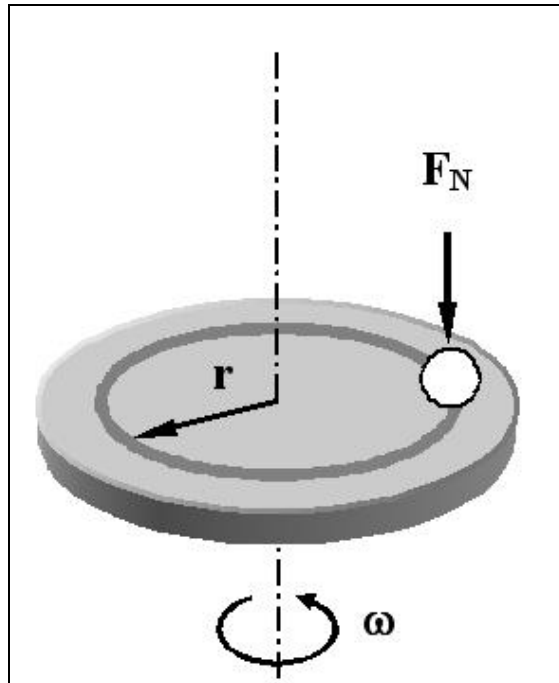


Figura 1. Representação esquemática do tipo de contato esfera-sobre-disco

Resultados e Discussão

As microestruturas dos fosfatos estudados encontram-se apresentadas na **Figura 2**. Verifica-se que, para as três condições estudadas, houve a formação de camadas fosfatizadas uniformes e homogêneas. Para o processo tradicional, os cristais obtidos sobre o aço alto carbono foram maiores do que os obtidos sobre o aço baixo carbono. Para o processo com acelerador orgânico o tamanho dos cristais foi semelhante sobre ambos os substratos. O mesmo comportamento pode ser observado para o processo modificado, sendo que, para este último, os cristais foram os menores dentre os três processos estudados.

A técnica de mapeamento de raios X por EDS foi utilizada com o objetivo de verificar qual das camadas se apresenta mais densamente formada. Foram analisadas as superfícies fosfatizadas pelos três processos em estudo sobre aço baixo carbono.

O mapeamento de raios X, **Figura 3**, mostrou que, para os processos tradicional (**Figura 3 b**) e modificado (**Figura 3 d**), o elemento fósforo (P) se concentrou nas regiões em que houve o predomínio de cristais inclinados em relação ao substrato. O substrato, por sua vez, encontra-se representado pelas regiões brancas.

O mapeamento para o processo modificado mostrou que o elemento P, (**Figura 3 f**) se distribuiu por toda a região analisada de maneira uniforme, disposto em agregados regulares que expuseram pouco o substrato por completo, visto que há pequenas regiões completamente brancas.

O mapeamento de raios X evidenciou que o processo modificado proporcionou a formação de cristais pequenos e densamente distribuídos.

Os valores de massa por unidade de área das camadas fosfatizadas encontram-se apresentados na **Tabela 1**. Pode-se observar que a massa de fosfato por unidade de área variou de 2,5 g.m² a 3,6 g.m² para os três processos estudados. Os valores inferiores foram obtidos pelo processo modificado e os superiores pelo processo tradicional sobre aço alto carbono.

A menor massa obtida pelo processo modificado, **Tabela 1**, pode indicar uma maior nucleação da camada para este sistema, pois, quanto maior o número de núcleos formados maior o número de cristais formados, menores são os cristais e mais rapidamente a camada de fosfato se forma, com redução da massa por unidade de área (LORIN, 1974, p. 130). Esta possibilidade se mostra coerente visto que o mapeamento de raios X apontou a formação de cristais pequenos com pequena exposição do substrato.

Os voltamogramas cíclicos das camadas fosfatizadas obtidas pelos processos tradicional, com acelerador orgânico e modificado, encontram-se apresentados na **Figura 4**, na **Figura 5** e na **Figura 6**, respectivamente. As curvas voltamétricas foram realizadas para a avaliação da porosidade das camadas estudadas.

Verifica-se, nos voltamogramas cíclicos das camadas fosfatizadas pelo processo tradicional, que o chamado “pico de porosidade” (região entre $-0,8$ V/ECS e $-0,6$ V/ECS) definiu-se no quarto ciclo para ambos os substratos, vide **Figura 4**. Este fato denota que a porosidade das camadas foi semelhante, porém, as densidades de corrente para o processo tradicional sobre aço baixo carbono, **Figura 4 a**, foram menores do que as densidades de corrente sobre o aço alto carbono, **Figura 4 b**, tanto para o primeiro quanto para o quarto ciclo. Esta densidade de corrente menor sugere que o substrato se encontra mais protegido pela camada fosfatizada. Assim, considerou-se que a camada de fosfato sobre o aço baixo carbono é ligeiramente menos porosa que a camada obtida sobre aço alto carbono para o processo tradicional.

