

# INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO SOBRE A MORFOLOGIA DE CAMADAS DE FOSFATO<sup>1</sup>

Cynthia Helena Soares Bouças Teixeira<sup>2</sup>  
Evandro Azevedo Alvarenga<sup>3</sup>  
Wander Luiz Vasconcelos<sup>4</sup>

## Resumo

Os parâmetros de processo selecionados para a análise foram o método de aplicação da solução fosfatizante e a concentração do refinador. Foram avaliados quatro tipos de substrato, os aços carbono-comum, eletrogalvanizado e galvanizados a quente sem e com tratamento térmico da camada de zinco. Os resultados indicaram que a influência do método de aplicação da solução fosfatizante foi mais evidente. Para o aço carbono fosfatizado por aspersão obteve-se cristais de fosfato na forma de pétalas, enquanto na fosfatização por imersão os cristais eram, preferencialmente, cúbicos. Nos aços revestidos com zinco, formou-se apenas cristais na forma de pétalas. Quanto à massa de camada e ao tamanho de cristal, ambos apresentaram-se menores na fosfatização por aspersão, o que resultou numa maior porosidade da camada. Com relação ao refinador, à medida que a sua concentração diminuiu, o tamanho dos cristais de fosfato, bem como, a porosidade da camada aumentou, com exceção do aço eletrogalvanizado em que a porosidade na condição sem refinador foi semelhante à condição de imersão normal. Observou-se, também, que na condição sem refinador a massa de camada para os aços galvanizados aumentou, atingindo valores acima dos usuais.

**Palavras-chave:** Aspersão; Imersão; Refinador; Morfologia da camada de fosfato.

## INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE MORPHOLOGY OF PHOSPHATE COATINGS

### Abstract

The process parameters selected to get phosphate coatings were application method of phosphate solution and refiner concentration. It also was evaluated the type of substrate, being used common-carbon, electrogalvanized, hot dip galvanized and galvanized steel. The results showed that influence of application method of phosphating solution was more evident. Crystals petaled shape were obtained for carbon steel phosphated by aspersion, while crystals preferentially cubic were obtained in the immersion phosphating. It was obtained petaled crystals of phosphate for galvanized steels. Coating mass and crystal size were smaller in the aspersion method, resulting in the higher coating porosity. It was verified that crystal size and porosity increased when refiner concentration decreased, with the exception of electrogalvanized steel which the porosity without refiner condition did not change in respect to normal immersion condition. Besides, it was observed also, that in the condition without refiner the phosphate coating mass of the galvanized steels increased, reaching values above usual ones.

**Key words:** Aspersion; Immersion; Refiner; Morphology of phosphate coating.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 45° Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 21 a 24 de outubro de 2008, Ipojuca - Porto de Galinhas - PE

<sup>2</sup> Membro da ABM, Engenheira Química, D.Sc.; Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga/MG.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Químico, D.Sc.; Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga/MG.

<sup>4</sup> Membro da ABM, Professor Associado, Ph D., CPGEMM/UFMG, Belo Horizonte/MG.

# 1 INTRODUÇÃO

Na fosfatização do aço carbono-comum a forma dos cristais de fosfato depende basicamente da fase cristalina de fosfato presente, fosfofilita ou hopeíta, dando origem a cristais com formatos cúbicos ou de pétalas. Já no caso dos aços revestidos com zinco tem-se presente, praticamente, apenas a fase hopeíta e os cristais formados têm o aspecto de pétalas. A forma dos cristais influencia outros parâmetros da camada de fosfato como, por exemplo, a sua porosidade. Assim, pode-se ter para uma mesma faixa de massa de camada, porosidade e geometria de cristais diferentes.<sup>(1-5)</sup>

A utilização de refinador de camada influi na morfologia dos cristais de fosfato, pois afeta o número de sítios ativos, a sua distribuição e o seu nível de energia.<sup>(6)</sup> Esses sítios são responsáveis pela nucleação de cristais de fosfato que, por sua vez, recobrem toda a superfície do material ao se expandirem. Quanto maior for o número de sítios de nucleação, menor será o tamanho dos cristais e, conseqüentemente, menor a porosidade da camada de fosfato.

