VETOR

Tratamento superficial de armamento leve do Exército Brasileiro - estudo da influência das variáveis da operação de fosfatização

Surface treatment of the Brazilian Army light armament - on the influence of the phosphating operation variables

Marco Aurélio Milagres Peixoto[1], Caroline Jovine Bouças Guimarães[2], Amanda Luiza Bezerra Sandes Martins[2], Fernando Cunha Peixoto[1], Álvaro José Boareto Mendes[1,†]

[1] *Seção de Engenharia Química (SE/5), Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil*
[2] *Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono, Centro Tecnológico do Exército (CTEx), Rio de Janeiro, RJ, Brasil*
[†]**Autor correspondente:** boareto@ime.eb.br e boaretomendes@yahoo.com.br

Resumo

O presente artigo tem por objetivo investigar os efeitos de três variáveis do sistema reacional do processo de fosfatização com manganês por imersão a quente empregado nos armamentos leves do Exército Brasileiro. A avaliação da influência destas variáveis foi feita através da realização de experimentos baseados em um planejamento fatorial com dois níveis para as três variáveis, sendo elas o tempo, a concentração do reagente fosfatizante e a concentração de íons Fe^{2+} no meio reacional. Os resultados mostraram que as variáveis selecionadas possuem efeitos de interação significativos, de forma que devem ser avaliadas em conjunto. Concluiu-se que: (1) o tempo é importante, em especial, para o ganho de massa do revestimento e para o refinamento dos cristais; (2) a concentração de reagente fosfatizante, por sua vez, mostrou-se extremamente impactante na cristalização bem definida dos revestimentos, na contribuição de manganês nos cristais e na obtenção de camadas com elevado peso; (3) a concentração de íons Fe^{2+} contribuiu para o aparecimento de granulações mais grosseiras no revestimento fosfático.

Palavras-chave

Fosfatização com manganês • Variáveis do sistema reacional • Avaliação da influência de variáveis

Abstract

The present paper aims to investigate the effects of three variables of the reactional system that take place in the manganese phosphating process by hot immersion used in Brazilian Army light armaments. The evaluation of the influence of these variables was carried out with a factorial experimental design with two levels for three variables, namely time, phosphating reagent concentration and ferrous ions concentration in the reaction enviroment. The results showed that the selected variables have significant interaction effects, so they must be evaluated together. It was concluded that: (1) time is important, especially for the mass gain of the coating and for refinement of the crystals; (2) the phosphating reagent concentration proved to have high impact on the well-defined crystallization of coatings, on the contribution of manganese in crystals and on obtaining higher weight layers; (3) the ferrous ions concentration contributed to the appearance of coarser granulations.

Keywords

Manganese phosphating • Variables of the reactional system • Evaluation of the variables influence

1 Introdução

Os métodos de tratamento e revestimento de superfícies metálicas compreendem uma ampla gama de processos, nos quais são empregados diversos reagentes, técnicas e procedimentos específicos. Embora diferentes em muitos aspectos, a proteção do substrato é o objetivo final de todas as variedades de recobrimento superficial. Tal proteção pode configurar-se de diversas maneiras, sendo maior importância dada à proteção contra corrosão.

Nesse contexto, a fosfatização ganha destaque devido ao seu amplo espectro de emprego e boa relação custo-benefício. Além de atuar na proteção contra corrosão, os revestimentos fosfáticos são capazes de melhorar a aderência do substrato, ancorar tintas, proteger contra desgaste e abrasão, além de atuar como isolantes elétricos e auxiliar nas operações de conformação. O Exército Brasileiro, por exemplo, utiliza a fosfatização para o revestimento de seus armamentos, em especial os armamentos leves, que são frequentemente expostos a condições severas de desgaste e corrosão.

No Exército Brasileiro, o processo de fosfatização é realizado por diversas Organizações Militares (OMs) especializadas. Tanto os armamentos leves quanto os pesados podem receber este tipo de tratamento superficial. No entanto, devido a maior quantidade existente, à sua utilização constante sob condições de fricção e corrosão, bem como à sua geometria irregular, as pistolas e os fuzis carecem de maior atenção.

2 Fundamentação Teórica

2.1 A química da fosfatização

Quando uma superfície metálica entra em contato com a solução fosfatizante, ter-se-á um ataque ácido ao metal base, devido à presença de íons H^+ oriundos da dissociação do ácido fosfórico. Desta forma, originar-se-á no substrato inúmeros microanodos e microcatodos nos quais o Fe é oxidado a Fe^{2+} e os íons H^+ são reduzidos a H_2 [1].

Assim, a formação do fosfato de ferro primário e a liberação do gás hidrogênio levam a uma diminuição simultânea da acidez através do consumo dos íons H^+, resultando em um aumento de pH na interface substrato/solução. Essa mudança de pH desloca, na direção dos fosfatos insolúveis, o equilíbrio existente entre os fosfatos primários solúveis e os fosfatos terciários insolúveis dos metais presentes no banho. Desta forma, ocorre uma rápida conversão e deposição de fosfatos metálicos terciários insolúveis sobre o substrato [2]. Em outras palavras, o aumento do pH determina a precipitação dos compostos através da transformação de fosfatos primários em terciários [3]. De forma simplificada, os processos de oxirredução e deposição de fosfatos existentes em um banho fosfatizante de um metal divalente (M) sobre um substrato ferroso são retratados na Fig. 1.