O comportamento dos voltamogramas cíclicos para o processo com acelerador orgânico apresentou o “pico de porosidade” no terceiro ciclo para ambos os substratos, **Figura 5**, com valores de densidade de corrente semelhantes para ambos os aços estudados, **Figura 5 a** e **Figura 5 b**.

As densidades de corrente anódica para os voltamogramas cíclicos do processo modificado foram as mais baixas, **Figura 6**. Sobre o aço baixo carbono, o primeiro ciclo alcançou valores inferiores a $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. No quarto ciclo, as densidades elevaram-se para cerca de $1500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ou seja, $1,500 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ que são inferiores aos primeiros ciclos dos processos tradicional e modificado. Para o aço alto carbono, as densidades de corrente anódica não ultrapassaram $700 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo que do segundo ao sexto ciclo as curvas se sobrepuseram (na **Figura 6 b** locou-se, apenas, o sexto ciclo).

Os ciclos voltamétricos indicaram, com clareza, que o processo modificado produziu camadas fosfatizadas menos porosas e, portanto, com maior probabilidade de proteção do substrato por efeito barreira.

Para os ensaios de desgaste, os valores médios do coeficiente de atrito (μ) encontram-se apresentados na **Tabela 2**. Observa-se que para os substratos de aço baixo carbono, os valores médios foram 0,440; 0,317 e 0,235, correspondentes aos fosfatos de zinco tradicional, com acelerador orgânico e modificado, respectivamente, os quais são típicos do contato metal-metal. Assim, a aplicação de fosfato de zinco nas chapas de aço-carbono não reduziu o coeficiente de atrito a valores do regime de lubrificação. O mesmo comportamento foi observado para o substrato de aço alto carbono, com valores de 0,418; 0,387 e 0,223 para os fosfatos tradicional, com acelerador orgânico e modificado, respectivamente. A elevada resistência aos esforços tangenciais, ou elevado μ , das camadas fosfatizadas é comumente associada à friabilidade das mesmas (RAUSCH, 1990) durante o deslizamento. No entanto, houve uma diminuição do coeficiente de atrito de 0,440 para 0,320 para o substrato de aço baixo carbono quando o fosfato de zinco foi acelerado com acelerador orgânico. Para o substrato de alto carbono houve uma diminuição similar de 0,418 a 0,387. Esta redução foi maior quando se estudou o fosfato modificado, ou seja, o valor de μ diminuiu de 0,440 para 0,235 para o baixo carbono e de 0,418 para 0,223 para o alto carbono.

Conclusões

As camadas obtidas pelo processo modificado mostraram-se as menos porosas, sobre ambos os aços estudados, devido à maior nucleação dos cristais de fosfato. Esta característica pode favorecer a proteção do substrato pelo efeito de barreira.

Apesar dos valores de μ terem se mantidos na faixa considerada como contato metal-metal, as camadas obtidas pelo processo modificado apresentaram, por si só, valores 50 % inferiores aos observados para o processo tradicional, seguido do processo com acelerador orgânico.

Desta maneira, as camadas produzidas pelo processo modificado mostraram grande potencial de utilização como proteção contra a corrosão e, também, na redução do desgaste nas operações de conformação mecânica.

Referências bibliográficas

BS - British Standards. 2000. BS EN 12476: phosphate conversion coatings of metals.

KISS, K.; COLL-PALAGOS, M. Cyclic voltammetric and scanning electron microscopic evaluation of the corrosion resistance of Zn-phosphated steel. **Corrosion**, v. 43, n. 1, p. 8-14, 1987.

LORIN, G. **Phosphating of metals**. Great-Britain : Finishing Publications. 1974. 222p.

RAUSCH, W. **The phosphating of metals**. 1st ed. Great Britain : Redwood Press, 1990, 416p.

SANTOS, C. A. L.; LEITE, E.; FERREIRA FILHO, A.; PANOSSIAN, Z. Utilização de técnicas eletroquímicas na avaliação da porosidade de camadas fosfatizadas. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 25, n. 4, p. 114-120, 2006.

