Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência da Porosidade da Camada de Fosfato na Resistência à Corrosão de Aços Pintados

C. H. S. B. Teixeira[(1)], E. A. Alvarenga[(1)], W. L. Vasconcelos[(2)]

Abstract

The influence of the porosity of phosphate layers in the corrosion resistance of carbon-steel, electrogalvanized and hot dip galvanized (GI and GA) after painting is evaluated in this work. The porosity of the phosphates layers express the exposed area of the metallic substrate to the environment through the pores of this covering. The corrosion resistance of phosphated and painted steel is strongly related to the presence of pores that affect the continuity of the phosphate layer, being the porosity to be considered an important parameter of control. The porosity of the phosphate layers was evaluated by cathodic polarization electrochemical test. For the evaluation of the corrosion resistance, the phosphated and painting test specimen has been submitted to the accelerated corrosion tests. As result, it was observed that as the porosity of phosphate layer increased, the scribe creepback average also increased. This behavior was evident for carbon-steel, but it was less evident for galvanized steel due to cathodic protection and/or barrier effect of the zinc coating.

Resumo

A influência da porosidade de camadas de fosfato na resistência à corrosão de aços carbono, eletrogalvanizado e galvanizado a quente com e sem tratamento térmico da camada de zinco após pintura é avaliada neste trabalho. A porosidade das camadas de fosfato expressa a área do substrato metálico exposta ao meio ambiente através dos poros desse revestimento. A resistência à corrosão dos aços fosfatizados e pintados está fortemente relacionada à presença de poros que afetam a continuidade da camada de fosfato, podendo a porosidade ser considerada um importante parâmetro de controle. A porosidade das camadas de fosfato foi avaliada via ensaio eletroquímico de polarização catódica. Para a avaliação da resistência à corrosão, os aços fosfatizados e pintados foram submetidos a testes acelerados de corrosão. Como resultado, observou-se que à medida que a porosidade da camada de fosfato aumentou, o avanço médio da corrosão também aumentou. Esse comportamento, nítido para o aço-carbono, foi menos evidente para os aços galvanizados devido à proteção catódica e/ou por barreira proporcionada pelo revestimento de zinco.

Palavras-chaves: porosidade, camada de fosfato, resistência à corrosão.

1. INTRODUÇÃO

As principais aplicações de materiais fosfatizados ocorrem nas indústrias automobilística, de autopeças, de utilidades domésticas, de eletroeletrônicos e na construção civil. Em geral, a etapa de fosfatização antecede a pintura da peça com o intuito de melhorar a aderência da tinta, proporcionada pela melhor ancoragem da película de tinta na textura da camada de

1 Engenheira(o) Química (o), Dr., Superintendência do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG
2 Professor Associado, Ph.D., CPGEM/UFMG, Belo Horizonte, MG.

fosfato. Nesse contexto, objetiva-se a obtenção de camadas com cristais compactos e de mínima porosidade[1-3]. Além disso, como a fosfatização propicia melhor lubricidade aos materiais, é muito utilizada em processos de conformação, principalmente pela indústria automobilística.
A porosidade das camadas de fosfato é função da presença de fissuras ou canais existentes entre os cristais de fosfato. A proteção contra a corrosão oferecida pelas camadas de fosfato depende de sua porosidade[4-6]. No caso dos materiais pintados, quando a umidade e os agentes agressivos permeáveis ao filme de tinta alcançam os poros da camada de fosfato e atingem o substrato metálico, inicia-se o processo corrosivo levando à falha do esquema de pintura (delaminação catódica)[4]. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da porosidade da camada de fosfato na resistência à corrosão de aços revestidos ou não com zinco, fosfatizados e pintados.