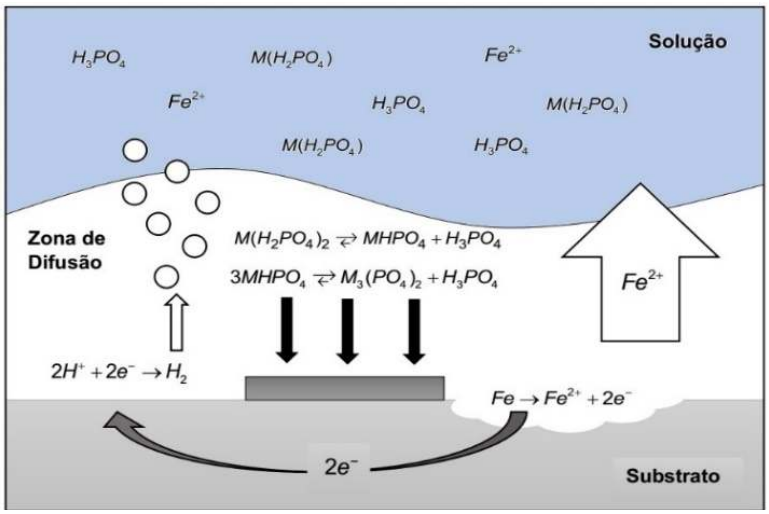

Figura 1: Representação do processo de oxirredução e deposição de fosfatos sobre substrato ferroso.

Existem basicamente três tipos de camadas fosfatizadas: fosfato de ferro II, fosfato de zinco e fosfato de manganês [4]. Esta classificação é largamente utilizada na prática devido a sua simplicidade, uma vez que considera apenas o metal principal escolhido para estar presente no banho de fosfatização. O Exército Brasileiro, por exemplo, utiliza as camadas de fosfato de manganês em seus armamentos leves. Estas são empregadas quase que exclusivamente quando o requisito é resistência à abrasão e ao desgaste e para resistência à corrosão após aplicação de óleo ou graxa [5].

2.2 Variáveis de controle do banho de fosfatização

A escolha de condições de processo adequadas para a fosfatização é determinada por fatores como a natureza do metal a ser revestido, espessura e massa depositada por área do revestimento e a composição do banho. Acidez, temperatura, concentração de aceleradores, tempo e concentração de íons Fe^{2+} são as principais variáveis a serem supervisionadas durante a etapa de fosfatização [2]. A otimização do banho é atingida mediante o estudo e o controle das variáveis de processo [6].

2.2.1 Acidez

A acidez do banho fosfatizante é avaliada de duas formas distintas: acidez livre e acidez total. A acidez livre é definida como sendo todo o ácido não combinado, ou seja, o produto da dissociação completa do ácido fosfórico, estando relacionada com o pH do banho [7].

A acidez total, por sua vez, é definida como a quantidade total de íons fosfato presentes no banho, podendo estar na forma de íons fosfato (PO_4^{3-}), de íons fosfato ácido (HPO^{2-}) e íons fosfato diácido ($H_2PO_4^-$) sendo, esta definição, aplicável a banhos que contém apenas ácido fosfórico e fosfatos metálicos [8]. Para banhos que possuem outros componentes, como nitratos e fluoretos, o conceito de acidez total deve levar em consideração a contribuição destas substâncias [9].

2.2.2 Temperatura

A grande maioria dos banhos de fosfatização reportados na literatura possuem uma faixa de temperatura de operação. Esta temperatura está intimamente relacionada com a composição do banho, uma vez que deve propiciar a existência das condições adequadas para conversão de fosfatos primários solúveis em fosfatos terciários insolúveis [10]. Altas temperaturas diminuem a solubilidade dos fosfatos de metais divalentes, favorecendo a precipitação sobre o substrato [11]. Além disso, podem ativar pontos de baixa energia na superfície metálica, criando centros ativos no substrato e, consequentemente, acelerando a taxa de cristalização [12].

2.2.3 Concentração de aceleradores

Os banhos de fosfatização podem ser acelerados química, eletroquímica ou mecanicamente, dependendo da especificidade de cada tipo de banho [2]. No entanto, a aceleração química é a mais utilizada, sendo que a grande maioria dos reagentes fosfatizantes comercializados possui aceleradores em sua composição. A atuação dos aceleradores ocorre, especialmente, nos microcatodos e microanodos existentes no substrato. Eles atuam sobre o microânodo, mantendo a oxidação do ferro, bem como sobre os microcatodos, reagindo com os íons H^+ [13, 14].

2.2.4 Tempo de operação

Assim como para temperatura, a maioria dos banhos de fosfatização tem um tempo de operação ideal, fixado de acordo com a cinética característica de cada processo. A composição química do banho, bem como as características do substrato influenciam no tempo demandado pelo processo. Tempos de fosfatização baixos melhoram a eficiência de uma linha de fosfatização, principalmente em escala industrial. No entanto, a camada de fosfato possui efeito protetor somente após recobrir totalmente o substrato. Isso acontece a partir do momento em que a massa da camada de fosfato tende a permanecer estável em função do tempo [12]. Assim, tempos insuficientes de fosfatização fazem com que o substrato seja atacado pelos íons H^+ sem que ocorra a formação adequada do filme de fosfato, resultando em camadas muito finas e com muitas falhas, não conferindo a proteção esperada à superfície, especialmente contra corrosão [15].

2.2.5 Concentração de íons Fe II

A concentração de íons Fe^{2+} no banho de fosfatização à base de fosfato de zinco ou fosfato de manganês também é um parâmetro relevante, uma vez que íons de ferro são necessários para a adequada formação da camada de fosfato. A presença de ferro na camada diminui a porosidade e aumenta a resistência à corrosão [16]. Porém, quando o aumento de íons Fe^{2+} no banho não é controlado, de forma que seu teor ultrapasse o ideal, os efeitos negativos aparecem. Pode-se ter como consequência: - alteração nas características do banho, tornando seu controle mais difícil [16]; - formação exagerada de $Fe_5H_2(PO_4)_2.4H_2O$ (Fe hureaulita), que reduz a estabilidade da camada em exposições atmosféricas [4]; e - até mesmo, inibição da formação da camada de fosfato [11].