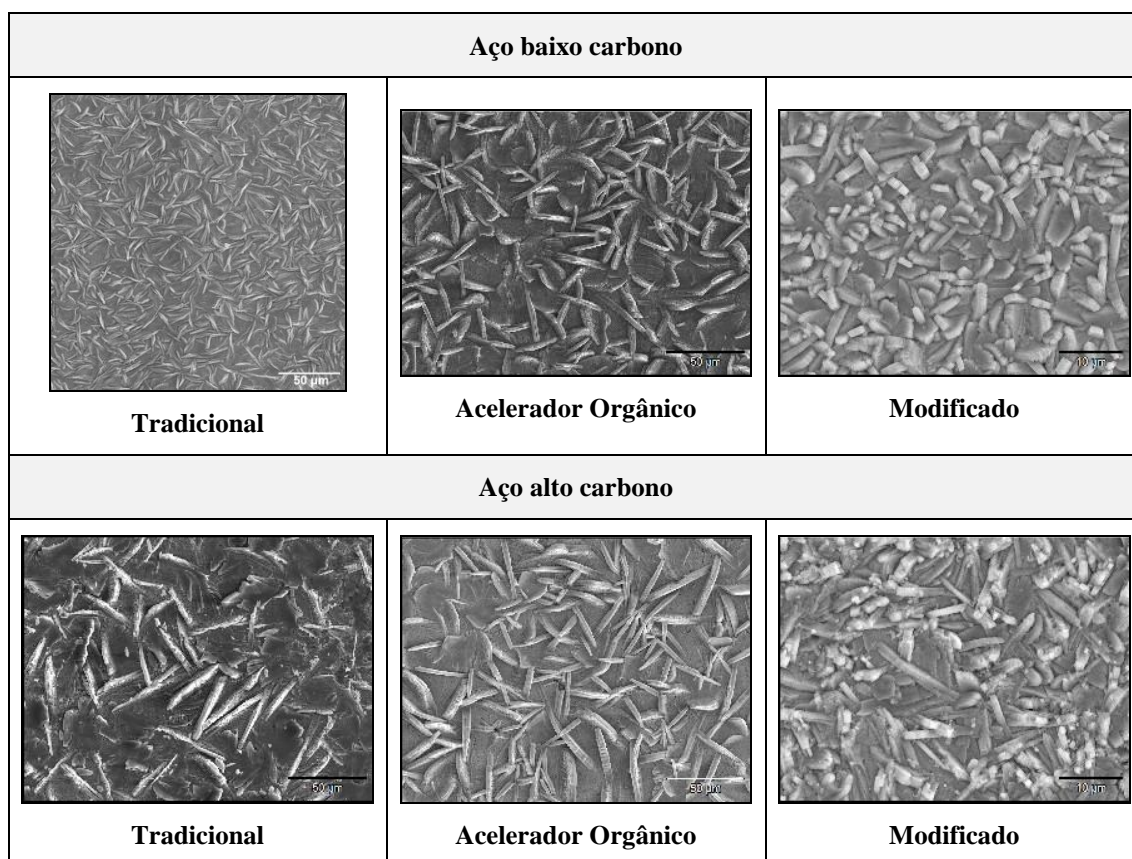


Figura 2. Imagens de MEV obtidas por meio de elétrons secundários para os processos tradicional, com acelerador orgânico e modificado sobre aço baixo e alto carbono. Magnificação: 500 X

