

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO
SOBRE A MORFOLOGIA DE CAMADAS DE
FOSFATO E O DESEMPENHO DE AÇOS
FOSFATIZADOS E PINTADOS**

Autora: Cynthia Helena Soares Bouças Teixeira
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Agosto de 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Cynthia Helena Soares Bouças Teixeira

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO
SOBRE A MORFOLOGIA DE CAMADAS DE FOSFATO E O
DESEMPENHO DE AÇOS FOSFATIZADOS E PINTADOS**

**Tese de Doutorado Apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Escola de Engenharia da UFMG
Agosto de 2005

Dedico este trabalho ao meu esposo, Ricardo,
por todo incentivo, compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho contou com a colaboração de muitas pessoas, para as quais gostaria de prestar os mais sinceros agradecimentos. É difícil listar todas elas, pois muitas contribuíram simplesmente com um Bom Dia sincero, uma conversa informal ou mesmo um simples incentivo para continuar. Dessa forma, estendo meus agradecimentos a todos aqueles que conviveram comigo nessa caminhada, além dos que serão aqui citados.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wander Vasconcelos, pelo apoio, incentivo na realização do doutorado e pela agradável convivência.

À gerência do Centro de Pesquisas da Usiminas, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho. E, em especial, ao pesquisador Evandro de Azevedo Alvarenga pela colaboração, pelas discussões e pelas valiosas contribuições técnicas. Agradeço também aos técnicos José Geraldo Moreira e José Januário Zacarias pela grande ajuda na parte experimental deste trabalho.

À Henkel Surface Technologies do Brasil Ltda., localizada em Diadema (SP), agradeço em especial aos Srs. Hércules, Humberto Marteleto e César Barbieri pela disponibilização de recursos, pessoal e informações técnicas para a fosfatização dos corpos-de-prova.

À Usiparts, localizada em Pouso Alegre (MG), agradeço em especial aos Srs. Airton, Adenides, Gilberto e ao engenheiro João Braz Rabelo, pelo apoio e pela pronta disponibilização de recursos e pessoal para a pintura dos corpos-de-prova.

Agradeço ao meu esposo Ricardo Luiz Perez Teixeira pelo incentivo, pelas longas discussões técnicas e pela forma divertida de encontrar soluções para as dificuldades.

À todos que leram este trabalho, agradeço pelos comentários e sugestões.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE NOTAÇÕES	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	4
3.2. TIPOS DE INTERFACE RECOBRIMENTO-SUBSTRATO.....	10
3.3. GALVANIZAÇÃO	12
3.3.1. <i>Galvanização Eletrolítica</i>	12
3.3.2. <i>Galvanização por Imersão a Quente</i>	18
3.4. FOSFATIZAÇÃO	23
3.4.1. <i>Camadas à Base de Fosfato de Ferro</i>	25
3.4.2. <i>Camadas à Base de Fosfato de Zinco</i>	26
3.4.3. <i>Camadas à Base de Fosfato de Manganês</i>	27
3.4.4. <i>Processo de Fosfatização</i>	27
3.4.5. <i>Fatores que Influenciam a Fosfatabilidade dos Aços</i>	33
a) <i>Natureza e Composição Química do Substrato</i>	34
b) <i>Tipo de Pré-Tratamento do Substrato</i>	36
c) <i>Composição Química do Banho de Fosfatização</i>	37
d) <i>Temperatura do Banho de Fosfatização</i>	38
e) <i>Método de Deposição da Camada de Fosfato</i>	39
3.4.6. <i>Linha de Pré-Fosfatização da Usiminas</i>	40
3.4.7. <i>Características e Propriedades das Camadas de Fosfato</i>	42
3.4.8. <i>Caracterização de Camadas de Fosfato</i>	50
a) <i>Aspecto Visual</i>	50
b) <i>Massa de Camada</i>	50
c) <i>Espessura de Camada</i>	52
d) <i>Tipos de Fosfato</i>	53
e) <i>Caracterização da Forma dos Cristais de Fosfato</i>	55
f) <i>Tamanho de cristal de fosfato</i>	58
g) <i>Porosidade das Camadas de Fosfato</i>	59
h) <i>Desempenho das Camadas de Fosfato Frente às Aplicações</i>	67
i) <i>Desempenho de Materiais Fosfatizados e Pintados</i>	67

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	69
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS METÁLICOS	69
4.2. FOSFATIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS METÁLICOS.....	71
4.3. AVALIAÇÃO DA LIMPEZA SUPERFICIAL	72
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS	72
4.4.1. <i>Massa e Composição Química</i>	72
4.4.2. <i>Fases de Fosfato</i>	73
4.4.3. <i>Porosidade das Camadas de Fosfato</i>	73
4.4.4. <i>Aspectos Morfológicos das Camadas de Fosfato</i>	75
4.5. PINTURA DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS	75
4.6. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS E PINTADOS.....	76
4.6.1. <i>Espessura da Película de Tinta</i>	76
4.6.2. <i>Aderência da Película de Tinta</i>	76
4.6.3. <i>Ensaio de Corrosão</i>	77
a) Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão - Usiminas I.....	77
b) Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão - GM 9540P Método B	78
c) Ensaio de Campo com Aspersão de Solução Salina	80
d) Avaliação dos Corpos-de-prova Após os Ensaio de Corrosão	80
5. RESULTADOS	83
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS METÁLICOS	83
5.2. AVALIAÇÃO DA LIMPEZA SUPERFICIAL	86
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS	87
5.3.1. <i>Massa e Composição Química das Camadas de Fosfato</i>	87
5.3.2. <i>Identificação das Fases de Fosfato</i>	91
a) Difração de raios X	91
b) Espectroscopia no Infravermelho.....	92
5.3.3. <i>Aspectos morfológicos das camadas de fosfato</i>	94
a) Aspectos gerais sobre as formas dos cristais de fosfato.....	111
b) Considerações sobre as formas dos cristais de fosfato em função das condições de fosfatização	112
c) Avaliação do tamanho dos cristais de fosfato em função das condições de processamento	112
5.3.4. <i>Porosidade das camadas de fosfato</i>	113
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS E PINTADOS.....	117
5.4.1. <i>Espessura da Película de Tinta</i>	117
5.4.2. <i>Aderência da Película de Tinta</i>	118
5.5. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS E PINTADOS	119
5.5.1. <i>Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão - Usiminas I</i>	119
5.5.2. <i>Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão – GM 9540P Método B</i>	128
5.5.3. <i>Ensaio de Campo com Aspersão de Solução Salina - ISO 11.474</i>	136
5.6. COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO E DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MATERIAIS FOSFATIZADOS E PINTADOS	140
6. CONCLUSÕES.....	143
7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	145

8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	146
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
ANEXOS.....	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Propriedades do sistema recobrimento-substrato que influenciam o desempenho de sistemas compósitos (RICKERBY, 1991).....	5
Figura 3.2 - Classificação de processos de modificação superficial, segundo o estado físico das partículas de deposição (Adaptada de RICKERBY, 1991).....	7
Figura 3.3 - Faixas de espessura dos recobrimentos obtidos nos processos de engenharia de superfície (Adaptada de RICKERBY, 1991).....	8
Figura 3.4 - Faixas de temperatura do substrato empregadas nos processos de engenharia de superfície (Adaptada de RICKERBY, 1991).....	8
Figura 3.5 - Fluxograma simplificado da linha de galvanização eletrolítica da Usiminas.....	13
Figura 3.6 - Diagrama esquemático de uma célula vertical Gravitel.....	14
Figura 3.7 - Detalhe da alimentação de eletrólito nas células Gravitel.....	14
Figura 3.8 - Aspecto típico de aço eletro galvanizado (EG), observado via microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	16
Figura 3.9 - Fluxograma esquemático da linha de galvanização a quente da Usiminas (Usiminas - Catálogo: Hot-Dip Galvanized Steel, 2000).....	19
Figura 3.10 - Aspectos típicos de aço galvanizado a quente Usigal (GI), observados via MEV.....	21
Figura 3.11 - Aspectos típicos de aço galvanizado a quente Usigal (GA), observados via MEV.....	21
Figura 3.12 - Fluxograma esquemático da linha de pré-fosfatização da Usiminas (VERONA, 2000).....	41
Figura 3.13 - Aspecto típico de aço pré-fosfatizado na Usiminas, observado via MEV.....	42
Figura 3.14 - Esquema de representação de diferentes tipos de poros. Tipo 1: poro passante, Tipo 2: poro não-passante, Tipo 3: poro não-passante fechado, restrito inteiramente no revestimento, Tipos 4 e 5: poros não-passantes fechados, contíguo e penetrante no substrato, respectivamente (MAUL, 2001).....	60
Figura 3.15 – Mecanismo de delaminação catódica do filme de tinta (MAEDA, 1983c).....	68
Figura 4.1 - Curvas esquemáticas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato.....	74
Figura 4.2 - Equipamento Equilam - SSE 1000 Cíclico.....	78
Figura 4.3 - Equipamento Q-Fog fabricado pela The Q-Paol Company.....	79
Figura 4.4 - Estação de corrosão para a realização do ensaio de campo com aspensão de solução salina, segundo a norma ISO 11.474 (1993).....	80

Figura 4.5 - Esquema da determinação do avanço médio e da penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova fosfatizados e pintados, após os ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão.	81
Figura 5.1 - Aspectos típicos da superfície e da seção do aço Usigalve (EG), observados via MEV.	84
Figura 5.2 - Aspectos típicos da superfície e da seção do aço Usigal (GI), observados via MEV.	84
Figura 5.3 - Aspectos típicos da superfície e da seção do aço Usigal (GA) observados via MEV.	85
Figura 5.4 - Espectros de EDS obtidos para a camada de zinco dos aços galvanizados.	85
Figura 5.5 - Massa das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.	88
Figura 5.6 - Composição química das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.	90
Figura 5.7 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS. ...	95
Figura 5.8 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I”, observados via MEV/EDS.	96
Figura 5.9 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(½ R)”, observados via MEV/EDS.	97
Figura 5.10 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(SR)”, observados via MEV/EDS.	98
Figura 5.11 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS.	99
Figura 5.12 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I”, observados via MEV/EDS.	100
Figura 5.13 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(½ R)”, observados via MEV/EDS.	101
Figura 5.14 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(SR)”, observados via MEV/EDS.	102
Figura 5.15 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS.	103
Figura 5.16 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I”, observados via MEV/EDS.	104
Figura 5.17 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I(½ R)”, observados via MEV/EDS.	105
Figura 5.18 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I(SR)”, observados via MEV/EDS.	106

- Figura 5.19 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS. 107
- Figura 5.20 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “T”, observados via MEV/EDS. 108
- Figura 5.21 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “I(½ R)”, observados via MEV/EDS. 109
- Figura 5.22 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “I(SR)”, observados via MEV/EDS. 110
- Figura 5.23 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado. 114
- Figura 5.24 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado. 114
- Figura 5.25 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado. 115
- Figura 5.26 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado. 115
- Figura 5.27 - Influência do método de aplicação na porosidade das camadas de fosfato obtidas sobre os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA). 116
- Figura 5.28 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados. 121
- Figura 5.29 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados. 121
- Figura 5.30 - Resultado da penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 1680 h, 3360 h e 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados. . 122
- Figura 5.31 - Resultado da penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados. 122
- Figura 5.32 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I. 124
- Figura 5.33 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigalve (EG) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I. 125
- Figura 5.34 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GI) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I. 126

- Figura 5.35 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GA) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I..... 127
- Figura 5.36 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 5760 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados..... 130
- Figura 5.37 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 5760 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados. 130
- Figura 5.38 - Resultado de penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 1920 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados. 131
- Figura 5.39 - Resultado de penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 5760 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados epintados. . 131
- Figura 5.40 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados, após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B. 132
- Figura 5.41 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigalve (EG) fosfatizados e pintados após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B..... 133
- Figura 5.42 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GI) fosfatizados e pintados, após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B..... 134
- Figura 5.43 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GA) fosfatizados e pintados, após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B..... 135
- Figura 5.44 - Resultado de avanço médio de corrosão do ensaio de campo com aspersão de solução salina, após 6 meses de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados..... 137
- Figura 5.45 - Resultado de penetração máxima de corrosão do ensaio de campo com aspersão de solução salina, após 6 meses de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados. 137
- Figura 5.46 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados, após 6 meses de ensaio de campo com aspersão de solução salina..... 139
- Figura 5.47 - Resultados de avanço médio de corrosão dos ensaios Usiminas I, GM 9540 P/B e de campo com aspersão de solução salina. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados. 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Métodos de modificação superficial contemplados pela engenharia de superfície (Adaptada de RICKERBY, 1991).	6
Tabela 3.2 - Comparação das técnicas de engenharia de superfícies (RICKERBY, 1991).	9
Tabela 3.3 - Especificação básica da linha de eletrogalvanização da Usiminas (ALVARENGA, 1994).	18
Tabela 3.4 - Especificação básica da linha de galvanização por imersão a quente da Usiminas.	22
Tabela 3.5 - Características típicas de camadas de fosfato obtidas na linha de pré-fosfatização da Usiminas (VERONA, 2000).	41
Tabela 3.6 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de ferro (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).	42
Tabela 3.7 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de zinco (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).	43
Tabela 3.8 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de zinco e cálcio (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).	43
Tabela 3.9 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de manganês (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).	44
Tabela 3.10 - Posição das bandas no espectro de infravermelho de camadas de fosfato.	54
Tabela 4.1 - Identificação dos aços amostrados para a fosfatização e pintura.	69
Tabela 4.2 - Etapas do processo de fosfatização realizada no laboratório da Henkel. ...	71
Tabela 4.3 - Esquema de pintura dos corpos-de-prova na linha industrial da Usiparts..	75
Tabela 5.1 - Composição química dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).	83
Tabela 5.2 - Massa e composição química das camadas de zinco dos aços galvanizados Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).	86
Tabela 5.3 - Teor de resíduo carbonoso dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) após a etapa de desengraxamento na Henkel... ..	86
Tabela 5.4 - Massa das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.	87
Tabela 5.5 - Composição química das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.	89
Tabela 5.6 - Fases de fosfato obtidas sobre os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA), via difração de raios X.	91

Tabela 5.7 - Identificação das bandas presentes nos espectros de infravermelho dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.....	93
Tabela 5.8 - Tamanhos médios dos cristais de fosfato obtidos para os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).....	113
Tabela 5.9 - Porosidade das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.....	116
Tabela 5.10 - Espessura da película seca de tinta depositada sobre os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados....	117
Tabela 5.11 - Aderência da película seca de tinta para os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados.	118
Tabela 5.12 - Avanço médio e penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova de aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados, submetidos a 1680 h, 3360 h e 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I.	120
Tabela 5.13 - Avanço médio e penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova de aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados, submetidos a 1920 h, 3840 h e 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	129
Tabela 5.14 - Avanço médio e penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizado e pintado, submetido a 6 meses de ensaio de campo com aspersão de solução salina.	136

LISTA DE NOTAÇÕES

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
A	Área do corpo-de-prova (m^2)
c	Constante
DC ₁	Densidade de corrente média sobre a amostra fosfatizada ($\mu A/cm^2$)
DC ₂	Densidade de corrente média sobre a amostra sem camada de fosfato ($\mu A/cm^2$)
E	Espessura da chapa nua após remoção do revestimento (cm)
F	Número de faces analisadas
I	Densidade de corrente (A/m^2)
K	Equivalente eletroquímico do zinco ($3,389 \times 10^{-4} \text{ g/A.s}$)
k	Densidade do aço (g/cm^3)
M _{fosfato}	Massa da camada de fosfato (g/m^2)
M _{Zn}	Massa da camada de zinco (g/m^2)
M _i	Massa inicial do corpo-de-prova (g)
M _f	Massa final do corpo-de-prova (g)
P	Porosidade da camada de fosfato (%)
S	Área superficial
t	Tempo de eletrodeposição (s)
V	Volume

RESUMO

A influência de parâmetros de processo de fosfatização sobre a morfologia de camadas de fosfato em aços carbono comum e galvanizados e sobre o desempenho frente à corrosão desses materiais após pintura é apresentada neste trabalho. Os parâmetros de processo selecionados para a obtenção de camadas de fosfato com diferentes morfologias foram o método de deposição da camada e a concentração do refinador. A morfologia das camadas foi avaliada quanto às características estruturais: fases, massa de camada e tamanho de cristal e quanto à porosidade como propriedade. Para a avaliação de desempenho, os materiais fosfatizados foram pintados e submetidos a ensaios de corrosão acelerados. Os resultados indicaram que o método de fosfatização afeta a morfologia das camadas de fosfato no que diz respeito à formação de fases, ao tamanho do cristal, à massa de camada e à sua porosidade. Nos processos por imersão do aço carbono comum, as camadas de fosfato apresentaram a fosfilita como fase principal, refletindo na forma cúbica dos cristais. Já nos processos por aspersão, a fase hopeíta formada preferencialmente refletiu na forma de pétalas dos cristais. No caso dos aços galvanizados, independente do método de aplicação, a hopeíta formada exclusivamente refletiu na forma de pétalas dos cristais. Nos processos por aspersão obtiveram-se cristais e massas de camada menores que nos processos por imersão. Com isso, as camadas obtidas por aspersão apresentaram maiores porosidade e avanço médio de corrosão. Com relação à concentração do refinador, a morfologia das camadas de fosfato foi influenciada quanto ao tamanho dos cristais, à massa de camada e à porosidade. Verificou-se que à medida que a concentração do refinador diminuiu, o tamanho dos cristais de fosfato aumentou. Já com relação à massa de camada, observaram-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 do refinador, enquanto que, para os aços galvanizados, a massa de camada aumentou para valores acima dos usuais na condição sem refinador. Essas variações afetaram a porosidade e a resistência à corrosão dos materiais fosfatizados e pintados. Para os aços carbono comum, Usigal (GI) e Usigal (GA), à medida que a concentração do refinador diminuiu, a porosidade da camada aumentou. Esse aumento

da porosidade resultou no aumento do avanço médio de corrosão. Já para o aço Usigalve, a porosidade na condição sem refinador não variou em relação à condição de imersão normal. Entretanto, apesar disso, a relação de aumento do avanço médio de corrosão com o aumento da porosidade da camada foi mantida. Dessa forma, além dos parâmetros convencionais de caracterização da morfologia das camadas de fosfato, a porosidade da camada se mostra como um importante parâmetro, especialmente, no controle do desempenho frente à corrosão de materiais fosfatizados e pintados.

ABSTRACT

The influence of process parameters on phosphate coating morphology and corrosion performance of phosphated and painted samples is presented in this work through study of the relationship among process parameters, structure, properties and corrosion performance. The process parameters evaluated were phosphating methodology and concentration of refiner bath. The coating morphology was evaluated concerning its structural properties: phase, coating mass and crystal size and also its porosity. The performance of phosphated and painted materials was evaluated by corrosion tests. The results showed with regard to process parameters, the phosphating methodology influences the phase formation, crystal size, coating mass and the porosity. The carbon steel phosphated by immersion process produced a structure more rich of phosphophyllite phase than hopeite one, which resulted in formation of cubic crystals. On the other hand, the carbon steel phosphated by spray process produced preferentially hopeite phase and galvanized steel produced exclusively that phase, which resulted in formation of platelet type crystals. Crystal size was fine and mass coating was low for materials processed by spray. For this reason, materials processed by spray presented more porosity and corrosion. The morphology of phosphate coatings was influenced besides by concentration of refiner bath with regard to size crystal, mass and coating porosity. It was observed that the crystal size increased with reduction of concentration of refiner. Coating mass presented different behaviors for carbon steel and galvanized steels. In the case of carbon steel, coating mass decreased with reduction of concentration of refiner. On the other hand, the coating mass of galvanized steels increased with the reduction of concentration of refiner, presenting values above usual ones in the condition without refining. These variations affected porosity and corrosion resistance of phosphated and painted materials. The coating porosity increased with reduction of concentration of the refiner for carbon steel, hot-dip galvanized and galvanized steel. For the electrogalvanized steel, porosity changed a little with the concentration of the refiner. In spite of that, the increasing of corrosion with increasing coating porosity was maintained. Therefore, the coating porosity also plays an important role specially on performance of phosphated and painted materials.

1. INTRODUÇÃO

O largo crescimento da engenharia de superfície mostra a importância de desenvolvimentos nas áreas de revestimentos e tratamentos de superfície. Em ambos os casos, tem-se como objetivo a modificação de propriedades específicas de superfície com vistas a melhorar o desempenho do sistema. Para tal, o estudo das relações entre parâmetros de processo, estrutura, propriedades e desempenho se mostra como uma ferramenta interessante. Como base para o estudo dessas relações, este trabalho apresenta uma revisão sobre o processo de fosfatização: seus princípios, influência de parâmetros de processo na fosfatabilidade de aços não revestidos e galvanizados, características e propriedades das camadas de fosfato.

A fosfatização é um tratamento superficial por conversão química, sendo considerada um dos processos de pré-tratamento mais amplamente utilizados. Várias são as funções das camadas de fosfato, tais como melhorar a aderência entre metais e não-metais, a resistência à corrosão, a aderência das tintas, bem como a resistência ao impacto e à flexibilidade dessas, melhorar a resistência ao desgaste e à abrasão, como pré-tratamento para os processos de conformação, como isolamento elétrico e em elementos de fixação.

A qualidade técnica das camadas de fosfato é influenciada por fatores como a natureza e composição do substrato, o tipo de pré-tratamento a que o substrato é submetido, a composição e temperatura do banho de fosfatização e o método de deposição da camada. O desempenho dessas camadas, o qual reflete a sua qualidade técnica, é influenciado pelo tamanho de cristal, pela composição química, estrutura cristalina, massa e porosidade da camada. A caracterização de materiais fosfatizados encontra-se bem estabelecida com relação à determinação do tamanho de cristal, da composição química, da estrutura cristalina e da massa de camada. Entretanto, o mesmo não pode ser afirmado com relação à medição da porosidade da camada.

A porosidade das camadas de fosfato é função da presença de fissuras ou canais existentes entre os cristais de fosfato. As principais aplicações de materiais fosfatizados

são nas indústrias automobilística, de autopeças, de utilidades domésticas, de eletroeletrônicos e na construção civil. De maneira geral, em todas elas a etapa de fosfatização antecede a pintura da peça para melhorar a aderência da tinta, melhoria essa proporcionada pela ancoragem da película de tinta nas microrugosidades da camada de fosfato. Além disso, a fosfatização visa a criação de uma barreira contra a passagem de umidade e oxigênio e o conseqüente aumento da resistência à corrosão. Por essa razão, objetiva-se a obtenção de camadas com cristais compactos e mínima porosidade.

Foram utilizados como substratos para o desenvolvimento deste estudo o aço carbono comum (CC) e diferentes tipos de revestimentos de zinco: Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA). Os parâmetros de processo selecionados para a obtenção das diferentes morfologias de camadas de fosfato foram o método de aplicação da camada, por aspersão e por imersão, e a concentração do refinador. Relações entre os parâmetros de processo e as estruturas obtidas, no que diz respeito às fases formadas, massa de camada e ao tamanho de cristal, foram estabelecidas. Numa segunda etapa, foram avaliadas a porosidade das camadas e o desempenho dos materiais fosfatizados e pintados, com relação à resistência à corrosão e à aderência de tintas, fechando-se portanto o ciclo das relações entre parâmetros de processo, estrutura, propriedades e desempenho.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a influência de parâmetros de processo na formação da morfologia de camadas de fosfato, principalmente no que diz respeito à porosidade da camada. E num segundo momento, avaliar como essa porosidade afeta o desempenho frente à corrosão de materiais fosfatizados e pintados.

Assim sendo, este trabalho tem como objetivos específicos:

- a obtenção de camadas de fosfato com diferentes morfologias;
- a caracterização de massa de camada, composição química, fases presentes, forma e tamanho dos cristais de fosfato;
- a avaliação da porosidade das camadas de fosfato;
- a avaliação do desempenho dos materiais fosfatizados e pintados com relação à aderência de tintas e à resistência à corrosão e
- o estabelecimento de relações entre parâmetros de processo, estrutura, propriedades e desempenho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Engenharia de Superfície

A engenharia de superfície trata de técnicas de modificação de superfícies através de tratamentos de superfície e de recobrimentos. Em ambos os casos, tem-se como objetivo a obtenção de materiais com propriedades superficiais específicas. No caso de recobrimentos, a engenharia de superfície trata de sistemas compósitos, uma vez que, seus componentes isolados não são capazes de atingir o desempenho total do conjunto (RICKERBY, 1991).

Os recobrimentos podem apresentar as mais diversas funções mas, para isso, devem atender aos requisitos de intensidade de ligação átomo-átomo na interface, nível de tensões e ausência de mecanismos de degradação, fadiga, envelhecimento e corrosão. Estudos sobre pré-tratamento superficial, molhabilidade de tintas, resistência à corrosão e aderência são alguns exemplos de temas relacionados à química de superfície.

Segundo Holmberg (1994), citado por Castro (2000), a engenharia de superfície teve um grande crescimento nos últimos anos em função dos constantes desenvolvimentos nas áreas de recobrimentos e de métodos de tratamento de superfície, e em resposta ao reconhecimento por parte de engenheiros e cientistas de materiais, de que a superfície é a parte mais importante de vários sistemas em engenharia. Nesse contexto, a superfície é responsável por vários atributos funcionais, incluindo as propriedades químicas, mecânicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas. Além disso, é na superfície que ocorre a maioria das fraturas por desgaste, fadiga ou corrosão.

A Figura 3.1 mostra um esquema de propriedades do substrato, da interface e do recobrimento que interferem no desempenho do sistema compósito. Fatores como adesão, coesão, corrosão, fricção, porosidade e rugosidade influenciam o desempenho do sistema como um todo.

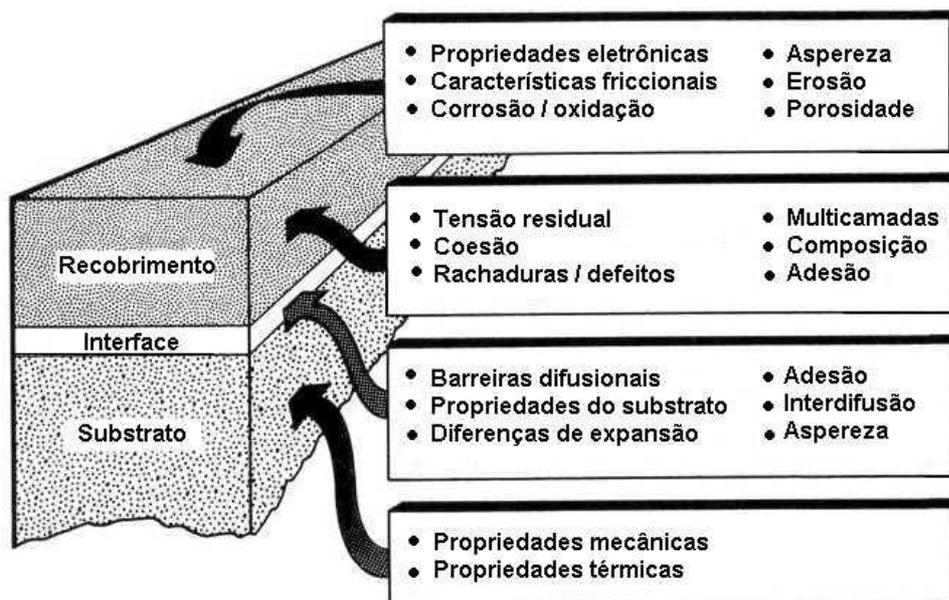


Figura 3.1 - Propriedades do sistema recobrimento-substrato que influenciam o desempenho de sistemas compostos (RICKERBY, 1991).

A engenharia de superfície pode ser dividida em duas grandes áreas no que diz respeito aos métodos de engenharia de superfície, que são os métodos de tratamento de superfície e os métodos de recobrimento de superfície. Com relação aos tratamentos, têm-se métodos de acabamento, tratamentos térmicos, termo-químicos e de implantação iônica. Com relação aos recobrimentos, têm-se métodos químicos, de eletrodeposição, de deposição física de vapor, de deposição química de vapor, de aspersão térmica, de soldagem e "cladding".

A Tabela 3.1 mostra exemplos de métodos de engenharia de superfície a partir da classificação por tratamentos e recobrimentos. Existem várias técnicas de modificação de superfícies, sendo difícil estabelecer um critério de seleção, no entanto, algumas considerações básicas devem ser levadas em conta (RICKERBY, 1991):

- o tipo de tratamento ou recobrimento aplicado não deve prejudicar as propriedades do substrato;
- o processo de recobrimento deve revestir o substrato no tamanho e forma desejados;
- o tipo de tratamento ou recobrimento escolhido deve ser viável em relação ao custo, além de promover a melhoria de qualidade do produto final.

Tabela 3.1 - Métodos de modificação superficial contemplados pela engenharia de superfície (Adaptada de RICKERBY, 1991).

TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE			
ACABAMENTO	TÉRMICO	TERMO-QUÍMICO (CVD)	IMPLANTAÇÃO IÔNICA
- Esmerilhamento; - Usinagem; - Jateamento.	- Endurecimento por chama; - Tratamento com laser, com feixe de elétrons; - Endurecimento por indução.	- Boretação; - Nitretação; - Carburetação; - Aluminização; - Cromatização; - Variações do plasma.	- Implantação de nitrogênio.

RECOBRIMENTOS DE SUPERFÍCIE						
QUÍMICO	DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR	ASPERSÃO TÉRMICA	SOLDAGEM	"CLADDING"	ELETRODEPOSIÇÃO	DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR
- Sol-gel; - Anodização; - Eletroforese; - Aspersão eletrostática; - Pintura; - Fosfatização; - Galvanização por imersão a quente.	- Atmosférica; - Baixa pressão; - Laser; - Filamento quente; - Metalorgânico; - Variações do plasma: pulsado, corrente direta, RF/AC, microondas.	- Plasma a ar, a vácuo, induzido; - D-Gun; - Chama de alta velocidade; - Estabilizado à água; - "Power flame"; - Aspersão a arco; - "Wirt spray"; - Laser.	- Gás: ROD, "Power", "Paste". - Arco: TIG, MIG, "electroslag", arco submerso, arco metal; - Laser.	- Fricção da superfície; - "Electrospark deposition"; - "Difusion bonding"; - "Explosive cladding"; - "Osprey".	- "Electroless plating"; - "Eletropulse plating"; - Recobrimento; - Eletrogalvanização.	- "Sputtering": "diode", feixe de elétrons, "magnetron", RF/DC, "triode"; - Evaporação: resistiva, arco, indutiva, feixe de elétrons. - Variações do plasma: iônico, pulsado, assistido por íon.

Devido à diversidade de técnicas de modificação superficial, é comum dividi-las em processos tradicionais e avançados. Como exemplos de processos tradicionais, tem-se a cementação, nitretação, carbonitretação, endurecimento por chama e por indução. Já como processos avançados, tem-se os processos de implantação iônica, recobrimento auxiliado por íons, deposição física de vapor, deposição química de vapor, modificação superficial por laser, aspersão térmica, entre outros. Outro tipo de classificação dos processos de modificação superficial é feito de acordo com o estado físico das partículas que são depositadas, conforme apresenta o esquema na Figura 3.2.