O método de deposição da camada de fosfato também contribui na formação das fases cristalinas.<sup>(7-10)</sup> Essa influência deve-se ao modo de contato entre a solução fosfatizante e a superfície metálica, resultando em diferentes concentrações de cátions do metal sobre a superfície que está sendo fosfatizada. Na fosfatização por aspersão, devido à agitação da solução fosfatizante, os cátions metálicos não têm tempo suficiente para se concentrarem próximo à superfície do material, sendo diluídos no banho fosfatizante. Nesse caso, a fase hopeíta é formada preferencialmente, devido aos próprios constituintes da solução de fosfatização, não havendo, praticamente, contribuição do substrato metálico. Na fosfatização por imersão, devido à menor agitação do banho, é mais fácil haver concentração de cátions metálicos na superfície do material, permitindo a formação de mais de uma fase cristalina, como por exemplo, a fosfofilita quando o substrato é de aço carbono e a hopeíta quando se trata de aço com revestimento de zinco. O método de deposição influencia também na dimensão dos cristais de fosfato, bem como na porosidade da camada.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do método de deposição da camada e da concentração de refinador na formação morfológica de camadas de fosfato, principalmente no que diz respeito a sua porosidade.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Substratos Metálicos

Amostras de aços carbono-comum (CC), Usigalve (EG) e galvanizados a quente sem e com tratamento térmico da camada de zinco (Usigal-GI e Usigal-GA) foram cortados em corpos-de-prova com dimensões de 100 mm x 150 mm e fosfatizados em laboratório. O processo de fosfatização consistiu inicialmente em desengraxamento químico com solução de Ridoline 1565, seguido de lavagem, ativação com solução de titânio coloidal Fixodine ZL Plus, fosfatização com Granodine 952M e lavagem final. Foram empregadas quatro condições de fosfatização: i) condição “A”: processo por aspersão; ii) condição “I”: processo por imersão; iii) condição “I(½ R)”: processo por imersão com metade da concentração de refinador e iv) condição “I(SR)”: processo por imersão sem utilização de refinador. É importante ressaltar que a etapa de passivação não foi realizada porque desejava-se avaliar a porosidade das camadas de fosfato.

## 2.2 Massa da Camada de Fosfato

Para a determinação da massa de camada de fosfato foram utilizados cinco corpos-de-prova nas dimensões de 40 mm x 80 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados e depois imersos em solução 0,5% p/v de CrO<sub>3</sub> a 70°C durante cinco minutos para a remoção da camada de fosfato. Em seguida, foram lavados com água destilada, secos em nitrogênio e pesados novamente. A massa da camada de fosfato foi calculada utilizando-se a equação (1), na qual:  $M_{\text{fosfato}}$  é a massa da camada de fosfato [g/m<sup>2</sup>];  $M_i$  é a massa inicial do corpo-de-prova fosfatizado [g];  $M_f$  é a massa final do corpo-de-prova após a remoção da camada de fosfato [g] e  $A$  é a área do corpo-de-prova (m<sup>2</sup>).

$$M_{\text{fosfato}} = \frac{M_i - M_f}{A} \quad (1)$$

## 2.3 Identificação de Fases na Camada de Fosfato

A identificação de fases cristalinas presentes nas camadas de fosfato foi realizada por difração de raios X (DRX). O difratômetro utilizado foi o Rigaku, série Geigerflex, com tubo de cobre, com tempo de contagem *step time* de 1 segundo e com espaçamento de aquisição de dados *step size* de 0,02°.

## 2.4 Morfologia da Camada de Fosfato

Os aspectos morfológicos das camadas de fosfato foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se o equipamento Stereoscan 360/Cambridge, de 20 kV. Analisou-se o tamanho, a forma dos cristais e homogeneidade da camada, com registro fotográfico.

O tamanho médio de cristal foi calculado utilizando-se fotomicrografias com ampliação de 2000 vezes. Foram realizadas medições em 5 campos diferentes e em cada campo 10 medições, totalizando 50 medições por corpo-de-prova. Foram escolhidos para a medição, os cristais que apresentavam uma boa distinção de seu contorno, sendo medida a maior dimensão de cada cristal. Foi utilizado o analisador de imagens Quantimet 600HR.

## 2.5 Porosidade da Camada de Fosfato

A porosidade das camadas de fosfato foi determinada por técnica eletroquímica de polarização catódica voltamétrica, que avalia a porosidade relativa aos poros passantes<sup>(11)</sup>. Como eletrólito empregou-se solução 0,5 N de sulfato de sódio a 25°C. O equipamento utilizado nas medições foi o potenciostato EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A.

# 3 RESULTADOS

## 3.1 Massa da Camada de Fosfato

Os resultados das determinações das massas de camadas de fosfato são apresentados na Tabela 1. Observa-se que as menores massas de camada foram obtidas no processo por aspersão, o que se deve à formação mais rápida da

camada nesse processo. Na fosfatização por imersão o processo difusional é mais lento, os cristais tendem a crescer mais e as massas de camada são maiores. Quanto ao processo por imersão na condição “I(SR)”, nota-se massas bastante elevadas para todos os aços, com exceção do aço carbono-comum. Nesse caso, a ausência de refinador leva à formação de cristais mais grosseiros e de camadas menos compactas. Nas demais condições de processo as massas variaram pouco. Esses resultados são condizentes com aqueles esperados nos processos em que se varia o tipo de aço e a concentração do refinador.