3 Materiais e métodos

3.1 Corpos de prova

Os corpos de prova (CP) foram constituídos de seções de 20 mm de canos de aço-carbono oriundos de fuzis automáticos leves (FAL) inservíveis tratados mecânica e quimicamente para remoção de oxidação e de revestimentos originais. A Fig. 2 apresenta o formato dos CP.



Figura 2: Corpos de prova (CP).

Os corpos de prova, antes de serem submetidos ao banho de fosfatização, foram submetidos a um pré-tratamento composto por 6 etapas, conforme a Fig. 3.

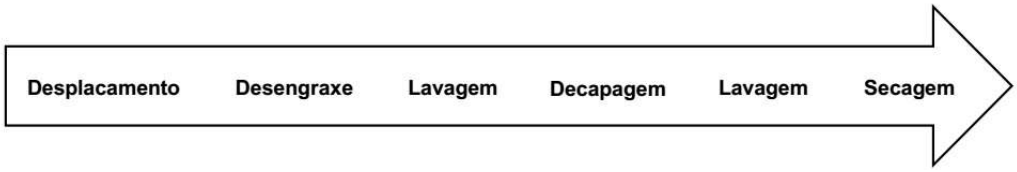

Figura 3: Etapas de limpeza dos CP.

3.2 Projeto Experimental

O reagente fosfatizante selecionado para a pesquisa foi o SurTec 615 HL (Fosfato de Manganês Monocomponente para Alta Camada), utilizado pelo Batalhão de Manutenção e Suprimento de Armamento (BMSA) [17].

Para estabelecer o número de experimentos, foi utilizado o método do planejamento fatorial 2^k, onde k é o número de variáveis analisadas que exercem efeito sobre a resposta gerada pelo experimento; neste trabalho [18]. Foram selecionadas 3 variáveis, a saber: concentração de SurTec 615 HL, concentração de Fe^{2+} e tempo, cada qual estudada em dois níveis e sempre em duplicata.

Deste modo, o número de experimentos realizados foi de $2^3 = 8$, com os corpos de prova empregados em duplicata (totalizando 16 corpos de prova). Os níveis das variáveis selecionadas foram definidos como mínimo (-1) e máximo (+1), sendo aplicado os limites sugeridos pelo fabricante em ambas extremidades para o tempo e para a concentração de Fe^{2+}. A concentração de reagente fosfatizante, no entanto, foi extrapolada em 3,5 % (p/v) nos limites inferior e superior recomendados pelo fabricante, a fim de aumentar a faixa de valores analisada.

Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura central, 96,5ºC, tolerando-se variações de $\pm$ 1.0 ºC. De forma semelhante, a acidez livre para os experimentos foi ajustada para a faixa central, 1,5 pontos, tolerando-se variações de $\pm$ 0,2 pontos.

A Tab. 1 relaciona as coordenadas experimentais e a Tab. 2 os níveis destas coordenadas, nas condições operacionais específicas propostas.

Para o aquecimento e manutenção da temperatura do meio reacional, foi utilizada uma placa de aquecimento marca IKA, modelo C-MAG HS 7, em conjunto com um termômetro inserido diretamente no banho. Como reator (cuba de fosfatização), foi utilizado um béquer de vidro boro silicato com capacidade total de 2 L, sendo o volume reacional de todas as corridas igual a 1 L. Os níveis de íons Fe II foram atingidos usando o sal $FeSO_4.7H_2O$.

Tabela 1: Níveis das coordenadas experimentais

Coordenada	Variável normalizada correspondente	Nível baixo (-1)	Nível alto (+1)
Tempo (t - min)	x_1	5	20
Concentração de SurTec 615 HL (S - % p/v)	x_2	10	20
Concentração de Fe^{2+} (F - % p/v)	x_3	0,1	0,4
Temperatura		96,5°C	
Acidez Livre		1,5 pontos	

Tabela 2: Coordenadas operacionais dos experimentos (réplicas A/B)

Experimento	CP	t (min)	S (% p/v)	F (% p/v)
1	1A/1B	5	10	0,1
5	5A/5B	20	10	0,1
2	2A/2B	5	10	0,4
6	6A/6B	20	10	0,4
3	3A/3B	5	20	0,1
7	7A/7B	20	20	0,1
4	4A/4B	5	20	0,4
8	8A/8B	20	20	0,4

O meio reacional foi agitado suavemente por um agitador magnético tipo bastão de 5 cm à velocidade angular aproximada de 250 rpm, garantindo homogeneidade mas sem ressuspensão do precipitado formado no fundo da cuba de reação. O sistema foi aquecido por cerca de 20 minutos até atingir a temperatura de operação. Após isso, os CP foram inseridos no banho através de ganchos de aço galvanizado ancorados em uma barra de metal isolada eletricamente e posicionada sobre a cuba de vidro.

Dessa forma, o aparato experimental completo para realização das corridas é representado na Fig. 4. Cabe mencionar que multímetro foi usado para detectar qualquer possível fuga de corrente.

