

DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE CAMADAS DE FOSFATO EM SUBSTRATO DE AÇO CARBONO ELETROGALVANIZADO ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS¹

G. F. A. Reis²
V. C. Lins³
M. M. R. Castro³
C. R. Araújo⁴
T. Matencio⁵

Resumo

O processo de fosfatização é empregado como um pré-tratamento de superfícies metálicas antes da pintura, promovendo a aderência da tinta e uma proteção temporária contra a corrosão. Em aços galvanizados, utilizados na indústria automotiva, pode ocorrer a introdução de cátions ao fosfato de zinco formado. Amostras de aço eletrogalvanizado e fosfatizado foram submetidas à análise usando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e análise de Tafel, com o objetivo de se determinar a porosidade de camadas de fosfato de zinco e de fosfatos de zinco modificados com níquel e manganês. Utilizou-se como eletrólito uma solução aquosa de NaCl 0,001 mol/L. Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos indicam uma reação eletroquímica que apresenta duas etapas, com dois arcos capacitivos e um “loop” indutivo. O revestimento de fosfato reduziu os potenciais de corrosão, para valores mais ativos. A introdução de níquel e manganês à hopeíta promoveu um efeito de redução da resistência de polarização, do potencial de corrosão e da porosidade. Comparando-se o conjugado revestido com fosfato tricatiônico em relação ao conjugado recoberto com hopeíta, observou-se um aumento da resistência de polarização, sendo que o potencial de corrosão se manteve aproximadamente constante. Neste caso, a porosidade foi reduzida, o que é coerente com uma resistência à corrosão. A maior porosidade foi apresentada pela camada de hopeíta, seguida do fosfato de zinco-baixo níquel. O fosfato de zinco-alto níquel e o fosfato de zinco-manganês apresentaram os menores valores de porosidade, de cerca de 0,2%.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância eletroquímica; Porosidade; Aço eletrogalvanizado; Fosfato tricatiônico.

¹ Contribuição técnica ao 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, a ser realizado em Belo Horizonte, 19-22 de julho de 2005

¹ Químico, Professor Assistente, Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

² Dr., Membro da ABM, Professor Adjunto, Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG

³ M. Sc., Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista

⁴ Dr., Professor Adjunto, Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

1 INTRODUÇÃO

O processo de fosfatização é largamente empregado pela indústria como um pré-tratamento de superfícies metálicas antes da pintura. A formação de uma camada de conversão (reação química) de fosfatos sobre aço é basicamente um processo eletroquímico e sabe-se que a porosidade é uma característica comum das camadas de fosfato [1]. Sua determinação é fundamental para a otimização das propriedades do material fosfatizado, especialmente a resistência à corrosão.

A camada de fosfato em aço carbono geralmente apresenta duas fases cristalinas: hopeíta $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ e fosfofilita $[Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$. O comportamento frente à corrosão e a adesão das camadas de fosfato são otimizados quando se aumenta a razão fosfofilita/hopeíta [2]. Em aços galvanizados, utilizados nas indústrias automobilísticas, a camada de fosfato é constituída de hopeíta apenas, que não é resistente em meios ácidos e alcalinos, gerando problemas no processo de pintura, sobretudo na pintura eletroforética. Uma solução para este problema é a utilização de fosfatos bicatiônicos (fosfatos de zinco e manganês) e tricatiônicos (fosfatos de zinco, manganês e níquel), mais estáveis em soluções ácidas e básicas, sobre o substrato de aço galvanizado. Entretanto, na literatura, os dados referentes às características físicas e químicas destes fosfatos são ainda escassos [3,4].

Um dos maiores problemas na utilização de recobrimentos, como os fosfatos, em ambientes agressivos, é a possibilidade da existência de poros e *pinholes* (poros interconectados)[1]. A área descoberta de um metal através dos poros determina a qualidade das camadas de fosfato e a sua resistência à corrosão [5].

Valores aparentes de porosidade de 0,2% a 2% para recobrimentos de fosfato de zinco têm sido obtidos por diversas técnicas [6]. Os métodos tradicionais de determinação da porosidade baseiam-se em observação dos poros ativos depois de serem marcados quimicamente, sendo em sua grande maioria qualitativos [7]. Estas técnicas baseadas na observação e contagem de poros não são sensíveis a defeitos de pequenas dimensões, impossibilitando a detecção de trincas e poros minúsculos [8].