**Tabela 1.** Resultados das massas de camada de fosfato depositadas sobre os aços carbono-comum, Usigalve, Usigal-GI e Usigal-GA.

TIPO DE AÇO	MASSA DE CAMADA DE FOSFATO (g/m <sup>2</sup> )			
	A	I	I(½ R)	I(SR)
CC	1,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,5 ± 0,4
EG	3,3 ± 0,1	5,0 ± 0,2	4,5 ± 0,1	8,9 ± 0,1
GI	2,4 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2
GA	4,1 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	8,2 ± 0,1

### 3.2 Identificação de Fases na Camada Fosfato

Os resultados de difração de raios-X mostraram, qualitativamente, para o aço carbono-comum uma mistura de fases, hopeíta e fosfofilita, e para os aços Usigalve, Usigal-GI e Usigal-GA apenas a fase hopeíta. A formação de diferentes fases de fosfato é devida, entre outros fatores, ao tipo de substrato utilizado. Na fosfatização do aço carbono comum, em que o banho é a fonte de zinco e o substrato é a fonte de íons ferrosos, obtém-se uma mistura de fases hopeíta e fosfofilita. Já no caso dos aços galvanizados, a única fase formada é a hopeíta, uma vez que tanto o banho quanto o substrato contribuem apenas com o zinco.

É importante ressaltar que nos difratogramas de raios-X os picos de hopeíta e de fosfofilita apresentaram deslocamentos em relação aos picos dessas fases puras, o que indica que as fases identificadas provavelmente são fases modificadas pela substituição do zinco pelo manganês e níquel. Esses elementos, provenientes do fosfato tricatiônico (Zn/Ni/Mn) são incorporados na camada de fosfato formando estruturas cristalinas menos solúveis nos processos de pintura.