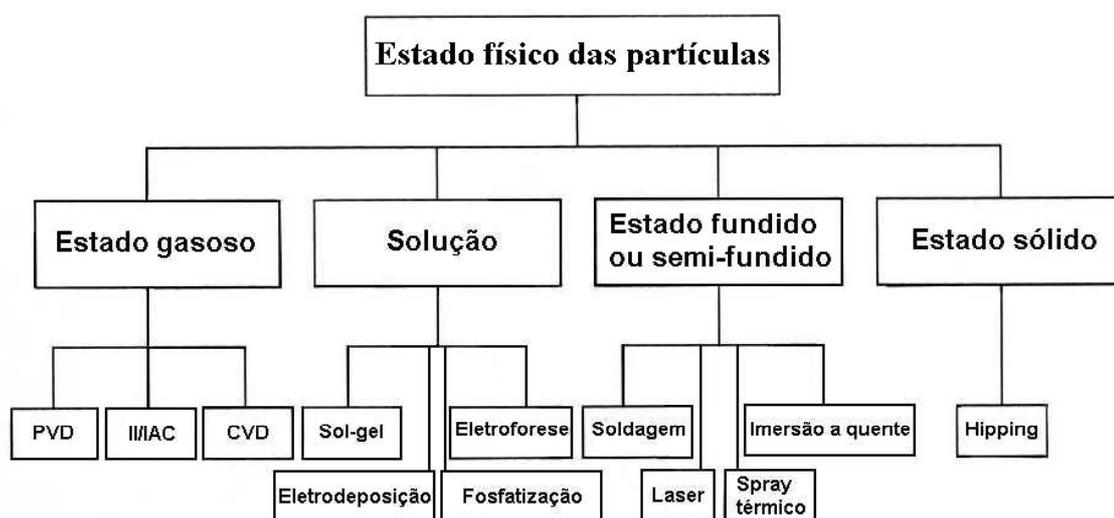


Figura 3.2 - Classificação de processos de modificação superficial, segundo o estado físico das partículas de deposição (Adaptada de RICKERBY, 1991).

Dentre os parâmetros que limitam a escolha das técnicas de deposição se destacam a espessura do recobrimento e a temperatura intrínseca do processo. As Figuras 3.3 e 3.4 mostram como esses parâmetros variam de acordo com o processo de recobrimento empregado.

Para a diferenciação das técnicas de recobrimento são utilizados alguns parâmetros como a espessura da camada de revestimento, a taxa de deposição, o tamanho do substrato, o material do substrato, o pré-tratamento, o pós-tratamento, o tipo de ligação envolvida e a distorção do substrato. A Tabela 3.2 apresenta uma comparação desses parâmetros para algumas técnicas de recobrimento.

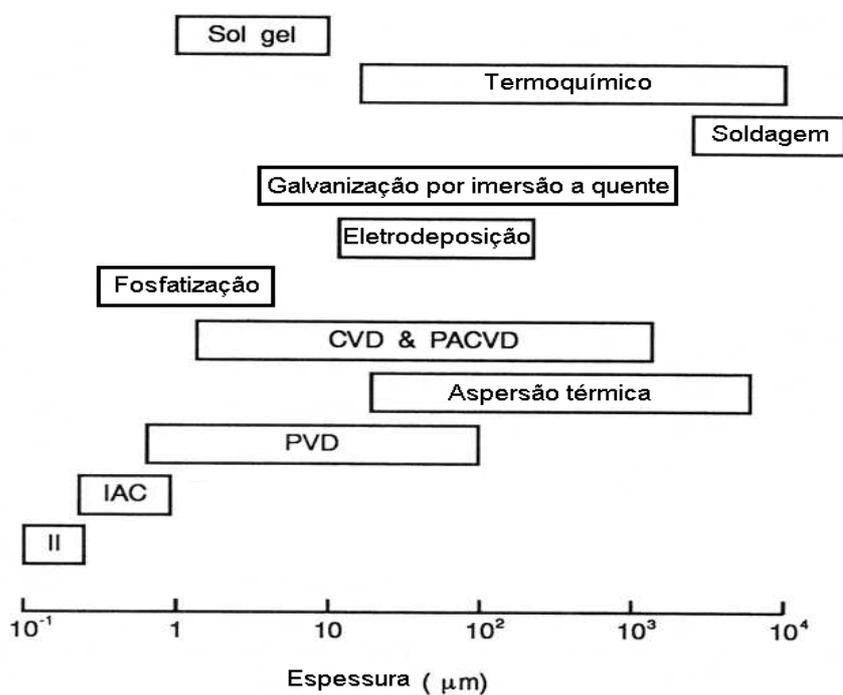


Figura 3.3 - Faixas de espessura dos recobrimentos obtidos nos processos de engenharia de superfície (Adaptada de RICKERBY, 1991).

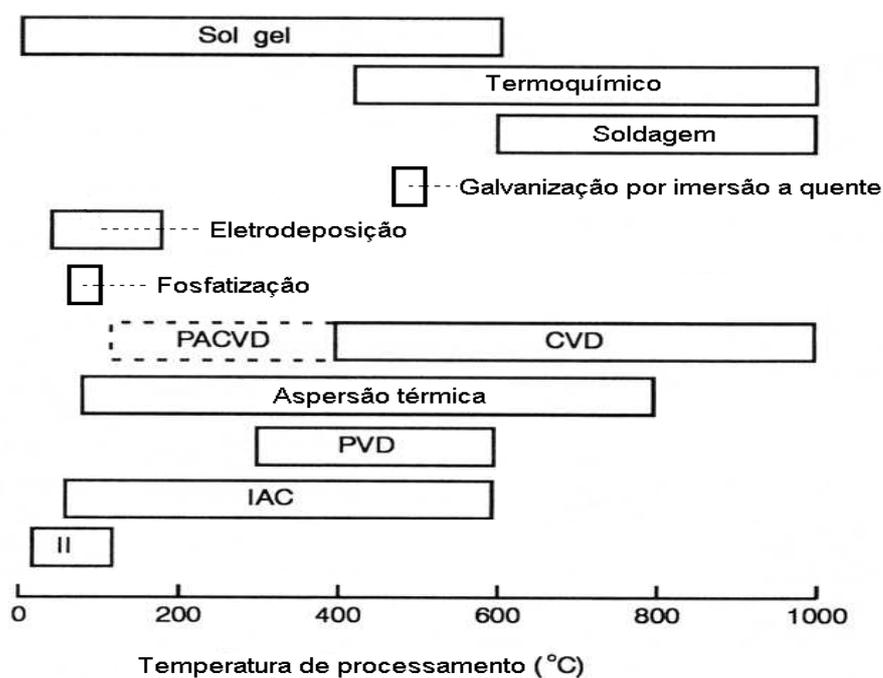


Figura 3.4 - Faixas de temperatura do substrato empregadas nos processos de engenharia de superfície (Adaptada de RICKERBY, 1991).

Tabela 3.2 - Comparação das técnicas de engenharia de superfícies (RICKERBY, 1991).

PROPRIEDADE	FASE GASOSA			FASE LÍQUIDA		FASE SEMI-LÍQUIDA		
	CVD	PVD	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	SOL-GEL	ELETRO-DEPOSIÇÃO	LASER	ASPERSÃO TÉRMICA	SOLDAGEM
ESPESSURA (μm)	até 500	até 300	~5	2	20 a 500	50 a 2000	50 a 2000	1×10^3 a 2×10^4 ou mais
TAXA DE DEPOSIÇÃO (kg/h)	até 1	até 0,5 por fonte	-	0,1 a 0,5	0,1 a 0,5	0,1 a 1	0,1 a 10	3 a 50
TAMANHO DO COMPONENTE	limitado pelo tamanho da câmara			limitado pelo banho de solução		sem limites definidos		
MATERIAL DO SUBSTRATO	limitado pela temperatura de deposição	larga escolha		larga escolha		larga escolha		maioria aços
PRÉ-TRATAMENTO	vários	químico mais bombardeamento iônico		jateamento / limpeza química	limpeza química e ataque / limpeza química e mecânica			
PÓS-TRATAMENTO	relaxamento de tensão do substrato	nenhum		tratamento térmico	nenhum / relaxamento de tensão do substrato			
CONTROLE DE ESPESSURA	regular / bom	bom		regular / bom		manual: variável automático: bom		
TIPO DE LIGAÇÃO	atômica		-	forças de superfície		química / mecânica	metalúrgica	
DISTORÇÃO DO SUBSTRATO	pode ser alta	baixa		baixa		baixa / moderada		pode ser alta

3.2. Tipos de Interface Recobrimento-Substrato

A aplicação de recobrimentos envolve a formação de uma região intermediária entre o recobrimento e o substrato, denominada interface. A formação de interfaces pode ter cinco origens diferentes: mecânica, por formação de monocamada, por reação química, por difusão ou por pseudo-difusão.

A interface mecânica ocorre, principalmente, em superfícies rugosas envolvendo o ancoramento do filme na superfície do substrato através da rugosidade superficial desse. Nesse caso, a aderência do filme é promovida, principalmente, pelo preenchimento dos poros e microrrugosidades do filme depositado. Quanto à resistência da interface, essa dependerá das propriedades mecânicas dos seus constituintes.

A formação de monocamada envolve uma mudança abrupta de composição química do substrato para o filme, não ocorre difusão de nenhum dos componentes, podendo ocorrer pouca ou nenhuma reação química. Nesse caso, a aderência do filme está associada, principalmente, às interações de Van der Waals entre o filme e a superfície do substrato.

No caso da interface de reação química, uma camada de composição química constante é formada a partir de reações químicas entre o substrato e o filme. Esse tipo de interface envolve forte interação química e é caracterizada pela formação de uma camada de composição intermediária entre a composição do substrato e a composição do filme.

No caso da interface por difusão, ocorre uma transição de composição química, tensão intrínseca e de parâmetros do reticulado ao longo da região interfacial. Nesse tipo de interface, a solubilidade dos materiais presentes é parcial, possibilitando a sua difusão. A aderência do filme é maior quando comparada a outros tipos de interface, o que resulta em uma melhoria de propriedades como a resistência ao desgaste e a expansão térmica do conjunto, entre outras. A formação da interface é favorecida pelo uso de temperaturas elevadas, mas pode ser prejudicada pela presença de camadas de óxidos ou

outros contaminantes que podem agir como barreiras ao processo difusional.

A interface de pseudo-difusão é formada a partir da difusão de constituintes do filme para o substrato, podendo ser promovida pela implantação de partículas de alta energia durante o processo de deposição do filme. Nesse caso, a força motriz do processo não é o gradiente de potencial químico, mas sim a energia do feixe de íons incidentes na superfície do substrato. A aderência, produzida por bombardeamento, pode apresentar características favoráveis ou não, dependendo dos materiais envolvidos. Muitas vezes, um tratamento térmico é necessário para reduzir as tensões provenientes do processo de deposição do filme.

As propriedades associadas à superfície e ao volume do material apresentam, em geral, diferenças significativas. Essas diferenças justificam a utilização dos tratamentos superficiais e da necessidade da associação de diferentes materiais a fim de se obter sistemas com melhores propriedades.

O desempenho de sistemas compósitos depende de suas propriedades como um todo, mas depende também das propriedades individuais do substrato, da interface filme / substrato e do filme depositado. A aderência é um dos parâmetros de grande importância na determinação do desempenho desses sistemas e que depende efetivamente da qualidade da interface substrato / recobrimento. A aderência do filme depositado na superfície do substrato é fundamental por atribuir ao conjunto as características e propriedades necessárias ao seu desempenho frente as aplicações desejadas.

Problemas associados à contaminação de superfícies e interfaces prejudicam o desempenho desses materiais e contribuem para a delaminação dos recobrimentos e para a ocorrência de falhas de adesão. O uso de técnicas de caracterização de superfícies e interfaces possibilita a obtenção de uma série de informações úteis na avaliação de desempenho desses materiais, como por exemplo: a identificação química de camadas atômicas externas, a presença de contaminantes, a química interfacial, a espessura de camada, a análise de perfil de composição química, a presença de oxidação e efeitos de modificação superficial e as possíveis causas de falhas na adesão (CASTRO, 2000).

3.3. Galvanização

Os aços laminados a frio constituem extensa gama de produtos, sendo classificados segundo sua composição química, propriedades mecânicas e forma final de apresentação. As principais aplicações desse materiais são nas indústrias automobilística, de eletrodomésticos, de motores elétricos e compressores, de embalagens, de móveis de aço, de peças da indústria em geral e na construção civil.

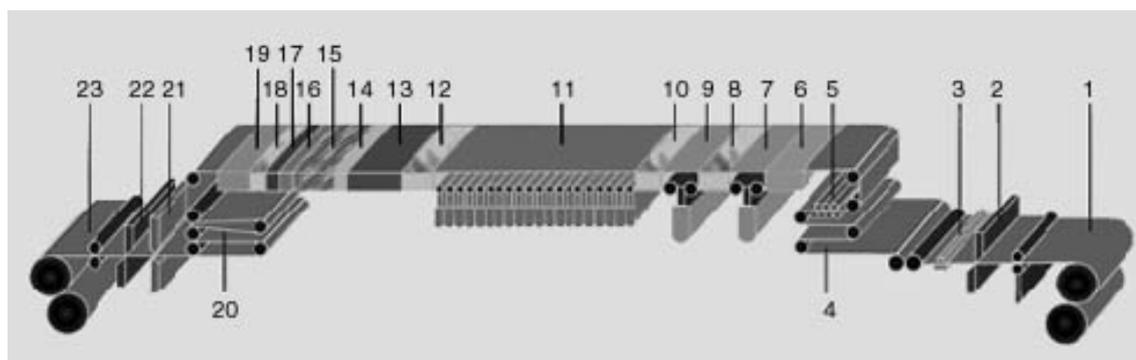
Os aços para o setor automobilístico, em especial, têm sido alvo para a melhoria da qualidade de chapas galvanizadas. Inicialmente, apenas o material eletrogalvanizado era considerado adequado para aplicação em painéis externos. Entretanto, o mais baixo custo e a melhoria de qualidade do material galvanizado a quente tornaram esse material competitivo e objeto dos mais recentes investimentos nessa área (ATS, 2000).

A galvanização consiste no processo de revestimento do aço com camadas de zinco puro ou de ligas de zinco, com o objetivo de melhorar, principalmente, a resistência à corrosão do aço. O zinco age como barreira ou ânodo de sacrifício, protegendo o aço ao se corroer preferencialmente. Os aços galvanizados apresentam boa resistência à corrosão atmosférica seja rural, urbana, marinha ou industrial, boa conformabilidade e pintabilidade. Tais propriedades variam nos produtos galvanizados de acordo com a composição química e a estrutura do revestimento de zinco (PARANHOS, 2001).

Na Usiminas são utilizados dois processos de galvanização que são a galvanização eletrolítica ou eletrogalvanização e a galvanização por imersão a quente. Descrições desses processos, bem como de seus produtos, são apresentadas nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

3.3.1. Galvanização Eletrolítica

A galvanização eletrolítica da Usiminas é realizada segundo o processo Gravitel, sendo revestidas bobinas provenientes da laminação a frio. Um fluxograma simplificado da linha de galvanização eletrolítica é apresentado na Figura 3.5. A linha de galvanização eletrolítica é constituída pelas seções de entrada, pré-tratamento, revestimento, pós-tratamento e saída.



1 - Desbobinadeiras	9 - Decapagem	16 - Lavagem
2 - Tesoura guilhotina	10 - Lavagem	17 - Passivação
3 - Máquina de solda	11 - Seção de revestimento	18 - Lavagem
4 - Acumulador de entrada	12 - Lavagem	19 - Secagem
5 - Desempenadeira	13 - Seção úmida	20 - Acumulador de saída
6 - Desengraxamento alcalino	14 - Ativação	21 - Oleadeira eletrostática
7 - Desengraxamento eletrolítico	15 - Fosfatização	22 - Tesoura guilhotina
8 - Lavagem		23 - Bobinadeiras

Figura 3.5 - Fluxograma simplificado da linha de galvanização eletrolítica da Usiminas.

Na seção de entrada estão as desbobinadeiras, a máquina de solda, o sistema de acumulação horizontal e a desempenadeira tensora. Na seção de pré-tratamento são realizadas as etapas de limpeza alcalina por aspersão, escovamento, limpeza eletrolítica, lavagem com água, decapagem eletrolítica com ácido sulfúrico e lavagem com água deionizada.

Na seção de revestimento, o zinco é aplicado sobre a superfície do aço por meio de vinte células eletrolíticas verticais do tipo Gravitel. Cada uma dessas células contém quatro caixas de ânodos do tipo insolúvel. Um diagrama esquemático da célula Gravitel é apresentado na Figura 3.6.

O escoamento do eletrólito entre a chapa e os ânodos é realizado por meio de uma comporta existente no topo de cada célula eletrolítica. Tal sistema de escoamento permite grandes fluxos de eletrólito e, conseqüentemente, elevadas taxas de eletrodeposição. O controle do fluxo de eletrólito que passa sobre a tira permite a obtenção de revestimentos de zinco com excelente qualidade ao longo da largura da chapa, não havendo deposição excessiva de zinco na região de bordas.

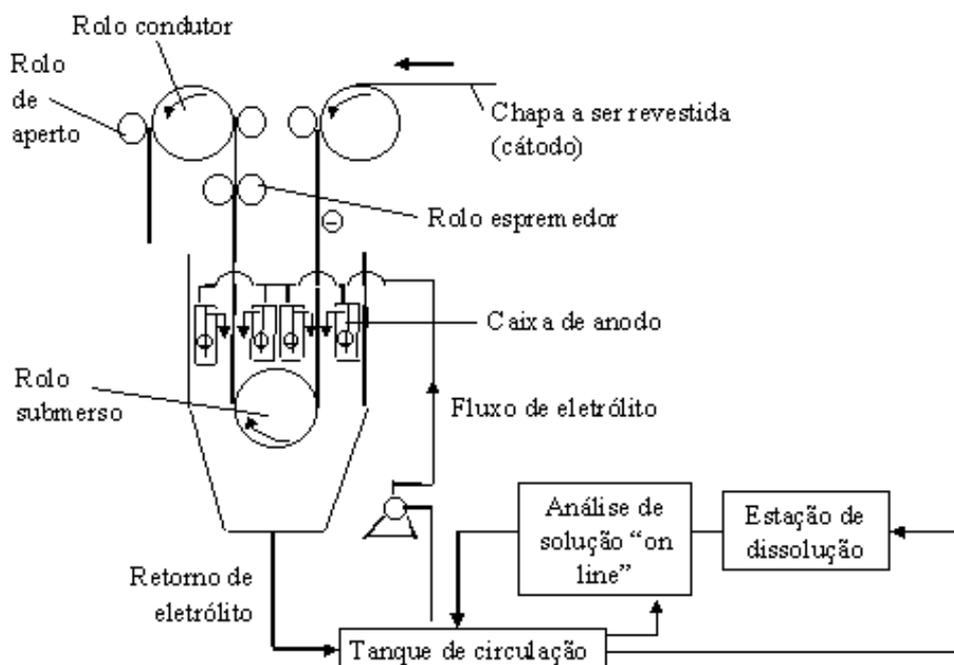


Figura 3.6 - Diagrama esquemático de uma célula vertical Gravitel.

As comportas de escoamento do eletrólito têm a forma de "V", o que permite um fácil ajuste do fluxo de eletrólito de acordo com a largura da bobina. Um esquema da alimentação de eletrólito nas células eletrolíticas é apresentado na Figura 3.7.

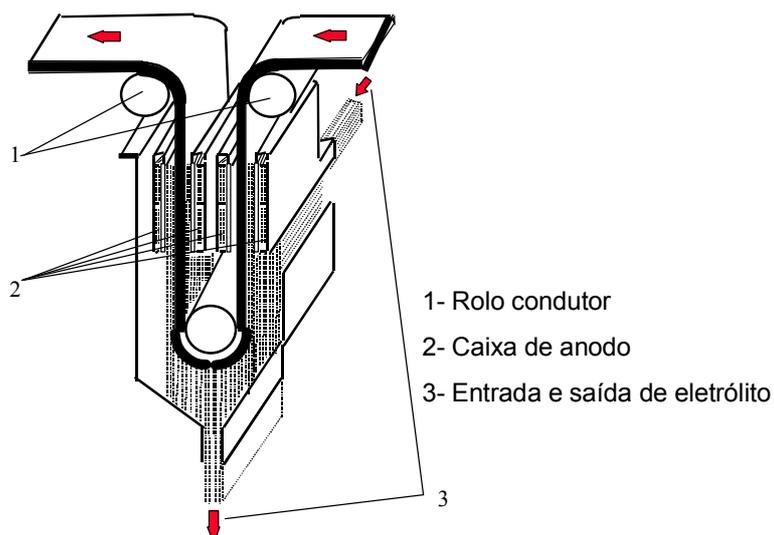
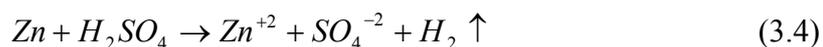
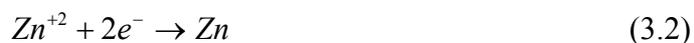


Figura 3.7 - Detalhe da alimentação de eletrólito nas células Gravitel.

As reações envolvidas no processo de eletrodeposição são apresentadas segundo as Equações (3.1) a (3.4) (PARANHOS, 2001):



A Equação (3.1) representa o eletrólito, sulfato de zinco, na forma dissociada, cuja concentração é auto-regulada pelo processo de dissolução do zinco pelo ácido sulfúrico no reator de dissolução, conforme Equação (3.4). A Equação (3.2) representa a reação de redução do zinco. Os íons zinco recebem dois elétrons provenientes da corrente contínua aplicada, são reduzidos a zinco metálico e depositam-se na superfície da tira, a qual funciona como cátodo no processo de eletrodeposição. A Equação (3.3) representa a eletrólise da água, reação de oxidação, fornecendo os íons hidrogênio que serão gastos na regeneração do ácido sulfúrico. A medição da concentração do eletrólito é realizada por um espectrômetro de raios X.

A deposição de zinco ocorre segundo a Lei de Faraday, conforme mostra a Equação (3.5) (GENTIL, 1996):

$$M_{\text{Zn}} = k \times i \times t \quad (3.5)$$

em que:

- M_{Zn} = massa da camada de zinco (g/m^2);
- k = equivalente eletroquímico do zinco ($3,389 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{A}\cdot\text{s}$);
- i = densidade de corrente (A/m^2);
- t = tempo de eletrodeposição (s).

A massa de zinco eletrodepositada é determinada continuamente no final da seção de revestimento. O revestimento de zinco pode ser aplicado em um ou nos dois lados da tira, com mesmas espessuras ou diferenciadas. O aspecto típico da camada de zinco consiste de cristais finos e uniformes formando um revestimento compacto, conforme Figura 3.8.

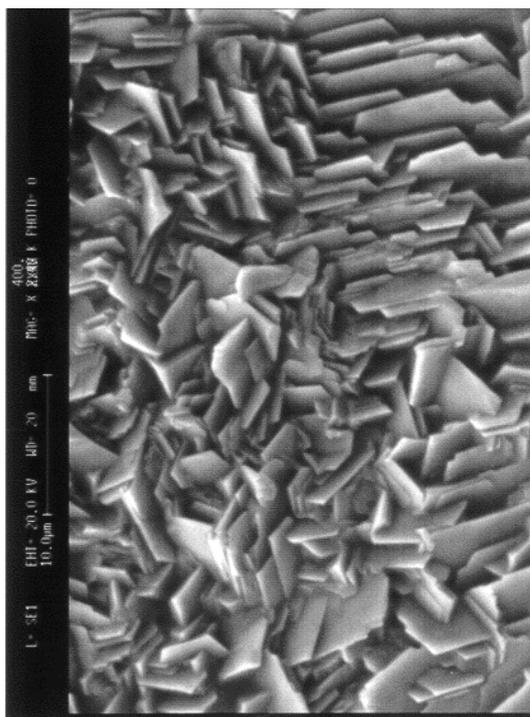


Figura 3.8 - Aspecto típico de aço eletro galvanizado (EG), observado via microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Na seção de pós-tratamento pode ser realizada uma pré-fosfatização (descrita no item 3.4.7) de acordo com o pedido do cliente. Na seção de saída, tem-se o acumulador horizontal, uma tesoura lateral, a inspeção visual e o equipamento para medição da espessura de camada usando raios γ . Para proteger as chapas revestidas contra o processo corrosivo, as mesmas são oleadas em oleadeira eletrostática com óleo protetivo temporário.

Os aços eletro galvanizados têm sido utilizados, principalmente, nas indústrias automobilística, de eletrodomésticos e na construção civil. As principais características desses materiais obtidos pela Usiminas são (ALVARENGA, 1993; PARANHOS, 2001):

- camadas de zinco com espessura bastante uniforme facilitando as aplicações que demandem estampagem;
- cristais de zinco finos e uniformes, formando um revestimento bem compacto, o que facilita o processo de fosfatização e pintura;
- boa soldabilidade;
- bom desempenho contra a corrosão.

Com relação à capacidade protetiva do revestimento de zinco, esta se deve à maior tendência à oxidação do zinco em comparação ao substrato de aço. A camada passiva de carbonatos, hidróxidos e óxidos de zinco formada é bastante estável em atmosfera seca, porém menos duradoura em ambientes úmidos. Em atmosferas secas forma-se um filme de óxido de zinco, em presença de CO₂ e umidade forma-se um filme básico de carbonato de zinco e em presença de componentes de enxofre pode-se formar um filme de sulfato básico. Os produtos de corrosão mencionados são filmes estáveis que formam uma camada protetora, entretanto, o pH pode interferir no processo corrosivo formando filmes mais solúveis (FERNANDES, 2001).

Quando o revestimento de zinco é mecanicamente danificado, o zinco comporta-se como ânodo e o aço como cátodo. O zinco fornece elétrons à superfície do ferro através de circuito externo, passando para a solução como Zn²⁺ e íons hidroxila são formados na superfície do ferro. Os íons Zn²⁺ e OH⁻ reagem precipitando o hidróxido de zinco na superfície do ferro, conforme mostra a Equação (3.6):



Enquanto houver zinco na região próxima à falha do revestimento, o zinco age como ânodo de sacrifício, criando uma barreira entre o meio ambiente e o metal base, e bloqueando o processo corrosivo no aço (FERNANDES, 2001).

Nos processos de conformação do aço eletro galvanizado, em especial, ocorre o amassamento dos cristais de zinco, podendo levar ao arrancamento desses cristais, devido ao atrito entre a superfície do material revestido e a matriz da ferramenta. Dessa maneira, a utilização de processos de tratamento de superfície torna-se necessário. A fosfatização do material galvanizado promove a diminuição desse atrito, reduz o amassamento e o arrancamento dos cristais de zinco, e aumenta a sua resistência à corrosão. Além disso, no caso da aplicação de tintas, os materiais fosfatizados apresentam uma barreira adicional contra agentes corrosivos que penetram o filme de tinta comprometendo o seu desempenho (FREEMAN, 1986; VERONA, 2000).

A especificação básica da linha de eletro galvanização da Usiminas é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Especificação básica da linha de eletrogalvanização da Usiminas (ALVARENGA, 1994).

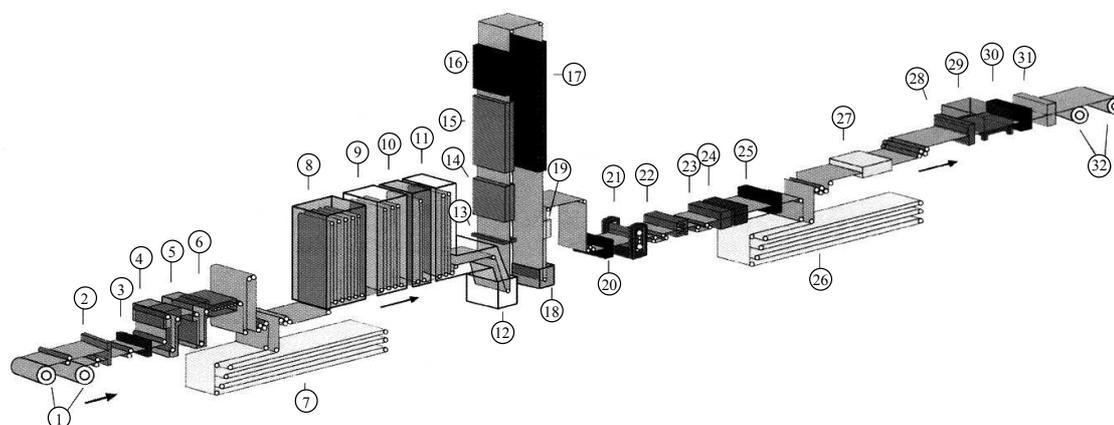
MATERIAL PROCESSADO	Aços baixo carbono e microligados
TIPO DE REVESTIMENTO	Usigalve (EG) - 1 ou 2 faces (mesma espessura ou diferenciada)
ESPESSURA DO REVESTIMENTO	1 face: de 20 g/m ² a 120 g/m ² 2 faces: de 20/20 g/m ² a 70/70 g/m ² 2 faces (espessura diferenciada)
CAPACIDADE DE PRODUÇÃO	360.000 t/ano
DADOS DA BOBINA A FRIO	Espessura: 0,4 mm a 2,0 mm Largura: 500 mm a 1650 mm Diâmetro interno: 508 mm a 610 mm Peso da bobina / produto: 30 t (máximo)
NÚMERO DE CÉLULAS	20
TIPO DE ANODO	Insolúvel (titânio revestido com óxido de irídio)
CAPACIDADE DOS RETIFICADORES	920 kA
CAPACIDADE DA SUBESTAÇÃO	40 MVA
DENSIDADE DE CORRENTE	150 A/dm ² (máximo)
TRATAMENTO SUPERFICIAL	oleamento, fosfatização, passivação
COMPRIMENTO DA LINHA	246 m

3.3.2. Galvanização por Imersão a Quente

A galvanização por imersão a quente é um processo de revestimento contínuo, realizado a elevadas temperaturas, podendo revestir qualquer tipo de aço fabricado pela Usiminas. Entretanto, a utilização de temperaturas elevadas pode modificar as propriedades mecânicas desses materiais, sendo necessário, em alguns casos, o emprego de aços com propriedades mecânicas selecionadas (PARANHOS, 2001).

Na linha de galvanização a quente são revestidas bobinas provenientes da laminação a frio sem processamento termo-mecânico, ou seja, sem passar pela limpeza eletrolítica, recozimento e encruamento. A linha de galvanização é constituída pelas seções de pré-tratamento, forno de recozimento, pote de zinco, forno de tratamento térmico, laminador

de encruamento, desempenadeira tensora, pós-tratamento e saída. Um fluxograma esquemático da linha de galvanização a quente é apresentado na Figura 3.9.



1 - Desbobinadeira	14 - Forno de tratamento térmico com aquecimento por indução	24 - Pós-tratamento
2 - Tesoura dupla	15 - Forno de encharque	25 - Analisador de fase do revestimento
3 - Máquina de solda	16 - Resfriamento com névoa de água	26 - Acumulador de saída
4 - Limpeza química	17 - Zona de resfriamento com ar	27 - Provisão para tesoura lateral
5 - Limpeza eletrolítica	18 - Tanque de resfriamento com água	28 - Marcador com jato de tinta
6 - Escovamento úmido	19 - Secador	29 - Mesa horizontal de inspeção
7 - Acumulador de entrada	20 - Medidor de espessura	30 - Oleadeira eletrostática
8 - Forno de aquecimento com tubos radiantes	21 - Laminador de encruamento	31 - Tesoura volante
9 - Zona de encharque	22 - Despenadeira tensora	32 - Bobinadeira
10 - Zona de resfriamento lento	23 - Secador	
11 - Zona de resfriamento rápido		
12 - Pote de zinco		
13 - Navalha de nitrogênio		

Figura 3.9 - Fluxograma esquemático da linha de galvanização a quente da Usiminas (Usiminas - Catálogo: Hot-Dip Galvanized Steel, 2000).

Na seção de pré-tratamento, são realizadas operações para eliminar quaisquer resíduos provenientes da laminação a frio. Para tal, são realizadas a limpeza química, eletroquímica e por escovamento. No forno de recozimento, o tratamento térmico é responsável pelo alívio de tensões e pela recristalização. O forno de recozimento é do tipo vertical, com aquecimento por meio de tubos radiantes e resfriamento com jatos de gás de proteção. Nessa etapa, o controle de temperatura deve ser rigoroso.