As técnicas eletroquímicas apresentam-se como alternativas de medição de porosidade e avaliação do desempenho de sistemas conjugados metal/recobrimento [9,10]. Os métodos eletroquímicos para a determinação da porosidade do filme baseiam-se na hipótese de que a baixa diferença de potencial existente entre o substrato/filme permite que a densidade de corrente do aço seja usada diretamente para a determinação da porosidade do filme [5]. A aplicação da técnica de impedância eletroquímica para sistemas metal/recobrimento tem resultado em novas informações relativas à sua degradação em meios corrosivos [11,12]. Devido à queda ôhmica deste processo, uma grandeza denominada R_i , resistência interna, dada no fundo do poro, pode quantificar o efeito da porosidade em relação à queda ôhmica dentro do poro e à espessura do revestimento.

O objetivo do presente trabalho é determinar a porosidade das camadas de fosfato de zinco, e de fosfatos de zinco modificados com níquel e manganês (antes referidos), sobre aço galvanizado, através de técnicas eletroquímicas, utilizando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 METODOLOGIA

A porosidade dos recobrimentos pode ser estimada, assumindo-se que estes são eletroquimicamente inertes em potenciais anódicos baixos, através da relação [5,13].

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}} \quad [1]$$

Definem-se os parâmetros:

- P = porosidade total do recobrimento
- R_{ps} = resistência de polarização do substrato
- R_p = resistência de polarização média (substrato revestido)
- ΔE_{corr} = diferença entre os potenciais de corrosão medidos do aço recoberto e do substrato, $\Delta E_{corr} = E_{corr}^{Catodo} - E_{corr}^{Anodo}$
- β_a = inclinação anódica de Tafel do substrato

O método é adequado para filmes eletroquimicamente inertes como os cerâmicos.

O valor de R_p foi obtido através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Todos os potenciais foram medidos com relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi um fio de platina.

O equipamento utilizado para a análise de Tafel e para a realização dos testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi o potenciostato AUTOLAB 30, acoplado ao microcomputador, controlado pelo software FRA for Windows v. 2.3 da Eco Chemie B. V., instalado no Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. A faixa de frequência empregada foi de 100 kHz até 5 mHz, com uma amplitude de 50 mV AC, no potencial de circuito aberto (E_{corr}).

O eletrólito usado foi uma solução de cloreto de sódio ($\text{NaCl } 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$), solução aquosa neutra, pH 6,7 a 7,3. Os resultados experimentais foram avaliados através de simulação de circuitos elétricos, aplicando-se o software ZSimpWin Version 2.0 da EChem Software.

Para se obter a curva de Tafel, polarizou-se o eletrodo de trabalho na faixa de ± 259 mV em torno do potencial de circuito aberto, segundo a norma ASTM G5 (1994), em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Os parâmetros eletroquímicos correspondentes foram obtidos usando-se o software GPES – General Purpose Electrochemical System V. 4.5, da Eco Chemie B. V.

Como eletrodos de trabalho ou teste, foram utilizadas chapas de aço eletrogalvanizado, fosfatizadas em cinco condições diferentes (Tabela 1).

Tabela 1. Composição química dos banhos de fosfatização utilizados.

Identificação das amostras	Tipo de recobrimento Formado	Composição química do banho (g/L)			Acidez (mL NaOH 0,1N)	
		Zn	Mn	Ni	Livre	total
E-F1	Tricatiônico	1,18	0,73	0,68	0,50	18,0
E-F2	Hopeita pura	1,23	-	-	0,50	17,9
E-F3	Hopeita modificada Mn	1,15	0,80	-	0,60	17,9
E-F4	Hopeita modificada Ni (baixo teor)	1,16	-	0,43	0,50	17,8
E-F5	Hopeita modificada Ni (alto teor)	1,16	-	0,86	0,60	17,9

O substrato foi o aço eletrolgalvanizado não fosfatizado, fornecido pela empresa USIMINAS. Foram realizadas análises usando-se absorção atômica das soluções eletrolíticas após os ensaios eletroquímicos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curva de Tafel

A Figura 1 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica da qual foi extraído o parâmetro β_a , da curva anódica de Tafel, para a determinação da porosidade através da equação [1]. Os parâmetros obtidos foram potencial de corrosão (E_{corr}) de -828 mV_{ecs}, e coeficiente de Tafel anódico $\beta_a = 57$ mV/decade.