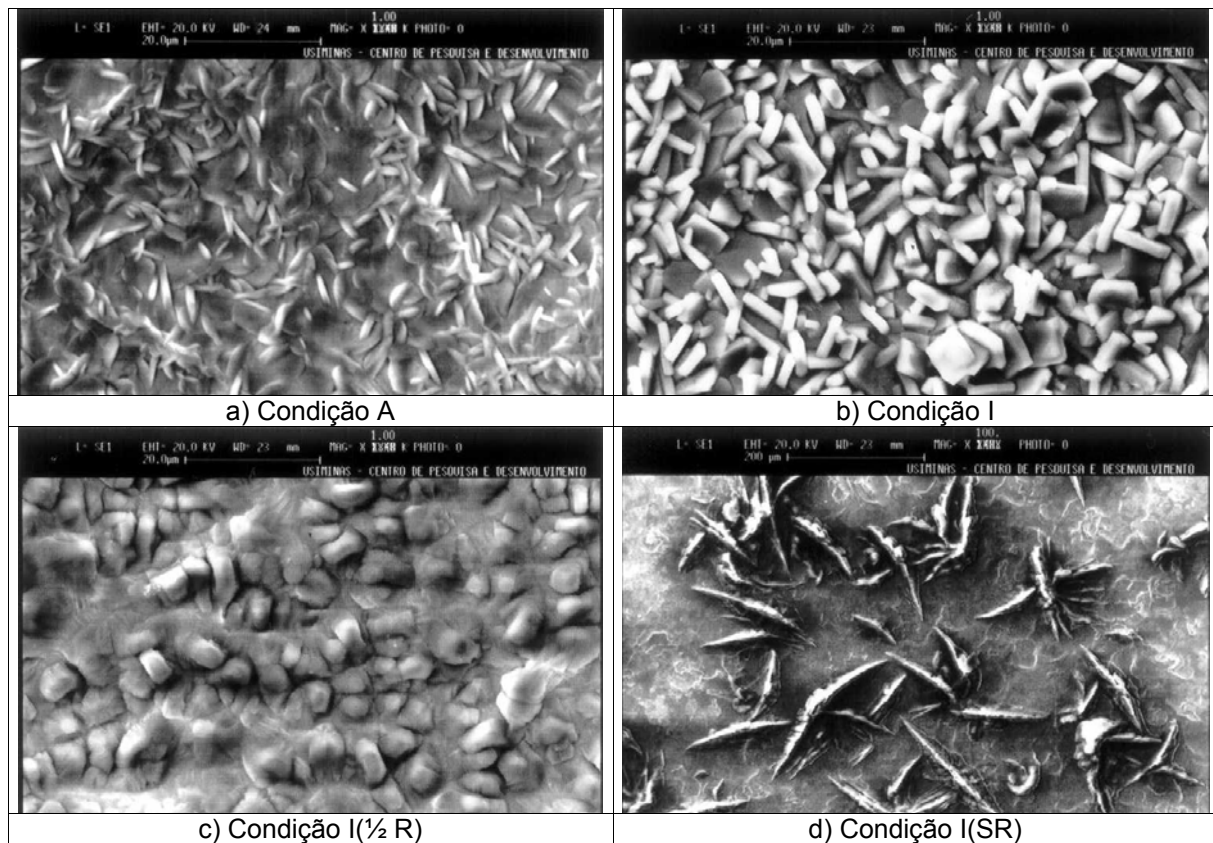
### 3.3 Morfologia da Camada de Fosfato

#### 3.3.1 Forma dos cristais de fosfato

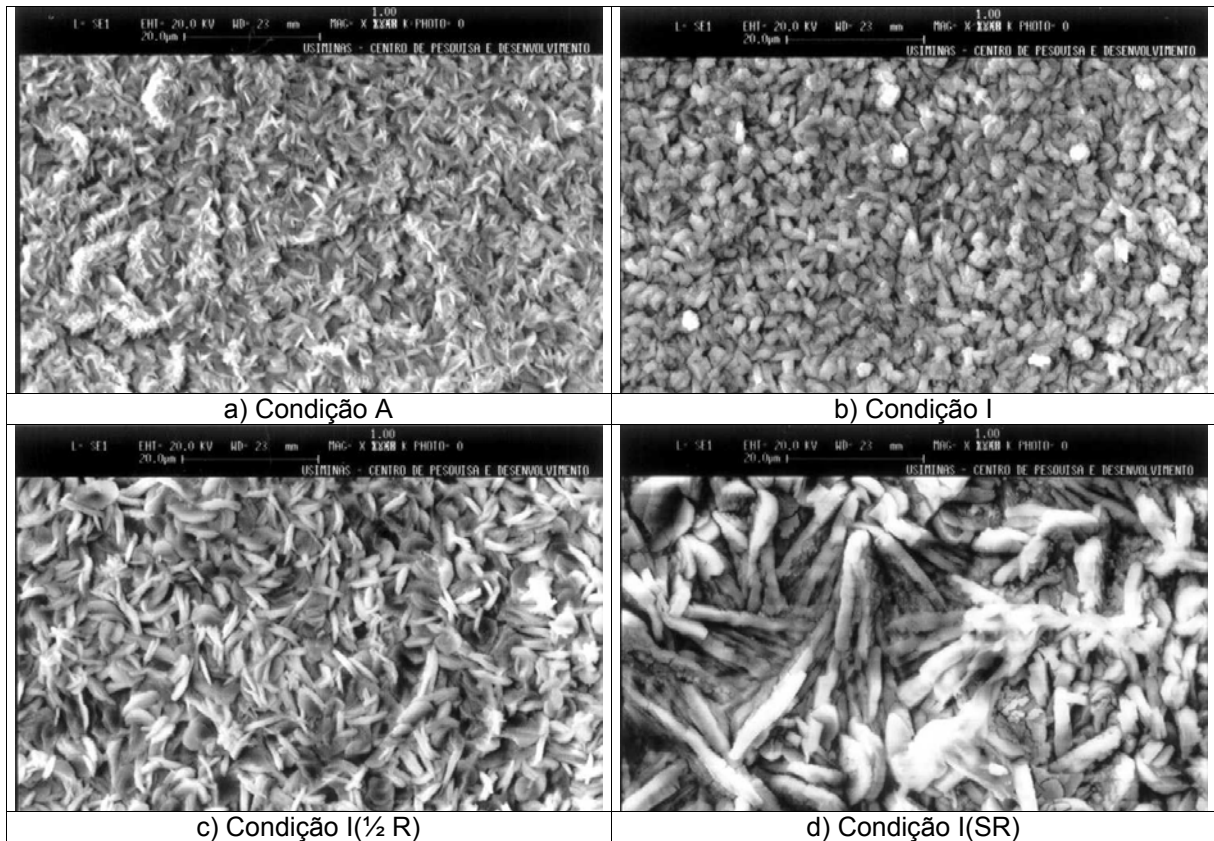
Os aspectos morfológicos das camadas de fosfato observados via microscopia eletrônica de varredura, encontram-se nas Figuras 1 a 4. No caso do aço carbono-comum fosfatizado na condição “A”, Figura 1a, os cristais de fosfato apresentaram formas arredondadas, aproximando-se do formato de uma pétala. Alguns cristais crescem perpendicularmente ao substrato, outros inclinados, indicando a possibilidade de uma orientação cristalográfica entre os cristais de fosfato e os grãos da superfície do aço. Para essa condição, a hopeíta foi o principal componente da camada de fosfato. Nas condições “I” e “I(½ R)”, Figuras 1b e 1c, os cristais de fosfato apresentam formas cúbicas. Para essas condições a fase fosfofilita foi a principal componente da camada de fosfato.