2. METODOLOGIA

2.1. Substratos Metálicos

Corpos-de-prova de aços carbono comum (CC), eletrogalvanizado (EG) e galvanizados a quente (GI e GA) cortados nas dimensões de 100 mm x 150 mm foram fosfatizados em laboratório com fosfato tricatiônico, utilizando-se quatro diferentes condições de processo (A: fosfatização por aspersão; B: fosfatização por imersão; C: fosfatização por imersão, metade da concentração do refinador na etapa de ativação e D: fosfatização por imersão, sem refinador) e pintados industrialmente com esquema de pintura automobilístico. O processo de fosfatização consistiu nas etapas de desengraxamento, lavagem, ativação, fosfatização e lavagem. É importante ressaltar que a etapa de passivação não foi realizada, pois desejava-se avaliar a influência da porosidade das camadas de fosfato na resistência à corrosão após a pintura. No processo de pintura aplicou-se inicialmente, pintura cataforética, seguida de tinta de fundo e de acabamento[7].

2.2. 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[7]. Como eletrólito utilizou-se uma solução 0,5N de sulfato de sódio a 25°C. O equipamento empregado nessa técnica foi o potenciostato EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A.

2.3. Testes de Corrosão

Os corpos-de-prova fosfatizados e pintados tiveram suas bordas protegidas por pintura epóxi. Em seguida, foram riscados com ferramenta de usinagem de modo a atingir o metal base[8]. Foram realizados três testes acelerados de corrosão: os testes acelerados cíclicos de corrosão Ciclado I e GM 9540P Método B e o teste de campo com aspersão de solução salina.

2.3.1. Teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I

A duração desse teste é 1680h, compreendendo dez ciclos de 168h. Cada ciclo consiste nas seguintes etapas: i) 1° dia - 24h de exposição em câmara de névoa salina utilizando solução 5% p/v de NaCl a 35°C ± 2°C e pH de 6,5 a 7,0[9]; ii) 2° ao 5° dia - 8h de exposição em câmara úmida com umidade relativa maior que 95% a 40°C ± 3°C[10], seguida de 16h nessa câmara, porém desligada, aberta e à temperatura ambiente; iii) 6° e 7° dia - exposição em ambiente de laboratório. Para a realização deste teste utilizou-se equipamento Equilam - SSE

1000 Cíclico, com volume de 1000 L. A taxa de corrosão (agressividade) do presente teste é em média de 10,9 kg Fe/m^2.ano.

2.3.2. Teste acelerado cíclico de corrosão - GM 9540P Método B

Esse teste tem a duração de 1920h, correspondendo a 80 ciclos de 24h. Cada ciclo consiste nas etapas: i) aplicações de névoa salina mista (0,9% p/v de NaCl, 0,1% p/v de $CaCl_2$ e 0,25% p/v de $NaHCO_3$) durante 15 minutos cada uma, seguidas de intervalos de 75 minutos sem aplicação de névoa salina. Essa etapa deve ser repetida quatro vezes antes de passar para a etapa seguinte; ii) 120 minutos em câmara seca com umidade relativa menor que 30% a 25°C ± 2°C; iii) 8h em câmara úmida com umidade relativa entre 95% e 100% a 49°C ± 2°C; iv) 7h de câmara seca com umidade relativa menor que 30% a 60°C ± 2°C; v) 1h em câmara seca com umidade relativa menor que 30% a 25°C ± 2°C. Neste teste empregou-se o equipamento Q-Fog da Q-Panel Company com volume de 1100 L. A taxa de corrosão deste teste é em média de 12,0 kg Fe/m^2.ano.

2.3.3. Teste de campo com aspersão de solução salina

Esse teste consiste na exposição de corpos-de-prova ao intemperismo natural, porém recebendo aspersão de solução salina a 3% p/v de NaCl uma vez por semana[11]. A exposição dos corpos-de-prova foi realizada na Miniestação para Estudos sobre Corrosão da Usiminas. Essa miniestação é considerada como sendo de baixa a média agressividade, mas em virtude da aspersão de solução salina a taxa de corrosão deste teste é em média de 2,6 kg Fe/m^2.ano.

2.4. Avaliação dos Corpos-de-prova após os Testes de Corrosão

Os corpos-de-prova foram avaliados após 5040h de teste Ciclado I, 5760h de teste GM 9540P/B e 6 meses de teste campo com aspersão de solução salina. O parâmetro utilizado para avaliar a resistência à corrosão foi o avanço médio de corrosão, medido por técnica de análise de imagem[12] ao longo da danificação mecânica feita na película seca de tinta de cada corpo-de-prova.