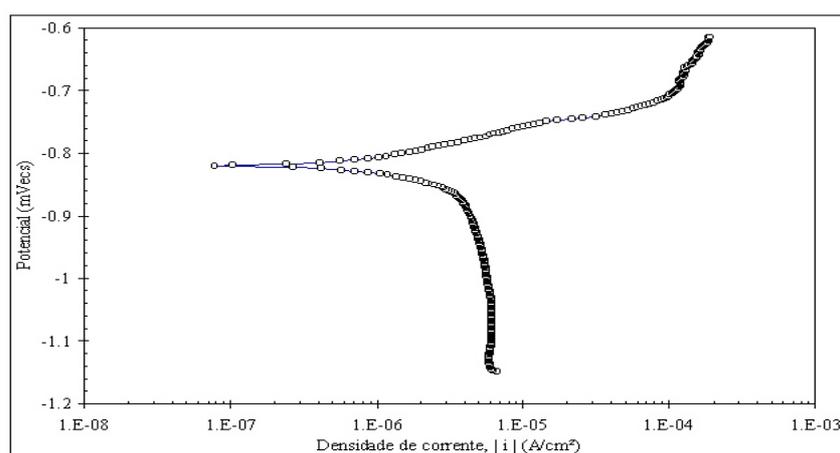


Figura 1. Curva de polarização potenciodinâmica do aço eletrolgalvanizado em NaCl 0,001 mol.L⁻¹.

3.2 Diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As Figuras 2 a 7 apresentam os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos.

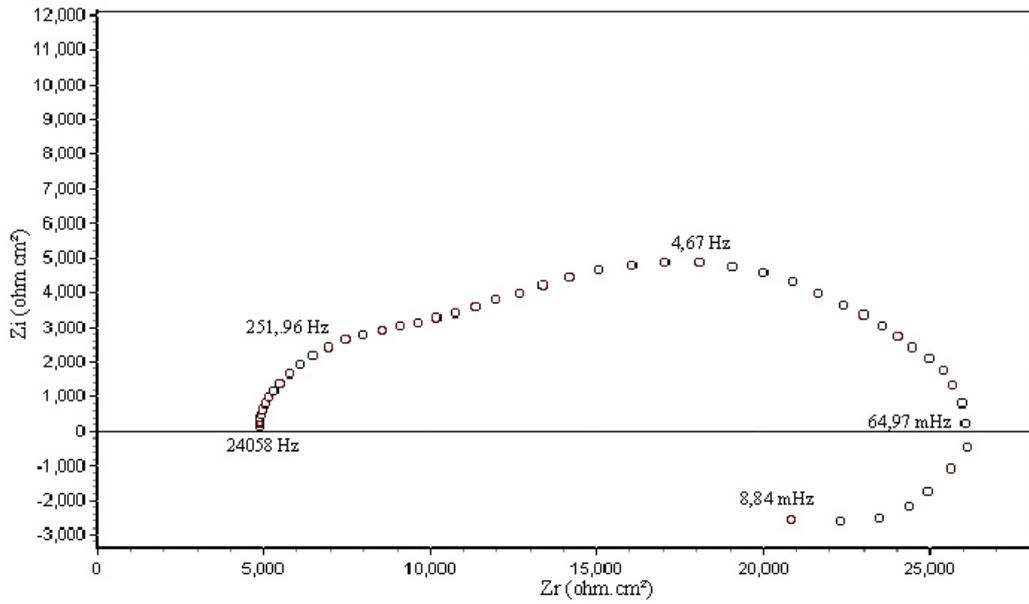


Figura 2. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço eletrogalvanizado em NaCl 0,001 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