Para os aços revestidos com zinco, Figuras 2 a 4, observa-se cristais na forma de pétalas e tem-se apenas a fase hopeíta na constituição das camadas de fosfato. No caso específico do aço Usigal-GA fosfatizado na condição “A”, Figura 4a, percebe-se

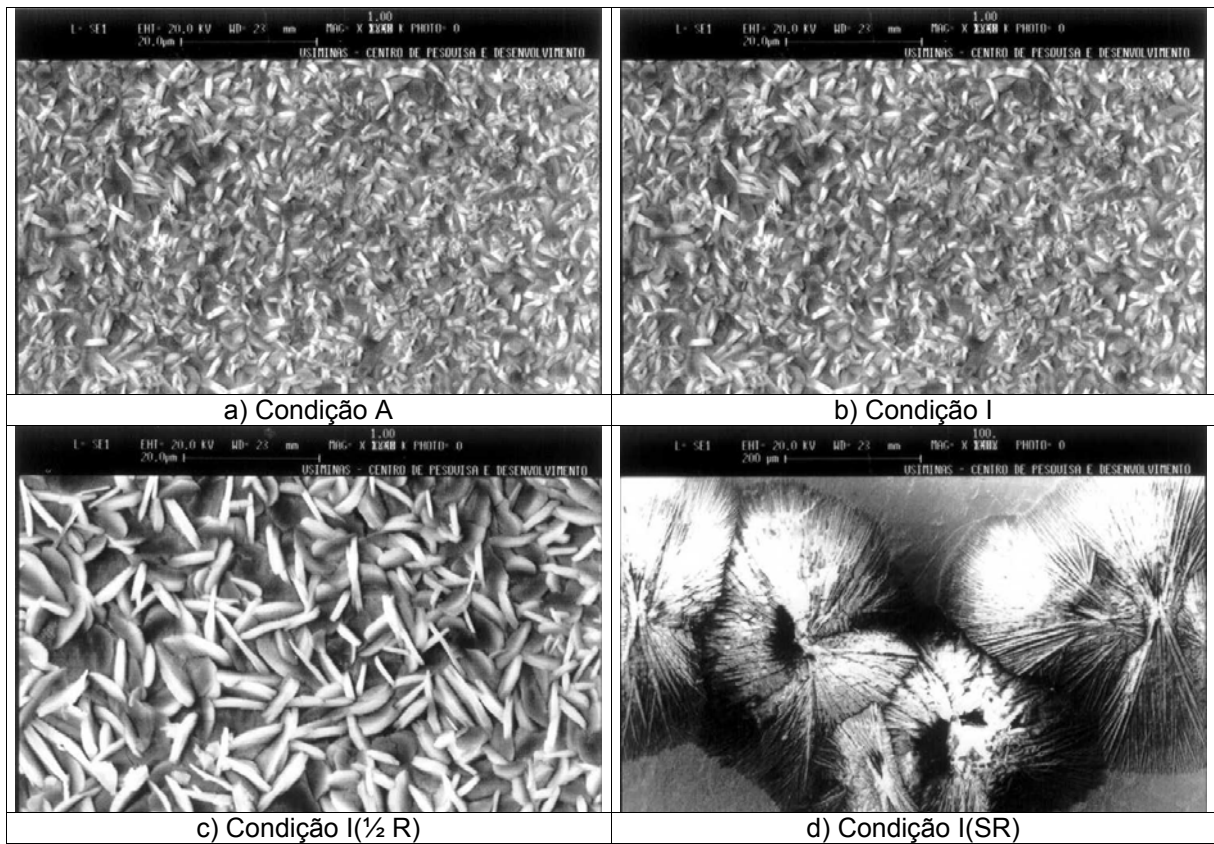
além dos cristais de fosfato a presença da borra proveniente do banho. Esse problema pode ocorrer se o banho não for filtrado adequadamente. Ainda nesse caso, a forma dos cristais é a de pétalas, porém com cristais mal definidos. Para todos os materiais fosfatizados na condição "I(SR)", Figuras 1d, 2d, 3d e 4d, observa-se morfologias muito heterogêneas. Além disso, nota-se que para os aços carbono-comum, Usigal-GI e Usigal-GA, Figuras 1d, 3d e 4d, o recobrimento da camada de fosfato é bastante falho, expondo-se o substrato metálico entre os cristais de fosfato. Nessa condição de fosfatização, devido à não utilização do refinador de cristais, as camadas são menos compactas, pois os cristais crescem de maneira desorganizada e assumem formas muito complexas, algumas até amorfas, o que dificulta a sua descrição. No caso do aço Usigalve, figura 2d, observa-se cristais de fosfato muito grandes misturados a outros muito finos, recobrendo praticamente toda a superfície do aço. Esse comportamento evidencia a melhor fosfatabilidade desse substrato em relação aos demais galvanizados, os quais apresentam alumínio em sua composição.