3. RESULTADOS

3.1. Porosidade das camadas de fosfato

Os resultados da determinação da porosidade das camadas de fosfato são apresentados na tabela 1, sendo observado que a porosidade variou com a mudança de substrato e com a condição de processo.

Tabela 1 - Porosidade das camadas de fosfato dos aços CC, EG, GI e GA fosfatizados.

TIPO DE AÇO	POROSIDADE DA CAMADA DE FOSFATO (%)			
	"A"	"B"	"C"	"D"
CC	2,5 ± 0,3	0,7 ± 0,2	16,5 ± 1,2	> 90
EG	2,2 ± 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

No caso do aço GA na condição de processo "A", observou-se a deposição de borras de fosfatização, o que prejudicou a formação da camada de fosfato, ocasionando o aumento anormal da porosidade dessa camada.

3.2. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão Ciclado I

De acordo com a figura 1, o avanço médio da corrosão aumentou com o incremento da porosidade da camada de fosfato, destacando-se os resultados dos aços CC e GI. No caso do aço EG, a variação do avanço médio de corrosão não foi tão expressiva porque a porosidade da camada de fosfato não variou tanto quanto a dos demais aços. Com relação ao aço GA, praticamente não se constatou neste teste influência da porosidade da camada de fosfato na resistência à corrosão. Esse resultado provavelmente está relacionado à agressividade do teste Ciclado I e à morfologia da camada de zinco do aço GA, que por apresentar uma série de microcavidades atua, também, como superfície de ancoragem para a película de tinta.