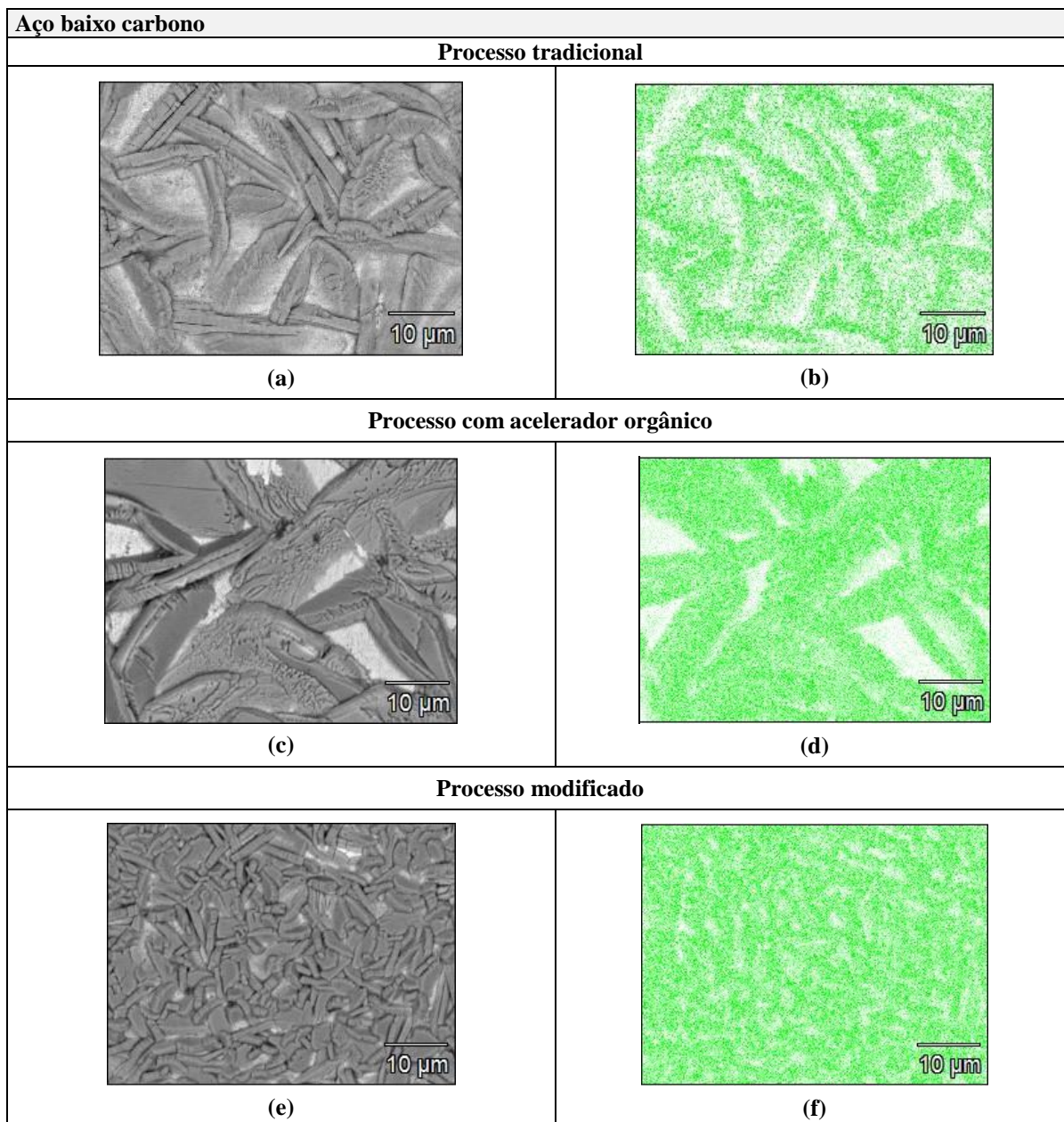


Figura 3. Mapeamento de raios X para os processos tradicional, com acelerador orgânico e modificado sobre aço baixo e alto carbono. Magnificação: 1000 X. (a), (c) e (e) imagens obtidas por meio de elétrons retroespalhados; (b), (d) e (f) mapeamento referente ao elemento fósforo