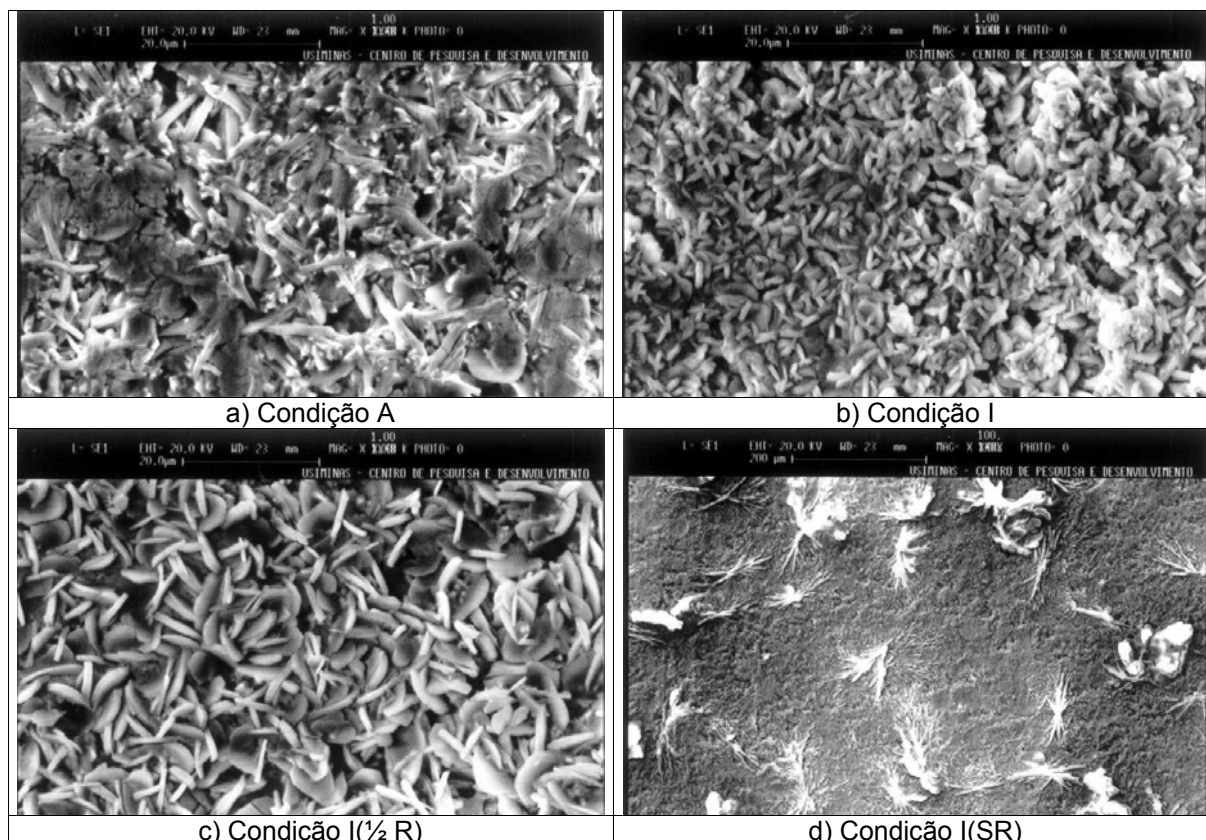
**Figura 1.** Aspectos típicos das camadas de fosfato sobre o aço carbono-comum, observados via microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 2.** Aspectos típicos das camadas de fosfato sobre o aço Usigalve, observados via microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 3.** Aspectos típicos das camadas de fosfato sobre o aço Usigal-GI, observados via microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 4.** Aspectos típicos das camadas de fosfato sobre o aço Usigal-GA, observados via microscopia eletrônica de varredura.

### 3.3.2 Tamanho dos cristais de fosfato

Os tamanhos médios dos cristais de fosfato, medidos via microscopia eletrônica de varredura, são apresentados na Tabela 2. Com relação aos métodos de aplicação, observa-se que, para as características do banho utilizado neste estudo, os cristais obtidos por aspersão apresentaram, em geral, tamanhos médios menores que aqueles obtidos por imersão.

**Tabela 2.** Tamanho médio dos cristais de fosfato depositados sobre os aços carbono-comum, Usigalve, Usigal-GI e Usigal-GA.