3.3 Análises por técnicas de MEV

A morfologia das camadas de fosfato obtidas nos experimentos foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme sugerido pela literatura [2]. Tais análises foram realizadas sobre os CP com identificação "A", utilizando o equipamento modelo EVO 10, da Zeiss, com detector de elétrons secundários Everhart-Thomley. As imagens com ampliação de 1.000× e resolução fornecidas por MEV destinam-se a verificar os aspectos gerais do revestimento, como uniformidade, formato dos cristais de fosfato e presença de porosidade.

3.4 Massa por área da camada de fosfato

A resposta dos experimentos foi materializada e avaliada em função do ganho de massa de fosfato por área de substrato. Para fins de simplificação, tal ganho foi referido neste trabalho como massa por área da camada de fosfato (P_f). Sendo L o comprimento (em m), D_i o diâmetro interno (em m) e D_e o diâmetro externo (em m) do CP, tem-se que a área superficial A_s do corpo de prova é dada pela Eq. (1):

$$A_s = \frac{\pi}{2}\left(D_e^2 - D_i^2\right) + \pi L\left(D_e + D_i\right). \tag{1}$$

Para o cálculo da massa da camada, foi utilizada a técnica gravimétrica destrutiva preconizada pela norma ISO 3892 [19], que se baseia na remoção da camada de fosfato do substrato com o uso de ácido crômico a 5%. Uma vez que P_2 é a massa do CP após a fosfatização e P_3 é a massa do CP após o procedimento de retirada da camada de fosfato, tem-se que a massa por área da camada de fosfato aderida ao substrato (em g/m^2) é dado pela relação da Eq. (2).

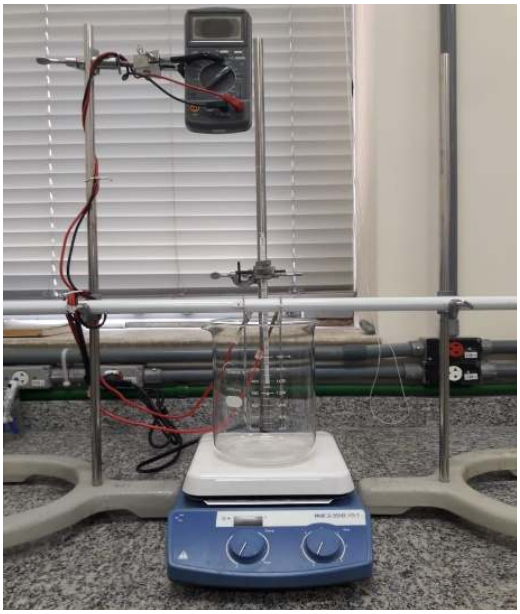

Figura 4: Aparato experimental.

$$P_f = \frac{P_2 - P_3}{A_s}. \tag{2}$$

3.5 Contrastes e efeitos

A matriz de coeficientes de contrastes (X), construída com as normalizações usuais [20] e construída em acordo com as coordenadas operacionais dos experimentos descritas na Tab. 2, encontra-se na Eq. (3):

$$X = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

A coluna 1 destina-se ao cálculo do termo independente, as colunas 2, 3 e 4 representam as variáveis x_1, x_2 e x_3, respectivamente, as colunas 5, 6 e 7 contabilizam as interações dois a dois das variáveis (x_1x_2, x_1x_3 e x_2x_3) e coluna 8, as interações das três variáveis ($x_1x_2x_3$).

Sendo y o vetor coluna de oito entradas, contendo os elementos representativos dos índices de mérito (média dos valores de massa por área da camada de fosfato em cada uma das réplicas) de cada experimento, o vetor dos contrastes (Ct) é, então, dado pela Eq. (4):

$$Ct = X^t y. \tag{4}$$

Nesta forma, Ct contém os contrastes das variáveis individuais e das interações entre elas. Num planejamento fatorial 2^k com n réplicas, as estimativas dos efeitos principais e de interação (Ef_i, em g/m^2) são dadas pela Eq. (5) [18]:

$$Ef_i = \frac{Ct_i}{n.2^{k-1}}, \tag{5}$$

onde Ct_i são as entradas do vetor contraste Ct, com exceção da primeira, que é oriunda da multiplicação da identidade I pelo vetor y, de forma que que a média geral (M, em g/m^2) de todos os experimentos é dada pela Eq. (6):

$$M = \frac{Ct_i}{n.2^k}. \tag{6}$$

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização dos revestimentos

A Fig. 5 mostra, através de microscopia eletrônica de varredura, a morfologia dos revestimentos fosfáticos obtidos para as amostras de identificação “A”.