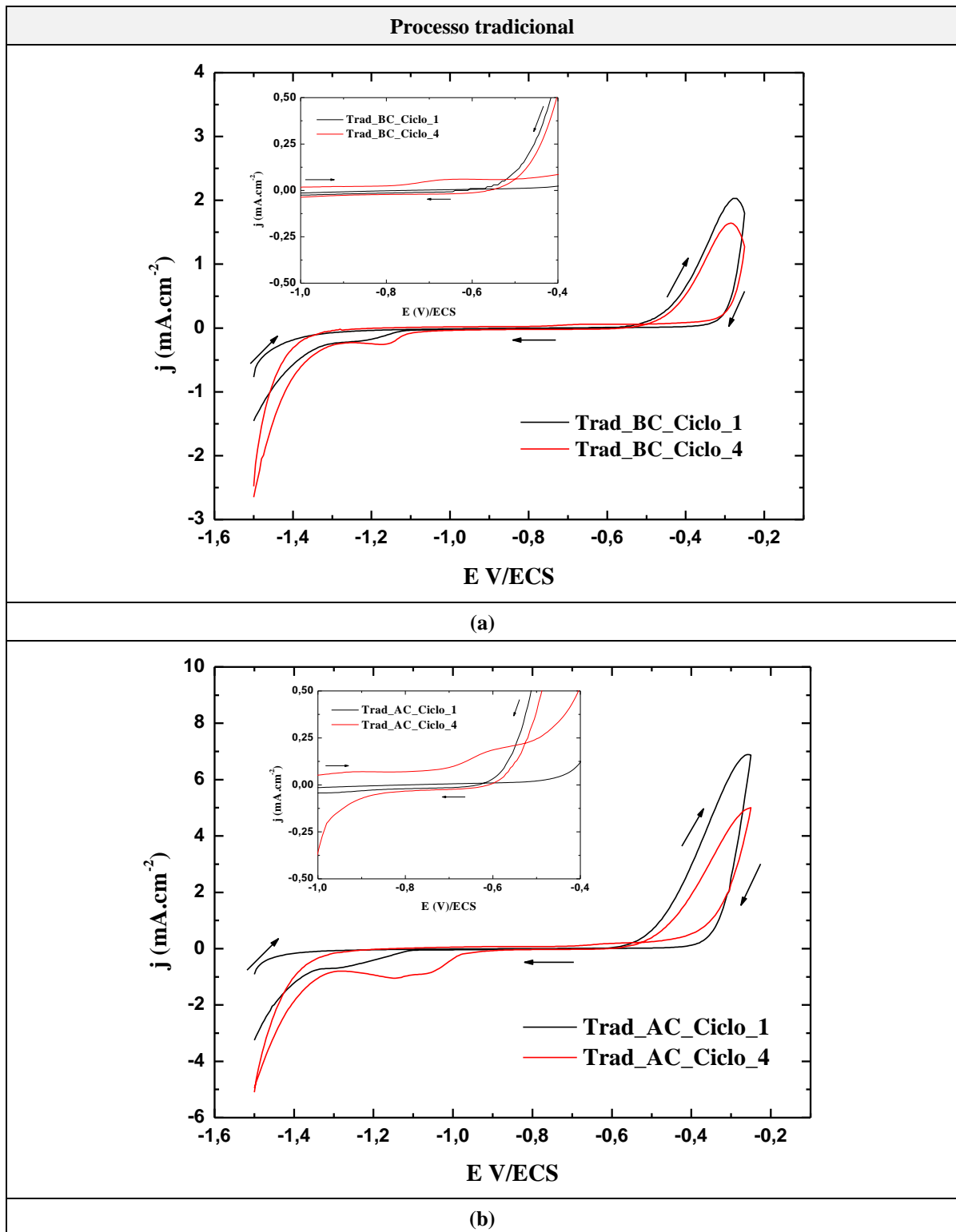


Figura 4. Voltamogramas cíclicos para os aços baixo e alto carbono fosfatizados. Processo tradicional (Trad). (a) aço baixo carbono (BC); (b) aço alto carbono (AC)
 $E_i = -1,500 \text{ V/ECS} \rightarrow E_{inv} = -0,250 \text{ V/ECS} \rightarrow E_f = -1,500 \text{ V/ECS}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Célula plana; área exposta: $1,0 \text{ cm}^2$; meio: $\text{NaCl } 0,85 \text{ mol.L}^{-1}$