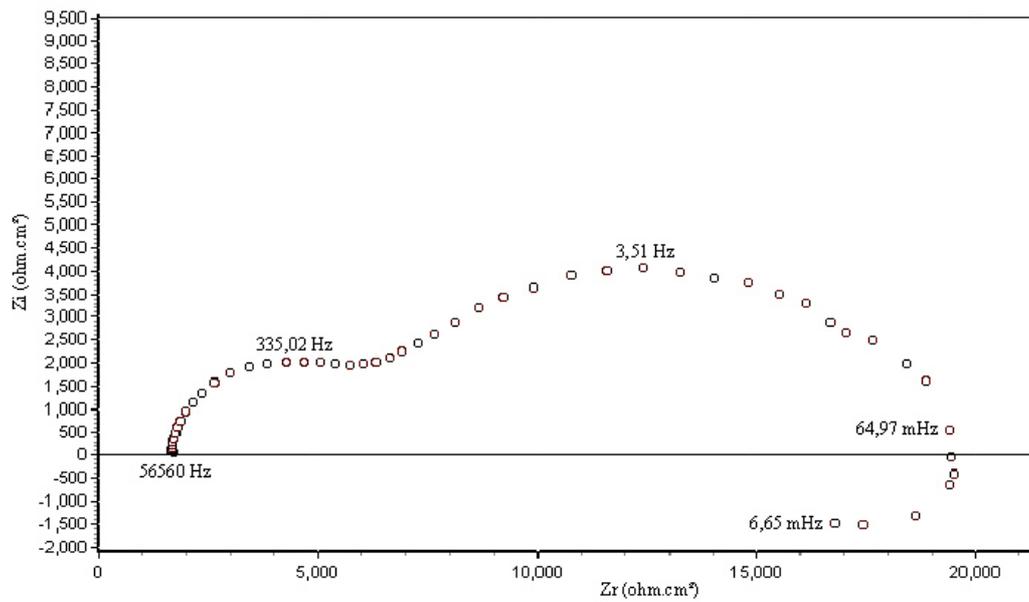


Figura 3. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço eletrogalvanizado, camada de fosfato alto níquel em NaCl 0,001 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

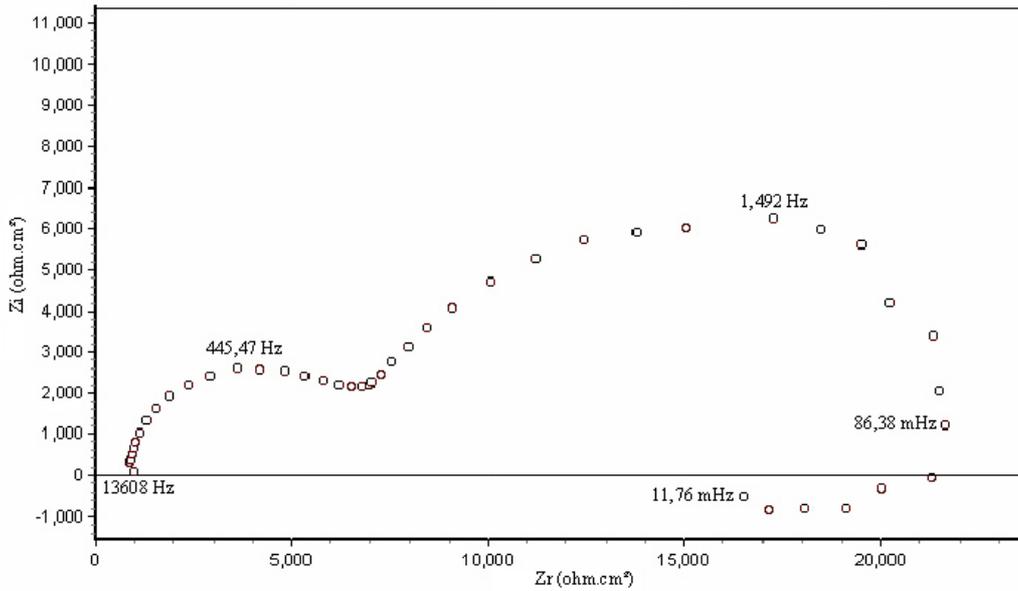


Figura 4. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço eletrogalvanizado, camada de fosfato baixo níquel em NaCl 0,001 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