TIPO DE AÇO	TAMANHO MÉDIO DO CRISTAL DE FOSFATO ( $\mu\text{m}$ )			
	A	I	I( $\frac{1}{2}$ R)	I (SR)
CC	$4,6 \pm 1,2$	$5,5 \pm 1,7$	$8,0 \pm 1,5$	$135,2 \pm 51,6$
EG	$2,4 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,4$	$4,9 \pm 1,0$	$17,5 \pm 4,5$
GI	$2,2 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,9$	$6,4 \pm 1,1$	$505,0 \pm 51,1$
GA	$7,0 \pm 2,0$	$3,3 \pm 0,7$	$5,7 \pm 1,6$	$110,5 \pm 27,5$

Quando da diminuição da concentração do refinador, verificou-se que o tamanho dos cristais tendeu a aumentar, o que se deve à diminuição da taxa de nucleação dos cristais. No caso extremo da condição "I(SR)", o crescimento dos cristais ocorre de maneira desordenada, o que dificulta a definição dos cristais e a sua medição.

### 3.4 Porosidade da Camada de Fosfato

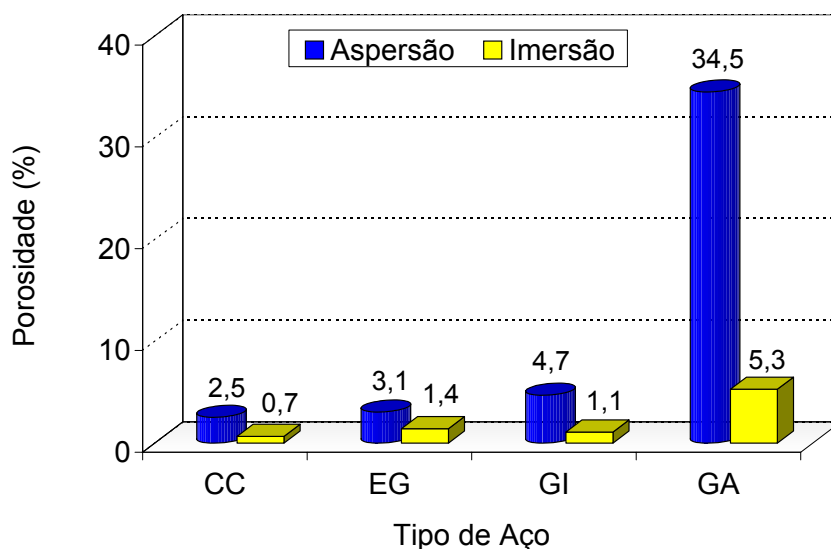
Os resultados de porosidade das camadas de fosfato são apresentados na Tabela 3. Esses resultados mostram que a porosidade alterou com o tipo de substrato

metálico e com as condições de processo. No primeiro caso, observa-se que a porosidade variou em diferentes níveis para cada aço de acordo com as suas características, tais como a composição de alumínio da camada de zinco, a qual dificulta a fosfatização. O aço Usigal-GI tem o teor de alumínio mais elevado, seguido do Usigal-GA, enquanto o Usigalve não apresenta alumínio em sua composição. Outro fator a ser considerado é o grau de limpeza da superfície, tendo-se para o Usigal-GA uma superfície mais irregular, o que dificulta a limpeza e prejudica a formação de uma camada com cristais finos e de baixa porosidade. Com relação à condição de processo, à medida que a concentração do refinador diminui a porosidade das camadas aumentou, o que pode ser explicado pela diminuição da nucleação de cristais na superfície formando cristais maiores e camadas menos compactas.

**Tabela 3.** Porosidade das camadas de fosfato depositadas sobre os aços carbono-comum, Usigalve, Usigal-GI e Usigal-GA.

TIPO DE AÇO	POROSIDADE DA CAMADA DE FOSFATO (%)			
	A	I	I(½ R)	I(SR)
CC	2,5 ± 0,3	0,7 ± 0,2	16,5 ± 1,2	>90
EG	3,1 ± 1,7	1,4 ± 0,1	5,0 ± 0,4	1,4 ± 0,5
GI	4,7 ± 1,7	1,1 ± 0,1	9,0 ± 2,9	16,8 ± 6,4
GA	34,5 ± 2,7	5,3 ± 0,8	7,9 ± 1,6	13,9 ± 2,2

Outro aspecto relevante é a influência do método de fosfatização sobre a porosidade da camada, conforme mostrado na Figura 5. De acordo com essa figura, a porosidade das camadas de fosfato obtidas por aspersão foram maiores que as obtidas por imersão, pois nos processos por imersão a atuação do refinador é mais eficiente, devido ao maior tempo de contato do banho de fosfato com o substrato.