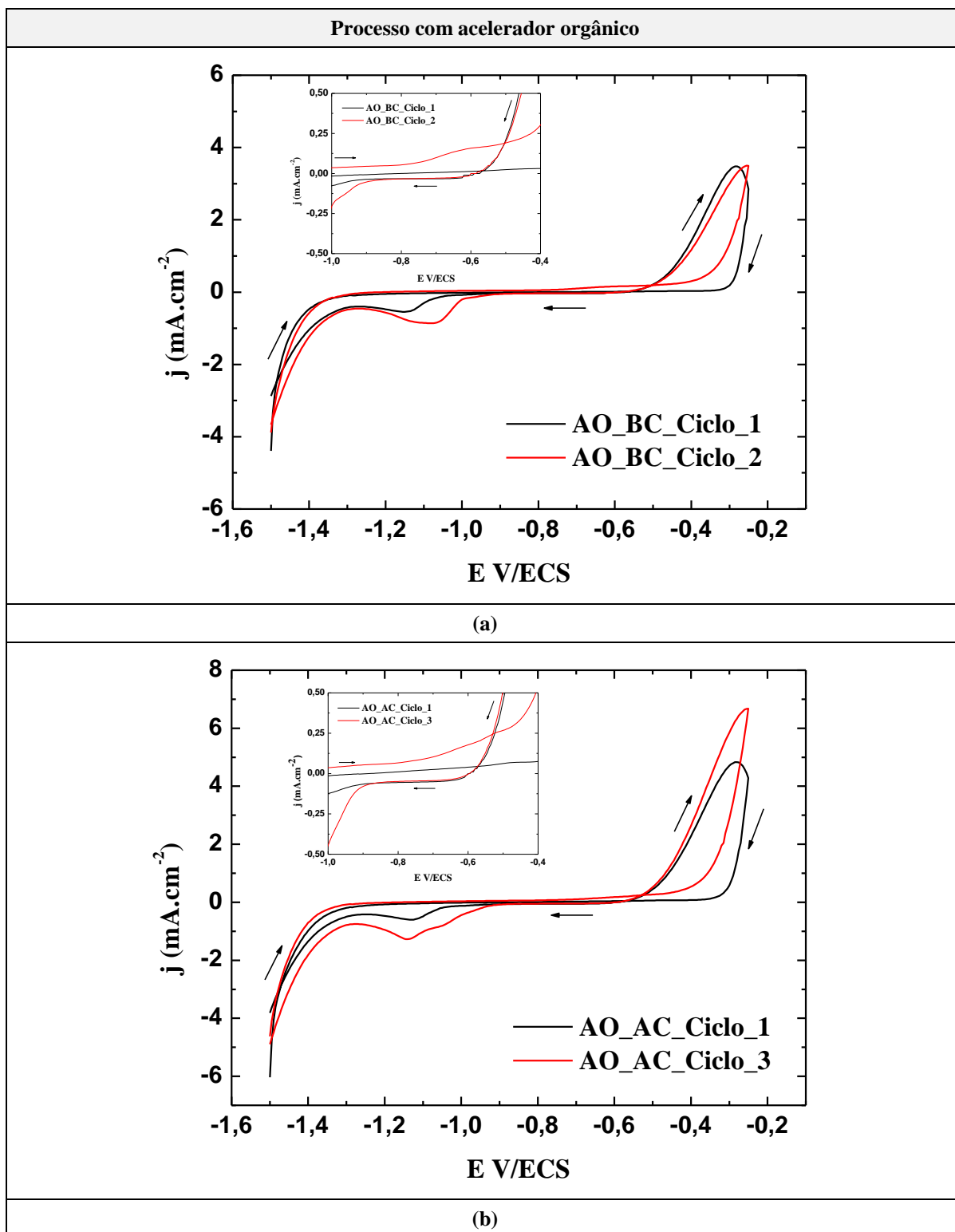


Figura 5. Voltamogramas cíclicos para os aços baixo e alto carbono fosfatizados. Processo com acelerador orgânico (AO). (a) aço baixo carbono (BC). (b) aço alto carbono (AC)

$E_i = -1,500 \text{ V/ECS} \rightarrow E_{inv} = -0,250 \text{ V/ECS} \rightarrow E_f = -1,500 \text{ V/ECS}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Célula plana; área exposta: $1,0 \text{ cm}^2$; meio: $\text{NaCl } 0,85 \text{ mol.L}^{-1}$