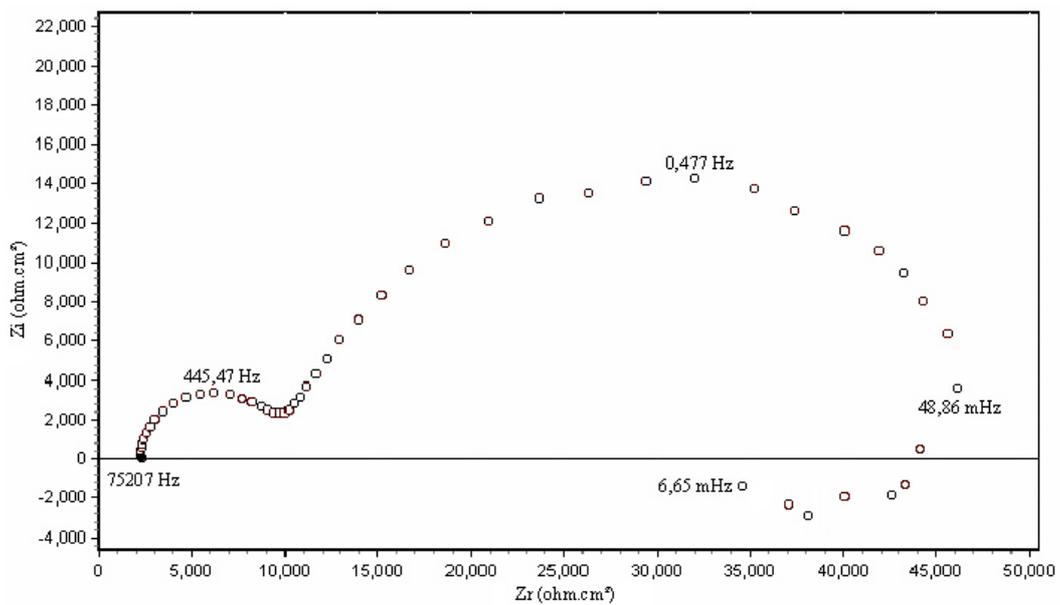


Figura 5. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço eletrogalvanizado, camada de fosfato hopeíta (Zn) em NaCl 0,001 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

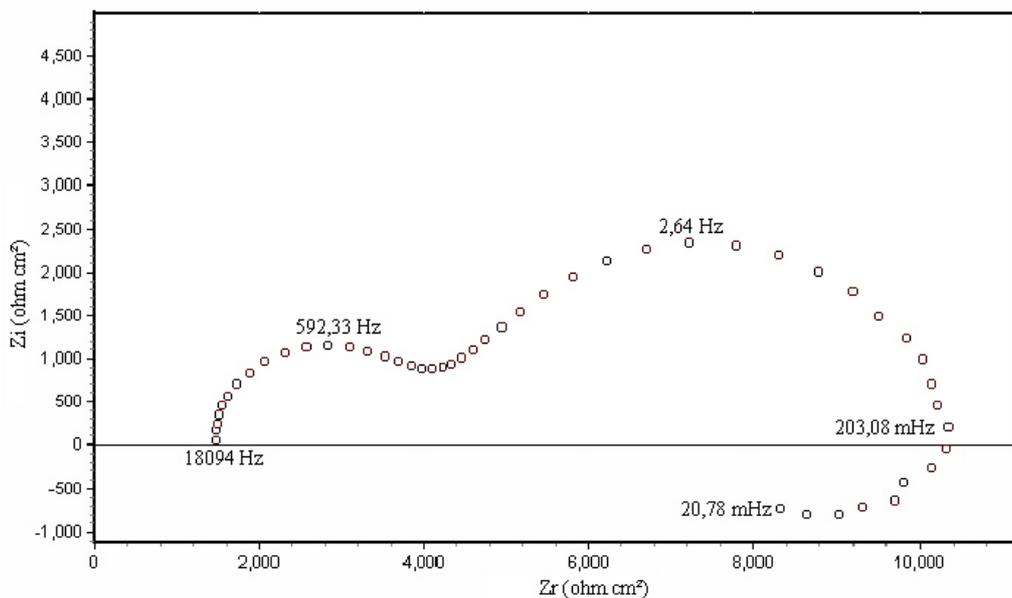


Figura 6. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço eletrogalvanizado, camada de fosfato bicatiônica (Zn-Mn) em NaCl 0,001 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