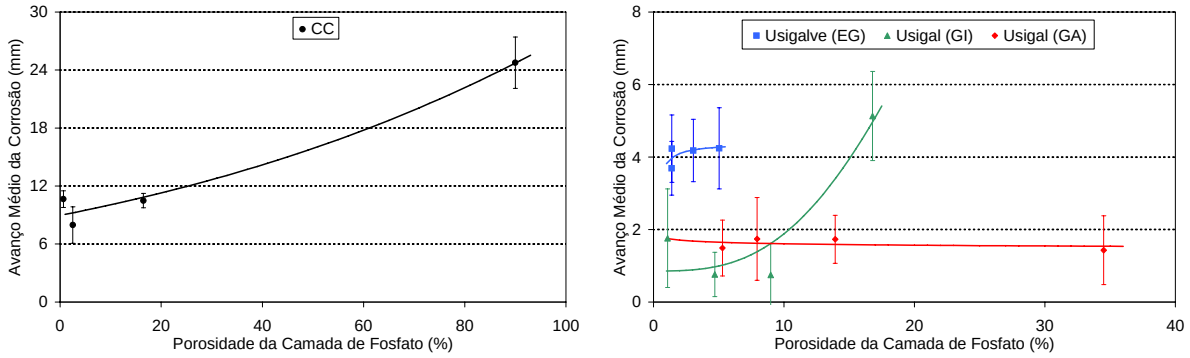
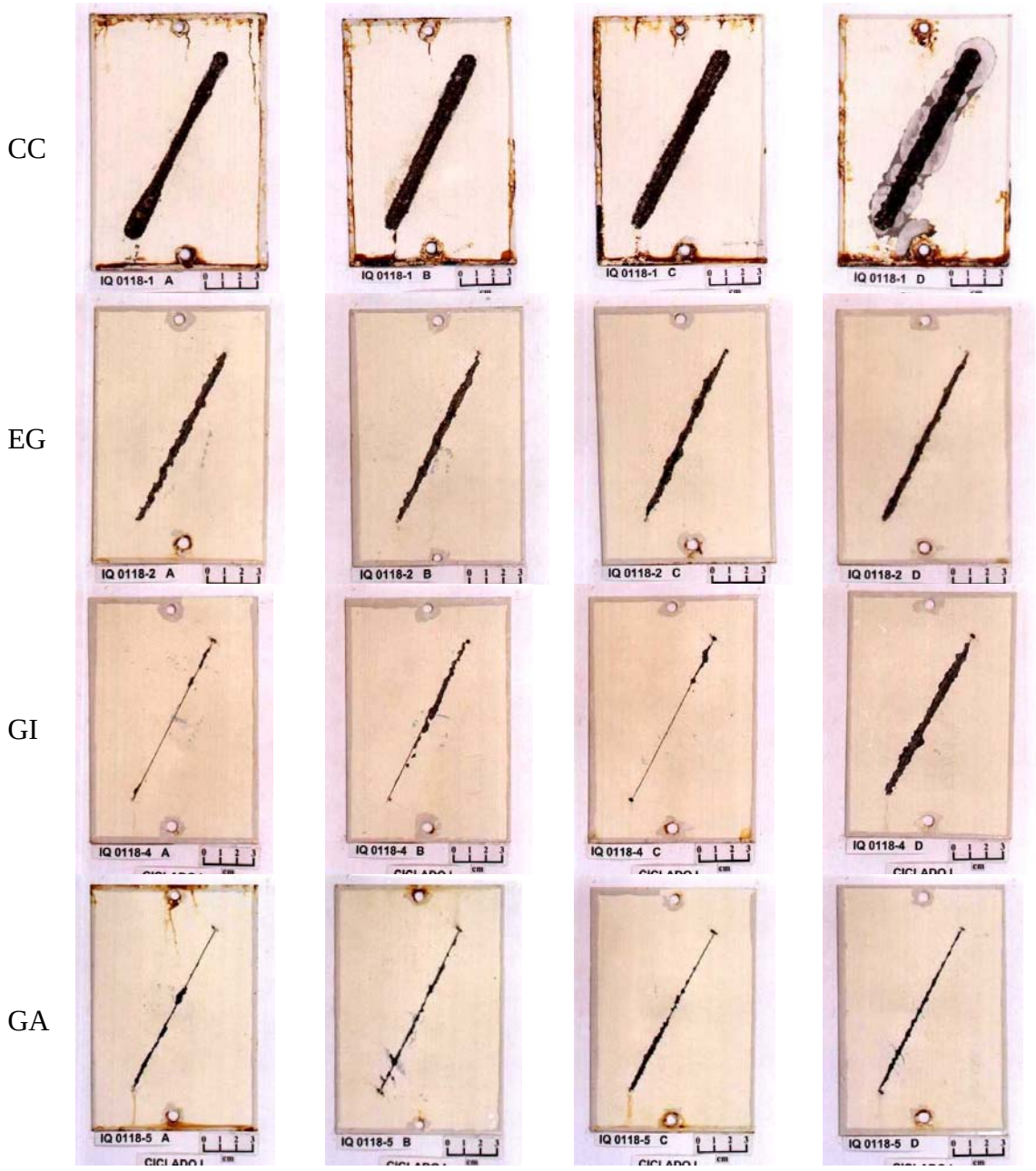


Figura 1 - Resultados de avanço médio da corrosão para os aços CC, EG, GI e GA após 5040h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

Os resultados mostram que os valores de avanço médio da corrosão aumentam com o aumento da porosidade da camada de fosfato. Isso se deve ao fato de que o mecanismo de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I é o da delaminação catódica do filme de tinta com o efeito cunha do produto de corrosão[4], de modo que quanto menor for a porosidade da camada de fosfato, menor será o ataque ao substrato metálico.
Conforme mostrado na figura 0, o processo corrosivo provocado pelo teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I ocorreu apenas na região de danificação mecânica, sendo mais intenso na condição de maior porosidade. Dentre os aços estudados, o aço carbono comum (CC) apresentou processo corrosivo mais intenso conforme esperado. Fora da região do risco não se observou processo corrosivo significativo em nenhuma das combinações aço/processo de fosfatização.