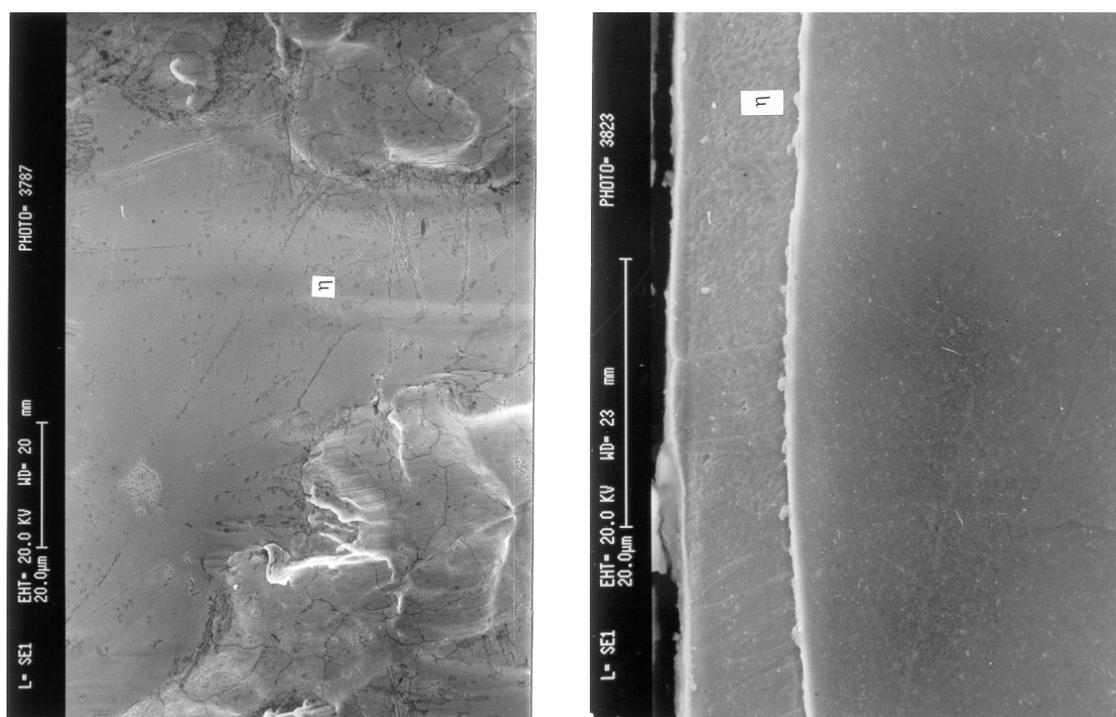
Na seção do pote de zinco, ocorre a imersão da tira no pote de zinco fundido. A adição de alumínio no banho de zinco, bem como a temperatura do banho, são os principais parâmetros de controle nessa etapa.

O pote de zinco é aquecido por indução ou resistência elétrica, tendo uma capacidade de 260 toneladas. A temperatura do banho é, normalmente, da ordem de 450 °C a 470 °C. O controle da espessura da camada de zinco na saída do pote é realizado por bicos de aspersão de N₂ ou ar, conhecidos como navalhas de corte. Tais navalhas utilizam gás a elevada pressão que removem o excesso de zinco da superfície da tira.

Na seqüência, a tira pode ser tratada termicamente com o objetivo de controlar o tamanho dos cristais de zinco (também chamado de flor de zinco ou "spangle") e, também, para a obtenção de revestimentos à base de ligas Fe-Zn. O material sem tratamento térmico é conhecido como Usigal GI e o material tratado termicamente é denominado Usigal GA ("galvannealed"). O tratamento térmico é realizado em fornos aquecidos por chama direta ou por indução em temperatura que varia de 480 °C a 520 °C. O controle da formação das ligas Fe-Zn é realizado através de equipamentos de fluorescência ou difratometria de raios X.

Na seqüência, um laminador de encruamento permite o ajuste das propriedades mecânicas e a adequação da rugosidade superficial de acordo com a aplicação do material. A planicidade, no caso de materiais críticos, é corrigida em uma desempenadeira tensora. O tratamento químico de cromatização pode ser aplicado de acordo com o pedido do cliente. Na seção de saída é realizada a inspeção da chapa e o bobinamento da tira.

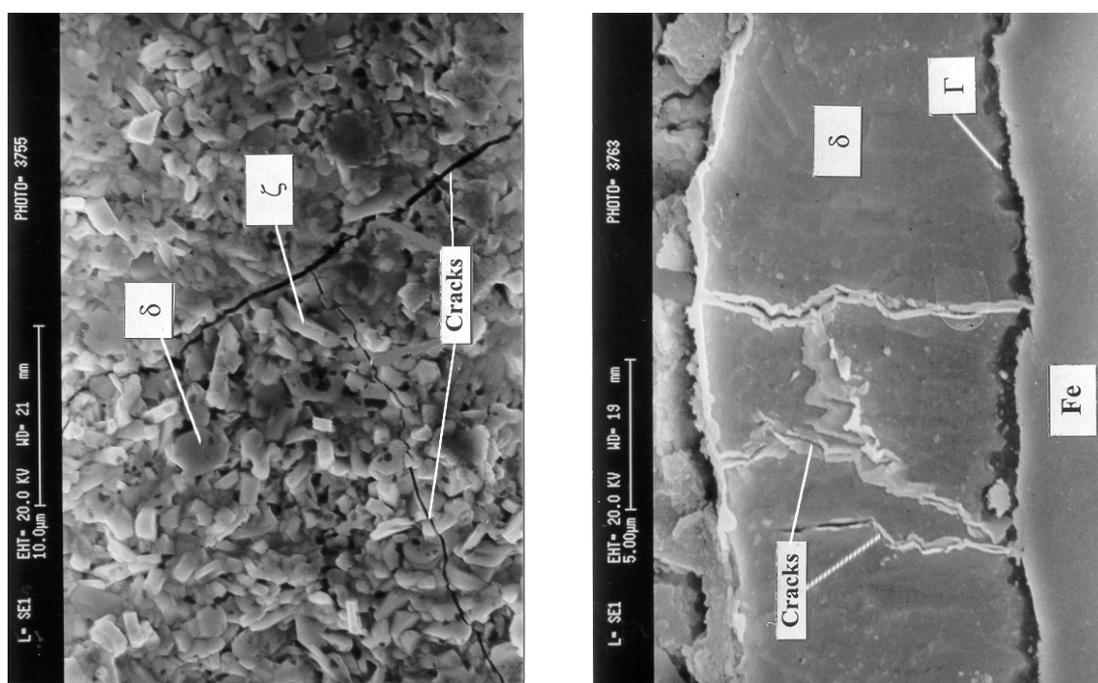
Aspectos típicos de camadas de zinco sem e com tratamento térmico são apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente.



a) superfície 500 x

b) seção transversal 1500 x

Figura 3.10 - Aspectos típicos de aço galvanizado a quente Usigal (GI), observados via MEV.



a) superfície 2000 x

b) seção transversal 4000 x

Figura 3.11 - Aspectos típicos de aço galvanizado a quente Usigal (GA), observados via MEV.

Os revestimentos Usigal GI e GA são utilizados em uma variedade de aplicações nos setores automotivo, de utilidades domésticas e na construção civil. Tais materiais apresentam como principais características (PARANHOS, 2001):

- facilidade de obtenção de camadas de revestimento espessas, variando de 80 g/m² a 600 g/m² para o Usigal GI e de 60 g/m² a 180 g/m² no caso do Usigal GA;
- boa estampabilidade até o grau extra profunda;
- boa fosfatabilidade e pintabilidade. Os aços Usigal GI podem ser utilizados com ou sem pintura. Para aplicações sem pintura, recomenda-se uma espessura mínima de 275 g/m² em ambas as faces, mais um tratamento químico passivante;
- resistência à corrosão superior aos aços revestidos de zinco puro, o que permite o uso de camadas mais finas, reduzindo os problemas de soldabilidade e estampagem;
- menor custo de produção quando comparado ao aço eletrolgalvanizado.

A especificação básica da linha de galvanização a quente da Usiminas é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Especificação básica da linha de galvanização por imersão a quente da Usiminas.

MATERIAL PROCESSADO	Aços baixo carbono e microligados
TIPO DE REVESTIMENTO / ESPESSURA	Usigal GI - 90 a 600 g/m ² Usigal GA - 60 g/m ² a 180 g/m ²
CAPACIDADE NOMINAL DE PRODUÇÃO	400.000 t/ano
DADOS DA BOBINA	Espessura: 0,40 mm a 2,30 mm Largura: 700 mm a 1.830 mm Diâmetro interno: 508 mm ou 610 mm Diâmetro externo máximo: 2.100 mm Peso da bobina na saída: 5 t a 30 t Bordas: aparadas e não aparadas
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	Velocidade máxima na seção de centro: 150 m/min
TRATAMENTO SUPERFICIAL	Oleamento Tratamento químico passivante
COMPRIMENTO DA LINHA	270 m

3.4. Fosfatização

A fosfatização é um dos processos de pré-tratamento de metais ferrosos e não-ferrosos mais amplamente utilizados. A fosfatização é um tratamento superficial por conversão química que envolve a conversão de um metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal por meio de reações eletroquímicas. Tais reações podem ocorrer por meio da aplicação de corrente ou através do ataque do metal por um agente oxidante em solução. Trata-se da conversão do metal em um fosfato do íon metálico insolúvel que deposita-se sobre o metal, modificando suas propriedades superficiais (PANOSSIAN et al., 2002).

O revestimento de conversão pode ser entendido como um processo de corrosão acelerado e controlado, de tal forma que os produtos da reação de corrosão sejam sólidos e aderentes ao substrato. No caso da fosfatização, classificam-se neste conceito as camadas obtidas a partir de soluções diluídas de ácido fosfórico e as camadas obtidas a partir de banhos contendo fosfato diácido de um metal alcalino ou de amônio (FERNANDES, 2001; PANOSSIAN et al., 2002).

Além dos revestimentos de conversão têm-se também os revestimentos de pseudo-conversão. Tais revestimentos têm em sua camada, além dos produtos de um processo de corrosão acelerado e controlado, os produtos da precipitação de compostos presentes no banho. Classificam-se neste conceito os banhos contendo fosfatos diácidos de metais bivalentes (BIESTEK, 1976).

A primeira fosfatização comercialmente aplicada que se tem notícia foi patenteada por Coslett, em 1906, na Inglaterra. Eram utilizados banhos provenientes da dissolução de limalhas de ferro em ácido fosfórico diluído. Empregava-se temperaturas próximas à temperatura de ebulição e tempo de imersão variando de 2 horas a 2,5 horas. Com o desenvolvimento do processo de fosfatização, diminuiu-se o tempo e a temperatura de fosfatização, além das melhorias na qualidade e no desempenho das camadas de fosfato. Atualmente, podem ser obtidas camadas de excelente qualidade com tempos de processamento de apenas minutos ou dezenas de segundos (PANOSSIAN et al., 2002).

As camadas de fosfato, por si só, não apresentam boa qualidade de proteção, por isso são utilizados tratamentos suplementares. O aumento da área superficial específica

proporcionado pela camada de fosfato melhora a penetração de óleos e revestimentos. De acordo com a finalidade da camada de fosfato os seguintes tratamentos suplementares podem ser aplicados (BSI, 1991):

- corantes;
- óleos e graxas;
- ceras;
- sabão;
- tintas e vernizes;
- selantes inorgânicos ou não-formadores de película.

A fosfatização vem sendo aplicada com várias finalidades, dentre as quais podemos citar (HONIG, 1989; KORINEK, 1992; KUNDE, 1998; PANOSSIAN et al., 2002):

- Para melhorar a aderência entre metal e não-metal como por exemplo: madeira, plástico, borracha.
- Para proteção contra a corrosão. As camadas de fosfato aumentam a superfície de ancoragem de óleos e graxas. Nesse caso, são desejáveis camadas fosfatizadas mais espessas, constituídas de fosfato de zinco, ferro ou manganês.
- Como pré-tratamento para a aplicação de pintura. A estrutura da camada de fosfato aumenta a superfície de ancoragem da tinta, proporcionando uma maior aderência e dificultando a penetração da corrosão através de danificações presentes da pintura. Além disso, são melhoradas também a resistência ao impacto e a flexibilidade das tintas. Outro fator positivo, é que as camadas de fosfato são pouco condutoras, dificultando a formação de células de corrosão. Para essa aplicação são desejáveis camadas finas, densas, com cristais pequenos, constituídas de fosfato de zinco e/ou ferro (FREEMAN, 1986; WILLIAMS, 1996; WARBURTON, 1999).
- Para melhorar a resistência ao desgaste e à abrasão, aumentando a ancoragem de lubrificantes e evitando o contato metal-metal. Nesse caso, são utilizadas camadas de fosfato de manganês, sendo possível o emprego de camadas de fosfato de zinco (VINHO, 2002).
- Como pré-tratamento para os processos de conformação através do aumento da ancoragem de lubrificantes. Nesse caso, as camadas são constituídas, em geral, de fosfato de zinco.

- Como isolamento elétrico, a alta resistividade das camadas de fosfato permitem sua utilização entre lâminas de reformadores, rotores, etc. Em geral, são utilizadas camadas fosfatizadas de zinco e ferro.
- Em elementos de fixação, sendo mais adequadas as camadas à base de fosfato de zinco ou manganês.

A fosfatização é aplicada, principalmente, sobre metais ferrosos (aço e ferro fundido), alumínio e suas ligas, zinco e suas ligas e cádmio e suas ligas. Os principais tipos de camadas de fosfato são: as camadas de fosfato de ferro II, de fosfato de zinco e de fosfato de manganês. Algumas considerações sobre tais camadas são apresentadas a seguir (PANOSSIAN et al., 2002).

3.4.1. Camadas à Base de Fosfato de Ferro

As camadas de fosfato de ferro, conhecidas como fosfato de ferro verdadeiro ("true iron phosphate"), foram as primeiras a serem comercializadas. Tais camadas eram obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido ferroso, operavam à temperatura próxima à ebulição e produziam camadas cristalinas de granulação grosseira e coloração cinza escura (METALS HANDBOOK, 1987).

De maneira geral, as camadas de fosfato de ferro caracterizam-se por serem cristalinas, relativamente espessas ($> 5 \text{ g/m}^2$), constituídas, principalmente, de hureaulita ($\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), podendo conter fosfato de ferro e óxido de ferro. Sua principal aplicação, com tratamento suplementar de óleo ou graxa, é para a proteção contra a corrosão (PANOSSIAN et al., 2002; KENT, s.d.).

Atualmente, utilizam-se na obtenção de camadas de fosfato de ferro banhos contendo fosfatos de metais alcalinos ou de amônio. Esse tipo de fosfato é conhecido como fosfato de ferro ("iron phosphate"), fosfato de metal alcalino ("alkali metal phosphate"), fosfato de ferro de baixo peso ("lightweight iron phosphate") ou "non coating phosphate". Essa fosfatização pode ser realizada por imersão ou por aspersão (PANOSSIAN et al., 2002).

As camadas de fosfato de ferro obtidas a partir de fosfatos de metais alcalinos ou de

amônio são geralmente finas ($< 1 \text{ g/m}^2$), amorfas e de coloração azul iridescente ou azul avermelhado. Tendo-se uma mistura de fosfato de ferro (vivianita, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e óxido de ferro (magnetita, Fe_2O_3). A principal aplicação dessas camadas é como pré-tratamento para pintura (PANOSSIAN et al., 2002).

3.4.2. Camadas à Base de Fosfato de Zinco

As camadas à base de fosfato de zinco são obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico, fosfato diácido de zinco, aceleradores e outros constituintes usados no controle do crescimento de cristais e espessura da camada. Tais camadas podem ser obtidas por imersão ou por aspersão (PANOSSIAN et al., 2002).

As camadas de fosfato de zinco, obtidas à base de fosfato diácido de zinco, são cristalinas e de coloração acinzentada. Tais camadas contêm fosfato de zinco (hopeíta, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e fosfato duplo de zinco e ferro (fosfofilita, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sendo as quantidades relativas desses fosfatos dependentes da composição do banho e das condições de operação. A principal aplicação das camadas de fosfato de zinco é como pré-tratamento para pintura, sendo adequadas também para a estampagem (PANOSSIAN et al., 2002).

As camadas de fosfato de zinco podem, também, ser obtidas a partir de banhos contendo sais de cálcio. Essas camadas têm sua estrutura modificada passando de fosfofilita ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) / hopeíta ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para scholzita ($\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) / hopeíta ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A adição de íons cálcio influencia o tamanho e a forma dos cristais de fosfato, promovendo o refinamento de grão. Desta forma, obtém-se camadas mais compactas, com grãos menores e mais resistentes à corrosão (NARAYANAN, 1996; PANOSSIAN et al., 2002).

As camadas de fosfato de zinco e cálcio, bem como as camadas de zinco, podem ser empregadas para melhorar a resistência à abrasão. A espessura dessas camadas pode variar de 1 g/m^2 a 43 g/m^2 . Camadas com até 10 g/m^2 são obtidas por imersão ou aspersão e são utilizadas como base para pintura. Camadas acima de 5 g/m^2 são, geralmente, obtidas por imersão e empregadas em processos de estampagem (PANOSSIAN et al., 2002).

As camadas de fosfato de zinco podem ser modificadas, também, pela adição de sais de níquel e manganês. Tendo-se nesse caso, os fosfatos duplos do tipo $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, onde Me representa o níquel ou o manganês. A adição desses elementos promove o refinamento de grão e aumenta a resistência à corrosão da camada de fosfato. Camadas com essa constituição são conhecidas como fosfato de zinco tricatiônico.

3.4.3. Camadas à Base de Fosfato de Manganês

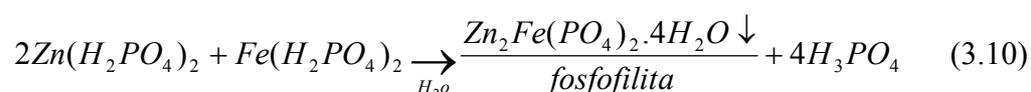
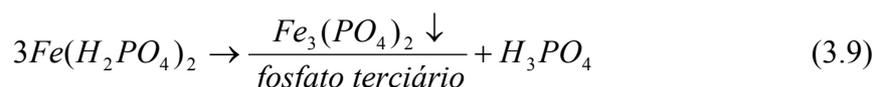
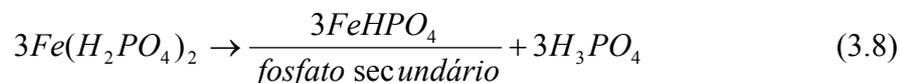
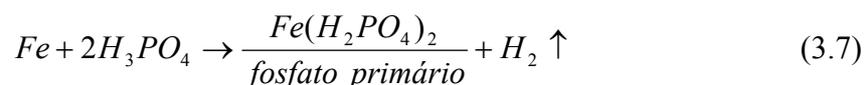
Camadas de fosfato de manganês apresentam coloração preta brilhante e são constituídas pelo fosfato duplo de ferro e manganês, conhecido como hureaulita $(Mn, Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$. Essas camadas são obtidas por imersão, tendo espessuras que variam de 3 g/m^2 a 43 g/m^2 . Suas principais aplicações são em processos que exijam resistência à corrosão, à abrasão e ao desgaste (METALS HANDBOOK, 1987; PANOSSIAN et al., 2002).

3.4.4. Processo de Fosfatização

O processo de fosfatização envolve, basicamente, a reação de ataque do ácido fosfórico ao substrato metálico e a reação de quebra do equilíbrio hidrolítico entre os fosfatos solúveis, monoácido e biácido, e o fosfato insolúvel. A obtenção de camadas de fosfato envolve cinco etapas (ALVARENGA, 2002; BRETHERTON, 1993a):

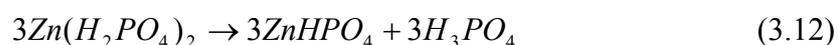
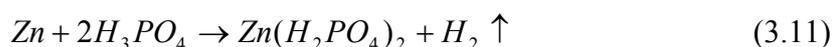
- dissolução do filme de óxido presente na superfície do substrato metálico;
- ataque eletroquímico do substrato metálico pelo ácido fosfórico, promovendo o deslocamento do equilíbrio da reação entre o fosfato de zinco primário e o fosfato de zinco terciário;
- precipitação de cristais de fosfatos formando, algumas vezes, uma camada amorfa;
- cristalização grosseira dos fosfatos;
- reorganização cristalina originando a estrutura final do revestimento.

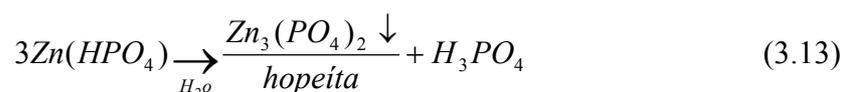
Na fosfatização de metais ferrosos em banhos à base de fosfato de zinco forma-se, primeiramente, um fosfato de ferro primário solúvel e, posteriormente, os fosfatos de ferro secundários pouco solúveis e os fosfatos terciários insolúveis, conforme mostram as Equações (3.7) a (3.10) (FERNANDES, 2001; ALVARENGA, 2002):



Parâmetros como temperatura, concentração e acidez livre modificam a solubilidade dos sais formados. Grande parte do fosfato de ferro primário se precipita com o aumento da temperatura, sobrando apenas uma pequena parte para a formação da camada. Através da adição de ácido fosfórico é possível evitar a precipitação do fosfato primário, entretanto, o teor de ácido fosfórico livre deve ser adequado para permitir a formação da camada de fosfato num curto período de tempo. Teores baixos de ácido livre favorecem a precipitação do fosfato primário, enquanto teores elevados promovem apenas a decapagem (FERNANDES, 2001).

As camadas de fosfato obtidas sobre substratos de aço carbono são constituídas basicamente pelas fases fosfofilita e hopeíta. Já no caso da fosfatização de aços galvanizados, apenas a fase hopeíta é formada, a qual apresenta elevada solubilidade em meios alcalinos. Por essa razão, é comum a utilização de banhos modificados com níquel e manganês. A hopeíta modificada que se forma apresenta propriedades melhores que a hopeíta pura quanto à resistência à degradação química e térmica (PANOSSIAN et al., 2002; NARAYANAN, 1996; MOLT et al., 1994). As reações envolvidas na fosfatização do aço galvanizado são apresentadas nas Equações (3.11) a (3.13).





O comportamento térmico da hopeíta pura vem sendo estudado devido à sua característica de desidratação / reidratação nos tratamentos térmicos. Como resultado, observou-se que a presença dos íons níquel e manganês, que atuam substituindo o zinco na estrutura da hopeíta, modificam o seu comportamento térmico, tendo-se nas hopeítas modificadas melhores propriedades químicas e térmicas em relação à hopeíta pura (FEDRIZZI, et al., 1989; ARNAUD et al., 1988a; ARNAUD et al., 1988b).

O mecanismo de formação das camadas de fosfato consiste na formação de cristais de fosfato de diferentes tamanhos que se espalham através dos centros de nucleação recobrando a superfície do substrato. Os fosfatos secundários e terciários dão origem à formação de núcleos cristalinos na superfície do metal. O consumo de ácido fosfórico eleva o pH local e favorece a precipitação dos fosfatos presentes em solução, cristalizando-se sobre os núcleos já formados e promovendo o crescimento da camada (FERNANDES, 2001; NARAYANAN, 1993d).

A capacidade de formação de núcleos de fosfato na superfície metálica determina a estrutura da camada. Agentes de nucleação, como o fosfato de titânio, podem ser usados na ativação dos núcleos de fosfatização. As partículas de fosfato de titânio são atraídas para as áreas catódicas do metal sensibilizado nos processos de desengraxamento alcalino e/ou decapagem, formando uma rede de centros de nucleação. Quanto mais germinações de cristais na superfície, mais compacta será a camada e menores serão o tamanho dos cristais e a porosidade da camada (STRUCS, 2001; NARAYANAN, 1993a).

Pode-se dizer que a ativação é responsável por 90% da qualidade técnica do processo de fosfatização, independentemente do produto fosfatizante empregado e observando-se, evidentemente, os parâmetros de operação do banho. A ativação da superfície é importante para a obtenção de camadas finas, homogêneas, com cristais de dimensões bem definidas e sem sobreposição dos mesmos (HONIG, 1989; DONOFRIO, 2000; STRUCS, 2001).

A utilização do fosfato de titânio, como agente de nucleação, apresenta como vantagens a obtenção de camadas microcristalinas, uniformes, com mínima porosidade, compactas e finamente granuladas. De maneira geral, a adição de fosfato de titânio age no decréscimo do tamanho dos cristais, na redução do tempo de fosfatização e do peso da camada de fosfato. O controle dos parâmetros operacionais do banho refinador, tais como o pH, a concentração e a temperatura, é importante no que diz respeito à qualidade da camada. A utilização de temperaturas elevadas ou o excesso de fosfato de titânio, por exemplo, podem levar à formação de camadas baixas ou mesmo à passivação (HONIG, 1989; DONOFRIO, 2000; STRUCS, 2001).

Com relação às concentrações de zinco e fosfato nos banhos de fosfatização, tem-se o processo tradicional, conhecido como processo com teor de zinco normal, que trabalha com concentração de zinco na faixa de 2000 ppm a 4000 ppm e concentração de fosfato de 6000 ppm a 14000 ppm. Entretanto, existe uma tendência de substituição desse processo por processos de baixo teor de zinco e zinco-manganês modificado. Os banhos de fosfatização com baixo teor de zinco trabalham com concentração de zinco na faixa de 400 ppm a 1700 ppm e concentração de fosfato de 16000 ppm a 22000 ppm.

A razão para essa substituição é o melhor desempenho das camadas de fosfato obtidas através dos processos baixo zinco e zinco-manganês modificado no que diz respeito à qualidade química. Nesses processos, a reação de deposição é mais lenta, o que possibilita a obtenção de estruturas mais densas e o aumento da quantidade de fosfolita na superfície do aço (DONOFRIO, 2000).

A acidez livre e a acidez total do banho fosfatizante são importantes parâmetros de controle no processo de fosfatização. A acidez livre é definida como sendo todo o ácido não-combinado, ou seja, o produto da dissociação completa do ácido fosfórico. O teor de ácido livre está diretamente relacionado com a quantidade de cátions hidrogênio presentes na solução, sendo função direta do pH do banho (PANOSSIAN, 2002).

A acidez livre é responsável pelo ataque do substrato de aço durante o processo de fosfatização. Sem ácido livre é praticamente impossível operar os banhos fosfatizantes. No entanto, a sua concentração deve ser controlada. No caso de teores de ácido livre baixos, formam-se camadas predominantemente de hopeíta, que não são consideradas

de boa qualidade, podendo ainda ocorrer a formação descontrolada da camada quando da variação das condições operacionais do banho, ou mesmo, chegar-se ao extremo da não formação da camada devido à dificuldade de ataque ao substrato.

Para teores de ácido altos, poderá ocorrer a penetração de hidrogênio no interior do metal, ocasionando a sua danificação por hidrogênio. Para valores extremos de acidez, o banho pode funcionar como um decapante, dissolvendo grande quantidade de ferro sem precipitar os fosfatos insolúveis, ou seja, sem formação da camada.

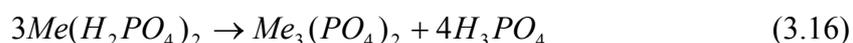
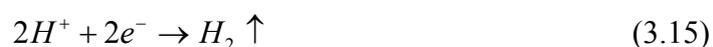
A acidez total compreende a quantidade total de íons fosfato, seja na forma totalmente dissociada (PO_4^{-3}), na forma de fosfato ácido (HPO_4^{-2}) ou na forma de fosfato diácido ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$), mais a acidez proveniente de outros produtos adicionados no banho. A acidez livre e a acidez total devem ser mantidas dentro de padrões preestabelecidos. É normal ocorrerem variações de acidez livre durante a operação dos banhos de fosfatização. Alguns dos fatores que contribuem para alterar a acidez livre são: a presença de contaminantes na superfície do aço, o arraste de resíduos de soluções utilizadas no pré-tratamento e até mesmo a qualidade da água utilizada na unidade de fosfatização.

A acidez livre e a acidez total devem ser mantidas constantes de acordo com os valores preestabelecidos na formulação do banho, a fim de se manter as condições de equilíbrio. Esses índices dependem, entre outros fatores, do processo de aplicação (imersão ou aspersão), do cátion do fosfato diácido (ferro, zinco ou manganês) e da temperatura de operação do banho (NARAYANAN, 1996; VAN et al., 1994).

Outro componente comum aos banhos de fosfatização que pode atuar no controle das reações de formação das camadas são os aceleradores. Os aceleradores de fosfatização podem ser químicos, mecânicos ou eletrolíticos. Tais substâncias são adicionadas por razões específicas como: controle da velocidade de reação, controle da eliminação de hidrogênio ou da formação de lama. De maneira geral, os aceleradores reduzem o tempo de fosfatização, o volume de lama gerado e conservam melhor a composição da camada com o tempo de operação do banho (BIESTEK et al., 1976; DONOFRIO, 2000; FERNANDES, 2001).

O mecanismo de atuação de diferentes aceleradores pode ser explicado com base no

processo eletroquímico envolvido na fosfatização. Reações de oxidação na superfície do metal ocorrem em inúmeros microanodos, ao mesmo tempo, reações de redução ocorrem em inúmeros microcatodos. Dessa maneira, todo fator que aumenta a velocidade das reações que ocorrem nos microcatodos e inibe a reação nos microanodos determina a aceleração do processo de fosfatização. A reação que ocorre nos microanodos é apresentada na Equação (3.14) e as reações dos microcatodos são apresentadas nas Equações (3.15) e (3.16) (PANOSSIAN, 2002).



As velocidades das reações anódica e catódica dependem das áreas dos microanodos e microcatodos, respectivamente. Aumentando as áreas e/ou o número dos microanodos haverá um favorecimento das reações anódicas que determinam a diminuição da velocidade do processo de fosfatização. Da mesma forma, aumentando as áreas e/ou o número de microcatodos haverá um favorecimento das reações catódicas que determinam o aumento da velocidade do processo de fosfatização (PANOSSIAN, 2002).

A despolarização das reações catódicas também determina o aumento da sua velocidade, e em conseqüência, o aumento da velocidade de fosfatização. Da mesma forma, a polarização das reações anódicas determina a diminuição da sua velocidade, e em conseqüência, o aumento da velocidade de fosfatização (PANOSSIAN, 2002).

Os aceleradores químicos se dividem em oxidantes, redutores e orgânicos. Os aceleradores oxidantes despolarizam a reação de redução do hidrogênio e/ou bloqueiam as áreas anódicas, o que determina a aceleração do processo. A diminuição do hidrogênio liberado na superfície metálica, transformando-o em água e oxidando os íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , também facilita o processo de fosfatização. Ao evitar que uma quantidade excessiva de Fe^{2+} esteja em solução, evita-se que o processo de fosfatização seja interrompido. Ao mesmo tempo, a oxidação do hidrogênio liberado na superfície

metálica evita a formação de uma película gasosa isolante que dificulta a continuidade do processo de fosfatização (BIBIKOFF, 1985; BRETHERTON, 1993b; FERNANDES, 2001; ALVARENGA, 2002).

Os aceleradores redutores aumentam a relação área catódica/anódica, transformando áreas anódicas em catódicas. A formação da camada de fosfato ocorre nas áreas catódicas, dessa forma, o favorecimento do processo catódico acelera a velocidade da fosfatização. No caso dos aceleradores orgânicos, estes retardam a reação anódica acelerando a reação catódica (FERNANDES, 2001).

No caso de aceleradores mecânicos, tem-se que, para uma mesma solução fosfatizante, a formação da camada de fosfato é facilitada quando a aplicação da solução é feita por aspersão em relação ao processo por imersão. Nesse caso, o tempo de difusão dos constituintes do banho até o metal base é minimizado (ALVARENGA, 2002).

Métodos eletroquímicos também são usados para acelerar o processo de fosfatização. Tais métodos podem ser anódicos ou catódicos. Segundo Alvarenga (2002), as propriedades protetoras das camadas de fosfato obtidas com a utilização de aceleradores eletroquímicos são superiores àquelas obtidas com os aceleradores químicos e mecânicos.

A concentração de ferro no banho é outro fator importante na fosfatização. Embora pequenas quantidades de sais de ferro favoreçam a precipitação do fosfato, a resistência à corrosão é largamente afetada pelo aumento do teor de sais de ferro. O efeito desfavorável do Fe^{+2} é, geralmente, diminuído pela adição de agentes complexantes. A razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução está relacionada ao aparecimento de ferrugem, sendo sua frequência e intensidade aumentadas quando a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ diminui (NARAYANAN, 1996).