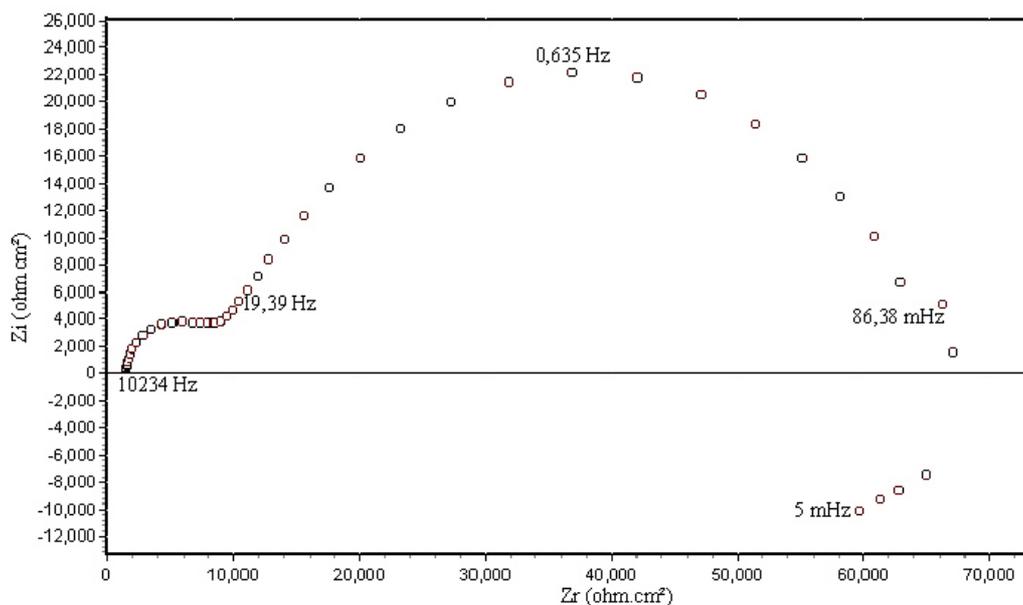


Figura 7. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço eletrogalvanizado, camada de fosfato tricatiônica (Zn-Mn-Ni) em NaCl 0,001 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

Os diagramas de impedância eletroquímica apresentados nas Figuras 2 a 7 indicam uma reação eletroquímica que apresenta duas etapas, sendo o sistema de corrosão controlado por mecanismo cinético, com pequeno controle difusional e diferentes coeficientes de difusão (segundo arco capacitivo), seguido por adsorção superficial (“loop” indutivo) [14]. O primeiro arco capacitivo refere-se ao recobrimento da superfície pela camada eletrogalvanizada e/ou fosfatizada; o segundo refere-se ao processo corrosivo por transferência de carga (no qual foi calculada R_p). Estes resultados estão de acordo com a literatura [15], que sugere a degradação de superfícies revestidas, seja por tintas ou revestimentos inorgânicos, conforme determinado nesta pesquisa.

O aparecimento do “loop” indutivo explica-se, de forma geral na literatura [16], por efeitos de rugosidade superficial (amostras sem revestimento) e de porosidade do recobrimento (amostras com revestimentos), além do processo de adsorção superficial [17].

A porosidade P foi determinada substituindo-se, na expressão [1], os parâmetros obtidos a partir dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica e da análise de Tafel (Figura 1). Na equação [1], $\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}}^{\text{Catodo}} - E_{\text{corr}}^{\text{Anodo}}$ foi o valor positivo obtido da diferença entre o potencial de corrosão do substrato (aço eletrogalvanizado) e o potencial de corrosão do conjugado (aço eletrogalvanizado revestido com a camada de fosfato). O coeficiente de Tafel anódico foi obtido anteriormente, $\beta_a = 57$ mV/decade. Os valores de R_p foram calculados usando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica. No diagrama de Nyquist, a intercessão do arco capacitivo com o eixo real na região de alta frequência fornece o valor da resistência da solução ou eletrólito, e a intercessão do arco capacitivo com o eixo real na região de baixa frequência fornece a soma da resistência do eletrólito e da resistência de polarização [14].

A Tabela 2 apresenta os parâmetros eletroquímicos característicos das Figuras 2 a 7.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos extraídos dos diagramas de impedância eletroquímica

Amostra	Área (cm²)	E_{corr} (mV_{ecs})	R_e (Ω.cm²)	R_p (Ω.cm²)	P (%)
Substrato	16	- 828	4882	9200	-
Zn - Alto Ni	10,9	-975	1628	8350	0,20
Zn - Baixo Ni	15,4	- 914	906	9000	3,05
Hopeíta (Zn)	17,6	- 867	2303	24800	8,44
Bicatiônico (Zn-Mn)	17,2	- 1012	1457	3800	0,15
Tricatiônico (Zn-Mn-Ni)	16,8	-890	1518	35550	2,22

Observa-se nesta tabela que a introdução da camada de fosfato reduz os potenciais de corrosão, para valores mais ativos. Uma possível explicação é de que a camada de fosfatos sendo porosa gera uma corrosão localizada do substrato de zinco, que se torna mais efetiva que a corrosão generalizada apresentada pelo substrato. Os resultados da análise da solução após os testes eletroquímicos usando-se absorção atômica reforçam esta hipótese. A solução eletrolítica após os testes com a amostra eletrogalvanizada apresentou um teor de zinco de 1,5 mg.L⁻¹. Já as soluções salinas após testes com as amostras galvanizadas e fosfatizadas apresentaram concentrações de zinco na faixa de 2,51 mg.L⁻¹ para a amostra recoberta com fosfato tricatiônico a 9,29 mg.L⁻¹ para as amostras recobertas com fosfato de zinco e níquel.