3.3. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão GM 9540P Método B

De acordo com a figura 0, para todos os materiais estudados o aumento da porosidade da camada de fosfato acarretou o crescimento do avanço médio da corrosão. Esse comportamento está relacionado à perda da aderência da película de tinta devido à deterioração de sua base de ancoragem e ao mecanismo de corrosão deste tipo de teste, que é o mesmo do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



a) condição “A” b) condição “B” c) condição “C” d) condição “D”

Figura 2 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aços CC, EG, GI e GA fosfatizados e pintados, após 5040h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

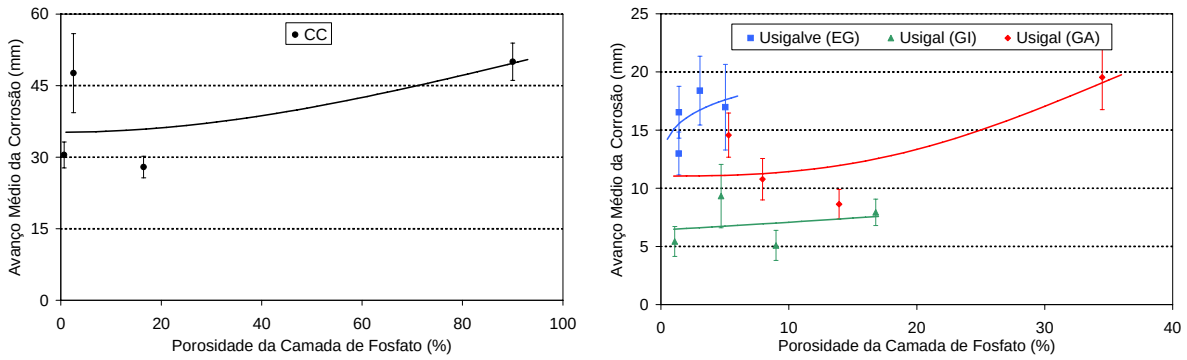
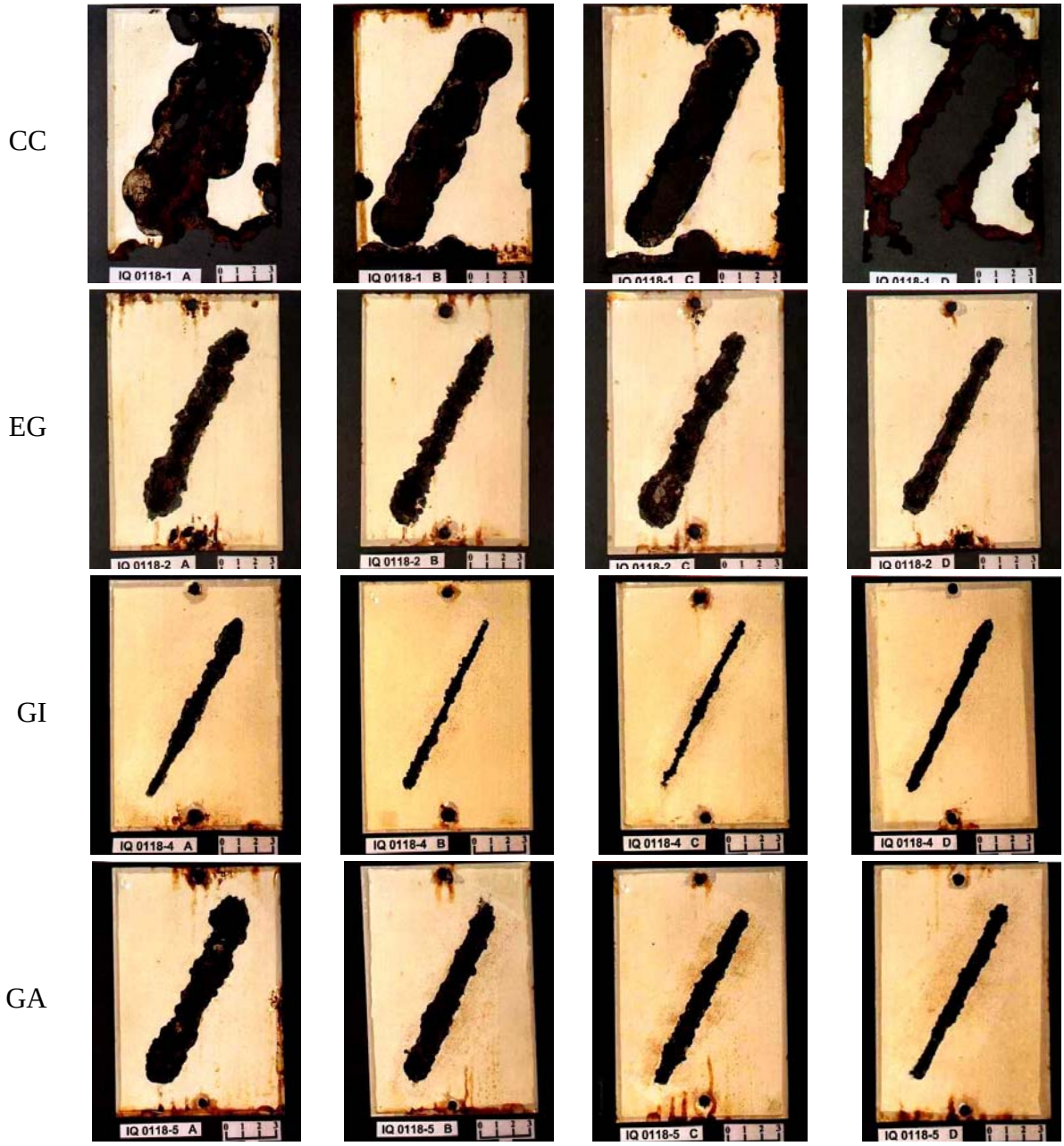