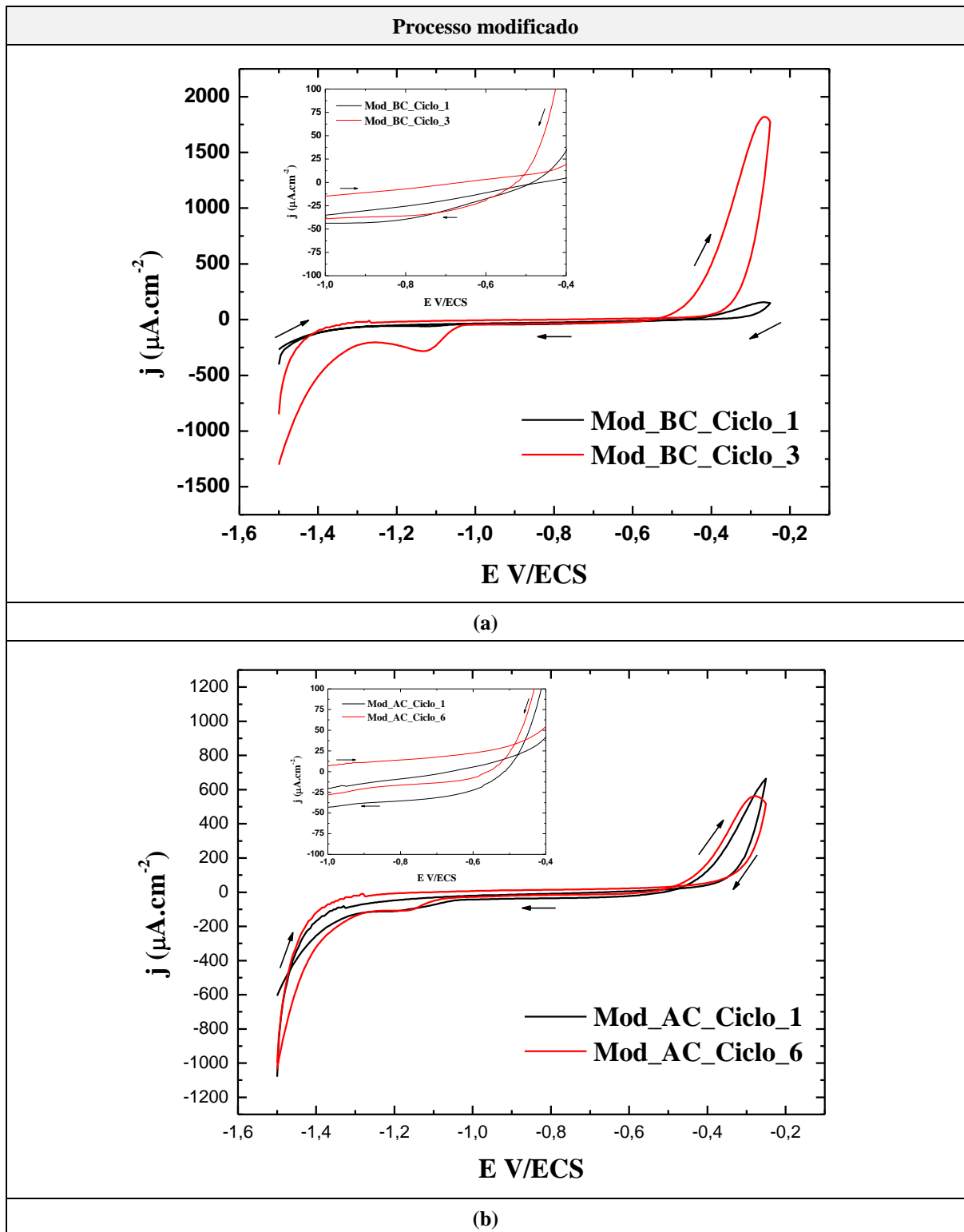


Figura 6. Voltamogramas cíclicos para os aços baixo e alto carbono fosfatizados. Processo modificado (Mod). (a) aço baixo carbono (BC). (b) aço alto carbono (AC)

$E_i = -1,500 \text{ V/ECS} \rightarrow E_{inv} = -0,250 \text{ V/ECS} \rightarrow E_f = -1,500 \text{ V/ECS}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Célula plana, área exposta: $1,0 \text{ cm}^2$, meio: $\text{NaCl } 0,85 \text{ mol.L}^{-1}$

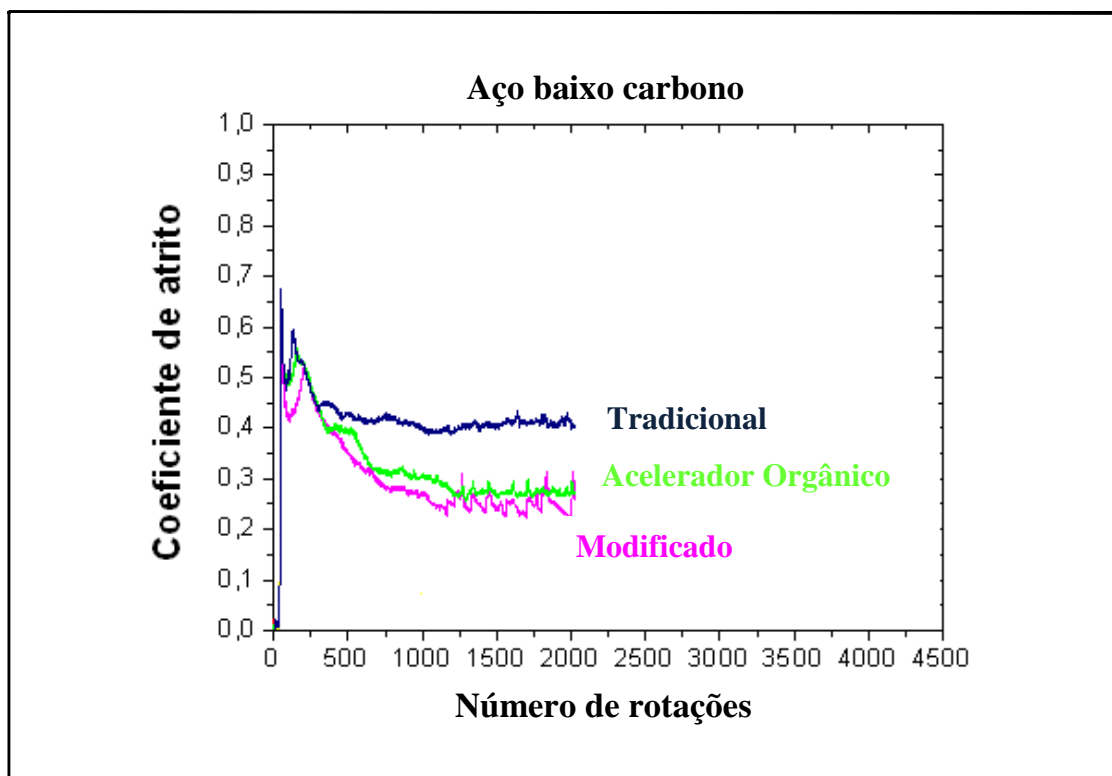


Figura 7. Evolução do coeficiente de atrito em função do número de rotações para o aço baixo carbono com camadas de fosfato de zinco obtidas pelos processos tradicional, com acelerador orgânico e modificado