Analisando-se a Tabela 2 nota-se que, reduzindo-se o teor de níquel, de alto níquel (0,86%) para baixo níquel (0,43%), a resistência de polarização aumentou, com o

potencial de corrosão se tornando mais nobre. Entretanto, a porosidade foi aumentada de uma ordem de grandeza.

A introdução de níquel ao fosfato de zinco promoveu um efeito de redução da resistência de polarização e do potencial de corrosão. Entretanto, novamente, a porosidade foi reduzida. Uma explicação para tal comportamento pode ser que nesta análise fatores como a morfologia e distribuição de poros não são considerados.

A comparação entre hopeíta (Zn) e revestimento bicatiônico (Zn-Mn) permite observar que a introdução do Mn reduziu a resistência de polarização, tornando o potencial de corrosão mais ativo. No entanto, observa-se também que a porosidade do bicatiônico é cerca de cinquenta vezes inferior á da hopeíta. Como mostra a equação [1], a porosidade é função de relação matemática entre resistências de polarização multiplicada por uma potência de 10 que varia em função da diferença entre os potenciais de corrosão do substrato e do conjugado. Portanto, afirmar que uma maior resistência de polarização fornece uma menor porosidade não é estritamente verdadeiro.

Comparando-se o conjugado revestido com fosfato tricatiônico em relação ao conjugado recoberto com hopeíta, observou-se um aumento da resistência de polarização, sendo que o potencial de corrosão se manteve aproximadamente constante. Neste caso, a porosidade foi reduzida, o que é coerente com uma resistência à corrosão. Este resultado é coerente com dados da literatura [1] que afirmam que o tamanho do cristal no fosfato tricatiônico tende a ser menor que na hopeíta. Os resultados também estão coerentes com a maior utilização pela indústria automobilística de fosfato tricatiônico como camada de conversão e base para a pintura eletroforética.

Observa-se que a resistência do eletrólito não é constante. Isto é devido ao fato de que a interface metal/eletrólito não é polarizada no estado estacionário, com corrente contínua, mas antes, com corrente alternada pelo que, mesmo a baixa frequência, R_p não tem exatamente o valor obtido no processo a corrente contínua.

4 CONCLUSÕES

Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos indicam uma reação eletroquímica que apresenta duas etapas, com dois arcos capacitivos e um "loop" indutivo.

A introdução da camada de fosfato reduziu os potenciais de corrosão, para valores mais anódicos.

Reduzindo-se o teor de níquel, de alto níquel (0,86%) para baixo níquel (0,43%), a resistência de polarização aumentou, com o potencial de corrosão se tornando mais nobre. Entretanto, a porosidade foi aumentada de uma ordem de grandeza.

A introdução de níquel ao fosfato de zinco promoveu um efeito de redução da resistência de polarização e do potencial de corrosão. Entretanto, novamente, a porosidade foi reduzida.

A comparação entre hopeíta (Zn) e revestimento bicatiônico (Zn-Mn) permite observar que a introdução do Mn reduziu a resistência de polarização, tornando o potencial de corrosão mais ativo. No entanto, observa-se também que a porosidade do bicatiônico é cerca de cinquenta vezes inferior á da hopeíta.

Comparando-se o conjugado revestido com fosfato tricatiônico em relação ao conjugado recoberto com hopeíta, observou-se um aumento da resistência de polarização, sendo que o potencial de corrosão se manteve aproximadamente constante. Neste caso, a porosidade foi reduzida, o que é coerente com uma resistência à corrosão.

A maior porosidade foi apresentada pela camada de hopeíta, seguida do fosfato de zinco-baixo níquel.

O fosfato de zinco-alto níquel e o fosfato de zinco-manganês apresentaram os menores valores de porosidade, de cerca de 0,2%.