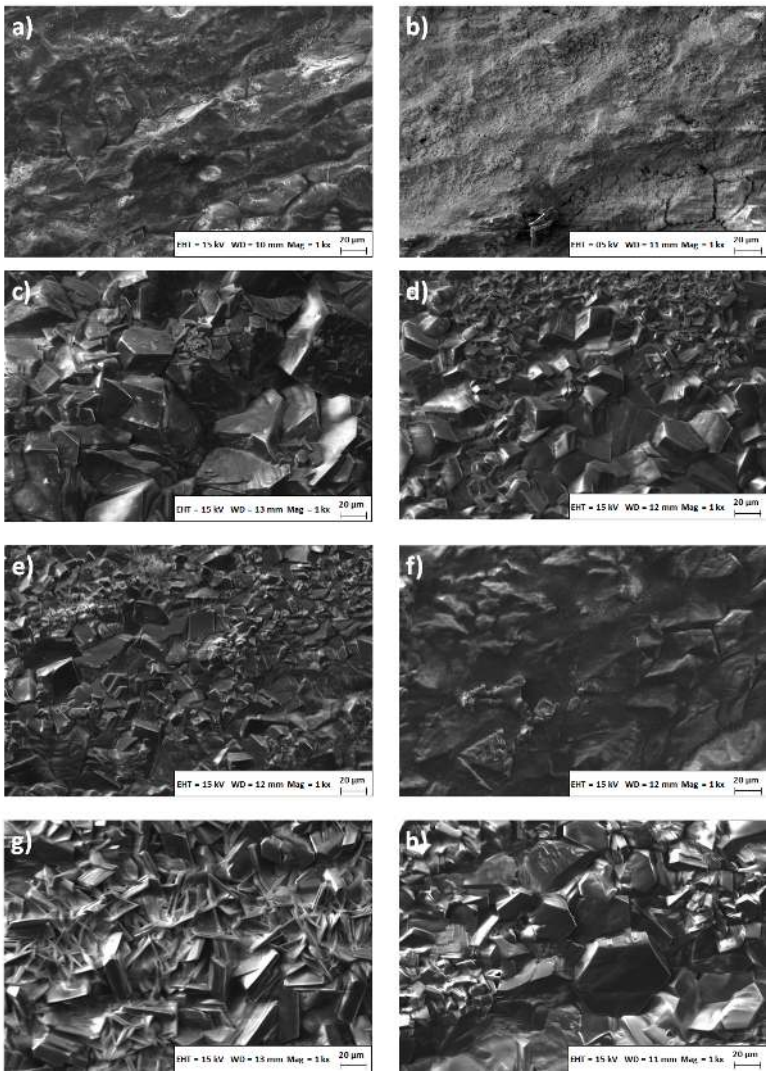

Figura 5: Morfologia dos revestimentos nos corpos de prova – MEV: a) CP 1A; b) CP 2A; c) CP 3A; d) CP 4A; e) CP 5A; f) CP 6A; g) CP 7A; h) CP 8A.

Observando a imagem a) da Fig. 5 (CP 1A), percebe-se que a morfologia da camada formada não apresenta boa uniformidade, bem como não é verificada a formação de cristais. Wang e seus colaboradores [21] obtiveram camadas de morfologia semelhante e constataram que alguns pontos do substrato não foram cobertos pelo revestimento.

Analisando a imagem b) da Fig. 5 é possível observar que, a exemplo do CP 1A, não ocorre a formação de cristais. No entanto, o revestimento, ainda que deficiente, aparenta cobrir uma maior parte do substrato. Na região inferior direita é possível verificar a presença de trincas. Reyes e seus colaboradores [22] assim como Macias e seus colaboradores [23] mencionaram que uma superfície com trincas é típica de revestimentos com teor de fosfato férrico elevado em sua composição.

Na imagem c) da Fig. 5, verifica-se a presença de cristais bem definidos, predominando a forma $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_2.4H_2O$ (hureaulita), conforme retratado em grande parte da literatura já abordada neste trabalho. Os cristais apresentam granulação e tamanhos variados, prevalecendo o formato de prismas pentagonais e hexagonais. Duszczyk e seus colaboradores [24] obtiveram camadas semelhantes em fosfatizações sem ativadores de superfície. É possível verificar que o arranjo dos cristais aparenta recobrir completamente o substrato. No entanto, a homogeneidade da camada ainda não é ideal, conforme a obtida, por exemplo, por Fang e colaboradores [25] em

banhos de 5 minutos de duração.

A exemplo do CP 3A (Fig. 5 c), para o CP 4A (Fig. 5 d) identifica-se, visualmente (por comparação com a literatura), a presença de cristais de hureaulita bem individualizados e com granulação variada. É possível verificar um predomínio da presença de cristais de tamanho anormalmente grande, conforme visto na porção superior direita da imagem d) da Fig. 5, ao passo que os cristais menores aparentam acomodar-se nos espaços vagos, ajudando a diminuir a porosidade inerente a camadas de granulações grosseiras. Shanmugan et al. [14] e Noh et al. [26] obtiveram camadas parecidas em alguns de seus experimentos envolvendo uso de agentes oxidantes e uso de ativadores de superfície, respectivamente.

Na imagem e) da Fig. 5, observa-se a formação de estruturas poucos definidas e espaçadas sobre o substrato. Logo, o revestimento obtido continua deficiente e heterogêneo, mesmo tendo sido obtido no experimento com o tempo 20 minutos, quando comparado ao CP 1A (Fig. 5 a). Hadzima e seus colaboradores [27] obtiveram recobrimentos semelhantes, constatando que as estruturas do revestimento formaram-se predominantemente em regiões específicas do substrato, comprometendo a uniformidade da camada.

Observa-se, na imagem f) da Fig. 5, a presença de cristais menores de hureaulita quando comparada aos CP 3A (Fig. 5 c) e 4A (Fig. 5 d). Os cristais aparentam espalhar-se pelo substrato, possuindo formatos diversos e conferindo rugosidade ao mesmo. Os CP 2A (Fig. 5 b) e 6A (Fig. 5 f) foram submetidos ao mesmo meio reacional, diferindo apenas no tempo de fosfatização. No entanto, o CP 2A (Fig. 5 b) obteve um revestimento sem cristalização, fato que demonstra, para este caso, grande importância da variável tempo.

Da Fig. 5, imagem g) (CP 7A), é possível verificar a formação de cristais de hureaulita menores que os visualizados nos CP 3A (Fig. 5 c) e 4A (Fig. 5 d), mesmo com o tempo de fosfatização sendo aplicado no seu nível máximo no Experimento 7. Além disso, nota-se a formação de um revestimento denso, com diversos cristais finos e longos ocupando os espaços entre os cristais de granulação maior. Tal fato está de acordo com o proposto por Reyes e colaboradores [22] e verificado por Hadzima e colaboradores [27], que concluíram que, após o crescimento dos cristais de hureaulita, estes passam por um fenômeno de degradação e recristalização. Dessa maneira, ocorre a formação de cristais colunares e verifica-se um aumento da densidade cristalina, conforme observado no recobrimento do CP 7A (Fig. 5 g).