Figura 3 - Resultados de avanço médio da corrosão para os aços CC, EG, GI e GA após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

Pela figura 0 constata-se que o processo corrosivo do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B ocorreu preferencialmente na região de danificação mecânica, sendo mais intenso na condição de maior porosidade. Em todos os casos notou-se alguma ocorrência de corrosão nas bordas dos corpos-de-prova ou na região do furo. No caso do aço CC fosfatizado na condição "D", o processo corrosivo fora da região de danificação mecânica foi mais intenso, inclusive com a deterioração do corpo-de-prova. Essas ocorrências são devidas à maior agressividade do presente teste de corrosão.



a) condição "A" b) condição "B" c) condição "C" d) condição "D"

Figura 4 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aços CC, EG, GI e GA fosfatizados e pintados, após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

3.4. Teste de Campo com Aspersão de Solução Salina

Dentre os materiais estudados, somente o aço CC apresentou processo corrosivo significativo após 6 meses de exposição nesse teste, figura 0. Isso se deve à menor agressividade deste teste (2,6 kg Fe/m^2.ano) em relação aos testes acelerados cíclicos de corrosão Ciclado I (10,9 kg Fe/m^2.ano) e GM 9540P/B (12,0 kg Fe/m^2.ano), demandando, portanto, maior tempo de exposição para os aços galvanizados.

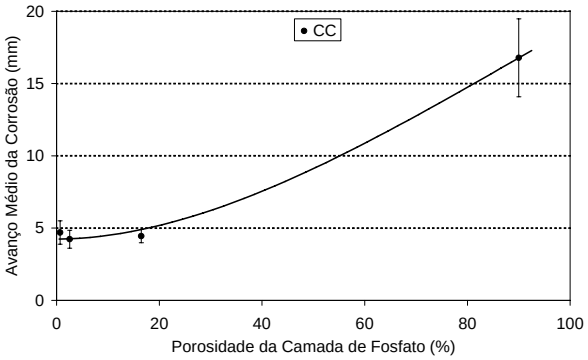
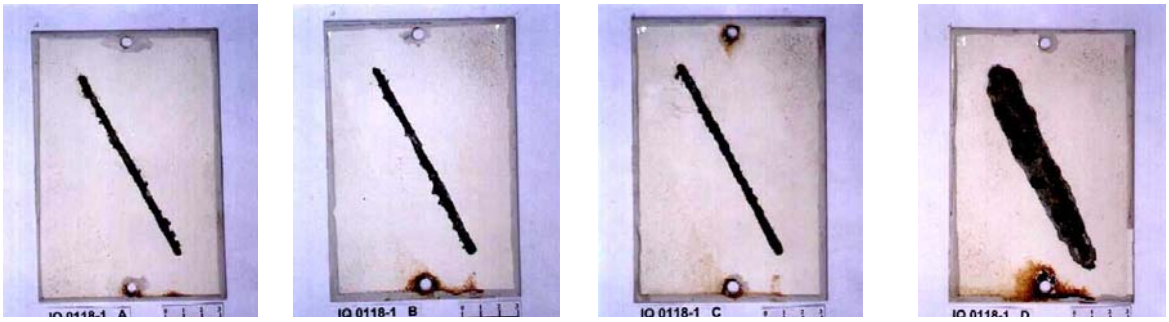


Figura 5 - Resultado do avanço médio da corrosão para o aço CC fosfatizado e pintado após 6 meses de teste de campo com aspersão de solução salina.