A resistência do eletrólito variou em relação às amostras analisadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LORIN, G. Phosphating of Metals. London: Finishing Publications, 1974.
- 2 FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FAMBRI, L.; BONORA, P. L.; **Progress in Organic Coatings**, v. 42, p. 65-74, 2001.
- 3 SATO, N.; MINAMI, T.; KONO, H.; **Surface and Coatings Technology**, v. 37, p.23-30, 1989.
- 4 OGLE, K.; TOMANDL, A.; MEDDAHI, N.; WOLPERS, M.. **Corrosion Science**, v. 46, p. 979-995, 2004.
- 5 CREUS, J.; MAZILLE, H.; IDRISSE, H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. **Surface & Coatings Technology**, v.130, p.224-232, 2000.
- 6 BOMBARA, G.; BERNABAI, U. On surface factors affecting the protectiveness of organic coatings on phosphastized steel. **Surface Technology**, v.11, p. 393-401, 1980.
- 7 JULVE, E. Determinación de la porosidad de los recubrimientos metálicos obtenidos por vía electrolítica: 1. Métodos utilizados en talleres galvanotécnicos. **Pintura y Acabados**, p. 80-86. 1986.
- 8 ROOS, J. R., CELIS, J. P.; CHONGLUN, F. Coulometric measurement of the porosity in thin nickel coatings, **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, n. 04, p. 1096-1099. 1990.
- 9 LEIDHEISER JR., H. **Corrosion**, 39 p.189, 1983.
- 10 SKERRY, B. S.; EDEN, D. A., **Progress in Organic Coatings**, v. 15, p. 269, 1987.
- 11 DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L.; LOCASPI, A.; BONORA, P. L., **Electrochim. Acta**, 38, p.1945, 1993.
- 12 MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S.L.; KENDIG, M.W., **Corrosion Science**, v.26, p. 734, 1986.
- 13 AROMAA, J. et alli. **Materials Science Engineering A**, v. 140, p. 722-726, 1991.
- 14 WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo. 2003. 166p.
- 15 PYC, W. A. Field performance of epoxy-coated reinforcing steel in Virginia Bridge Decks. Virginia: Blacksburg – Virginia Polytechnic Institute and State University. 1998. 199p. Dissertation (Doctor of Philosophy in Civil Engineering). 1998.
- 16 SILVERMAN, D. C. Primer on the AC Impedance Technique. In: Baboian, R. (ed.). **Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering**. Texas: Houston – NACE – National Association of Corrosion Engineers, p. 73-79, 1986.
- 17 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina. 1996. 471p.

EVALUATION OF POROSITY OF PHOSPHATE CONVERSION COATINGS ON GALVANIZED STEEL USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES¹

G. F. A. Reis²
V. C. Lins³
M. M. R. Castro³
C. R. Araújo⁴
T. Matencio⁵

Abstract

Hopeite-type coatings in which zinc is partially replaced by other metals like manganese and nickel are of great interest for the automotive and home appliance industries. Such industries use phosphate conversion coatings as a surface pre-treatment before painting on galvanized steel. The exposed metal area through pores and pinholes of the coatings determines the quality and corrosion resistance of coatings. Porosity between 0.2 % and 2 % of the phosphate layers is obtained using several techniques. In this work, techniques of electrochemical impedance spectroscopy are used in determining porosity of zinc phosphates, nickel, and manganese modified zinc phosphates on electro-galvanized steel. The coating porosity can be related to the polarization resistance and open circuit potential of the substrate and the steel coating, the anodic Tafel constant of the substrate. This method is adequate for electrochemical inert coatings. Impedance measurements were carried out at the open circuit potential after immersing the sample in the electrolyte solution, using an AUTOLAB 30 potentiostat. The electrolyte used was a 0.58 g.L⁻¹ sodium chloride solution. EIS measurements were done using a frequency range of 100 KHz to 5 mHz. The applied voltage of the sinusoidal wave was 50mV. The electrochemical reaction showed two capacitive arcs. The nickel and manganese addition decreased the polarization resistance and corrosion potential of material and the phosphate porosity. The sample covered with zinc phosphate modified with manganese and nickel showed a higher polarization resistance and a lower porosity than the sample covered with hopeite.

Key-words: Electrochemical impedance spectroscopy; Porosity; Electrogalvanized steel; Zinc modified phosphate.

¹ Technical contribution to the 60^o Annual Congress of the Brazilian Association of Metallurgy and Materials, Belo Horizonte, July, 19-22, 2005

² Chemist, Teacher, Chemistry Department of Federal University of Minas Gerais

³ Dr., ABM Member, Professor, Corrosion and Surface Engineering Laboratory, Chemical Engineering Department, Federal University of Minas Gerais

⁴ M. Sc., ABM Member, Metallurgical Engineering

⁵ Dr., Professor, Chemistry Department of Federal University of Minas Gerais