Por fim, na Fig. 5, imagem h), é possível observar uma camada heterogênea, semelhante ao verificado no CP 4A (Fig. 5 d). Porém, no geral, os cristais são menores com alguns prismas hexagonais bem definidos, como observou Reis [28]. Uma vez que os CP 4A (Fig. 5 d) e 8A (Fig. 5 h) foram fosfatizados no mesmo meio reacional, variando-se apenas o tempo, sugere-se que os cristais do revestimento do CP 8A (Fig. 5 h) possam ter passado pelo processo de degradação e recristalização, apesar de não serem detectados cristais colunares e finos como evidência deste processo.

4.2 Efeitos sobre a massa por área

As massas por área (P_f) das camadas de fosfato encontrados após os experimentos estão listados na Tab. 3.

Tabela 3: Massas por área das camadas de fosfato

Experimento	P_f do CPA (g/m^2)	P_f do CPB (g/m^2)	P_f acumulado (CPA+CPB) (g/m^2)
1	12,6013	11,6809	24,2822
2	18,5356	17,9547	36,4903
3	54,4117	55,1273	109,5390
4	82,5484	82,5964	165,1448
5	32,1813	34,6297	66,8110
6	53,7270	49,5061	103,2331
7	107,9540	118,6461	226,6001
8	96,5937	99,9524	196,5461

A última coluna da Tab. 3 constitui o vetor de respostas (y). Desta forma, é possível calcular o vetor de contrastes (Ct), conforme Eq. 4. Aplicando as entradas do vetor de contrastes nas Eq. 5 e 6, é possível calcular os efeitos das variáveis e de suas interações (E_f), bem como a média global dos experimentos (M). Os resultados encontram-se expostos na Tab. 4.

Analisando as variâncias, é possível verificar que todos os efeitos possuem significância estatística para um nível de confiança de 95% , com exceção do efeito de interação entre as variáveis x_2 (concentração de SurTec 615 HL) e x_3 (concentração de Fe^{2+}). Deste modo, para as variáveis x_2 e x_3, não existem evidências estatísticas suficientes para rejeitar a hipótese nula, ou seja, para afirmar que o impacto de uma variável na resposta não é o mesmo nos dois níveis da outra variável.

Tabela 4: Média global e efeitos

Variável/Interação	$E_f(g/m^2)$
x_1	32,2167
x_2	58,3767
x_3	9,2727
x_1x_2	4,8988
x_1x_3	-7,6807
x_2x_3	-2,8848
$x_1x_2x_3$	-13,7342
M	58,04041

Ainda assim, como existem efeitos de interação significativos, os efeitos principais não podem ser analisados isoladamente, ou seja, devem ser interpretados em conjunto. Desta forma, realizou-se a montagem de gráficos de interação para avaliar o comportamento das variáveis tempo, concentração de reagente fosfatizante e concentração de íons Fe^{2+}, ou seja, x_1, x_2 e x_3 respectivamente. Para a variável tempo, os resultados encontram-se compilados na Fig. 6.

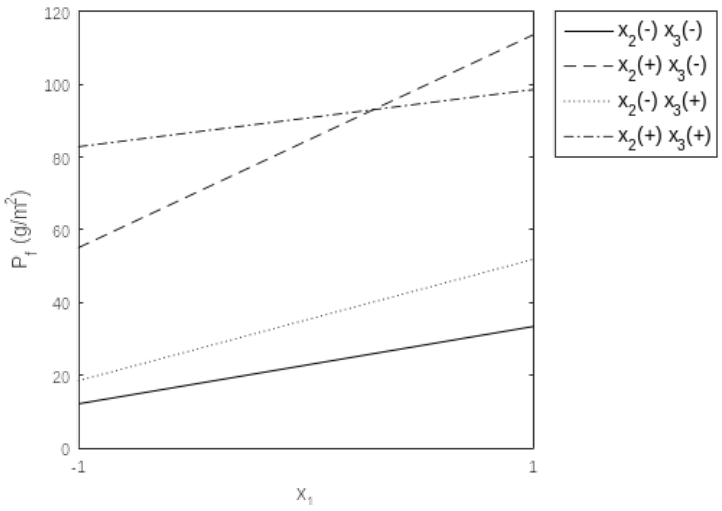

Figura 6: Interações envolvendo x_1.

Da Tab. 4, tem-se que, em média, a massa por área final da camada de fosfatos aumenta $32,2167g/m^2$ quando o tempo de banho (x_1) passa do seu nível inferior (5 minutos) para o nível superior (20 minutos). Contudo, através da Fig. 6, nota-se que o aumento é maior, ou seja, mais significativo, quando a variável concentração do reagente fosfatizante (x_2) está no seu nível superior e a variável concentração de Fe $^{2+}$ (x_3) está no seu nível inferior. Para este caso, o ganho é de $58,5306g/m^2$. Ainda pela Fig. 6, nota-se que o menor ganho, correspondente a $15,7006g/m^2$, ocorre quando as variáveis x_2 e x_3 estão nos seus níveis máximos.

Para a variável concentração de reagente fosfatizante, os resultados encontram-se representados na Fig. 7.