3.4.5. Fatores que Influenciam a Fosfatabilidade dos Aços

Existe uma variedade de fatores que influenciam a fosfatabilidade dos aços e, conseqüentemente, a qualidade das camadas fosfatizadas. Entre esses fatores estão a natureza e composição química do substrato, o tipo de pré-tratamento do substrato, a

composição química e temperatura do banho de fosfatização e o método de deposição da camada de fosfato. A seguir, são apresentadas algumas considerações sobre a influência desses fatores no processo de fosfatização.

a) Natureza e Composição Química do Substrato

Todos os elementos presentes no aço influenciam a sua fosfatabilidade em maior ou menor extensão. Elementos de liga como o cromo, níquel, molibdênio e vanádio, presentes em pequenas quantidades, permitem uma fosfatização sem maiores dificuldades, entretanto, concentrações mais elevadas desses elementos dificultam o ataque ácido, resultando em camadas de baixa qualidade (DEBNATH, 1996; NARAYANAN, 1996).

A presença de carbono, fósforo, enxofre, manganês e silício também influencia a fosfatabilidade do aço. O aumento do teor de carbono nos aços diminui a sua taxa de fosfatização, aumentando o tamanho do cristal de fosfato. Dessa forma, aços baixo carbono apresentam camadas de melhor qualidade. A presença de cristais de ferrita melhora o ataque ácido, enquanto que cristais de perlita levam à formação de camadas com grãos mais grosseiros (DEBNATH, 1996; NARAYANAN, 1996).

Segundo Debnath et al. (1996), a presença de carbono, partículas de ferro e outros contaminantes na superfície do aço, exerce considerável influência sobre a estrutura e qualidade das camadas de fosfato. O carbono presente na superfície do aço aumenta a porosidade da camada e compromete a sua resistência à corrosão. A porosidade facilita o acesso de oxigênio e umidade, acelerando o processo corrosivo. Quanto menores os teores de carbono e ferro contaminantes na superfície do aço melhor a qualidade da camada de fosfato.

Maeda (1983b e 1983c) avaliou a influência do teor de carbono e de partículas de ferro presentes na superfície do aço sobre o desempenho frente à corrosão de materiais fosfatizados e pintados. Os resultados mostraram que o aumento do teor desses contaminantes resultou na queda de desempenho dos materiais estudados, principalmente devido ao empolamento do filme de tinta. A presença de contaminantes à base de carbono e ferro compromete a nucleação dos cristais de fosfato favorecendo a

formação de grãos grosseiros e gerando descontinuidades na camada. A ocorrência dessas heterogeneidades da camada de fosfato leva à ocorrência de defeitos no filme de tinta quando exposto em ambientes agressivos.

Takao (1986), citado por Narayanan (1996), estudou a influência de fósforo na fosfatabilidade de aços ultra baixo carbono, concluindo que a presença desse elemento contribui para o refinamento do tamanho de grão, aumentando a extensão de superfície recoberta e a sua resistência à corrosão perfurante após pintura. Já para Kargol (1982), também citado por Narayanan (1996), a presença de fósforo inibe a recombinação do hidrogênio nos estágios iniciais da fosfatização, aumentando a porosidade da camada de fosfato e diminuindo a sua resistência à corrosão. A taxa de ataque do metal também seria afetada pela presença de enxofre. No caso dos aços "dual-phase", segundo Maeda (1983a), citado por Narayanan (1996), a fosfatabilidade seria controlada pela quantidade de silício e manganês presentes no aço.

No caso de aços galvanizados por imersão a quente, a presença de elementos como chumbo, antimônio e alumínio no revestimento pode afetar a sua fosfatabilidade. A presença de alumínio, por exemplo, pode levar à formação de uma camada nanométrica de óxido de alumínio sobre a superfície do revestimento, diminuindo a sua reatividade frente ao processo de fosfatização (DONOFRIO, 2000).

Elias et al. (1997c e 1997d) estudaram a taxa de nucleação dos cristais de fosfato em substratos de zinco puro e de ligas Fe-Zn. Foi observado que o tempo para a nucleação dos cristais de fosfato em materiais galvanizados era maior em relação ao material tratado termicamente, entretanto o recobrimento total da superfície era mais rápido nos materiais de zinco puro.

A relação entre a fosfatabilidade de materiais galvanizados e o desempenho das camadas de fosfato foi abordada no estudo de Simpson (1991). Foram estudadas a influência do método de deposição da camada de fosfato (imersão ou aspersão), o efeito da percentagem de ferro no revestimento e da morfologia do galvanizado. Para tal, foram avaliadas a massa de camada depositada, a sua uniformidade, estabilidade alcalina e a morfologia das camadas de fosfato. Como resultados, constatou-se que os revestimentos constituídos de fase zeta, em detrimento de fase delta, apresentaram

camadas de fosfato mais espessas e com melhor refinamento cristalino. Essa tendência foi mais significativa no caso da fosfatização por aspersão.

Ghali (1968b) e Beauvais et al. (1970), citados por Narayanan (1996), estudaram a influência da rugosidade superficial do substrato no processo de fosfatização, concluindo que quanto maior a rugosidade superficial maior a massa de camada depositada por unidade de área aparente e menor o tempo de fosfatização. A presença de concavidades e fissuras aumenta o ataque ácido durante a fosfatização, melhorando a ancoragem da camada de fosfato.

Zhang et al. (1984) estudando a influência da rugosidade do substrato na formação das camadas de fosfato, observou que a concentração da solução de fosfatização na vizinhança dos picos é sempre maior que a concentração nos vales. Como se sabe, a taxa de deposição dos fosfatos depende da concentração da solução de fosfatização. Dessa forma, a taxa de crescimento da camada de fosfato sobre os picos seria mais alta que a taxa de crescimento nos vales. Portanto, a taxa de crescimento da camada pode ser relacionada às variações no perfil superficial, podendo-se concluir que a rugosidade superficial da superfície tem importante papel na formação da textura da camada de fosfato.

b) Tipo de Pré-Tratamento do Substrato

A limpeza superficial também influencia a fosfatabilidade dos aços. O uso de desengraxantes orgânicos, em geral, promove a formação de camadas com cristais finos, enquanto o uso de soluções alcalinas fortes e ácidos minerais na decapagem produz cristais mais grosseiros (TUPPER, 1983; NARAYANAN, 1996).

Ghali (1968a) estudou a influência do tipo de preparação superficial na qualidade das camadas de fosfato. Para isso utilizou substratos polidos e lixados. No caso dos substratos com polimento eletrolítico, obtiveram-se camadas de fosfato completamente heterogêneas e com cristais grandes. Já no caso dos substratos lixados, as camadas de fosfato apresentaram-se mais homogêneas e com cristais mais finos.

A influência de refinadores de sais de titânio foi avaliada por Maeda (1983b),

confirmando a importância desses agentes no controle do tamanho dos cristais de fosfato. Amostras com diferentes quantidades de carbono superficial também foram fosfatizadas. Os resultados mostraram que a presença de carbono superficial inibe a adsorção do titânio prejudicando a nucleação dos cristais de fosfato e formando camadas com cristais grosseiros.

Wolpers et al. (2001) estudaram o processo de ativação em aços galvanizados, avaliando o seu mecanismo, a estabilidade de soluções de fosfato de titânio e a influência do pré-tratamento nas etapas posteriores. Como resultados, observaram que o processo de ativação ocorre através da adsorção das partículas de fosfato de titânio na superfície metálica e, para isso, é necessário que as partículas de fosfato de titânio estejam bem dispersas em solução. As partículas de fosfato de titânio adsorvidas funcionam então como núcleos para o crescimento da camada de fosfato. Quanto mais núcleos, mais refinada será a camada de fosfato.

c) Composição Química do Banho de Fosfatização

Composição química e concentração de constituintes no banho fosfatizante são importantes fatores que determinam a natureza da camada de fosfato. A elevada concentração de íons de metais pesados nos banhos acelerados produz camadas de maior valor protetivo. A acidez livre e a acidez total, bem como a razão acidez livre / acidez total devem ser mantidas em valores ótimos que possibilitem a obtenção de camadas de boa qualidade. Além disso, uma certa quantidade de ácido fosfórico livre deve estar presente para evitar a hidrólise e manter a estabilidade do banho (NARAYANAN, 1996).

A utilização de aceleradores de fosfatização pode melhorar a fosfatabilidade dos materiais atuando, de maneira adequada, sobre as reações envolvidas no processo. Os principais aceleradores utilizados são: nitrato de sódio com ou sem nitrito de sódio, clorato de sódio, água oxigenada e sais metálicos de cobre e níquel.

O efeito da adição de aceleradores sobre o crescimento e as propriedades das camadas de fosfato tem sido estudado por vários autores. Bretherton et al. (1993a) estudaram a adição de nitrito e clorato nos banhos fosfatizantes, enquanto Van et al. (1994)

estudaram a adição de nitrato. No caso da adição de NO_3^- , esse atua favorecendo a oxidação do zinco através do fornecimento de elétrons para a redução do nitrato à óxido nitroso. Outra função do nitrato é a neutralização de prótons, aumentando a concentração de Fe^{2+} na superfície metálica e favorecendo a precipitação do fosfato de zinco.

Van et al. (1994) estudaram também a adição de NaNO_3 , NaF e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nos banhos acelerados com nitrato. Nesse caso, a adição de fluoreto pouco afetou a cinética de crescimento da camada, já a presença de íons NO_3^- retardou, inicialmente, o crescimento dos cristais de fosfato. A adição de Ni^{2+} contribuiu para a aceleração do crescimento da camada de fosfato e para a formação de camadas mais espessas.

A adição de outros elementos como cálcio, manganês e níquel também afeta a formação das camadas de fosfato. A adição de cálcio leva à mudanças na estrutura cristalina, tamanho de cristal e resistência à corrosão das camadas de fosfato. A estrutura cristalina passa de uma estrutura fosfilita-hopeíta para uma estrutura sholzita-hopeíta. O tamanho médio dos cristais é reduzido de 25 μm para 4 μm , resultando em uma camada mais compacta e de melhor desempenho frente à corrosão (NARAYANAN, 1996).

A adição de manganês e níquel favorece o refinamento dos cristais de fosfato e melhora a resistência à corrosão da camada. Tal adição melhora a fosfatização de aços galvanizados, uma vez que a presença de manganês e níquel possibilita a formação de uma camada comparável à camada fosfilita-hopeíta, obtida para o aço carbono, com boas resistências térmica e química (YOSHIHARA, 1989; NARAYANAN, 1996; DONOFRIO, 2000; KENT, s.d.).

d) Temperatura do Banho de Fosfatização

Os banhos de fosfatização trabalham com temperatura e tempo de operação específicos. O controle de temperatura está relacionado à condição de equilíbrio para a conversão do fosfato primário solúvel em fosfato terciário insolúvel. De maneira geral, o aumento de temperatura favorece a precipitação dos fosfatos terciários. Entretanto, banhos superaquecidos levam à conversão antecipada da camada de fosfato, diminuindo a acidez do banho e gerando camadas de baixos peso e resistência à corrosão

(NARAYANAN, 1996; LIBERTI, 1994; BRUNT, 1983).

Variações de temperatura da ordem de mais ou menos 5 °C não interferem muito na cinética das reações de fosfatização. A razão disso, é que a fosfatização é governada pela difusão, dessa forma, a taxa de reação é igual a taxa de difusão de reagentes e produtos. Uma maneira de aumentar a velocidade de fosfatização é através da agitação do banho, aumentando portanto, o processo difusional (LIBERTI, 1994).

Elias et al. (1997a) e Elias et al. (1997b) estudaram a fosfatização de substratos de aço carbono comum e galvanizado em temperaturas variando na faixa de 40° C a 60 °C. Como resultados, observaram que o aumento da temperatura do banho diminuiu o tempo necessário para ocorrer o recobrimento total das superfícies. Além disso, observaram também que a nucleação dos cristais de fosfato foi mais rápida em materiais zincados quando comparados ao aço carbono.

O tempo de operação dos banhos fosfatizantes está relacionado à cinética de fosfatização. Tempos de operação além do ponto de saturação não influenciam o desempenho da camada, entretanto, a sua redução pode ser prejudicial, implicando na formação de uma camada incompleta, porosa e com baixo desempenho (NARAYANAN, 1996; LIBERTI, 1994; BRUNT, 1983).

e) Método de Deposição da Camada de Fosfato

O método de deposição da camada de fosfato influencia a fosfatização em grande extensão. Bibikoff (1985), utilizando uma solução de fosfato convencional, constatou que a fase fosfilita se formava mais facilmente em tanques de imersão e que a fosfatização por aspersão produzia, quase exclusivamente, cristais de hopeíta.

A formação de diferentes fases de fosfato, dependendo do método de deposição empregado, é devida à diferença no modo de contato entre a solução fosfatizante e a superfície metálica, resultando em diferentes concentrações de ferro próximas à superfície a ser fosfatizada. Na fosfatização por aspersão, devido à agitação, os íons ferrosos não têm tempo suficiente para se concentrar na superfície do metal, sendo diluídos no banho fosfatizante. Nesse caso, a fase hopeíta é formada preferencialmente. Já na fosfatização por imersão, é mais fácil ocorrer a concentração de íons ferrosos na

superfície do metal, formando a fase fosfolita em maior quantidade (BIBIKOFF, 1985).

No processo de fosfatização por aspersão a formação de cristais é influenciada pelos processos mecânicos decorrentes do impacto da solução de fosfatizante. A solução em contato com a superfície é constantemente renovada, o que resulta na rápida formação da camada de fosfato. Quando é necessário curto tempo de fosfatização e estão envolvidas peças de geometria simples, a fosfatização por aspersão é preferida (HONIG, 1989).

Na fosfatização por imersão o tempo de operação é mais longo, devido à não-uniformidade dos componentes do banho e à necessidade da sua difusão até a superfície metálica. O uso de agitação do banho facilita o processo de difusão e influencia a fosfatabilidade dos materiais. O aumento da pressão do fluxo lamelar favorece o aumento da concentração de Zn^{2+} na interface, levando ao rápido crescimento dos cristais de fosfato. Já o uso de pressões baixas leva ao lento crescimento dos cristais, porém com elevadas massas de camada (YOSHIHARA, 1983; HONIG, 1989; NARAYANAN, 1996).

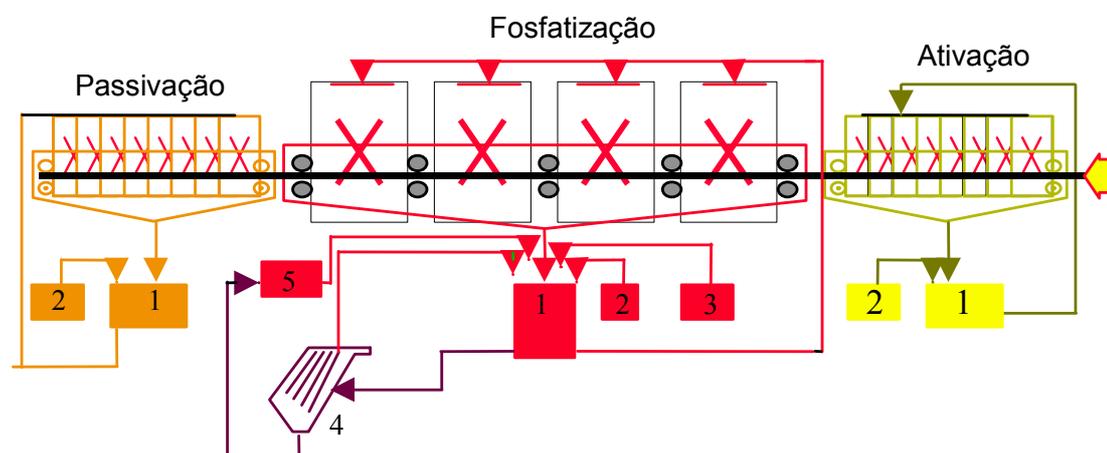
3.4.6. Linha de Pré-Fosfatização da Usiminas

A linha de pré-fosfatização da Usiminas é constituída das seções de ativação, fosfatização e passivação, conforme mostra a Figura 3.12. A etapa de ativação tem por objetivo ativar a superfície da tira eletrolvanizada a fim de promover o refinamento do tamanho do cristal de fosfato. Nessa etapa, utiliza-se uma solução de fosfato de titânio aplicada por aspersão.

A seção de fosfatização é constituída por quatro zonas compostas por seis pares de cabeçotes com bicos de pulverização que aspergem a solução fosfatizante nas duas faces da tira. A solução fosfatizante utilizada é o fosfato tricatiônico.

A velocidade da linha pode variar de 20 m/min a 180 m/min, sendo que para velocidades até 80 m/min consegue-se uma melhor similaridade da massa de fosfato em ambas as faces da tira. Na seqüência, tem-se a passivação que consiste na selagem da

camada de fosfato, pois essa sendo porosa, apresenta regiões vulneráveis ao processo corrosivo. A selagem reduz a área livre de poros aumentando a resistência à corrosão da camada.



1 - Tanque de recirculação	3 - Tanque de preparação	5 - Filtro prensa
2 - Tanque dosador	4 - Decantador	

Figura 3.12 - Fluxograma esquemático da linha de pré-fosfatização da Usiminas (VERONA, 2000).

Na linha de pré-fosfatização da Usiminas são obtidas camadas de fosfato com cristais bastante homogêneos, as principais características dessas camadas são apresentadas na Tabela 3.5. O aspecto típico dessas camadas é apresentado na Figura 3.13. A pré-fosfatização tem como objetivo principal melhorar a estampabilidade dos materiais eletrolvanizados.

Tabela 3.5 - Características típicas de camadas de fosfato obtidas na linha de pré-fosfatização da Usiminas (VERONA, 2000).

CARACTERÍSTICAS	ELEMENTO	ESPECIFICAÇÃO	MÉDIA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)	Zn	> 32,0	43,0
	Mn	3,8 a 8,0	4,6
	Ni	0,7 a 1,3	0,8
MASSA DE CAMADA (g/m ²)	-	0,8 a 2,2	1,9
TAMANHO DE CRISTAL (µm)	-	≤ 5,0	4,03

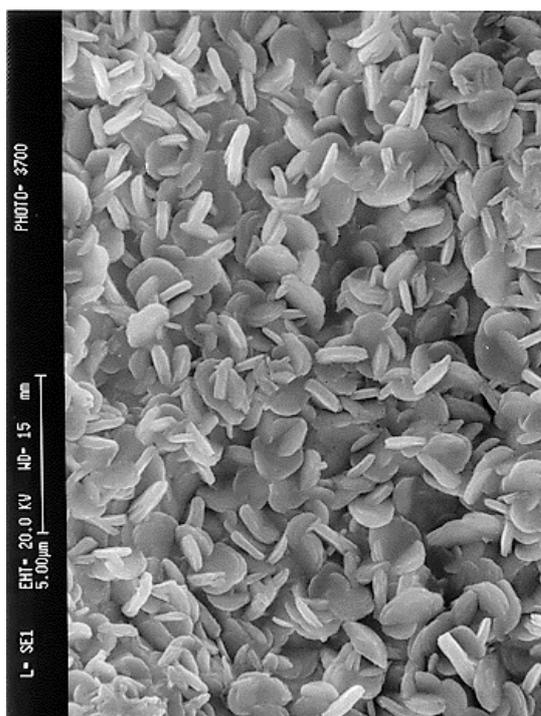


Figura 3.13 - Aspecto típico de aço pré-fosfatizado na Usiminas, observado via MEV.

3.4.7. Características e Propriedades das Camadas de Fosfato

A massa de camada de fosfato é definida em normas de acordo com a constituição da camada e com a sua finalidade. As Tabelas 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam as faixas de massa de camada de fosfato à base de fosfato de ferro, zinco, de zinco com adição de cálcio e de manganês, respectivamente, em função de suas aplicações.

Tabela 3.6 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de ferro (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).

TIPO DE FOSFATO	MASSA / ÁREA (g/m ²)	APLICAÇÃO
Fosfato de metal alcalino / amônio	0,1 a 1,5	Proteção contra a corrosão, sem proteção suplementar, em operações de fabricação, ambientes secos, período inferior a 24 h.
Fosfato de metal alcalino / amônio	> 5 (aceitável) de preferência > 10	Proteção contra a corrosão, com proteção suplementar, em operações de armazenamento e transporte.
Fosfato ferroso	0,1 a 1,0	Pré-tratamento para aplicação de tintas e vernizes.

Tabela 3.7 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de zinco (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).

MASSA / ÁREA (g/m ²)	APLICAÇÃO
1 a 5	Proteção contra a corrosão, sem proteção suplementar, em operações de fabricação, em ambientes secos, período inferior a 24 h.
> 5 de preferência > 10	Proteção contra a corrosão, sem proteção suplementar, em operações de fabricação em ambientes secos, período inferior a 7 dias.
> 5 de preferência > 10	Proteção contra a corrosão, com tratamento suplementar durante armazenamento e transporte.
1 a 10 de preferência de 1 a 4	Pré-tratamento para aplicação de tintas e vernizes.
5 a 15	Em trefilação de fios.
3 a 10	Extrusão de tubos de aço soldados.
4 a 10	Extrusão de tubos de precisão de aços.
5 a 20	Conformação a frio
2 a 5	Estampagem com redução de espessura de parede.
5 a 15	Estampagem sem redução de parede.
> 10 (BS3189, 1991)	Em elementos de fixação.
26 a 32 (ASTM F 1137, 1993)	Em elementos de fixação com tratamento suplementar.
13 a 16 (ASTM F 1137, 1993)	Em elementos de fixação com tratamento suplementar com resina epóxi rica em zinco.

Tabela 3.8 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de zinco e cálcio (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).

MASSA / ÁREA (g/m ²)	APLICAÇÃO
> 5	Proteção contra a corrosão, com proteção suplementar durante armazenamento e transporte.
1 a 10 de preferência de 1 a 4	Pré-tratamento para aplicação de tintas e vernizes.

Tabela 3.9 - Massas de camada de fosfato à base de fosfato de manganês (BS3189, 1991; ISO9717, 1990).

MASSA / ÁREA (g/ m ²)	APLICAÇÃO
> 5 de preferência > 10	Proteção contra a corrosão, sem proteção suplementar, entre operações de fabricação, ambientes secos, período inferior a 7 dias.
5 de preferência > 10	Proteção contra a corrosão, com proteção suplementar durante armazenamento e transporte.
3 a 5	Revestimentos obtidos a partir de banhos sem íons de ferro. Usado em componentes com pouca folga, como pistão de compressor de refrigeradores.
5 a 20	Revestimentos obtidos a partir de banhos contendo íons de ferro. Usado em componentes com folga, como engrenagens.
> 8	Em elementos de fixação.

Os cristais de fosfato podem apresentar estruturas cristalinas diferentes dependendo da composição química do substrato metálico. No caso dos banhos fosfatizantes que utilizam teor de zinco normal, a estrutura cristalina independe do substrato, sendo formada apenas a hopeíta. Já no caso dos banhos com baixo teor de zinco, são obtidas estruturas cristalinas constituídas de fosfofilita e hopeíta para os aços não-revestidos e de hopeíta para os aços galvanizados (DONOFRIO, 2000).

Nos banhos com fosfato tricatiônico as estruturas cristalinas obtidas são constituídas de fosfofilita, fosfofilita modificada, hopeíta e hopeíta modificada para substratos de aço não-revestido. No caso de substratos de aço galvanizado, obtém-se estruturas constituídas de hopeíta e hopeíta modificada. A presença de manganês e níquel é especialmente vantajosa no caso da pintura cataforética, tendo-se uma melhora na resistência à corrosão da camada (HONIG, 1989; WILLIAMS, 1996; DONOFRIO, 2000).

Ainda com relação à formação de fases, na fosfatização do aço carbono, a quantidade relativa de fases depende do método de deposição empregado. Na fosfatização por imersão, sem agitação, a quantidade relativa de fases é em torno de 95% de fosfofilita para 5% de hopeíta. Já na fosfatização por aspersão, a hopeíta é formada preferencialmente. Dessa forma, as camadas de fosfato obtidas por imersão apresentam,

em geral, maior razão P/(P+H) (P = fosfofilita, H = hopeíta) que as camadas obtidas por aspersão (FERNANDES, 2001; ALVARENGA, 2002).

A razão P/(P+H) define a resistência das camadas de fosfato em meio alcalino. A fosfofilita apresenta baixa solubilidade na faixa de pH de 4 a 10 e um ligeiro aumento de solubilidade acima dessa faixa. Já a hopeíta apresenta um rápido aumento de solubilidade para valores de pH acima de 10. Os processos de pintura cataforética utilizam pH na faixa de 12 a 13, o que promove a dissolução de camadas ricas em fase hopeíta, prejudicando a adesão das tintas. Por essa razão, é desejável a obtenção de camadas de fosfato com elevada razão P/(P+H) (MIYOSHI et al., 1983; YOSHIHARA, 1983).

No caso da fosfatização de aços galvanizados, a fase fosfofilita não é formada, uma vez que não há ferro disponível para o ataque ácido. Forma-se então, apenas a hopeíta, cuja resistência em meios ácidos e alcalinos é baixa, podendo sofrer dissolução nos processos de pintura cataforética (FERNANDES, 2001; YOSHIHARA, 1983).

Com a utilização dos fosfatos tricatiônicos para a fosfatização de aços galvanizados, têm-se presentes além da hopeíta pura a hopeíta modificada. Nesse caso, o manganês e o níquel passam a incorporar a camada de fosfato formando estruturas cristalinas menos solúveis nos processos de pintura eletroforética. Além disso, a presença desses elementos na estrutura cristalina da camada aumenta a sua resistência à corrosão (WILLIAMS, 1996; NARAYANAN, 1993b).

Ooij et al. (1989) avaliaram as fases cristalinas presentes em aços carbono fosfatizados. Obtiveram-se uma mistura de fases fosfofilita / hopeíta, tendo-se a fosfofilita em maior quantidade nos painéis processados por imersão. Constataram-se também que a hopeíta apresentou uma forte orientação, com textura totalmente diferente da observada no material eletro galvanizado.

A dimensão dos cristais de fosfato depende de fatores como, por exemplo, o método de deposição da camada. Os cristais de fosfato obtidos por imersão são, em geral, mais finos do que os obtidos por aspersão, sendo cerca de 2 µm a 10 µm para o primeiro e 5 µm a 30 µm para o último. Entretanto, o refinamento dos cristais é possível através do

condicionamento da superfície do substrato e do ajuste da composição química da solução fosfatizante. Outro fator importante é a temperatura do banho de fosfatização. Temperaturas mais baixas geram camadas com granulometria mais fina. Da mesma forma, os tratamentos mecânicos, como o lixamento, aumentam a nucleação dos cristais resultando em camadas com cristais de granulometria mais fina. A temperatura e o estado superficial do substrato metálico regulam a formação dos núcleos de cristalização e a velocidade de crescimento dos cristais (DONOFRIO, 2000; FERNANDES, 2001).

A formação da camada de fosfato depende do número de sítios ativos, da sua distribuição e do seu nível de energia. Como resultado, a camada formada consiste de numerosos cristais de diferentes tamanhos que se expandem através dos sítios de nucleação até recobrir toda a superfície. A constituição dessa camada implica na existência de fissuras ou canais que representam a porosidade do revestimento (NARAYANAN, 1993a; NARAYANAN, 1993c).

Usualmente, a porosidade das camadas de fosfato varia na faixa de 0,5 % a 1,5 % no caso de metais ferrosos. Essa porosidade é suficiente para que materiais fosfatizados, sem tratamento suplementar, oxidem em poucas horas. No caso de materiais destinados à pintura, quando a umidade e agentes agressivos permeáveis ao filme de tinta alcançam os poros da camada de fosfato, inicia-se um processo corrosivo levando à falha do esquema de pintura (NARAYANAN, 1993a; NARAYANAN, 1993d; GENTIL, 1996).

Vários são os fatores que influenciam a porosidade das camadas de fosfato, dentre os quais podemos citar: o tipo de banho fosfatizante, de refinador, o tempo de deposição, o conteúdo de ferro e a composição química da camada. Esses fatores estão relacionados aos processos de nucleação e crescimento da camada. O aumento da acidez do banho, por exemplo, promove um maior ataque da superfície atrasando a etapa de nucleação dos cristais. Nessa condição formam-se cristais mais grosseiros e, conseqüentemente, camadas menos compactas (NARAYANAN, 1993a; NARAYANAN, 1993c).

Com relação aos processos de nucleação e crescimento pode-se afirmar que quanto menores os cristais, menor a porosidade intercrystalina da camada. Além disso, cristais grosseiros com grandes dimensões podem fraturar durante a deformação do substrato,

rompendo a película de tinta. O tamanho dos cristais está relacionado com a porosidade da camada, entretanto essa pode ser reduzida em até 50 % através da selagem convencional com ácido crômico (YOSHIHARA, 1983; NARAYANAN, 1993d; ALVARENGA, 2002).

Com relação à forma dos cristais de fosfato vários fatores podem afetá-la. Wakano et al. (1983) observaram que a forma variava com o tipo de substrato. Nesse estudo foi avaliado o desempenho frente à corrosão de aços pré-revestidos com diferentes ligas de zinco. As diferenças de forma foram citadas, entretanto nenhuma avaliação nesse sentido foi realizada.

Ooij (1992) também observou que a forma dos cristais de fosfato podia ser modificada mantendo-se as condições de processo e alterando-se apenas o substrato. Geometrias bastante diferentes foram obtidas quando foram fosfatizados por imersão substratos de aço carbono, aço eletro galvanizado (EG) e aço galvanizado a quente (HDG). A modificação da forma dos cristais foi apenas citada nesse trabalho.

O mesmo tipo de resultado foi observado por Flis et al. (1997). Nesse estudo foram fosfatizados os aços carbono comum, eletro galvanizado (EG) e eletro galvanizado com liga Zn-Ni. Observaram-se cristais aproximadamente cúbicos e na forma de agulhas para os substratos de aço carbono comum e galvanizados (EG e Zn-Ni), respectivamente. Detalhes sobre o processo de fosfatização não foram apresentados.

Van et al. (1994) estudaram a influência da adição de nitrito, fluoreto e níquel em banhos contendo nitrato na formação dos cristais de fosfato. Como resultados observaram-se que o nitrito levou à formação de camadas com cristais finos e alongados, expandindo-se a partir dos centros de nucleação. Já os íons fluoreto, favoreceram a formação de cristais maiores crescidos a partir do núcleo, e a adição de níquel resultou na superposição de cristais, também crescendo radialmente, porém formando camadas mais espessas e resistentes à corrosão.

Bibikoff (1985) constatou que a forma dos cristais de fosfato de zinco e fosfato de zinco e ferro variava, em particular, com a condição de agitação do banho. Nesse estudo observou-se que, na fosfatização por aspersão, foram obtidos cristais na forma de

escamas aleatoriamente orientadas, dando a impressão de agulhas quando observados ao microscópio. Já na fosfatização por imersão, os cristais se apresentaram na forma de cubos, formando uma camada bem compacta, favorável à deposição de tintas. Em geral, as camadas obtidas por imersão produziam uma estrutura equiaxial bastante benéfica do ponto de vista da resistência à corrosão.

No trabalho de Claus (1990), constatou-se que a fosfatização do aço carbono comum resultava na formação de cristais cúbicos quando a deposição da camada era realizada por imersão e na forma de agulhas para processos por aspersão. Já para as camadas de fosfato obtidas sobre o aço galvanizado, independente do processo de deposição da camada os cristais apresentavam a forma de agulhas.

A forma dos cristais de fosfato influencia outros parâmetros da camada como, por exemplo, a espessura e a sua porosidade. Pode-se ter numa mesma faixa de massa de camada, cristais com geometrias e espessuras de camada diferentes (LIBERTI, 1994; YOSHIHARA, 1983; SIMPSON, 1991; DEBNATH, 1996).

A textura ou estrutura morfológica da camada de fosfato é importante não só para assegurar a ancoragem mecânica do filme de tinta, mas também para impedir a ocorrência de defeitos na película de tinta ocasionados pelo seu rompimento. Essa textura está relacionada com a estética, além de influir na estanqueidade, na resistência mecânica e na durabilidade da pintura.

A textura superficial dos revestimentos deve atender às necessidades de acabamento final. Devem ser consideradas também as condições de exposição a que estará submetido o revestimento. No caso da aplicação de tintas, deve-se dar preferência para texturas mais rugosas. Quando se trabalha com revestimentos de múltiplas camadas, deve-se adotar para as camadas mais internas uma textura áspera, possibilitando desse modo uma melhor ancoragem das camadas subsequentes.