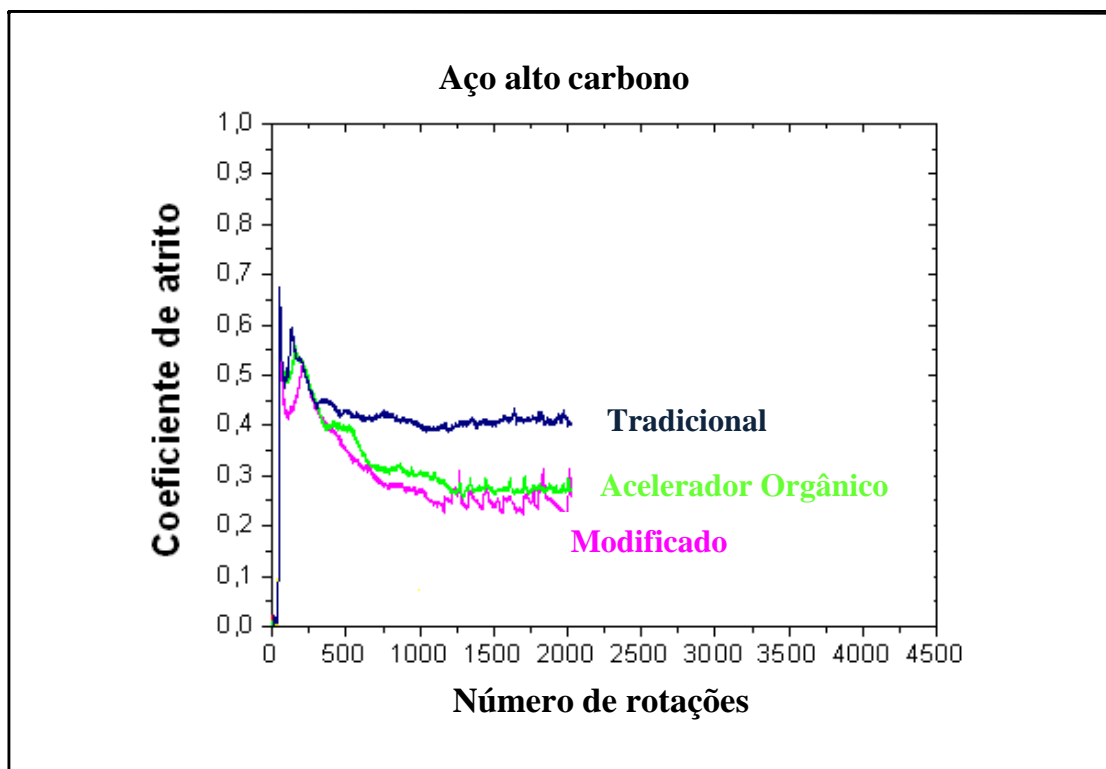


Figura 8. Evolução do coeficiente de atrito em função do número de rotações para o aço alto carbono com camadas de fosfato de zinco obtidas pelos processos tradicional, com acelerador orgânico e modificado

Tabela 1. Valores de massa de fosfato por unidade de área para as camadas fosfatizadas estudadas obtidas sobre os aços baixo e alto carbono

Processo	Substrato	Massa por unidade de área (g.m ⁻²)	
		Média	Desvio padrão
Tradicional	Aço baixo carbono	3,06	0,20
	Aço alto carbono	3,59	0,21
Acelerador orgânico	Aço baixo carbono	3,00	0,15
	Aço alto carbono	2,90	0,26
Modificado	Aço baixo carbono	2,45	0,21
	Aço alto carbono	2,76	0,20

Tabela 2. Valores de coeficiente de atrito médio (μ) para as camadas fosfatizadas estudadas obtidas sobre os aços baixo e alto carbono

Tipo de Fosfato	Coeficiente de atrito médio (μ)			
	Baixo carbono		Alto carbono	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Tradicional	0,440	0,022	0,418	0,025
Acelerador Orgânico	0,317	0,040	0,387	0,040
Modificado	0,235	0,031	0,223	0,023