**Figura 5.** Influência do método de aplicação da solução de fosfatização na porosidade de camadas de fosfato.

#### 4 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que o método de aplicação influencia a formação da camada de fosfato, alterando a morfologia, a formação de fases, o tamanho dos cristais, a massa e a porosidade da camada. No processo por aspersão a fase hopeíta formou-



se preferencialmente para o aço carbono-comum, dando origem a cristais com forma de pétalas. Nos processos por imersão obteve-se, para o aço carbono-comum, camadas de fosfato com predominância da fase fosfofilita e com cristais com forma cúbica. Esse comportamento se deve ao maior tempo de contato do substrato com o banho fosfatizante nos processos por imersão, o que favorece o aumento da concentração de ferro para a formação da fosfofilita. Para os aços galvanizados as camadas de fosfato constituídas apenas de hopeíta, indiferente do método de aplicação, apresentaram cristais com formato de pétalas. Nesse caso, a fosfofilita não é formada, pois o substrato não fornece o ferro para a sua formação.

No processo por aspersão obteve-se cristais e massas de camada menores em relação aos materiais processados por imersão. Devido à formação mais rápida da camada no processo de aspersão, os cristais e as massas são menores. Em função disso, as camadas obtidas pelo método de aspersão apresentaram porosidades maiores.

Quanto à concentração do refinador, observou-se sua influência no tamanho dos cristais, na massa e na porosidade da camada de fosfato. Verificou-se que, à medida que a concentração de refinador diminuiu, o tamanho dos cristais de fosfato aumentou, o que se deve à menor nucleação de cristais na superfície do substrato. Com relação à massa de camada, observou-se comportamentos distintos entre o aço carbono-comum e os aços galvanizados. No caso do aço carbono-comum, a massa de camada diminuiu com a redução da concentração de refinador. Para os aços revestidos com zinco, a massa de camada aumentou para valores acima dos usuais na condição sem refinador. Nesse caso, a ausência do refinador leva à formação de cristais mais grosseiros e de camadas menos compactas. As variações de tamanho de cristal e de massa de camada afetaram a porosidade das camadas de fosfato. No caso dos aços carbono-comum, Usigal-GI e Usigal-GA, à medida que a concentração de refinador diminuiu a porosidade da camada aumentou, devido à menor compactação dos cristais de fosfato. Enquanto no caso do aço Usigalve fosfatizado houve pouca influência da concentração de refinador em função ausência de alumínio na camada de zinco, promovendo uma maior fosfatabilidade desse material.

## REFERÊNCIAS

- 1 DEBNATH, N. C.; ROY, P. K. Effect of steel surface composition on the structure and quality of phosphate coating, *Mikrochimica Acta*, v. 74, n. 1, pp. 17-20, 1996.
- 2 GHALI, E. Influence of the surface condition of steel on the kinetics of phosphatation and on the properties of the phosphate layer, *Corros Trait. Prot. Fin.*, v.16, n.6, pp. 286-291, 1968.
- 3 MAEDA, S. Surface characteristics that control the phosphatability of cold-rolled steel sheet, *Journal of Coatings Technology*, v.55, n.707, pp. 43-52, December, 1983.
- 4 KARGOL, J. A.; JORDAN, D. L.; PALERMO, A. R. The influence of high strength cold rolled steel and zinc coated steel surface characteristics on phosphate pretreatment, *Corrosion*, v.39, n.6, pp. 213-218, June/1983.
- 5 ELIAS, C. N.; ALCALÁ-VELA, J. A. Phosphate coating on galvanized steel sheets, *Acta Microscopica, Proceedings XVI Meeting of the Brazilian Society for Electron Microscopy*, v.6, Supl. A, pp. 320-321, September, 1997.
- 6 STRUCS, R. L. Refinadores de camada: o que são e como funcionam, *Tratamento de Superfície*, v.106, pp.30-32, março/abril, 2001.

- 7 BIBIKOFF, W. Fosfatização à base de fosfatos de zinco e zinco e ferro, Anais do Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície, São Paulo: ABTS, p.275-284, 1985.
- 8 NARAYANAN, T. S. N. S. Influence of various factors on phosphatability - An overview, Metal Finishing, v.94, n.6, pp. 86-90, June, 1996.
- 9 BIESTEK, T.; WEBER, J. Electrolytic and Chemical Conversion Coatings. 1st ed. Wydawnictwa: Portecilles. 1976, 432 p.
- 10 PANOSSIAN, Z. Fosfatização de chapas para a indústria automobilística - Uma revisão, II Workshop FINEP-RECOPE: Qualificação de Chapas para a Indústria Automobilística, Dept. de Engenharia Mecânica da EPUSP, São Paulo, SP, abril, 1999.
- 11 TEIXEIRA, C. H. S. B. Influência de Parâmetros de Processo sobre a Morfologia de Camadas de Fosfato e o Desempenho de Aços Fosfatizados e Pintados. IN: Tese de Doutorado do Curso de Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG, 2005.