A aderência da camada de fosfato, segundo Gentil (1996), provém da formação de uma camada intermediária de fosfato de ferro que se forma na primeira fase da fosfatização. Com o crescimento do fosfato de ferro, a partir da substituição isomórfica dos íons Fe^{2+} pelos íons Zn^{2+} e Mn^{2+} , forma-se um fosfato misto, seguido da formação dos fosfatos de

zinco e manganês. Nesse aspecto, a limpeza da superfície é essencial para a aderência da camada de fosfato, pois a presença de impurezas leva à ocorrência de falhas na camada. Essas falhas ou irregularidades levam à diversos problemas na pintura, como por exemplo, a formação de bolhas.

As camadas de fosfato são especialmente importantes para a aplicação de pintura. A ligação entre a tinta e a camada de fosfato envolve o processo de ancoragem mecânica e forças de atração de natureza molecular. A aderência da tinta depende da sua ancoragem mecânica nas reentrâncias e saliências da camada de fosfato. Dessa forma, o aumento da aderência da tinta depende de fatores físicos tais como o aumento dos sítios de ancoragem e de fatores químicos através das reações entre os fosfatos solúveis e as resinas insaturadas (PANOSSIAN, 1999; TALBOT, 1998).

A aderência está relacionada com a resistência da junção entre dois materiais, possibilitando à camada de revestimento resistir às tensões normais e tangenciais atuantes na sua interface com o substrato. A aderência resulta da conjugação de características como: forças de ligação entre os materiais; tensões locais; modos de falha e microestrutura da região interfacial. O modo de falha depende do tipo de tensão ao qual a região interfacial está sujeita. As tensões podem ser resultado de carga mecânica (tensão, tração, cisalhamento, fadiga), térmica (temperaturas altas e baixas e em ciclos) e de ambientes químico e elétrico. Uma definição prática de boa aderência é que a região interfacial não falhe sob condições de montagem ou serviço.

Satoh (1987) e Satoh et al. (1988) avaliaram as propriedades eletroquímicas e a aderência de filmes de tinta aplicados sobre camadas de fosfato com diferentes composições. Observou-se que a adição de níquel e manganês à estrutura da hopeíta melhorou notavelmente a aderência das tintas sobre os aços galvanizados. A aderência, nesse caso, foi comparável à aderência para os substratos ferrosos, nos quais a camada de fosfato era composta apenas pela fosfilita. No caso dos substratos ferrosos a adição de níquel e manganês às camadas de fosfato não influenciou a aderência das tintas. Para ambos os substratos, observou-se que a adição de íons metálicos resultou na diminuição do tamanho médio do cristal de fosfato mas não em modificações na forma dos cristais.

3.4.8. Caracterização de Camadas de Fosfato

A caracterização de camadas de fosfato compreende, em geral, a avaliação dos seguintes parâmetros: aspecto visual, tipo de fosfato, massa de camada, espessura e desempenho em serviço. Entretanto, a avaliação de outros parâmetros além desses pode se tornar importante dependendo do tipo de aplicação. Alguns exemplos de parâmetros eventualmente avaliados são: a rugosidade, no caso de camadas de fosfato de manganês, a porosidade e o tamanho dos cristais, no desenvolvimento de novos processos de fosfatização, e as propriedades elétricas, no caso de camadas usadas em isolamento elétrico. A seguir são comentados alguns dos parâmetros de interesse na caracterização de materiais fosfatizados.

a) Aspecto Visual

A caracterização visual das camadas de fosfato consiste na simples avaliação de características como: a estrutura da camada, sua cor, homogeneidade, presença de contaminações ou produtos de corrosão. Como se sabe, independente da aplicação, são desejáveis camadas fosfatizadas uniformes, sem a ocorrência de pontos, áreas não fosfatizadas ou de depósitos de qualquer natureza.

b) Massa de Camada

A massa de camada de fosfato pode ser considerada um dos parâmetros de controle mais importantes. A massa de fosfato é expressa em g/m^2 , sendo geralmente avaliada por método gravimétrico em termos de perda de massa. É comum a determinação da massa da camada de fosfato após a aplicação de tratamentos suplementares. Nesse caso, torna-se necessária a remoção desses produtos com solventes adequados que não ataquem nem a camada de fosfato nem o substrato.

O método gravimétrico consiste na determinação da perda de massa do corpo-de-prova fosfatizado imerso em uma solução decapante. No caso do aço carbono, utiliza-se uma solução de NaOH com inibidor trietanolamina. Para camadas de fosfato de ferro e fosfato de manganês sobre substratos ferrosos, utiliza-se o trióxido de cromo (50 g/L).

Outro tipo de decapante para substratos ferrosos, o qual independe do tipo de fosfato presente, é a solução de trióxido de antimônio (20 g/L) em ácido clorídrico concentrado. Para substratos de zinco fosfatizados utiliza-se a solução de dicromato de amônia (20 g/L) em solução 25 % a 30 % de amônio (PANOSSIAN et al., 2002).

No método gravimétrico o material fosfatizado é imerso na solução decapante, na qual o fosfato se dissolve seletivamente. A massa da camada de fosfato é calculada de acordo com a Equação (3.17):

$$M_f = \frac{m_1 - m_2}{A} \quad (3.17)$$

em que:

- M_f = massa de fosfato (g/m^2);
- m_1 = massa inicial do corpo-de-prova (g);
- m_2 = massa final do corpo-de-prova (g);
- A = área do corpo-de-prova (m^2).

Outra alternativa é determinar a massa de fosfato por decapagem, mas sem pesagem. Nesse caso, utiliza-se uma solução de NaOH 25 % a quente. Os íons de fosfato dissolvidos são precipitados na forma de fosfomolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$, a partir de uma solução de HNO_3 contendo molibdato de amônio. Esse precipitado é posteriormente dissolvido em NaOH 1 N e esta solução é titulada com H_2SO_4 1 N, usando fenolftaleína como indicador. A partir da quantidade de NaOH usada para dissolver o precipitado, calcula-se a quantidade de fosfato proveniente da amostra. A correlação entre a quantidade de NaOH utilizada e a massa de fosfato é dada por: 1 ml de solução de NaOH corresponde a 9,96 mg de fosfato de zinco (hopeíta), a 10,96 mg de fosfato de manganês (hureaulita) e a 8,62 mg de fosfato de zinco e cálcio (scholzita) (PANOSSIAN et al., 2002).

Outra maneira de avaliar a massa de camada de fosfato é através da medição de sua espessura, em micrometros, e multiplicação pelo fator 1,4. Entretanto, essa forma de avaliação é considerada pouco confiável (LIBERTI, 1994).

A massa da camada de fosfato pode ser estimada também através de análise por absorção no infravermelho, aplicável à determinação da massa de hopeíta e fosfofilita

sobre aço ou aço galvanizado. Nesse método, incidi-se uma radiação infravermelha na direção normal à superfície plana fosfatizada e mede-se a intensidade da radiação refletida por meio de um detetor de infravermelho. Esse método apresenta uma boa correlação com o método gravimétrico para camadas de fosfato de zinco e de zinco e ferro (PANOSSIAN, et al., 2002).

Segundo Panossian et al. (2002) as massas de camada medidas por absorção no infravermelho na faixa de $1,5 \text{ g/m}^2$ a $3,0 \text{ g/m}^2$ de fosfato diferem em cerca de $0,1 \text{ g/m}^2$ dos valores obtidos pelo método gravimétrico. Para massas entre $1,0 \text{ g/m}^2$ e $1,5 \text{ g/m}^2$ e entre $3,0 \text{ g/m}^2$ e $3,5 \text{ g/m}^2$ esse método é menos preciso. Para valores fora destas faixas, o método não é aplicável. Já Molt et al. (1997) consideram esse método extremamente sensível para camadas menores que 2 g/m^2 com erros inferiores a 2 % e no caso de camadas maiores que 2 g/m^2 o erro associado é da ordem de 4 % a 5 % em relação ao método gravimétrico.

c) Espessura de Camada

São citadas na literatura várias metodologias para a determinação da espessura de camadas de fosfato, como por exemplo: método magnético, método das correntes de "Foucault" (correntes parasitas), método do retroespalhamento de raios beta ("beta backscatter"), método metalográfico, método da rugosidade e o método da massa de camada de fosfato (PANOSSIAN et al., 2002).

Os métodos magnético e por correntes parasitas são métodos não-destrutivos que utilizam sondas de medida sobre a superfície fosfatizada. Esse procedimento, por mais cuidadoso que seja, danifica localmente a camada fosfatizada tornando incerta a sua medição. No método magnético pode-se chegar a valores cerca de 50 % mais baixos que o valor real da camada dependendo do tipo de fosfato e de sonda utilizados. Os erros inerentes a esses métodos são da ordem de 10 % para espessuras maiores que $15 \mu\text{m}$ e de $1,5 \mu\text{m}$ para espessuras menores que $15 \mu\text{m}$ (PANOSSIAN et al., 2002).

O método metalográfico analisa a seção do material fosfatizado, entretanto as camadas de fosfato são relativamente frágeis, o que dificulta a sua preparação. Esse método é mais recomendável para camadas maiores que $8 \mu\text{m}$ (PANOSSIAN et al., 2002).

Outra maneira de medir a espessura de camadas fosfatizadas é através da determinação da rugosidade superficial. Para tal, faz-se um isolamento parcial do corpo-de-prova fosfatizado com fita adesiva e procede-se a decapagem da seção descoberta. Mede-se então a rugosidade superficial da amostra varrendo numa linha perpendicular à fronteira entre a região fosfatizada e a decapada. O degrau detectado pelo aparelho, representa a espessura da camada fosfatizada. Cabe ressaltar que, se a rugosidade da camada for da mesma ordem de grandeza da rugosidade do substrato, esse degrau pode não ser percebido, estando esse método sujeito a erros (PANOSSIAN et al., 2002).

Outra possibilidade para a obtenção da espessura de camadas de fosfato é fazendo-se uma estimativa a partir da massa de camada por unidade de área. A Equação (3.18) mostra a relação entre espessura, massa e densidade da camada:

$$e = \frac{m}{d} \quad (3.18)$$

em que:

e = espessura da camada (μm);
m = massa da camada por unidade de área (g/m^2);
d = densidade da camada (g/cm^3).

Entretanto, deve-se levar em conta que a massa e a densidade variam em função do tipo de fosfato, da natureza e composição do substrato e das condições de operação do banho. A densidade, por exemplo, não assume um valor único, uma vez que as camadas de fosfato são formadas por cristais de compostos diferentes, rugosas e com alta densidade de poros. É comum utilizar-se a denominada “densidade aparente” que assume valores entre $0,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$, sendo mais utilizado o valor $1,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ (PANOSSIAN et al., 2002).

d) Tipos de Fosfato

Para a determinação das fases de fosfato utiliza-se a difração de raios X, a qual fornece informações qualitativa e semi-quantitativa dos compostos presentes. Entretanto, quando se trata dos fosfatos tricatiônicos, a caracterização das hopeítas e fosfofilitas modificadas não é possível, pois essas fases são isomórficas. A estrutura química dessas

fases ainda não foi totalmente estabelecida, tendo-se na literatura apenas algumas estruturas sugeridas (SATO, 1987; MOLT, 1994).

Outra técnica empregada na caracterização de fases de fosfato é a espectroscopia de infravermelho. A absorção de radiação infravermelha promove variações vibracionais e rotacionais das moléculas. Dessa forma, o conjunto de absorções em determinados números de onda (cm^{-1}) é característico de determinado grupo funcional. A Tabela 3.10 apresenta os valores médios de posição das bandas de infravermelho observadas para materiais fosfatizados (PAWLIG et al., 2001; TRASFERETTI et al., 2001; MOLT et al., 1994; PALUSZKIEWICZ et al., 1993).

Tabela 3.10 - Posição das bandas no espectro de infravermelho de camadas de fosfato.

FASE	POSIÇÃO DAS BANDAS (cm^{-1})						
	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	$\nu_3(\text{PO}_4)^{-3}$	$\nu_1(\text{PO}_4)^{-3}$	$\nu_4(\text{PO}_4)^{-3}$	$\delta(\text{PO}_4)^{-3}$
α -Hopeíta (a)	3537	-	1640	1127		632	-
	3410			1104		603	
	3263			1011		577	
	3181			943			
Fosfofilita (a)	3567	-	1675	1128	1004	636	-
	3417		1625	1160		574	
	3254			1035			
	3155						
Hopeíta pura (b)	3600 a 3000	-	1650 a 1600	1120 a 940	970 a 920	640 a 400	-
Hopeíta pura (c)	3534	1636	-	1099/1070			628
	3269			1004/929			579
Hopeíta (Ni/Mn) (c)	3534	1635	-	1103/1069			631
	3269	1621		1019/995 - 927			577
OBS.: (a) Pawlig (2001); (b) Paluszkiwicz (1993); (c) Molt (1994).							

e) Caracterização da Forma dos Cristais de Fosfato

Os trabalhos encontrados na literatura consultada apenas descrevem a forma dos cristais de fosfato. Wakano et al. (1983), Ooij (1992) e Flis et al. (1997) mostraram a sua variação com o tipo de substrato. Observaram-se cristais cúbicos para os substratos de aço carbono comum e na forma de agulhas para os aços galvanizados. Já Claus (1990) e Bibikoff (1985) constatou que a forma dos cristais variava também com a condição de agitação do banho. Na fosfatização por aspersão observaram-se cristais na forma de agulhas e na fosfatização por imersão cristais na forma cúbica.

Dessa forma, não há em toda a literatura consultada neste trabalho estudos que expliquem a forma dos cristais de fosfato, nem mesmo a sua influência frente às aplicações. Assim sendo, neste item será feita apenas uma descrição geral de algumas técnicas de caracterização da forma de partículas.

Sabe-se que as propriedades relacionadas à superfície são fortemente influenciadas pela geometria das partículas e têm especial importância em áreas como a ciência dos materiais, alimentos, solos, catálise, farmacologia e nanotecnologia. As características geométricas das partículas consideradas mais influentes são a forma, o tamanho e a textura superficial (TAYLOR, 2002).

A definição científica de tamanho é “a quantidade de espaço ocupada”, “quantidade de volume ocupado” ou, simplesmente, “volume”. No caso de uma partícula regular, podemos tratá-la como uma partícula cuja forma é definida por superfícies que podem ser descritas matematicamente, pela geometria Euclidiana, e o seu volume calculado. No caso de partículas irregulares, o tamanho da partícula pode ser medido ou estimado. A técnica de medição conhecida como “deslocamento”, por exemplo, pode ser utilizada para estimar o volume de uma partícula simples ou de um conjunto de partículas contendo um pequeno número dessas.

A definição mais comum de tamanho, em muitas áreas, é a definição operacional, na qual uma amostra padronizada vibra sobre um conjunto padrão de peneiras e a fração de peso de amostra que permanece retida em cada peneira é registrada. Se a densidade das partículas é constante, então as distribuições de massa, peso e volume são as mesmas.

Tal medição pode ser considerada fácil e eficiente, no entanto, qualquer definição de tamanho baseada nessa medição é dúbia, sendo incapaz de fornecer informações tridimensionais das partículas (TAYLOR, 2002).

A descrição da forma de partículas pode ser feita a partir da comparação com formas geométricas conhecidas e descritas matematicamente. Utiliza-se a comparação com objetos de geometria regular, como esfera, cubo, paralelepípedo, elipse, tetraedro, entre outros. Mas nem sempre esta classificação é possível em função de formas mais complicadas e menos regulares (CAMPOS, 2002; TAYLOR, 2002).

Outra alternativa, é considerar uma “partícula equivalente”, a qual é definida a partir de uma forma geométrica de referência e da comparação de propriedades geométricas, como por exemplo, a área superficial ou o volume. Dessa forma, a partícula de área superficial S e volume V conhecidos pode ser comparada a uma partícula de geometria regular, e a partir daí, calcular-se uma terceira propriedade geométrica com base nos valores de S e V . Na prática, há um grande número de geometrias regulares e propriedades geométricas que podem ser escolhidas. Entretanto, o valor numérico da propriedade geométrica deve ser bem conhecido, porém, nem sempre, esta informação está disponível (TAYLOR, 2002).

Uma outra possibilidade é a medição de quantidades geométricas utilizando-se as razões dessas quantidades e podendo-se compará-las às razões geométricas de sólidos regulares. A razão de quantidades geométricas é uma medida bastante simples e útil, entretanto, a sua utilização deve ser criteriosa quando da comparação com sólidos regulares. No caso de uma esfera de diâmetro D , por exemplo, a razão entre volume e área superficial é $D/6$, a qual é, coincidentemente, a mesma razão para um cubo. Logo, utilizando apenas essa razão geométrica, a partícula em questão poderia ser comparada a um cubo bem como a uma esfera (DeHOFF, 1968; TAYLOR, 2002).

A descrição de tamanho e forma de partículas pode ser feita através da medição de parâmetros simples, tais como a razão de diâmetros, o perímetro, a circularidade, o diâmetro equivalente, entre outros. Um exemplo da utilização da descrição morfológica, importante do ponto de vista de processo, pode ser encontrado no trabalho de Bernard-Michel (2002). Nesse trabalho, foi avaliada a influência das condições operacionais no

tamanho e na forma de cristais de sulfato de bário, utilizando a técnica de análise de imagens.

Bernard-Michel (2002) utilizou imagens em tons de cinza, sendo feita a sua binarização, e, em alguns casos, a edição manual para obtenção de uma melhor definição dos contornos das partículas. Foram avaliados a área superficial das partículas, o perímetro, o diâmetro equivalente, a distribuição dos diâmetros de Feret, a circularidade, as razões de alongação, entre outros parâmetros. A partir do cálculo desses parâmetros, foram determinadas algumas relações entre os parâmetros operacionais e a forma dos cristais de sulfato de bário.

Laitinen (2002) aplicou a análise de imagens na descrição de partículas pela utilização de mapas de auto-organização. Foi criada uma rede de informações denominada redes neurais. Os resultados desse trabalho indicaram a capacidade de criação de uma apresentação intuitiva de diferentes populações de partículas. Como parâmetros foram avaliados: a área convexa, a razão de aspecto, o diâmetro equivalente, “roundness” e “fullness ratio”.

A área convexa pode ser definida como a área do polígono circunscrito pelas tangentes que contornam a partícula de interesse. A razão de aspecto é a razão entre o comprimento e a largura da partícula. O diâmetro equivalente é o diâmetro do círculo que tem a mesma área da partícula. “Roundness” é um fator de forma que mede o quanto a partícula em análise aproxima-se de um círculo, sendo igual a 1 para um círculo e maior que 1 à medida que assume uma forma diferente de um círculo. “Fullness ratio” é um fator de forma igual a raiz quadrada da razão entre a área da partícula e a sua área convexa.

Como a grande maioria das partículas não apresenta forma regular, as suas propriedades geométricas não podem ser calculadas, mas estimadas. Uma vez que, tamanho e forma são propriedades puramente geométricas, Taylor (2002) propôs dois métodos para calculá-los. O método denominado “método do contorno” e o “método da montagem”.

No “método do contorno” o tamanho da partícula é definido como o volume cercado por um limite ou fronteira. Geralmente, assume-se que a forma da partícula é a mesma

da fronteira. Se a fronteira pode ser descrita por métodos numéricos ou analíticos, então essa pode ser usada para criar uma aproximação matemática da superfície (TAYLOR, 2002).

No “método da montagem” a partícula é substituída por elementos componentes representados pelo menor tamanho possível de partícula, podendo ter qualquer tamanho ou forma, desde que esses sejam conhecidos. Dessa forma, o tamanho da partícula é assumido como a soma dos elementos que a compõem e a forma da partícula pode ser definida através da distribuição espacial dos seus elementos componentes (TAYLOR, 2002).

A grande dificuldade desses dois métodos está na definição das coordenadas. O “método do contorno” requer a utilização de métodos para a definição das coordenadas dos pontos sobre a superfície e o “método da montagem” requer a definição das coordenadas dos pontos dentro da massa (TAYLOR, 2002).

O modelamento numérico também pode ser utilizado na medição da forma e tamanho de partículas. Nesse contexto, recentes desenvolvimentos em metrologia tornaram possível a obtenção de coordenadas de pontos através do uso de três métodos: imagem digital, perfilometria superficial e tomografia. No primeiro método, fotografa-se a partícula em várias direções e através de medições nas fotografias é possível caracterizar a geometria da partícula. No segundo método, é feita uma varredura da partícula que produz um arranjo de coordenadas (x, y, z) dos pontos sobre a superfície, fornecendo um arranjo tridimensional das coordenadas dos pontos. No terceiro método, utiliza-se a sondagem e reconstrução do volume da partícula (TAYLOR, 2002).

f) Tamanho de cristal de fosfato

A dimensão do cristal de fosfato é um importante parâmetro de controle. Uma das maneiras de medi-lo é através da impressão da camada fosfatizada em um filme de acetilcelulose. Esse método consiste em amolecer o filme de acetilcelulose (folha com espessura de 0,1 mm) com acetona e pressioná-lo contra a superfície fosfatizada. A imagem dos cristais é impressa no filme, podendo ser observada ao microscópio com a utilização de um gabarito calibrado. Embora esse método não permita determinar as

dimensões absolutas dos cristais, pode-se através da imagem bidimensional ter-se as dimensões dos cristais (PANOSSIAN et al., 2002).

Outra maneira de se visualizar a estrutura cristalina dos cristais de fosfato é pela análise em microscópio eletrônico de varredura. Nesse caso, é possível visualizar o tamanho e a forma dos cristais. Nenhuma preparação especial da amostra é necessária, porém, para se obter uma melhor resolução de imagem, é comum depositar-se uma fina camada de ouro (2 nm de espessura) sobre a camada fosfatizada (PANOSSIAN, et al., 2002).

As dimensões dos cristais de fosfato normalmente variam numa mesma camada. Dessa forma, torna-se interessante a adoção de critérios que possibilitem a avaliação e a comparação de camadas visualmente distintas. Exemplos de critérios adotados nas medições são: trabalhar com aumento fixo (350 vezes), fazer medições em 10 campos diferentes e em cada campo 3 medições, totalizando 30 medições por corpo-de-prova, escolher os maiores cristais de cada campo, adotar como parâmetro a ser medido a maior dimensão de cada cristal (PANOSSIAN et al., 2002).

g) Porosidade das Camadas de Fosfato

A determinação da porosidade das camadas de fosfato tem como função examinar a sua qualidade. A porosidade expressa o número de poros por área de revestimento ou a área do substrato exposta através dos poros. Se o revestimento é catódico em relação ao substrato, como é o caso das camadas de fosfato, uma relação desfavorável de áreas anódica e catódica, ou seja, $AC \gg AA$, irá causar um sério ataque localizado ao substrato. Mesmo que o revestimento não seja atacado, ele poderá ser descolorido pelos produtos de corrosão, ou ainda, descolado do substrato com a formação de produtos de corrosão volumosos na interface substrato/revestimento.

A presença de poros que afetam a continuidade dos revestimentos metálicos está fortemente relacionada com a resistência a corrosão desses materiais, bem como com outras propriedades funcionais. De maneira geral, quanto menor a porosidade do revestimento, menor a taxa de corrosão do conjunto revestimento/substrato metálico (MAUL, 2001).

A porosidade pode ser definida em termos da quantidade relativa do volume de vazios no interior do revestimento ou em termos da quantidade relativa de área de substrato exposto. De acordo com essa definição, os poros do revestimento podem ser classificados em “poros passantes” e “poros mascarados”. Conforme mostra a Figura 3.14, os denominados “poros passantes”, Tipo 1, se originam no metal base e atravessam o revestimento desde o substrato até a superfície do revestimento. Já os denominados “poros mascarados” são restritos ao próprio revestimento e se dividem em abertos não-passantes (Tipo 2) e fechados (Tipos 3, 4 e 5). No primeiro caso, Tipo 2, o poro é aberto na superfície do revestimento mas não alcança o substrato e, no segundo, os poros não alcançam a superfície do revestimento, estando restritos dentro do revestimento (Tipo 3) ou na superfície do substrato contíguo (Tipo 4) ou penetrante no substrato (Tipo 5) (MAUL, 2001).

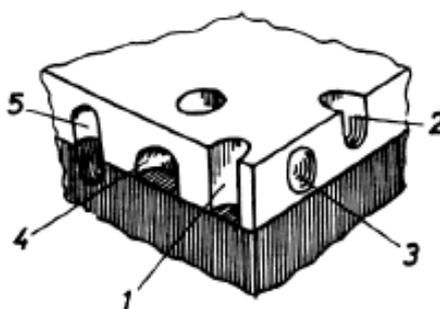


Figura 3.14 - Esquema de representação de diferentes tipos de poros. Tipo 1: poro passante, Tipo 2: poro não-passante, Tipo 3: poro não-passante fechado, restrito inteiramente no revestimento, Tipos 4 e 5: poros não-passantes fechados, contíguo e penetrante no substrato, respectivamente (MAUL, 2001).

A porosidade das camadas de fosfato não é considerada um parâmetro de controle de qualidade, mas tem sido tema de muitos estudos de pesquisa e desenvolvimento. Dessa forma, não são encontradas normas para a sua determinação, porém, existem na literatura várias metodologias propostas podendo essas serem classificadas quanto ao tipo de informação fornecido pelo ensaio. Tem-se, nesse aspecto, as técnicas capazes de detectar poros individuais e aquelas que fornecem informações sobre a área total dos poros sem se importar com a sua distribuição.

Para a detecção de poros individuais, tem-se os métodos de observação física ou

química, sendo a contagem dos poros realizada através de ensaios fotográficos, microscopia ou inspeção visual. Como esses métodos dependem da observação visual do executor, baseado em alguma escala comparativa, eles fornecem um resultado apenas qualitativo acerca da porosidade do material. Ainda que se proceda com a contagem de poros, essa metodologia avalia indistintamente poros grandes e pequenos e não fornece informação sobre a área real do substrato exposto, o que pode ser o fator mais importante.

As técnicas químicas de determinação da porosidade estão baseadas na ocorrência de reações químicas entre o substrato não-fosfatizado e algum reagente específico. O produto dessas reações devem aparecer na superfície do revestimento na forma de pontos, linhas ou manchas coloridas (PANOSSIAN et al., 2002).

No caso dos ensaios de determinação da porosidade total, obtém-se um resultado quantitativo da porosidade do revestimento. De uma forma geral, é medida a razão entre as áreas do substrato exposto ao meio e do material fosfatizado. Esses ensaios consistem de análises eletroquímicas e não fornecem informações sobre a distribuição dos poros (PANOSSIAN et al., 2002).

Nos ensaios eletroquímicos de medição da porosidade, a amostra em análise é geralmente o ânodo da reação na célula eletroquímica, sendo a camada de fosfato imune ao eletrólito mesmo quando da aplicação de um potencial anódico. A medição de parâmetros eletroquímicos tornou possível uma determinação mais precisa da porosidade com boa sensibilidade e rapidez. Além disso, esse tipo de medição pode ser considerada não-destrutiva se as condições de ensaio forem corretamente selecionadas.

As técnicas eletroquímicas e, principalmente, as químicas apresentam o inconveniente de medirem somente a porosidade relativa aos poros nos quais o eletrólito é capaz de penetrar e atingir o substrato metálico. Dessa forma, a presença de poros muito finos ou de caminhos sinuosos pode dificultar essa medição.

Algumas das metodologias citadas na literatura para a determinação da porosidade de camadas de fosfato são brevemente descritas a seguir.

- Método da deposição de cobre

O método da deposição de cobre é o método mais simples de determinação da porosidade de camadas de fosfato. Esse método baseia-se no princípio de que o cobre deposita-se apenas sobre o substrato de aço exposto, ou seja, nos poros da camada fosfatizada. Utiliza-se a imersão da peça em uma solução diluída de sulfato de cobre e posterior visualização em microscópio eletrônico de varredura, onde é possível o mapeamento de cobre usando a raia K_{α} do cobre. A partir daí é possível avaliar o tamanho e a distribuição dos poros na amostra (PANOSSIAN et al., 2002).

Outros métodos mais antigos utilizavam a imersão em solução de sulfato de cobre pentahidratado seguida da observação visual da presença de depósitos de cobre. Nesse caso, o resultado era expresso em termos de número de ciclos nos quais a deposição de cobre não ocorria (PANOSSIAN et al., 2002).

- Método da revelação com indicador ferroxil

O método do indicador ferroxil consiste em impregnar-se um papel de filtro com esse indicador e pressioná-lo sobre a peça fosfatizada durante um período de tempo determinado. Sob os poros do revestimento, aparecerão pontos de coloração azul, provenientes da reação entre o ferro e o indicador. Calcula-se, então, o número de pontos (poros) por unidade de área (CHEEVER, 1969).

- Método de medição da resistência ôhmica

Esse método consiste na determinação da resistência ôhmica a.c. entre chapas não-fosfatizadas e fosfatizadas, mergulhadas em solução de fosfato monoácido de sódio (10 g/L). Parâmetros como tamanho da célula, volume de solução, temperatura e área das chapas devem ser idênticos para as duas amostras (PANOSSIAN et al., 2002).

A resistência entre as chapas fosfatizadas e as chapas não-fosfatizadas é medida, sendo maior o valor da resistência entre as chapas não-fosfatizadas. A diferença de resistência entre os dois conjuntos está diretamente relacionada com a porosidade da camada. Quanto maior essa diferença, menor a porosidade (PANOSSIAN et al., 2002).

A porosidade medida através dessa técnica fornece uma resposta apenas qualitativa. Entretanto, é possível obter-se uma resposta quantitativa, desde que se conheça a resistividade da solução, a área das placas e a distância entre as mesmas, além disso, deve-se assumir uma geometria simples para os poros. Feito isto, pode-se então estimar a área do aço exposta, ou seja, a porosidade da camada (PANOSSIAN et al., 2002).

- Métodos eletroquímicos: visão geral

Os métodos eletroquímicos de determinação da porosidade de camadas de fosfato geralmente envolvem medições eletroquímicas e de corrosão. Esses métodos assumem que a magnitude das correntes anódica ou catódica ou de extensão da corrosão está relacionada com a superfície do substrato exposta através da poros (FLIS et al., 1997).

Os principais métodos eletroquímicos utilizados são a voltametria cíclica, a polarização anódica ou catódica e a impedância eletroquímica. O uso da voltametria cíclica foi abordado por Narayanan et al. (1993d) e por Flis et al. (1997) que utilizaram soluções de cloreto de sódio (5 %) e de fosfato de sódio. A polarização anódica foi estudada por Machu (1944) que media o tempo de estabilização da corrente de materiais fosfatizados imersos em solução de Na_2SO_4 0,5M. Já Cheever (1969) utilizou soluções de NaCl a 4 % e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a 3 %. Ponte (2001) também utilizou a técnica de polarização anódica através da medição da carga de passivação relativa às regiões do substrato não fosfatizadas. Com relação à polarização catódica, essa técnica foi estudada por Zurilla et al. (1978) que mediam a magnitude de corrente catódica em solução de NaOH 0,01 M. Já Kwiatkowski et al. (1988) e Sadkowski et al. (1989) utilizaram a impedância eletroquímica em solução tampão de fosfato de sódio 0,5 M. Flis et al. (1997) também utilizou ensaios de impedância eletroquímica em soluções de Na_2HPO_4 (5×10^{-4} M a 0,1 M).

- Método da voltametria cíclica

Ensaio de voltametria cíclica, em solução de cloreto de sódio (5 %), foram utilizados na determinação da porosidade de camadas de fosfato utilizando as seguintes condições: intervalo de potencial de -1,50 V a -0,25 V, velocidade de varredura de 20 mV/s e

número de ciclos igual a 15. Para a avaliação dos resultados, foram analisadas a forma da curva, a ocorrência de pico de corrente em potencial em torno de -0,85 V e o ciclo de ocorrência do pico. O aparecimento do pico de corrente indica o grau de porosidade, ou seja, quanto maior a porosidade mais cedo o pico aparece e maior a sua altura. A ausência do pico significa que a porosidade é muito baixa (NARAYANAN et al., 1993d).