Observando a Tab. 4, nota-se que, em média, a massa por área final da camada de fosfatos aumenta $58,3767g/m^2$ quando a concentração de SurTec 615 HL passa do seu limite inferior (10% p/v) para o limite superior (20% p/v). Da Fig. 7, é possível concluir que o maior ganho, equivalente a $79,8946g/m^2$, ocorre quando as variáveis x_1 e x_3 estão fixadas em seus níveis máximo e mínimo, respectivamente. Em contrapartida, o menor ganho acontece quando ambas estão fixadas no seu nível mínimo, correspondendo a $42,6284g/m^2$. Por fim, a Fig. 8, sintetiza os resultados das interações envolvendo x_3.

Observando o efeito principal, exposto na Tab. 4, conclui-se que a massa por área final da camada de fosfatos aumenta, em média, $9,2727g/m^2$ quando a concentração de íons Fe^{2+} utilizada na preparação do banho passa do seu nível inferior (0,1% p/v) para seu nível superior (0,4% p/v). Ao analisar a Fig. 7, verifica-se que o maior ganho ocorre com as variáveis x_1 e x_2 fixadas em seus níveis inferior e superior, respectivamente. Tal ganho corresponde a $27,8029g/m^2$. No entanto, quando as variáveis x_1 e x_2 ocupam seus níveis superiores simultaneamente, é verificada

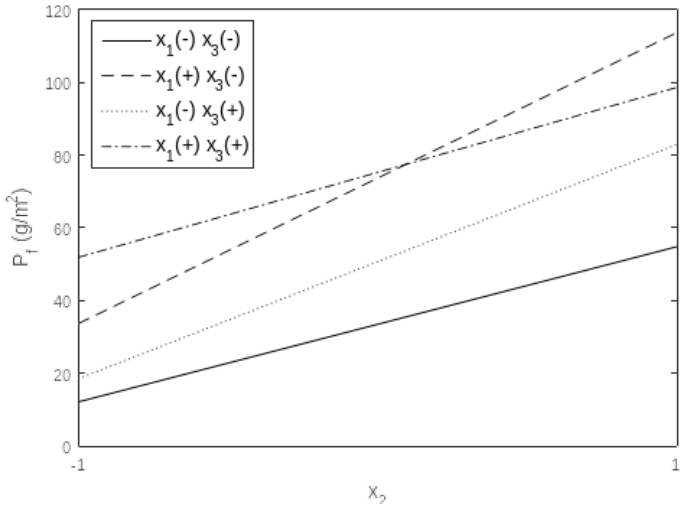

Figura 7: Interações envolvendo x_2.

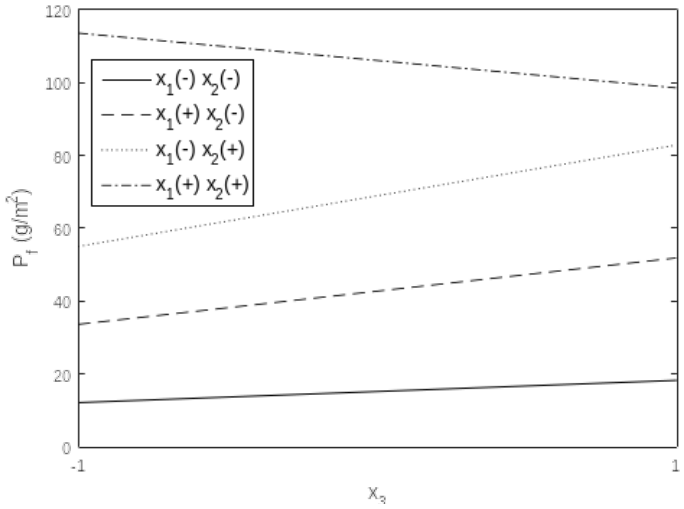

Figura 8: Interações envolvendo x_3.

uma perda de $15,0271 g/m^2$.

5 Conclusão

O presente trabalho investigou a influência de três variáveis do sistema reacional da fosfatização a base de manganês, identificando o impacto dessas variáveis na qualidade dos revestimentos obtidos em substratos de aço-carbono. Com relação a variável tempo, através das análises microscópicas ficou clara sua importância para o crescimento dos cristais e para o refinamento do revestimento. De forma geral, concluiu-se que não são necessários tempos de operação superiores a 5 minutos quando a concentração de reagente fosfatizante está elevada. Por sua vez, a variável concentração de reagente fosfatizante (SurTec 615 HL - Fosfato de Manganês Monocomponente para Alta Camada) foi a mais impactante, tanto do ponto de vista da morfologia dos depósitos reveladoa pela técnica MEV, quanto do ponto de vista do ganho de massa de fosfatos. O incremento de reagente fosfatizante no meio reacional propiciou o aparecimento das camadas bem definidas, o aumento da contribuição de manganês nos cristais de hureaulita e camadas de revestimentos fosfáticos com pesos muito elevados. Por fim, das análises microscópicas, notou-se que o aumento da concentração de íons Fe^{2+} (aportado ao sistema na forma de $FeSO_4.7H_2O$) foi importante na formação

dos cristais, em especial quando a concentração de fosfatizante era baixa. Todavia, também foi observado que tal comportamento não é monotônico, tendo contribuindo, a partir de um nível de concentração de íons Fe^{2+}, para o aparecimento de granulações mais grosseiras no revestimento fosfático.

Referências

[1] V. Gentil, *Corrosão*, 6ª ed. Brasil: LTC, 2011.