Conforme apresentado nas figura 0 e 0, o avanço médio da corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina também aumentou com o crescimento da porosidade da camada de fosfato. Pelos aspectos dos corpos-de-prova, conclui-se que o processo corrosivo foi mais intenso no corpo-de-prova de maior porosidade da camada de fosfato, tendo esse processo ocorrido, principalmente, na região de danificação mecânica. Apenas para a condição de fosfatização "D", houve início de processo corrosivo no furo inferior do corpo-de-prova, figura 0.



a) condição "A" b) condição "B" c) condição "C" d) condição "D"

Figura 6 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço CC fosfatizados e pintados, após 6 meses de teste de campo com aspersão de solução salina.

4. CONCLUSÕES

O aumento da porosidade da camada de fosfato tende a diminuir a resistência à corrosão dos aços carbono, eletrogalvanizado e galvanizados a quente com e sem tratamento térmico da camada de zinco.

Esse comportamento, nítido para o aço carbono comum, foi menos evidente para os aços revestidos, devido à proteção contra corrosão proporcionada pelo revestimento metálico e, também, no caso do aços galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco

(GA), às microcavidades presentes em sua camada de revestimento que atuam como superfície de ancoragem para a película de tinta.
O controle da porosidade das camadas de fosfato pode constituir um procedimento industrial importante para a melhoria da resistência à corrosão dos produtos fabricados com aços fosfatizados e pintados. Além disso, verificou-se também que o tipo de revestimento metálico influencia no desempenho contra à corrosão dos aços.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BIESTEK, T.; WEBER, J. Electrolytic and Chemical Conversion Coatings. 1st ed. Wydawnictwa: Portecilles. 1976, 432 p.
2. NARAYANAN, T. S. N. S.; SUBBAIYAN, M. Porosity of Phosphate Coatings - A Preamble, PRODUCT FINISHING, pp.06-12, February, 1993.
3. PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L. Curso de Fosfatização. IN: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. São Paulo, 2002. 192p.
4. ALVARENGA, E. A.; CARNEIRO, R. A.; LOPES, P.; PARANHOS, R. M. V.; LINS, V. F. C. Mecanismo do Processo Corrosivo em Aços com Revestimentos Metálico e por Pintura Submetidos a Testes de Corrosão. IN: 7ª COTEQ - CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS/XXIIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO - CONBRASCORR. FLORIANÓPOLIS, set./2003.
5. ALVARENGA, E. A.; PONTE, H. A.; MAUL, A. M. Analysis of Electrochemical Porosity of Phosphatized Coating on Galvanized Steel Substrate. MATERIALS RESEARCH, v. 5, n. 4, pp. 439-446, 2002.
6. SATOH, N.; MINAMI, T. Relationship between the Formation of Zinc Phosphate Crystals and their Electrochemical Properties. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, n. 34, pp. 331-343, 1988.
7. 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.
8. NORMA NBR 8754 Corpos-de-prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivos. Método de Avaliação. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, fevereiro/1985.
9. NORMA NBR 8095 Material Metálico Revestido e Não-revestido - Corrosão por Exposição à Atmosfera Úmida Saturada, julho/1983.
10. NORMA NBR 8094 Material Metálico Revestido e Não-revestido - Corrosão por Exposição à Névoa Salina. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, julho/1983.
11. NORMA ISO 11474 Corrosion of Metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution. ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Sept./1993.
12. ALVARENGA, E. A., MOREIRA, J. G.; BUONO, V. T. L. Influência da Massa da Camada de Zinco na Resistência à Corrosão de Aços Eletrogalvanizados Fosfatizados e Pintados. IN: 61° Congresso Anual da ABM – Rio de Janeiro, RJ, 24 a 27 de Julho de 2006.