Outro parâmetro de avaliação da curva voltamétrica é a corrente máxima entre -0,85 V e -1,05 V. Quanto maior o valor de corrente, maior a porosidade da camada de fosfato. Mede-se também a corrente inicial do primeiro e do último ciclo. Quanto menor a corrente inicial, menor a porosidade da camada. Essa corrente está relacionada à resistência ôhmica da camada de fosfato e, conseqüentemente, com a sua porosidade. Esse comportamento da curva se deve à dissolução da camada durante a execução do ensaio o que leva ao aumento da corrente inicial (NARAYANAN et al., 1993d).

Flis et al. (1997) consideravam que as soluções usadas nos ensaios de voltametria eram agressivas tanto para o substrato metálico quanto para a camada de fosfato e dessa forma, poderiam aumentar o tamanho e o número de poros, superestimando o resultado. Assim, a ocorrência de um processo corrosivo poderia interferir nos resultados através do deslocamento da curva voltamétrica.

Flis et al. (1997) propuseram então a utilização de soluções diluídas de fosfato de sódio, pois essas soluções, teoricamente, imitariam as soluções naturalmente presentes nos poros do revestimento. Tal solução deveria ser capaz de levar à uma condição eletroquímica estacionária, sem causar a degradação do revestimento. Foram realizados ensaios de impedância eletroquímica em soluções de Na_2HPO_4 nas concentrações de 5×10^{-4} M a 0,1 M. Entretanto, os resultados obtidos mostraram que a porosidade dos materiais fosfatizados era superestimada, sendo necessárias outras modificações que permitissem uma estimativa mais precisa da porosidade real.

- Método da polarização anódica

Este método baseia-se no princípio de que a corrente anódica só atravessa a camada de fosfato através de seus poros, pois os fosfatos não são condutores. Dessa forma, aplica-

se um potencial anódico no corpo-de-prova e são anotados a corrente inicial e o tempo necessário para a passivação da superfície. Inicialmente a corrente é elevada, pois o aço exposto nos poros está ativo. Com o decorrer do tempo, o aço é passivado, ocorrendo uma diminuição da corrente até valores próximos de zero, tendendo a se manter constante. O tempo decorrido entre a aplicação do potencial anódico e a estabilização da corrente é o tempo de passivação. A porosidade F_A da camada de fosfato é calculada de acordo com a Equação (3.19) (PANOSSIAN, et al., 2002):

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F_A} \right)^{-n} \quad (3.19)$$

na qual:

- t_p = tempo de passivação;
- B = constante igual a 3,5;
- i_0 = densidade de corrente inicial (A/cm^2);
- n = constante igual a 1,57.

A medição da corrente de passivação anódica também foi empregada no estudo de Ponte et al. (2001). Nesse trabalho a polarização anódica foi utilizada para a medição da densidade de carga envolvida na passivação do substrato metálico, ou seja, a densidade de carga referente à porosidade da camada de fosfato. Foram avaliadas a influência da concentração do eletrólito de $KHCO_3$ e da velocidade de varredura sobre o processo de passivação do zinco. Foram determinadas como melhores condições de ensaio a concentração de 0,75 mol/L e a taxa de varredura de 5 mV/s. A porosidade das camadas de fosfato foi calculada pela razão entre a densidade de carga de passivação do substrato fosfatizado e do substrato não fosfatizado.

- Método da polarização catódica

Esse método consiste na determinação da densidade de corrente de redução do oxigênio e baseia-se no princípio de que o oxigênio pode ser reduzido catodicamente somente nas áreas não revestidas pelo fosfato, ou seja, nos poros do filme de fosfato. No potencial de -0,550 V a reação de evolução do oxigênio ocorre apenas nas regiões onde o aço encontra-se exposto à solução, não ocorrendo sobre a camada de fosfato. O corpo-de-prova fosfatizado, imerso em solução de NaOH (0,01 N), é submetido a uma diferença

de potencial de -0,550 V (ECS), determinando-se a densidade de corrente na interface camada de fosfato/solução. Quanto maior o valor da corrente lida em relação ao material não-fosfatizado, maior a porosidade da camada de fosfato (KARGOL et al., 1983; ZURILLA et al., 1978).

A determinação da corrente de redução do oxigênio é feita através do levantamento da curva de polarização catódica. A razão entre o valor da corrente lida no potencial de -0,550 V (ECS) para a amostra fosfatizada e para a amostra não-fosfatizada resulta na porosidade da camada de fosfato. Os aspectos positivos da aplicação dessa técnica são o baixo tempo de análise e o fato de não necessitar de uma curva de calibração, apenas da carga padrão de passivação (ZURILLA et al., 1978).

Maeda (1983b) avaliou a porosidade de filmes de fosfato pelo teste ferroxil (CHEVEER, 1969) e pelo método da polarização catódica (ZURILLA et al., 1978). Os resultados de porosidade foram comparados com os resultados de desempenho dos materiais quando pintados e submetidos ao ensaio de “salt spray”. No caso do teste ferroxil, os resultados de porosidade mostraram uma boa correlação com os resultados do avanço da corrosão, apesar de uma considerável dispersão dos dados para valores de avanço inferiores a 3 mm, sendo que os resultados de avanço variaram na faixa de 0 mm a 5 mm. Na segunda comparação, método da redução do oxigênio e ensaio de “salt spray”, obtiveram-se também boas correlações entre a porosidade e o avanço de corrosão e entre a porosidade e o empolamento da tinta.

Narayanan et al. (1993d) comparam as porosidades de materiais fosfatizados obtidas pelos métodos de polarização catódica e polarização anódica. No primeiro método, utilizou uma solução de NaOH 0,01 N com injeção de ar. Foram geradas curvas de densidade de corrente catódica a uma taxa de varredura de potencial de 2 mV/s na faixa de -0,2 V e 1,0 V. Para o segundo método, utilizou uma solução de nitrato de amônia 0,6 M com injeção de gás hidrogênio. Foram geradas curvas de polarização anódica a uma taxa de varredura de potencial de 1,2 mV/h. Os resultados obtidos nesses ensaios mostraram uma boa correlação entre os dois métodos estudados e uma boa correlação desses com os ensaios de névoa salina realizados com os materiais pintados.

h) Desempenho das Camadas de Fosfato Frente às Aplicações

Como comentado anteriormente, as camadas de fosfato, por si só, não oferecem boa proteção contra a corrosão, sendo utilizadas com tratamentos suplementares. Por essa razão, os ensaios de avaliação de resistência à corrosão de materiais fosfatizados são, normalmente, realizados em camadas com tratamento suplementar. A escolha do tipo de ensaio de corrosão e do tempo de duração do ensaio devem ser função do tratamento suplementar utilizado e não do tipo de camada fosfatizada.

Quando se tem por objetivo o desenvolvimento do processo de fosfatização, escolhe-se o tratamento suplementar que seja mais adequado e realizam-se ensaios sobre amostras fosfatizadas nos diferentes processos em estudo. Já quando o objetivo é verificar o efeito da camada fosfatizada no desempenho de determinado tratamento suplementar, realizam-se ensaios em materiais fosfatizados e não-fosfatizados, aplicando-se sobre os mesmos o tratamento suplementar em estudo.

Há ainda o caso em que, tem-se como objetivo o controle do processo de fosfatização. Neste caso, o ensaio de corrosão deve tratar do tipo de camada de fosfatização e não do tratamento suplementar. As normas BSI (1991) e DIN 50 942 (1987) especificam os tempos recomendados de exposição em câmara de névoa salina por tipo de camada de fosfato, sendo as amostras avaliadas com relação ao aparecimento de corrosão do substrato de aço.

A aderência das camadas de fosfato é um parâmetro avaliado de forma indireta, ou seja, não existem métodos de medição da aderência da camada que anteceda a sua exposição aos processos de conformação ou pintura, por exemplo. Dessa forma, a aderência da camada é avaliada a partir dos resultados do seu desempenho frente às aplicações. No caso de materiais pintados, a aderência do filme de tinta sobre a camada de fosfato é um resultado indireto de desempenho da camada de fosfato (LIBERTI, 1994).

i) Desempenho de Materiais Fosfatizados e Pintados

A fosfatização quando empregada como pré-tratamento para a pintura melhora o desempenho das tintas, particularmente no que diz respeito à aderência e à resistência a

corrosão desses sistemas. Nesse tipo de aplicação, a camada de fosfato tem a função de ancorar o filme de tinta e de inibir a permeação de agentes agressivos até o metal base.

O desempenho frente à corrosão de materiais fosfatizados e pintados consiste na exposição desses materiais à ensaios de corrosão não-acelerados e acelerados. O mecanismo de corrosão envolvido consiste na delaminação do filme de tinta, a qual ocorre na interface entre a camada de fosfato e o metal base. Esse processo pode ser visualizado na Figura 3.15 (MAEDA, 1983c).

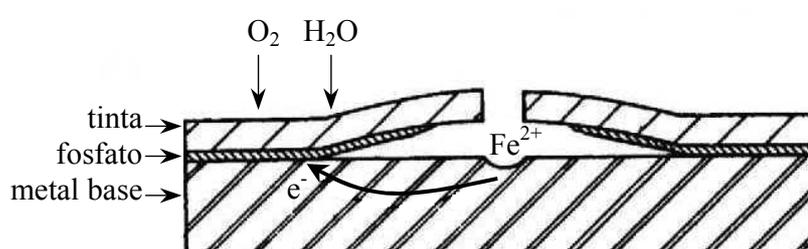


Figura 3.15 – Mecanismo de delaminação catódica do filme de tinta (MAEDA, 1983c).

As reações eletroquímicas envolvidas são apresentadas nas Equações 3.20 e 3.21. A Equação 3.20 mostra o processo de dissolução anódica que ocorre na região do risco. Já a Equação 3.21 mostra o processo de redução catódica que ocorre debaixo do filme de tinta (MAEDA, 1983c).



À medida que a reação de redução catódica prossegue, os íons hidroxila formados no cátodo geram um aumento do pH, o qual deve atingir a faixa de 11 a 12, podendo chegar a valores maiores que 13. A delaminação pode ocorrer como resultado da dissolução dos cristais de fosfato depositados sobre o metal base, devido ao ambiente extremamente alcalino. A partir da dissolução da camada de fosfato, o metal base entra em contato direto com o meio agressivo dando seqüência ao processo corrosivo. O crescimento de óxidos exercem o efeito cunha, desprendendo a película de tinta e criando novas frentes de danificação mecânica e a migração dos agentes agressivos (MAEDA, 1983c).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta as metodologias de preparação e caracterização dos materiais utilizados no estudo da influência de parâmetros de processo sobre a morfologia de camadas de fosfato e o desempenho de materiais fosfatizados e pintados, no que diz respeito à aderência de tintas e à resistência à corrosão. Foram utilizados como substratos os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG) e Usigal (GI e GA) fornecidos pela Usiminas. Esses materiais foram fosfatizados no laboratório da Henkel Surface Technologies do Brasil Ltda. em Diadema (SP) e pintados na linha industrial da Usiparts em Pouso Alegre (MG).

4.1. Caracterização dos Substratos Metálicos

Os materiais utilizados como substratos metálicos para os processos de fosfatização e pintura são apresentados na Tabela 4.1. Foram amostrados materiais típicos a cada tipo de substrato no que diz respeito à qualidade do aço (composição química), espessura do aço e massa de camada de zinco (revestidos em ambas as faces). Com relação à qualidade do aço, apenas o aço carbono comum (CC) influencia na fosfatização, pois nos galvanizados somente a camada de zinco participa desse processo.

Tabela 4.1 - Identificação dos aços amostrados para a fosfatização e pintura.

AÇO	ESPESSURA DO AÇO (mm)	CAMADA DE ZINCO (g/m ²)
CARBONO COMUM (CC)	0,86	-
USIGALVE (EG)	1,01	58/58
USIGAL (GI)	0,86	69/69
USIGAL (GA)	0,70	62/62

A composição química dos aços foi determinada por análise química via espectrometria

de plasma, utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) Spectroflame Modula da Spectro GMBH, e métodos de combustão, utilizando-se um analisador LECO 444 LS para a análise de carbono e enxofre e um analisador LECO TC 436 para a análise de nitrogênio e oxigênio.

Os materiais galvanizados EG, GI e GA foram caracterizados com relação à massa e à composição química da camada de zinco. Para a determinação da massa da camada de zinco foram avaliados quatro corpos-de-prova (40 mm x 80 mm) de cada aço em estudo. Para a remoção da camada de zinco imergiu-se os corpos-de-prova em solução de HCl 1:1 com adição de 3,5 g/L de inibidor de corrosão, até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas. Após a remoção do revestimento, as amostras foram lavadas com água destilada e secadas com nitrogênio. Os corpos-de-prova foram pesados antes e após a remoção do revestimento. A solução de remoção foi submetida à análise por espectrometria de plasma para a determinação da composição química das camadas de zinco (NORMA ASTM A-90/90M, 1995).

A massa da camada de zinco foi calculada de acordo com a Equação (4.1):

$$M_{Zn} = \frac{M_i - M_f}{A} \quad (4.1)$$

na qual:

- M_{Zn} = massa de camada de zinco (g/m^2);
- M_i = massa inicial do corpo-de-prova (g);
- M_f = massa final do corpo-de-prova (g);
- A = área total de remoção do revestimento (m^2).

Foram caracterizadas também a superfície e a seção dos revestimentos, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando conhecer a estrutura das camadas de zinco. O microscópio utilizado foi um Stereoscan 360 / Cambridge, de 40 kV, acoplado a um espectrômetro dispersivo de energia (EDS), modelo Link / EXL-II-5431. Para identificar as fases presentes nas camadas de zinco foram realizadas análises de difração de raios X em um difratômetro Rigaku, série Geigerflex.

4.2. Fosfatização dos Substratos Metálicos

Os corpos-de-prova dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) foram cortados nas dimensões de 100 mm x 150 mm e fosfatizados no laboratório da Henkel. As etapas envolvidas no processo de fosfatização são apresentadas na Tabela 4.2. Importante ressaltar que a etapa final de passivação não foi realizada. A razão disso é que se desejava avaliar a porosidade das camadas de fosfato sem a selagem dos poros.

Tabela 4.2 - Etapas do processo de fosfatização realizada no laboratório da Henkel.

ETAPA	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
DESENGRAXAMENTO	<ul style="list-style-type: none"> - Produto: Ridolini - Concentração: 4 % - Temperatura: 55 °C a 60 °C - Aplicação: aspersão (1,5 kgf/cm²)
LAVAGEM	<ul style="list-style-type: none"> - Produto: água - Temperatura: ambiente - Tempo: 45 s - Aplicação: aspersão (1,5 kgf/cm²)
ATIVACÃO	<ul style="list-style-type: none"> - Produto: Fixodine - Concentração: 6 g/L, pH: 10 - Temperatura: ambiente - Aplicação: imersão / aspersão
FOSFATIZAÇÃO	<ul style="list-style-type: none"> - Produto: Granodine - Acidez total: 15,0 mL a 22,0 mL - Acidez livre: 0,5 mL a 1,2 mL - Teor de zinco: 0,7 g/L a 1,5 g/L - Acelerador: 1,0 mL a 2,5 mL - Temperatura: 49 °C a 54 °C - Tempo: 3 minutos - Aplicação: imersão / aspersão (0,55 kgf/cm² a 0,85 kgf/cm²)
LAVAGEM	<ul style="list-style-type: none"> - Produto: água - Temperatura: ambiente - Aplicação: imersão / aspersão (1,5 kgf/cm²)

Para a obtenção dos corpos-de-prova fosfatizados foram empregadas as seguintes

condições de processo: condição “A”, refere-se à fosfatização por aspersão; condição “I”, refere-se à fosfatização por imersão; condição “I(½ R)”, refere-se à fosfatização por imersão, sendo utilizada metade da concentração do refinador na etapa de ativação e condição “I(SR)”, refere-se à fosfatização por imersão sem a utilização do refinador na etapa de ativação.

4.3. Avaliação da Limpeza Superficial

A limpeza superficial dos aços em estudo foi avaliada determinando-se o teor de resíduo carbonoso na superfície das amostras após o desengraxamento. Para tal, foram cortados cinco corpos-de-prova, nas dimensões de 25 mm x 100 mm e analisado o resíduo carbonoso em um equipamento LECO RC 412, próprio para esse tipo de análise. Os corpos-de-prova foram manuseados com uma pinça para que não fossem contaminados.

4.4. Caracterização dos Materiais Fosfatizados

Por se tratar de uma camada de conversão química, a fosfatização apresenta uma interface substrato/camada de fosfato do tipo reação química, na qual os produtos da conversão fazem parte da camada formada. Dessa forma, a caracterização dos materiais fosfatizados envolveu basicamente a caracterização dos produtos dessa reação, cujos parâmetros de análise foram a massa, a composição química, as fases presentes e os seus aspectos morfológicos (forma dos cristais, tamanho e porosidade da camada).

4.4.1. Massa e Composição Química

Para a determinação da massa da camada de fosfato, foram utilizados cinco corpos-de-prova dos aços em estudo nas dimensões de 40 mm x 80 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados e, em seguida, imersos em uma solução de CrO_3 0,5 % p/v a 70 °C, durante cinco minutos, para a remoção da camada de fosfato. Os corpos-de-prova

foram então lavados com água destilada, secos em nitrogênio e pesados novamente. A solução de remoção foi analisada via espectrometria de plasma para a determinação da composição química da camada de fosfato.

A massa da camada de fosfato foi calculada utilizando-se a Equação (4.2):

$$M_{\text{fosfato}} = \frac{M_i - M_f}{A} \quad (4.2)$$

na qual:

- M_{fosfato} = massa da camada de fosfato (g/m^2);
- M_i = massa inicial do corpo-de-prova (g);
- M_f = massa final do corpo-de-prova (g);
- A = área do corpo-de-prova (m^2).

4.4.2. Fases de Fosfato

A determinação das fases das camadas de fosfato foi realizada através das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O difratômetro utilizado foi um 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 $0,02^\circ$. O espectrômetro utilizado foi um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Nicolet, modelo Magna-IR 750 séries II, com acessório de reflectância especular de ângulo variável, sendo 45° o melhor ângulo de leitura.

4.4.3. Porosidade das Camadas de Fosfato

Para a determinação da porosidade das camadas de fosfato, considerou-se a definição de porosidade que trata apenas da quantidade relativa de área do substrato exposto. Dessa forma, a porosidade foi determinada através da técnica de polarização catódica voltamétrica, sendo avaliada a porosidade relativa aos poros passantes.

A porosidade das camadas de fosfato foi determinada via ensaio de polarização catódica. O sistema eletroquímico consistiu de uma célula de três eletrodos: eletrodo

platina (auxiliar), eletrodo de calomelano (referência) e eletrodo de trabalho (porta-amostra). Como eletrólito utilizou-se uma solução de Na_2SO_4 0,5 N. Antes de iniciar o ensaio, o eletrólito foi aerado por 10 minutos, sob agitação. Na seqüência, foi executada a polarização catódica com aplicação de potencial a uma taxa de 5 mV/s a partir do potencial livre até -1800 mV. O equipamento utilizado nas medições foi um potenciostato EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A.

Foram obtidas as curvas de polarização catódica para os materiais fosfatizados e não-fosfatizados, sendo ensaiados cinco corpos-de-prova nas dimensões 100 mm x 100 mm. Para o cálculo da porosidade das camadas de fosfato foram determinados os valores dos patamares de corrente nas curvas potenciodinâmicas dos materiais não fosfatizado e fosfatizado, conforme mostra a Figura 4.1.

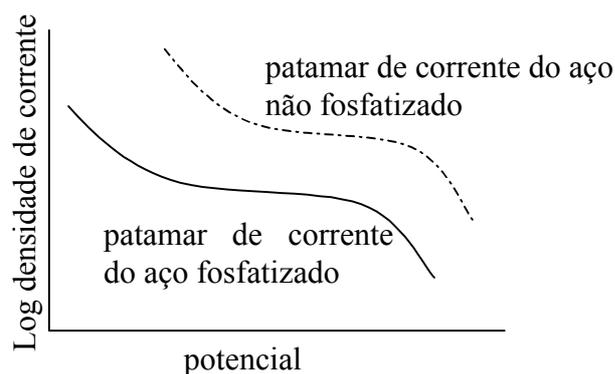


Figura 4.1 - Curvas esquemáticas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato.

A porosidade da camada de fosfato foi calculada de acordo com a Equação (4.3).

$$P = \frac{DC_1}{DC_2} \times 100 \quad (4.3)$$

na qual:

P = porosidade da camada de fosfato (%);

DC_1 = densidade de corrente média para o aço com a camada de fosfato ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

DC_2 = densidade de corrente média para o aço sem a camada de fosfato ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

4.4.4. Aspectos Morfológicos das Camadas de Fosfato

Para avaliar os aspectos morfológicos das camadas de fosfato foram realizadas análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). O equipamento utilizado foi um Stereoscan 360/Cambridge, de 40 kV. Foram obtidas fotomicrografias com diversos aumentos, sendo observados: tamanho, forma dos cristais e homogeneidade da camada.

O tamanho dos cristais de fosfato foi determinado utilizando-se um analisador de imagens Quantimet 600HR. Para o cálculo do tamanho médio de cristal foram utilizadas 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.

4.5. Pintura dos Materiais Fosfatizados

Os corpos-de-prova de aço carbono comum (CC), Usigalve (EG) e Usigal (GI e GA), fosfatizados foram pintados na Usiparts. As etapas do processo de pintura e as condições operacionais são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Esquema de pintura dos corpos-de-prova na linha industrial da Usiparts.

PROCESSO	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
PINTURA CATÓDICA (e-coat)	- Produto: resina epóxi - Tempo: 4 minutos - Aplicação: eletroforética
CURA DA TINTA	- Temperatura: 170 °C - Tempo: 15 min
PINTURA DE FUNDO (primer)	- Produto: resina poliéster - Aplicação: aspersão
CURA DA TINTA	- Temperatura: 140 °C - Tempo: 15 min
PINTURA DE ACABAMENTO (base e verniz)	- Base: resina poliéster - Aplicação: aspersão - Verniz: resina acrílica
CURA DA TINTA	- Temperatura: 140 °C - Tempo: 15 min

4.6. Avaliação de Desempenho dos Materiais Fosfatizados e Pintados

A interface camada de fosfato/película de tinta pode ser considerada uma interface mecânica uma vez que o ancoramento da tinta se dá, principalmente, pelo preenchimento das microrrugosidades da camada de fosfato. Dessa forma, a avaliação de desempenho dos materiais fosfatizados e pintados consistiu na caracterização da espessura e aderência da camada de tinta e em ensaios acelerados de resistência à corrosão. O detalhamento dos procedimentos utilizados é apresentado a seguir.

4.6.1. Espessura da Película de Tinta

A espessura da película seca de tinta foi determinada de acordo com a norma NBR 10.443 (1988). Os corpos-de-prova tiveram a espessura da tinta medida em 12 regiões. Foi utilizado um medidor de espessura por indução magnética da Fischer, modelo Fischerscope MMS (Multi Measuring System). O princípio de medição é o de indução magnética em que a corrente alternada energizada produz um campo magnético de baixa frequência de profundidade que depende da distância entre a sonda e o substrato. O sinal da medida obtido é convertido em valores de espessura da película.

4.6.2. Aderência da Película de Tinta

A aderência da película de tinta foi determinada pelo método da grade à seco e à úmido, conforme a norma NBR 11.003 (1990). Foram utilizados cinco corpos-de-prova dos materiais em estudo nas dimensões 40 mm x 80 mm. Os corpos-de-prova foram riscados com cortes cruzados em ângulo reto, de modo a alcançar o substrato, com um dispositivo de corte composto por um conjunto de seis gumes, formando-se uma grade de 25 quadrados. A distância entre os gumes, função da espessura da película seca de tinta, foi de 2 mm. Os corpos-de-prova foram avaliados nas condições à seco e à úmido. Na condição à úmido, os corpos-de-prova foram mergulhados em um béquer com água destilada à 40 °C, por 24 horas. Após esse período, os corpos-de-prova foram riscados e avaliados.

4.6.3. Ensaios de Corrosão

Antes de serem submetidos aos ensaios de corrosão, os corpos-de-prova tiveram suas bordas e regiões com marcas de identificação protegidas por pintura. Em seguida, os corpos-de-prova foram riscados com ferramenta de usinagem, com ponta de carbetto de tungstênio terminando em um único ponto, formando um ângulo interno de $60^\circ \pm 15^\circ$. O entalhe foi feito na diagonal do corpo-de-prova, observando-se uma distância da extremidade do risco até as suas bordas de 20 mm, aproximadamente, e com profundidade até atingir o metal base. A preparação dos corpos-de-prova foi realizada de acordo com a norma NBR 8754 (1985).

Para avaliar a resistência à corrosão dos materiais em estudo foram realizados três ensaios acelerados, cujos períodos de superfície úmida por ciclo (PSU) foram diferentes entre si. O período de superfície úmida é calculado de acordo com a Equação (4.4):

$$PSU = \frac{\text{tempo de névoa salina} + \text{tempo de câmara úmida}}{\text{tempo total do ensaio}} \quad (4.4)$$

De acordo com a norma ISO 9223 (1992), para os ensaios não-acelerados de corrosão, cuja atmosfera local apresenta corrosividade média, o período de superfície úmida é considerado como 50 %.

a) Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão - Usiminas I

O ensaio Usiminas I, desenvolvido pela Usiminas, procura criar ciclos de umidificação e secagem do esquema de pintura de modo semelhante ao que acontece em um ensaio de exposição ao intemperismo natural. Para cada tipo de aço foram ensaiados dez corpos-de-prova fosfatizados e pintados, nas dimensões 100 mm x 150 mm.

O ensaio acelerado Usiminas I tem a duração de 1680 horas, ou seja, são realizados dez ciclos de 168 horas. Cada ciclo consiste nas seguintes etapas:

- **1º dia** - 24 h de exposição em câmara de névoa salina (NORMA NBR 8.095, 1983) utilizando solução de NaCl 5 % p/v, pH de 6,5 a 7,0; temperatura de $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$;
- **2º ao 5º dia** - 8 h de exposição em câmara úmida (NORMA NBR 8.094, 1983) com

umidade relativa maior do que 95 % e à temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Seguida de 16 h nessa câmara, porém desligada, aberta e à temperatura ambiente;

- **6º e 7º dia** - exposição em ambiente de laboratório.

O período de superfície úmida desse ensaio é de 33 %. A taxa de agressividade deste ensaio varia de $7\text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$ a $13\text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$. Para a realização do ensaio Usiminas I utilizou-se um equipamento Equilam - SSE 1000 Cíclico, com volume de 1000 L, fabricado pela Equilam Indústria e Comércio Ltda., conforme a Figura 4.2.



Figura 4.2 - Equipamento Equilam - SSE 1000 Cíclico.

b) Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão - GM 9540P Método B

O ensaio GM 9540P método B (STANDARD GM 9540P, 1991) foi desenvolvido pela General Motors, para a avaliação de esquemas de pintura de automóveis. Para cada tipo de aço foram ensaiados dez corpos-de-prova fosfatizados e pintados, nas dimensões 100 mm x 150 mm.

O ensaio GM 9540 P/B tem a duração de 1920 horas, em que são realizados 80 ciclos de 24 horas. Cada ciclo tem a duração de 24 horas e consiste das seguintes etapas:

- **Etapa 1** - aplicações de névoa salina mista (solução a 0,9 % p/v de NaCl, 0,1 % p/v de CaCl_2 , 0,25 % p/v de NaHCO_3 , pH de 6,0 a 8,0) durante 15 minutos cada uma,

seguidas de intervalos de 75 minutos a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem aplicação de névoa salina.

Essa etapa deve ser repetida quatro vezes antes de passar para a etapa 2;

- **Etapa 2** - 120 minutos em câmara seca com umidade relativa menor do que 30 % e à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- **Etapa 3** - 8 h em câmara úmida com umidade relativa entre 95 % a 100 % e à temperatura de $49\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- **Etapa 4** - 7 h de câmara seca com umidade relativa menor que 30 % e à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- **Etapa 5** - 1 h em câmara seca com umidade relativa menor que 30 % e à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na realização do ensaio GM 9540P/B, utilizou-se um equipamento Q-Fog da Q-Panel Company para ensaios cíclicos de corrosão, com volume de 1100 L, Figura 4.3.



Figura 4.3 - Equipamento Q-Fog fabricado pela The Q-Panel Company.

O período de superfície úmida desse ensaio é de 37,5 %. Porém, se for levado em conta que, durante o ensaio de névoa salina, a câmara é mantida fechada e os corpos-de-prova permanecem molhados, o período de superfície úmida desse ensaio passa a ser de 48 %. A taxa de agressividade deste ensaio varia de $10\text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$ a $14\text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$.

c) Ensaio de Campo com Aspersão de Solução Salina

O ensaio de campo com aspersão salina está baseado na norma ISO 11.474 (1993). Esse ensaio consiste na exposição de corpos-de-prova ao intemperismo natural, porém recebendo aspersão de solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3% p/v uma vez por semana. Para cada tipo de aço foram ensaiados doze corpos-de-prova fosfatizados e pintados nas dimensões 100 mm x 150 mm.

A exposição dos corpos-de-prova foi realizada na miniestação para estudos sobre corrosão do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Figura 4.4. Como se trata de exposição ao intemperismo natural, o período de superfície úmida do ensaio é considerado como sendo de 50 %. Essa miniestação de corrosão é considerada de baixa a média agressividade, cuja taxa varia de 2 kg Fe/m².ano a 4 kg Fe/m².ano.

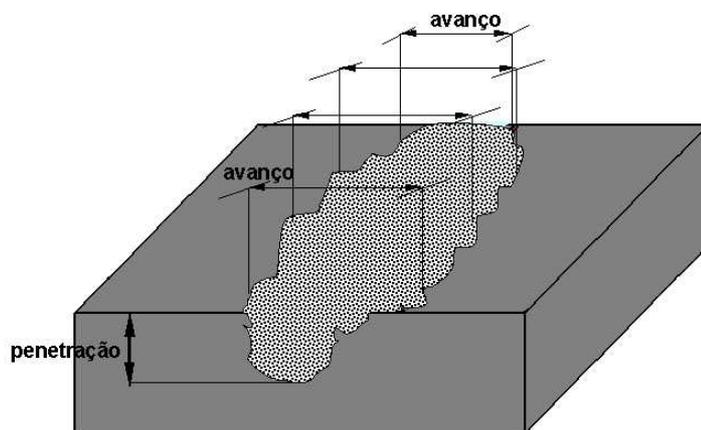


Figura 4.4 - Estação de corrosão para a realização do ensaio de campo com aspersão de solução salina, segundo a norma ISO 11.474 (1993).

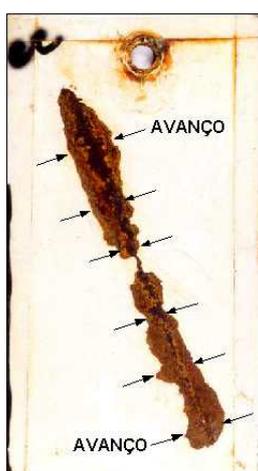
d) Avaliação dos Corpos-de prova Após os Ensaios de Corrosão

Os corpos-de-prova foram avaliados até a realização consecutiva de três ensaios Usiminas I, que corresponde à três exposições de 1680 horas. No caso do ensaio GM 9540P/B, foram realizados três ensaios de 1920 horas. E no caso do ensaio de campo com aspersão de solução salina os materiais foram avaliados após 6 meses de

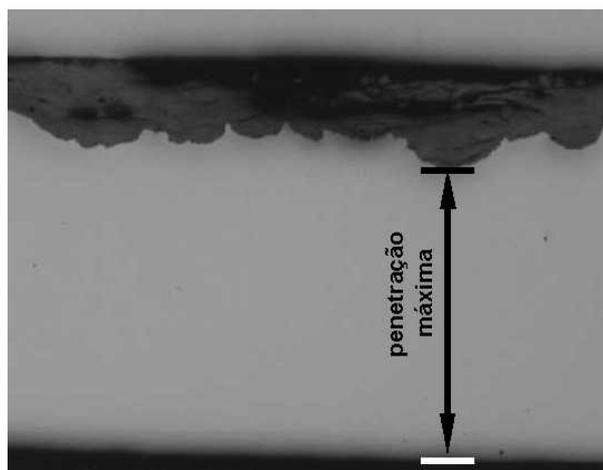
exposição. Após os ensaios de corrosão, os corpos-de-prova foram avaliados com relação ao avanço médio de corrosão e à penetração máxima da corrosão, conforme mostra a Figura 4.5.



a) croqui do corpo-de-prova mostrando o avanço e a penetração da corrosão



b) avanço médio da corrosão



c) penetração máxima da corrosão

Figura 4.5 - Esquema da determinação do avanço médio e da penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova fosfatizados e pintados, após os ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão.