[2] T. S. N. Narayanan, "Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - a review," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 9, pp. 130–177, 2005. Disponível em: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_2905/narayanan.pdf

[3] Z. Panossian e C. A. L. Santos, "Fosfatização de metais ferrosos: Parte 4 - a formação dos fosfatos," *Corrosão e Proteção*, vol. 3, no. 12, pp. 32–33, 2006. Disponível em: https://abraco.org.br/revistas/ano-3-no-12-novdez-2006/

[4] W. Rausch, *The Phosphating of Metals*, 1ª ed. United Kingdom: Redwood Press, 1990.

[5] Z. Panossian e C. A. L. Santos, "Fosfatização de metais ferrosos: Parte 2 - tipos de camadas fosfatizadas," *Corrosão e Proteção*, vol. 3, no. 10, pp. 24–26, 2006. Disponível em: https://abraco.org.br/revistas/ano-3-no-10-julago-2006/

[6] P. Hivart, B. Hauw, J. P. Bricout, e J. Oudin, "Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions," *Tribology International*, vol. 30, no. 8, pp. 561–570, 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0301-679X(97)00019-4

[7] Z. Panossian e C. A. L. Santos, "Fosfatização de metais ferrosos: Parte 7 - efeitos do pH," *Corrosão e Proteção*, vol. 4, no. 14, pp. 26–29, 2007. Disponível em: https://abraco.org.br/revistas/ano-4-no-14-marabr-2007/

[8] W. R. Cavanagh e R. R. Cavanagh, *Plating and Surface Finishing*, vol. 78, no. 10, pp. 40–44, 1991.

[9] C. H. S. B. Teixeira, "Influência de parâmetros de processo sobre a morfologia de camadas de fosfato e o desempenho de aços fosfatizados e pintados," Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2005. Disponível em: http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8DWG47

[10] T. S. N. Narayanan, "Influence of various factors on phosphatability – an overview," *Metal Finishing*, vol. 94, pp. 86–90, 1996. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0026-0576(96)83646-4

[11] S. D. Cramer e B. S. C. Jr., *ASM Handbook - Corrosion: Materials*. USA: ASM International, 1987.

[12] C. Wang e Y. Y. Zi, "Preparation and evaluation of phosphating solution for room temperature applications," *Asian Journal of Chemistry.*, vol. 26, no. 2, pp. 509–512, 2014. Disponível em: http://www.asianjournalofchemistry.co.in/User/ViewFreeArticle.aspx?ArticleID=26_3_46

[13] D. R. Gabe, *Principles of metals surface treatment and protection*, 3ª ed. Braunton, UK: Merlin Books, 1993.

[14] S. Shanmugan, K. Ravichandran, T. S. N. Narayanan, e M. Marappan, "Development of permanganate assisted manganese phosphate coating on mild steel," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 49, no. 8, pp. 716–726, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000169

[15] V. Asadi, I. Danaee, e H. Eskandari, "The effect of immersion time and immersion temperature on the corrosion behavior of zinc phosphate conversion coating on carbon steel," *Materials Research*, vol. 18, no. 4, pp. 706–713, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1590/1516-1439.343814

[16] D. B. Freeman, *Phosphating and Metal Pretreatment*, 1ª ed. New York, USA: Industrial Press Inc., 1986.

[17] R. M. de Sillos, *SURTEC - Manual Técnico de Tratamentos de Superfícies*, 3ª ed., SURTEC, Valinhos - SP, 2009. Disponível em: https://www.yumpu.com/pt/document/read/13061992/3-edicao-surtec-do-brasil

[18] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 7ª ed. USA: Wiley, 2008.

[19] *ISO 3892:2000 Conversion coatings on metallic materials — Determination of coating mass per unit area — Gravimetric methods*, 2ª ed., International Organization For Standardization, Geneva, Switzerland, 2001.

[20] G. E. P. Box, J. S. Hunter, e W. G. Hunter, *Statistics for Experimenters*, 2ª ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2005.

[21] C. Wang, H. C. Liau, e W. T. Tsai, "Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2994–3001, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.010

[22] C. G. Reyes, A. S. Rodriguez, e J. C. F. Aceituno, "Degradation and crystalline reorganization of hureaulite crystals during the manganese phosphating of a high strength steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 275, pp. 10–20, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.030

[23] G. A. Macías, J. C. F. Aceituno, A. S. Rodríguez, e F. J. R. Varela, "Understanding the nature of the manganese hot dip phosphatizing process of steel," *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 57, no. 4, pp. 328–336, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.29356/jmcs.v57i4.197

[24] J. Duszczyk, K. Siuzdak, T. Klimczuk, J. S. Nowak, e A. Z. Medynska, "Manganese phosphatizing coatings: the effects of preparation conditions on surface properties," *Materials*, vol. 11, no. 2585, pp. 01–22, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma11122585

[25] L. Fang, L. B. Xie, J. Hu, Y. Li, e W. Zhang, "Study on the growth and corrosion resistance of manganese phosphate coatings on 30CrMnMoTi alloy steel," *Physics Procedia*, vol. 18, pp. 227–233, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.086

[26] Y. T. Noh, H. Y. Kim, Y. M. Byoun, S. K. Seo, S. K. Hyun, e C. H. Lee, "Effect of surface activation agents on manganese phosphate coating of carbon steel," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 19, no. 7, pp. 4188–4194, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16145

[27] B. Hadzima, F. Pastorek, K. Borko, S. Fintova, D. Kajanek, S. Bagherifard, M. G. Kermanshani, L. Trsko, J. Pastorkova, e J. Brezina, "Effect of phosphating time on protection properties of hureaulite coating: differences between ground and shot peened HSLA steel surface," *Surface and Coatings Technology*, vol. 375, pp. 608–620, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.056

[28] R. C. Reis, "Estudo da cinética de formação de camada de fosfato de Mn em superfície de aço baixo carbono," Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/5987