Para determinar o avanço de corrosão, a região riscada do corpo-de-prova foi raspada com espátula, de modo a remover a película de tinta não aderente. Em seguida, foram realizadas 10 medidas do avanço total da corrosão ao longo do risco, Figura 4.4b. O avanço médio da corrosão de cada aço foi obtido calculando-se a média de suas 10 medidas.

A determinação da penetração da corrosão, ao longo do risco no sentido da espessura,

foi realizada utilizando-se técnica metalográfica. Para cada corpo-de-prova, foram avaliadas 10 seções transversais. Em cada seção transversal foram realizados 3 polimentos e para cada um desses polimentos foi medido o maior valor da penetração da corrosão, totalizando 30 medidas, Figura 4.4c. A penetração máxima da corrosão de cada aço foi obtida calculando-se o valor máximo de suas 30 medidas.

5. RESULTADOS

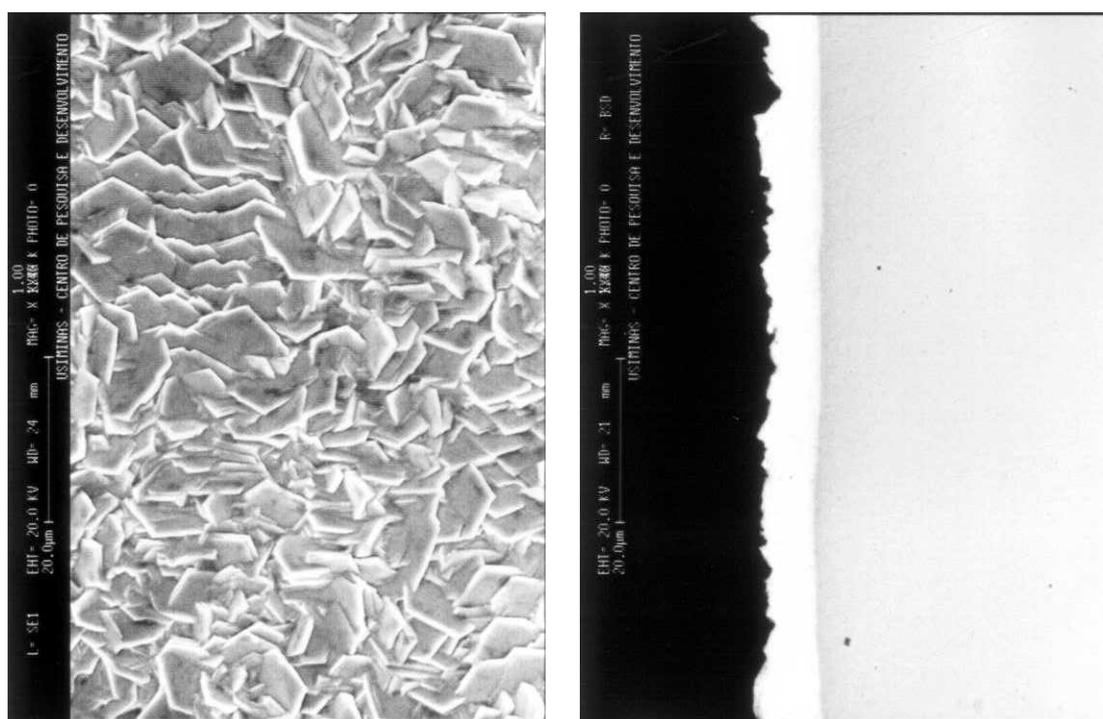
5.1. Caracterização dos Substratos Metálicos

A composição química dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG) e Usigal (GI e GA) é apresentada na Tabela 5.1. No caso dos materiais galvanizados (EG, GI e GA), a composição química do aço não interfere na sua fosfatibilidade, pois a camada de zinco compreende a superfície de contato com a solução fosfatizante. Para esses materiais a camada de zinco responde pela fosfatibilidade do material.

Tabela 5.1 - Composição química dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).

AÇOS	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO (% P/P)								
	C	S	Mn	P	Si	Mo	Ti	Nb	Al
CC	0,030	0,0074	0,20	0,009	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,023
EG	0,0027	0,0083	0,081	0,011	0,007	0,006	0,062	< 0,005	0,040
GI	0,046	0,013	0,24	0,016	0,012	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,042
GA	0,0017	0,0081	0,12	0,012	< 0,005	< 0,005	0,026	0,013	0,035

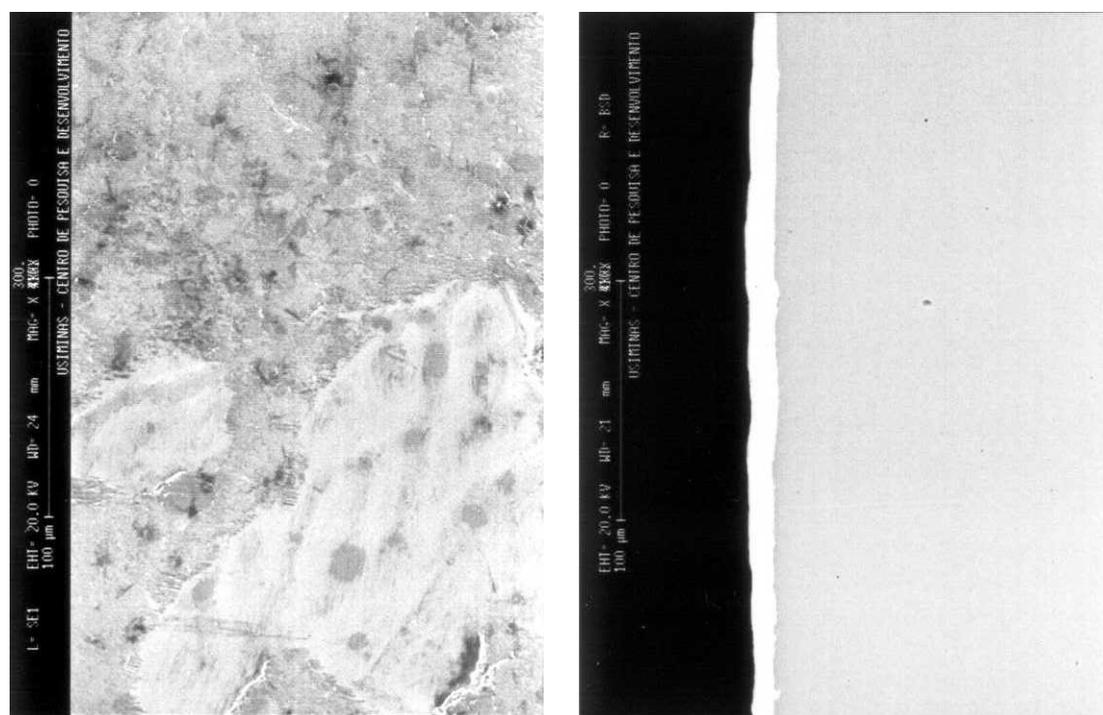
As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os aspectos típicos das superfícies e seções dos aços galvanizados EG, GI e GA, respectivamente, observados via MEV. No caso do aço Usigalve (EG), observam-se os cristais hexagonais de zinco formando uma estrutura bem fechada. A espessura da camada de zinco determinada via MEV foi de $7 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. No caso do aço Usigal (GI), observa-se a estrutura amorfa da camada de zinco com espessura média de $10 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. E no caso do aço Usigal (GA), tem-se os cristais da liga Fe-Zn com espessura média de revestimento de $10 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. Os espectros de EDS desses materiais são apresentados na Figura 5.4.



a) superfície 1000 x

b) seção transversal 1000 x

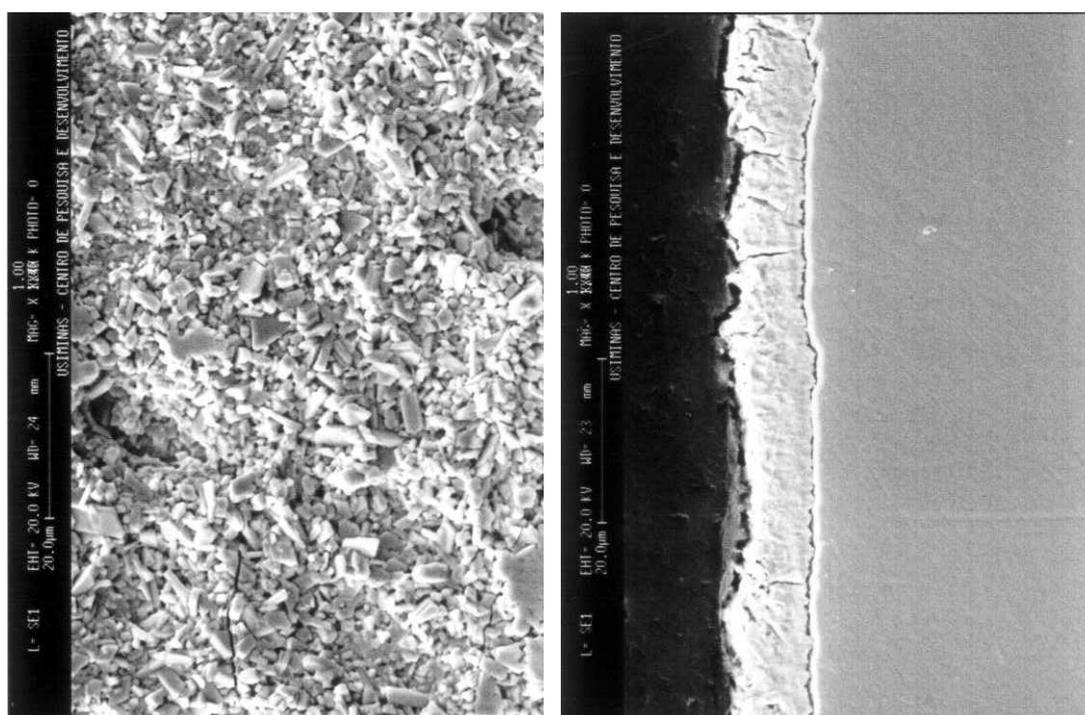
Figura 5.1 - Aspectos típicos da superfície e da seção do aço Usigalve (EG), observados via MEV.



a) superfície 300 x

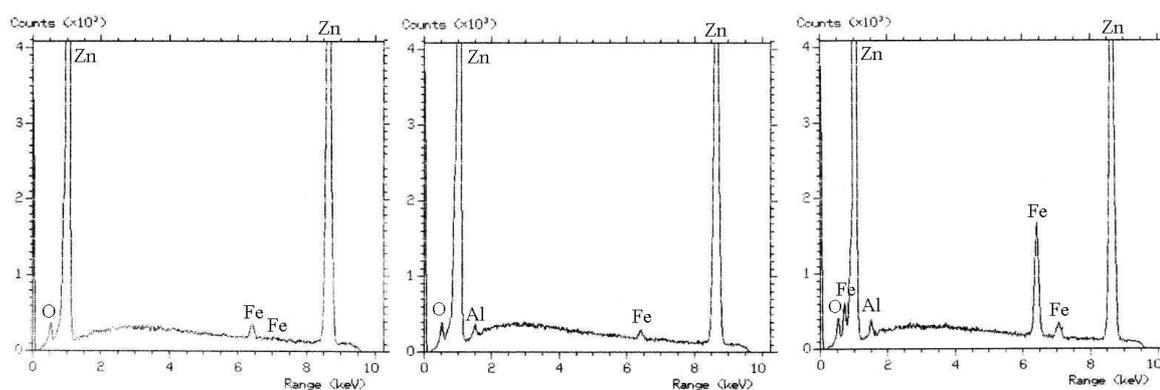
b) seção transversal 300 x

Figura 5.2 - Aspectos típicos da superfície e da seção do aço Usigal (GI), observados via MEV.



a) superfície 1000 x b) seção transversal 1000 x

Figura 5.3 - Aspectos típicos da superfície e da seção do aço Usigal (GA), observados via MEV.



a) aço Usigalve (EG) b) aço Usigal (GI) c) aço Usigal (GA)

Figura 5.4 - Espectros de EDS obtidos para a camada de zinco dos aços galvanizados.

A massa e a composição química das camadas de zinco dos aços Usigalve (EG) e Usigal (GI e GA) são apresentadas na Tabela 5.2. Cada um dos materiais galvanizados possui uma composição química distinta. No caso do aço Usigalve, tem-se um revestimento de zinco puro, sendo o ferro proveniente da chapa de aço. No caso do aço Usigal (GI) tem-se um revestimento de zinco com adição de alumínio, com ferro proveniente da chapa de aço. E no caso do aço Usigal (GA) tem-se um revestimento de

liga Fe-Zn com adição de alumínio.

Tabela 5.2 - Massa e composição química das camadas de zinco dos aços galvanizados Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).

AÇO	MASSA DE ZINCO / ÁREA (g/m ²)	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p/p)		
		Zn	Fe	Al
USIGALVE (EG)	54 ± 1	95	0,03	não tem
USIGAL (GI)	75,2 ± 0,7	93	0,30	0,39
USIGAL (GA)	54 ± 1	84	11,62	0,25

Os difratogramas de raios X dos aços EG, GI e GA são apresentados no Anexo I. Observa-se, no caso dos materiais EG e GI, a presença da fase eta (revestimento de zinco puro) e da ferrita (proveniente do aço). No caso do aço GA, tem-se as ligas Fe-Zn (zeta, gama e delta) e a ferrita, proveniente do aço.

5.2. Avaliação da Limpeza Superficial

Os resultados da avaliação da limpeza superficial dos aços em estudo determinados através do teor de resíduo carbonoso são apresentados na Tabela 5.3. A eficiência do desengraxamento foi avaliada por tipo de substrato, independente da condição de fosfatização.

Tabela 5.3 - Teor de resíduo carbonoso dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) após a etapa de desengraxamento na Henkel.

AÇO	RESÍDUO CARBONOSO (mg/m ²)
CARBONO COMUM (CC)	5,0
USIGALVE (EG)	2,2
USIGAL (GI)	3,3
USIGAL (GA)	17,2

Em termos gerais, teores de resíduo carbonoso abaixo de 8 mg/m² são considerados

adequados, não comprometendo a qualidade da camada de fosfato (ALVARENGA, et al., 1987; FUJINO et al., 1985; CODUTI, 1980). Nos materiais avaliados, observa-se que somente o material GA apresentou um índice acima desse limite. Esse comportamento ocorre devido a maior irregularidade do revestimento de zinco do aço GA, o que dificulta a remoção de resíduos oleosos superficiais, mas que por outro lado, pode melhorar a aderência da tinta. Dessa forma, a dificuldade de limpeza do revestimento que poderia comprometer a aderência da tinta, pode ser compensada pela maior ancoragem mecânica proporcionada pela irregularidade característica do revestimento GA, Figura 5.3.

5.3. Caracterização dos Materiais Fosfatizados

Os resultados da caracterização dos materiais fosfatizados são apresentados a seguir. Foram realizadas as análises de determinação da massa de camada, da composição química, das fases presentes, da porosidade e da morfologia dos cristais de fosfato.

5.3.1. Massa e Composição Química das Camadas de Fosfato

Os resultados da massa das camadas de fosfato dos materiais fosfatizados nas condições “A”, “I”, “I(½ R)” e “I(SR)” são apresentados na Tabela 5.4. Esses resultados podem ser visualizados graficamente na Figura 5.5.

Tabela 5.4 - Massa das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

AÇO \ CONDIÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO	MASSA DE FOSFATO (g/m ²)			
	“A”	“I”	“I(½ R)”	“I(SR)”
CARBONO COMUM (CC)	1,4 ± 0,1	3,53 ± 0,03	2,33 ± 0,04	2,5 ± 0,4
USIGALVE (EG)	3,27 ± 0,08	5,0 ± 0,2	4,5 ± 0,1	8,93 ± 0,07
USIGAL (GI)	2,4 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2
USIGAL (GA)	4,1 ± 0,1	4,99 ± 0,09	4,89 ± 0,09	8,17 ± 0,05

Comparando-se as condições “A” e “I”, processos por aspersão e imersão, respectivamente, tem-se em “A” as menores massas de camada para todos os substratos e, possivelmente, as menores espessuras também. Esse comportamento ocorre porque na fosfatização por aspersão, a constante renovação da solução fosfatizante em contato com o substrato resulta na rápida formação da camada, com baixa massa. Já na fosfatização por imersão, o processo difusional é lento, fazendo com que o crescimento dos cristais também seja lento e as massas de camada maiores.

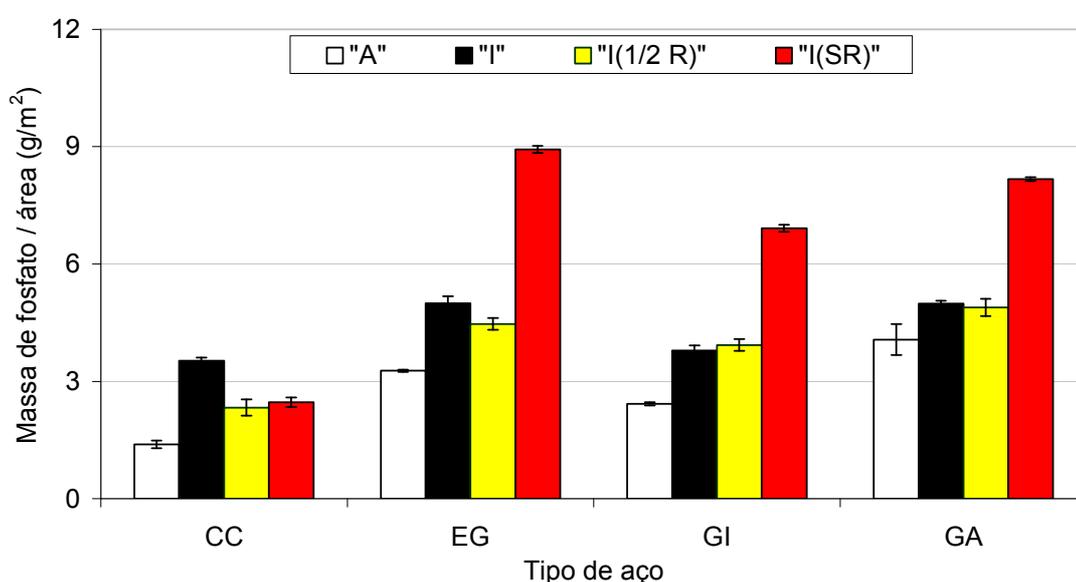


Figura 5.5 - Massa das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

No caso da condição “I(½ R)”, em relação à condição “I”, observa-se uma diminuição da massa de camada para o aço carbono comum (CC), enquanto para os aços galvanizados, as massas de camada são semelhantes nessas duas condições. A diminuição da concentração do refinador de cristal, leva à formação de cristais maiores, mais grosseiros e de camadas menos compactas. Dessa forma, a massa de camada dependerá do tamanho dos cristais e do seu grau de compactação.

Na condição “I(SR)”, a ausência do refinador faz com que os cristais de fosfato cresçam de maneira descontrolada. A formação da camada, nessa condição, dependerá da cinética de formação dos cristais e da condição superficial do substrato, dessa forma, a massa de camada dependerá da fosfatabilidade do substrato.

As composições químicas das camadas de fosfato são apresentadas na Tabela 5.5 e na Figura 5.6.

Tabela 5.5 - Composição química das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

AÇO - /- CONDIÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p/p)				
	Zn	Fe	P	Mn	Ni
CC – “A”	32	2,37	14,3	6,0	1,0
CC – “T”	39	4,11	14,4	3,0	1,0
CC – “I(½ R)”	36	7,07	14,3	2,4	1,6
CC – “I(SR)”	35	5,06	13,7	2,2	1,7
EG – “A”	39	0,10	11,9	5,5	0,9
EG – “T”	44	0,12	12,0	2,4	1,2
EG – “I(½ R)”	47	0,07	11,5	1,9	1,8
EG – “I(SR)”	50	0,10	10,98	1,9	2,1
GI – “A”	41	0,10	12,1	5,5	1,0
GI – “T”	45	0,11	12,5	2,6	1,1
GI – “I(½ R)”	45	0,08	11,8	2,0	1,8
GI – “I(SR)”	54	0,04	9,8	1,7	1,7
GA – “A”	38	0,20	12,6	5,5	1,1
GA – “T”	40	0,30	12,4	2,1	2,2
GA – “I(½ R)”	41	0,37	12,5	2,2	2,0
GA – “I(SR)”	39	0,36	12,5	2,4	2,8

Dentre os elementos presentes nas camadas de fosfato, destaca-se a concentração de ferro mais elevada para os aços carbono comum (CC), proveniente do substrato, o qual está relacionado à formação da fosfilita. No caso do manganês, observam-se teores mais elevados para os materiais fosfatizados por aspersão. O manganês favorece a formação de estruturas menos solúveis aos processos de pintura eletroforética e com melhor resistência à corrosão. Entretanto, não se pode precisar se as variações observadas são suficientes para melhorar o desempenho desses materiais. Observa-se também uma tendência de aumento da concentração do níquel com a diminuição da concentração do refinador.

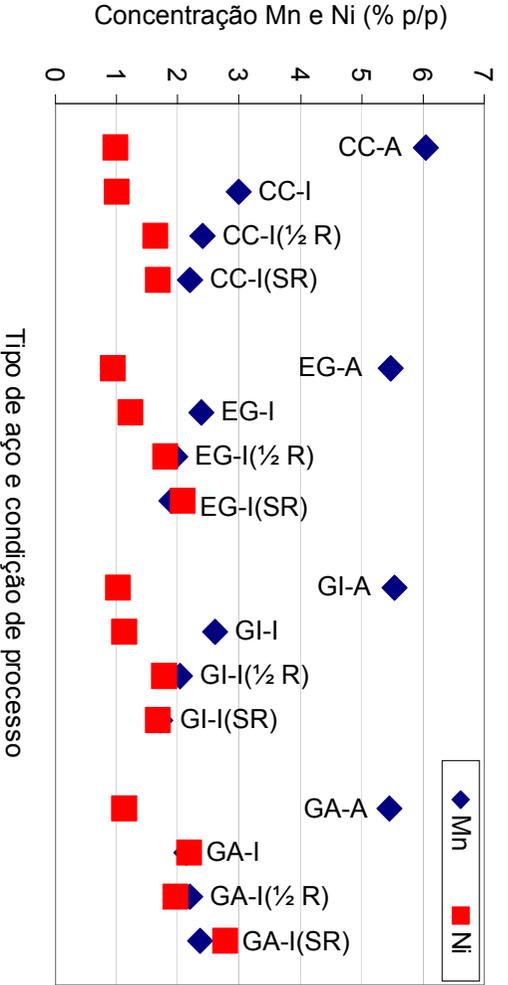
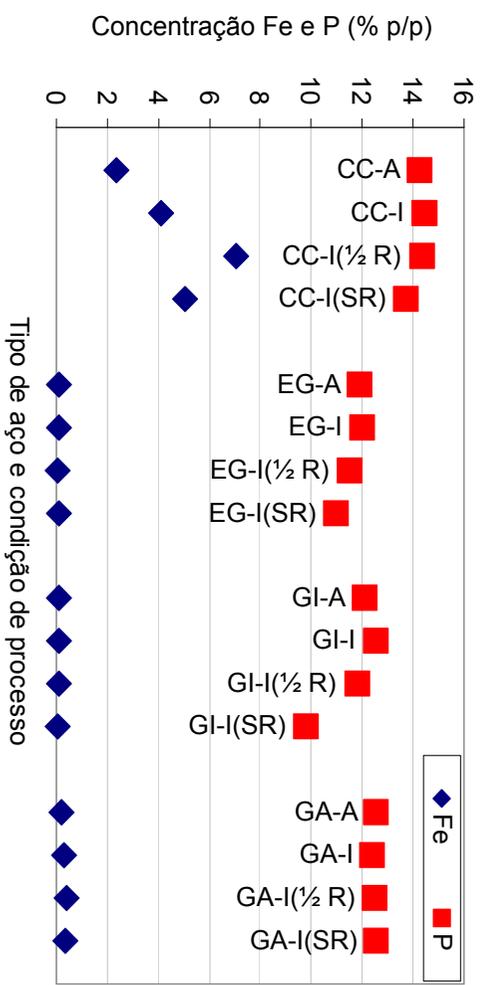
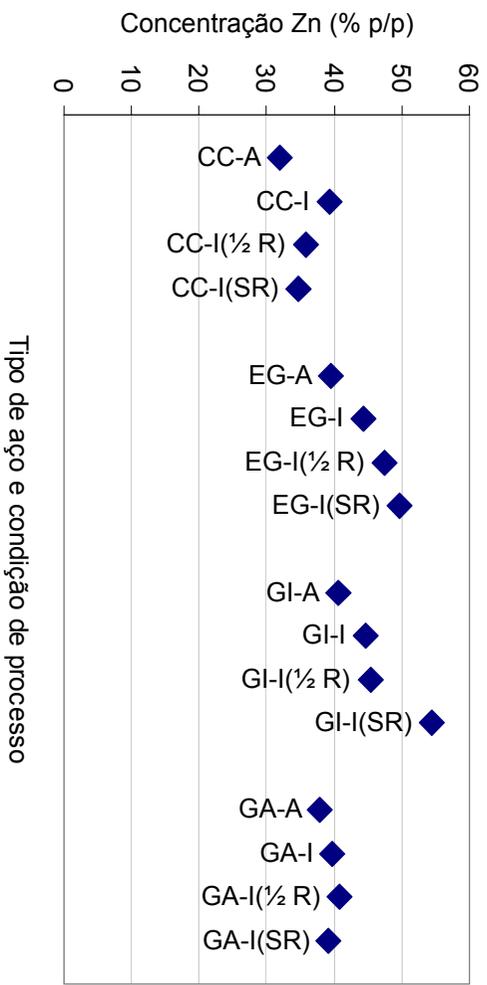


Figura 5.6 - Composição química das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

5.3.2. Identificação das Fases de Fosfato

a) Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados nas condições “A”, “I”, “I(½ R)” e “I(SR)” são apresentados no Anexo II.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados das intensidades das contagens de fases obtidas via difração de raios X. Qualitativamente, obteve-se para o aço carbono comum (CC) uma mistura de fases, hopeíta e fosfofilita, e para os aços galvanizados (EG, GI e GA) apenas a fase hopeíta. É importante ressaltar que nos difratogramas de raios X os picos de identificação da hopeíta e da fosfofilita apresentaram deslocamentos em relação aos picos padrões dessas fases puras. Esses deslocamentos indicam que as fases identificadas provavelmente não são puras, tendo-se indícios de que estejam presentes as fases modificadas. Além do aspecto qualitativo, os resultados da difração de raios X dão uma idéia semi-quantitativa das fases presentes, entretanto, é importante salientar que as intensidades das contagens de fases são influenciadas pela massa e pela textura da camada de fosfato, além de outros fatores inerentes ao método analítico.

Tabela 5.6 - Fases de fosfato obtidas sobre os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA), via difração de raios X.

AÇO	FASES	CONTAGEM DE FASE POR CONDIÇÃO DE PROCESSO			
		“A”	“I”	“I (½ R)”	“I (SR)”
CC	FOSFOFILITA	117	867	444	515
	HOPEÍTA	353	330	127	215
EG	FOSFOFILITA	não tem	não tem	não tem	não tem
	HOPEÍTA	679	874	797	2265
GI	FOSFOFILITA	não tem	não tem	não tem	não tem
	HOPEÍTA	687	1040	1036	2345
GA	FOSFOFILITA	não tem	não tem	não tem	não tem
	HOPEÍTA	556	742	803	3846

De maneira geral, a formação de diferentes fases de fosfato é devida, entre outros fatores, à diferença no modo de contato entre a solução fosfatizante e a superfície metálica. Na fosfatização por aspersão, devido à dificuldade de concentração dos íons ferrosos na superfície do metal, forma-se preferencialmente a fase hopeíta. Já na fosfatização por imersão, o aumento da concentração dos íons ferrosos, quando se trata do aço carbono comum, é facilitado, formando-se a fase fosfofilita em maior quantidade. Misturas de fases só podem ocorrer no caso da fosfatização do aço carbono comum, no qual o banho é a fonte de zinco e o substrato é a fonte de íons ferrosos. 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.

No caso da fase fosfofilita, presente nos aços CC fosfatizados, observam-se maiores intensidades de contagens para os materiais processados por imersão, como esperado. Comparando-se os dados das Tabelas 5.5 e 5.6, observam-se as mesmas tendências de variação da contagem de fosfofilita e da massa de camada. Em outras palavras, a variação da contagem de fases observada pode estar associada à variação da massa de camada de fosfato como comentado anteriormente.

No caso da fase hopeíta, também presente nos aços carbono comum fosfatizados, observam-se contagens mais elevadas para os materiais processados por aspersão, conforme esperado. No caso dos aços galvanizados, obteve-se exclusivamente a fase hopeíta, como previsto. Comparando-se novamente os dados das Tabelas 5.5 e 5.6, observam-se as mesmas tendências de variação de contagem de fases e de massa de camada de fosfato podendo esses índices estarem relacionados entre si.

b) Espectroscopia no Infravermelho

Os resultados das análises de identificação de fases por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados são apresentados no Anexo III. A Tabela 5.7 apresenta os valores dos picos relativos às vibrações: $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{PO}_4)^{-3}$ e $\delta(\text{PO}_4)^{-3}$ identificadas nos espectros de infravermelho (espectro convencional) dos materiais estudados.

Tabela 5.7 - Identificação das bandas presentes nos espectros de infravermelho dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

AÇO -/- CONDIÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO	POSIÇÃO DAS BANDAS (cm ⁻¹)			
	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{PO}_4)^{-3}$	$\delta(\text{PO}_4)^{-3}$
CC – “A”	3537 - 3118	1639	1123/1074 - 1022/997 - 934	638 - 587
CC – “I”	3560 - 3134	1672 - 1607	1110/1072 - 997 - 927	629 - 569
CC – “I(½ R)”	3556 - 3154	1672 - 1604	1116/1067 - 1025/991 - 910	632 - 575
CC – “I(SR)”	(a) - (a)	1688	1078 - 990 - 882	622
EG – “A”	3593 - 3323	1635	1102/1068 - 1020/994 - 927	632
EG – “I”	3528 - (a)	1640	1091/1056 - 994 - 921	628 - 575
EG – “I(½ R)”	3531 - 3331	1637	1100/1067 - 993 - 925	630 - 575
EG – “I(SR)”	(a) - (a)	1639	1058 - 997 - 944	620 - 600 - 559
GI – “A”	3542 - 3281	1639	1106/1070 - 1023/1000 - 934	637 - 579
GI – “I”	3531 - 3268	1639	1096/1064 - 995 - 924	630 - 571
GI – “I(½ R)”	3531 - 3287	1637	1101/1059 - 1001 - 935	596 - 560
GI – “I(SR)”	3531 - 3287	1637	1101/1059 - 1001 - 935	596 - 560
GA – “A”	3535 - 3155	1634	1093/1064 - 990 - 918	620
GA – “I”	3539 - 3309	1634	1098/1064 - 993 - 922	627 - 567
GA – “I(½ R)”	3535 - 3527	1633	1099/1065 - 991 - 921	625 - 571
GA – “I(SR)”	3535 - 3326	1631	1076 - 989 - 916	602 - 556

OBS: (a) presença de banda muito larga.

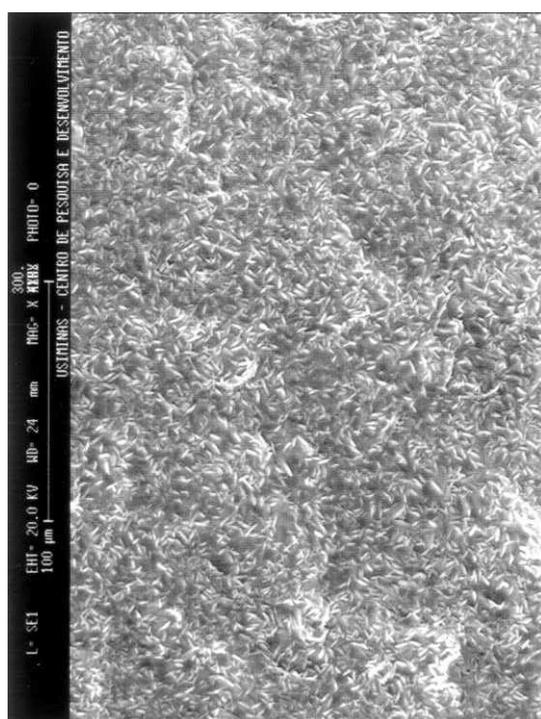
Os resultados apresentados na Tabela 5.7 estão de acordo com os resultados de difração de raios X quanto à presença das fases fosfofilita e hopeíta nos aços carbono comum (CC) e da hopeíta nos aços galvanizados. No caso do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “A”, os picos identificados referentes às vibrações de $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{PO}_4)^{-3}$ e $\delta(\text{PO}_4)^{-3}$ confirmam a presença da hopeíta, a qual pode estar presente na forma modificada. A presença dos picos referentes às vibrações $\nu(\text{H}_2\text{O})$ confirma a

presença da fase fosfofilita que pode estar na forma pura ou modificada. Para o aço carbono comum (CC) fosfatizado nas condições “I” e “I(½ R)”, os picos relativos às vibrações de $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$ e $\delta(\text{H}_2\text{O})$ confirmam a presença da fosfofilita. Ao mesmo tempo a presença da hopeíta pode ser confirmada em função dos picos associados às vibrações $\nu(\text{PO}_4)^{-3}$ e $\delta(\text{PO}_4)^{-3}$.

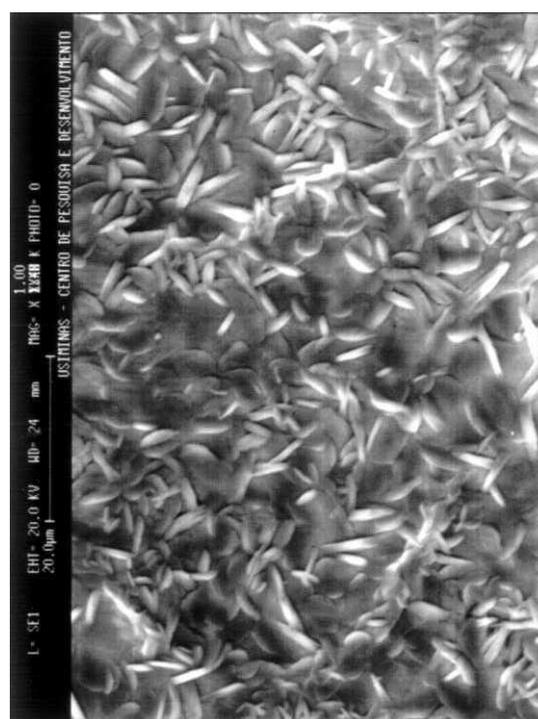
No caso dos aços galvanizados (EG, GI e GA) a identificação das bandas relativas às vibrações de $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{PO}_4)^{-3}$ e $\delta(\text{PO}_4)^{-3}$ confirmam a presença da hopeíta a qual pode estar presente na forma pura ou modificada.

5.3.3. Aspectos morfológicos das camadas de fosfato

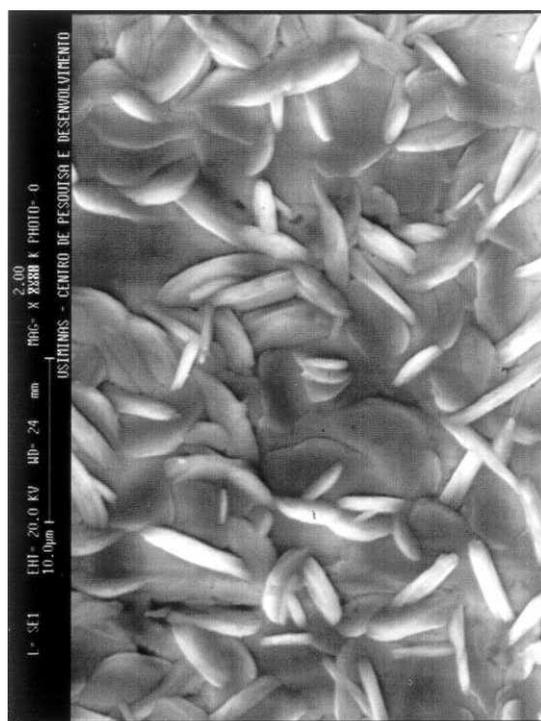
Os aspectos morfológicos das camadas de fosfato dos aços em estudo, observados via MEV encontram-se nas Figuras 5.7 a 5.22. Essas mesmas figuras apresentam também os resultados das microanálises de EDS realizadas nas camadas de fosfato.



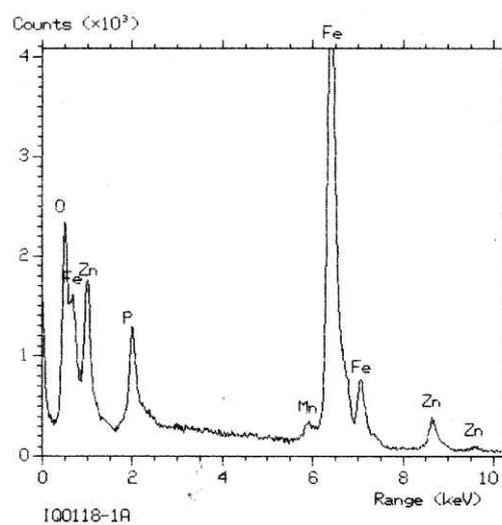
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

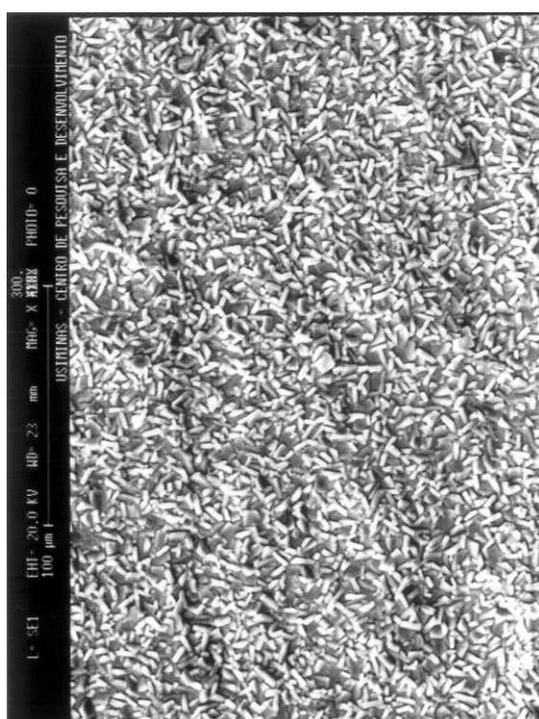


c) detalhe 2000 x

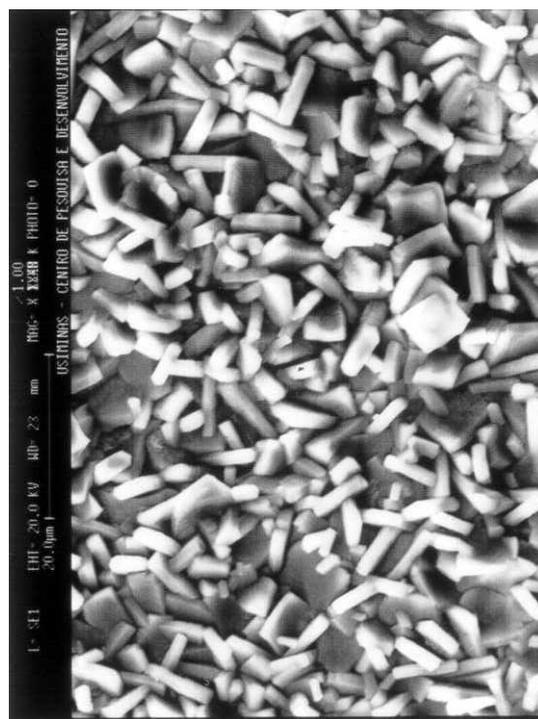


d) EDS

Figura 5.7 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS.



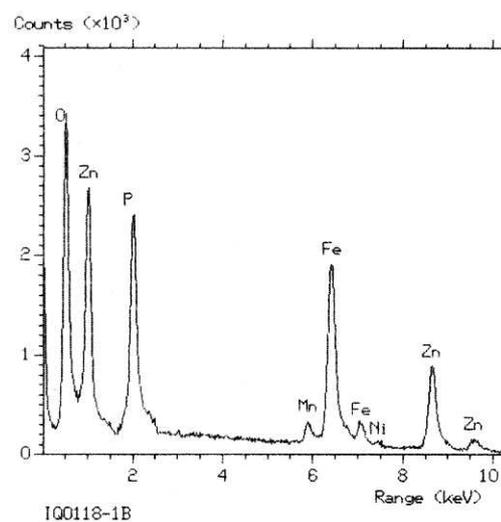
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

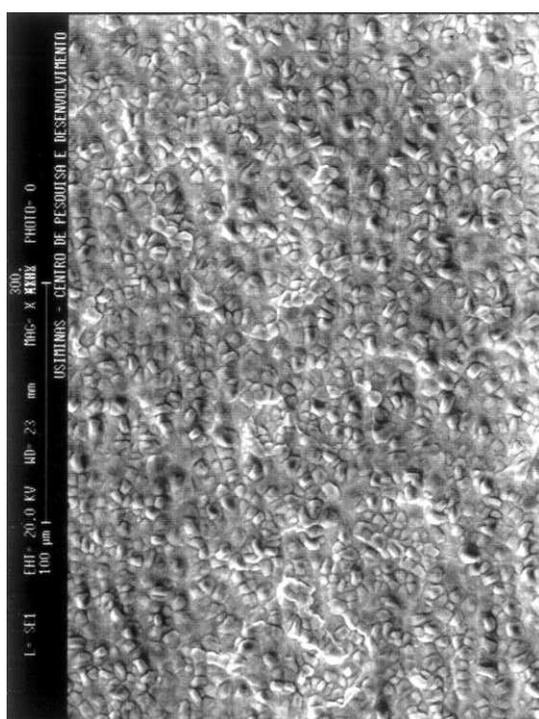


c) detalhe 2000 x

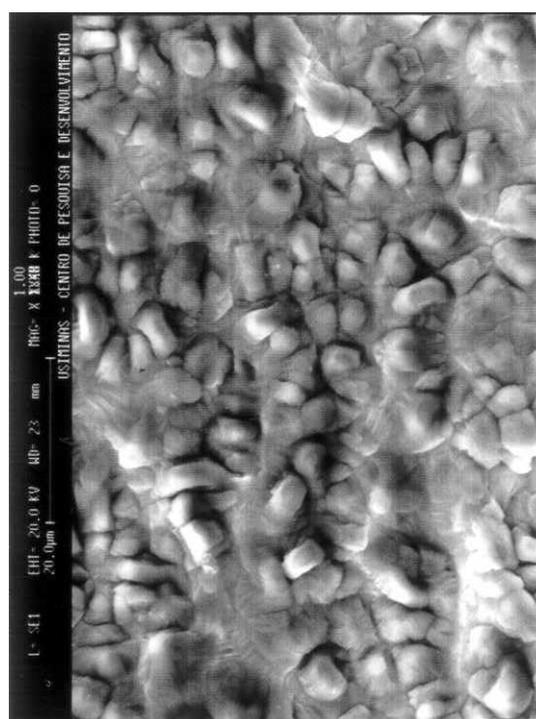


d) EDS

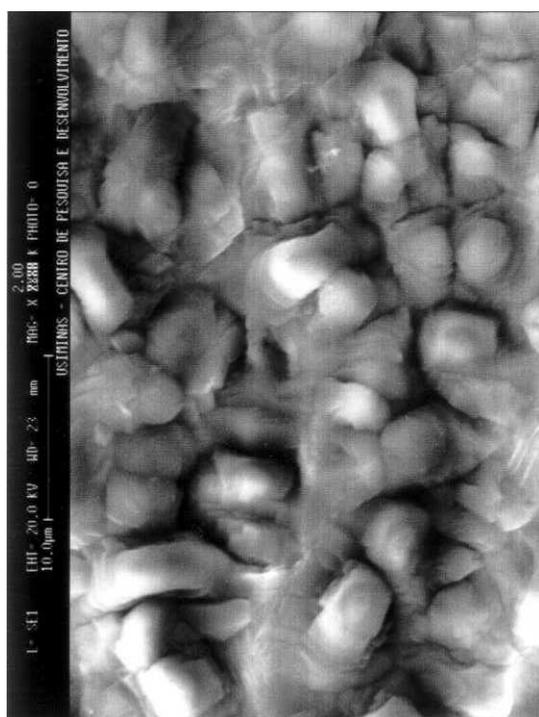
Figura 5.8 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "T", observados via MEV/EDS.



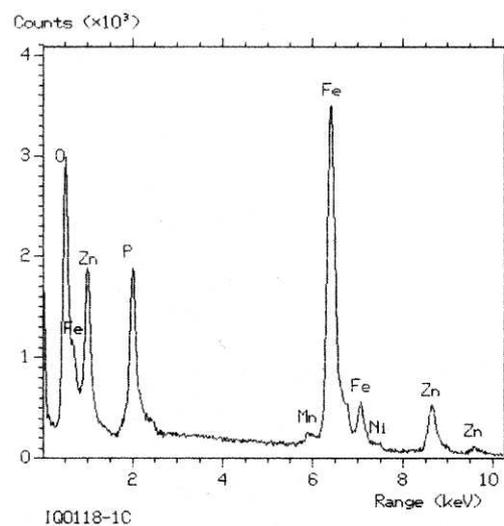
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

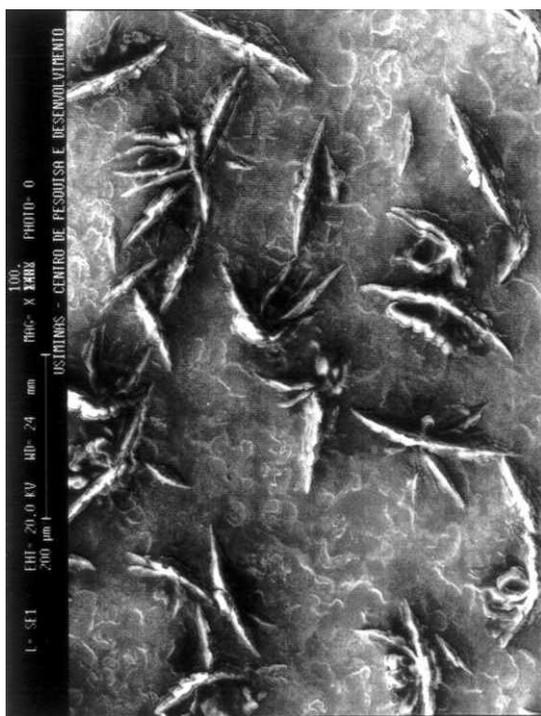


c) detalhe 2000 x

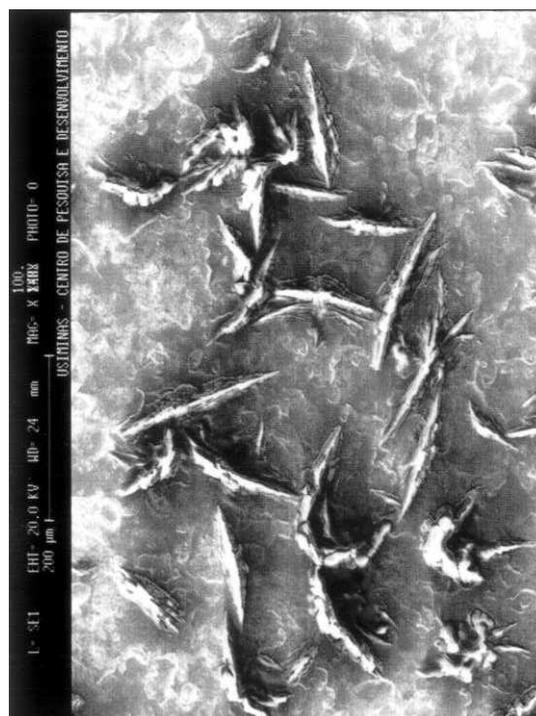


d) EDS

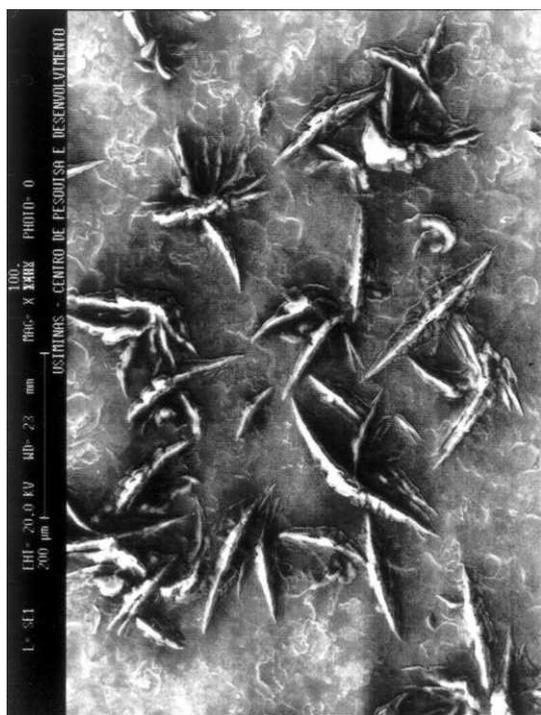
Figura 5.9 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "I(1/2 R)", observados via MEV/EDS.



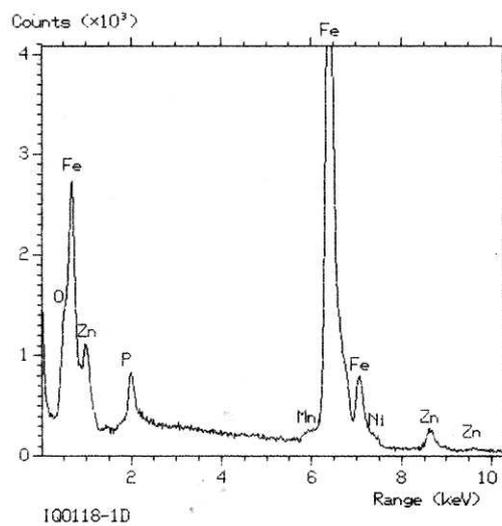
a) aspecto geral 100 x



b) aspecto geral 100 x

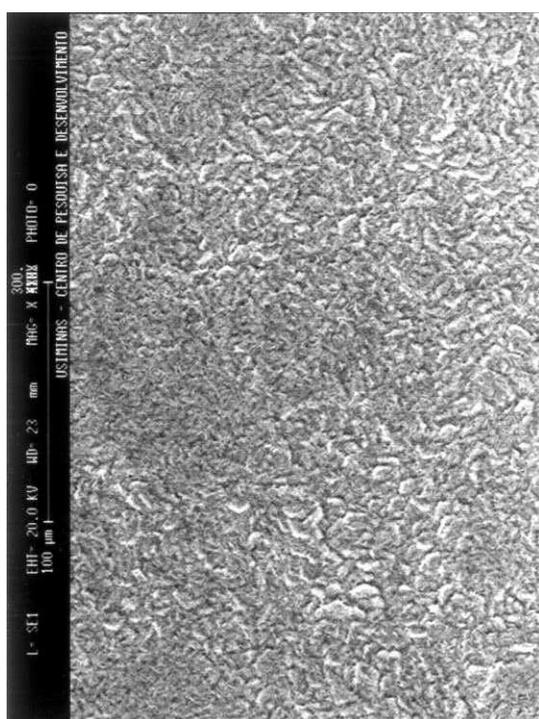


c) aspecto geral 100 x

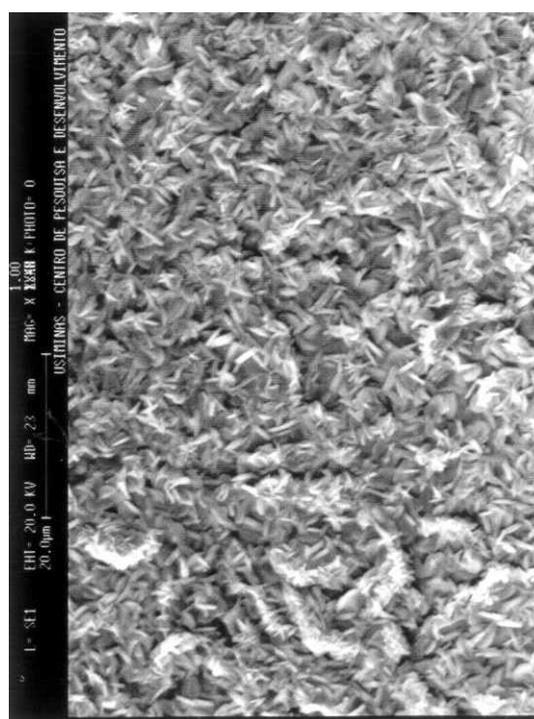


d) EDS

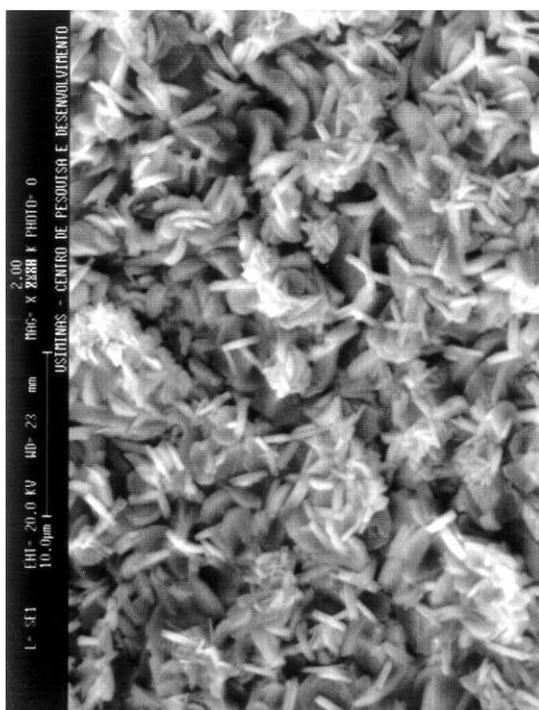
Figura 5.10 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "I(SR)", observados via MEV/EDS.



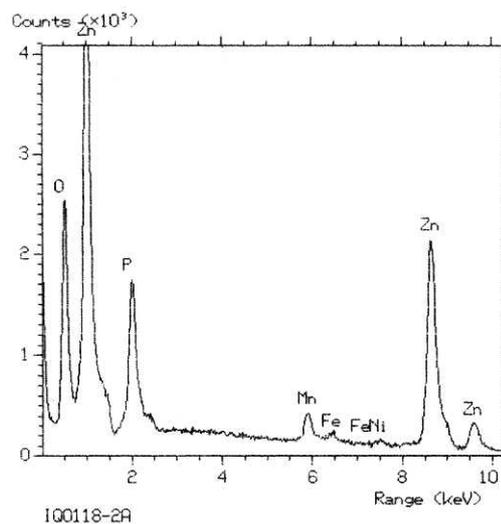
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

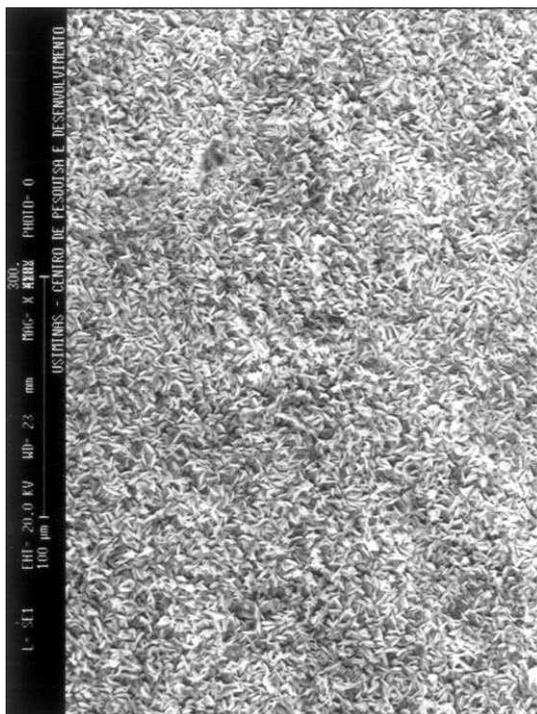


c) detalhe 2000 x

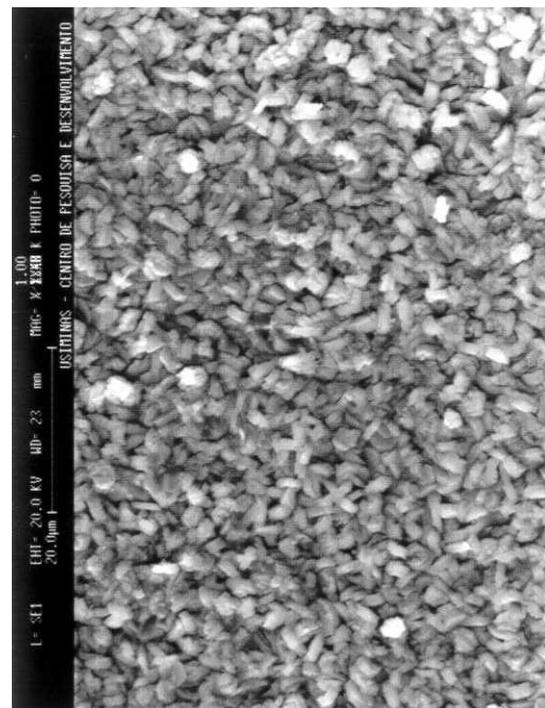


d) EDS

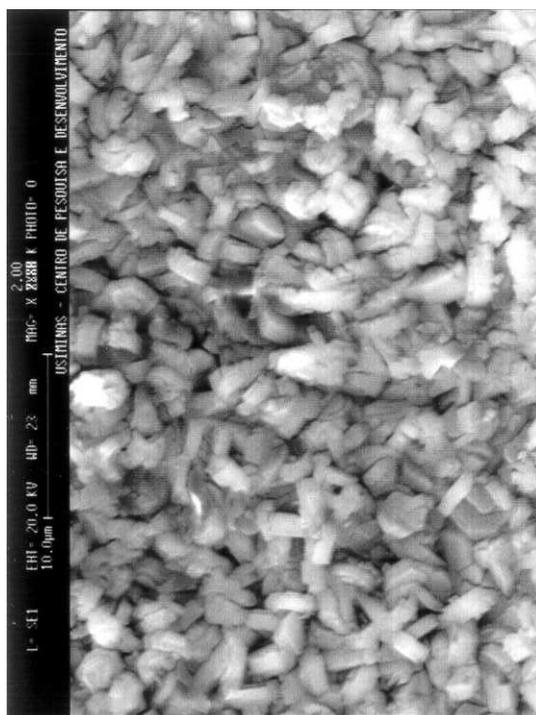
Figura 5.11 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS.



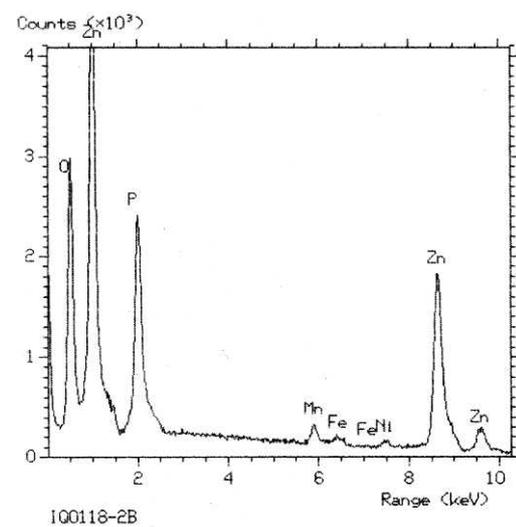
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x



c) detalhe 2000 x



d) EDS

Figura 5.12 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição "T", observados via MEV/EDS.

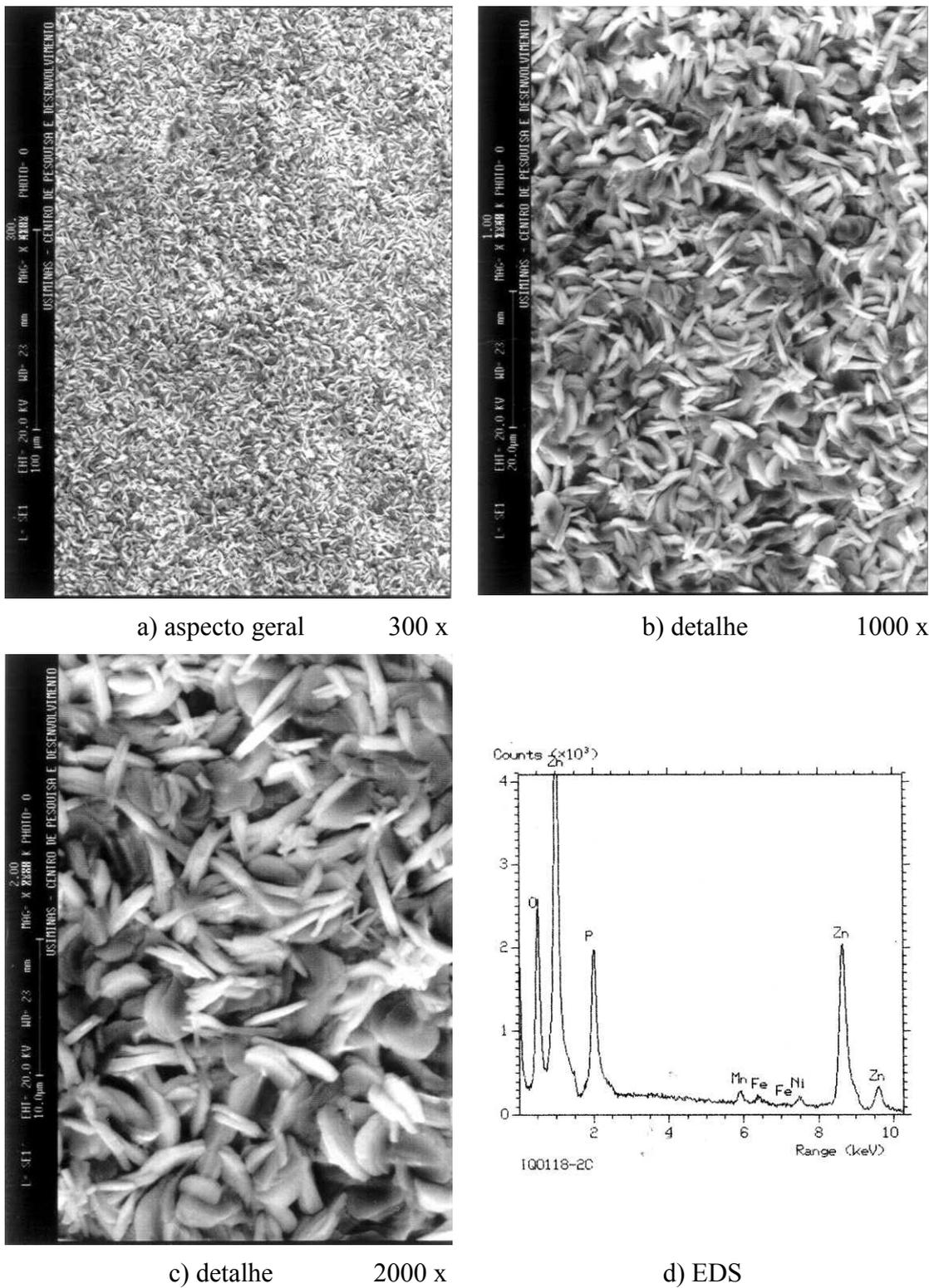
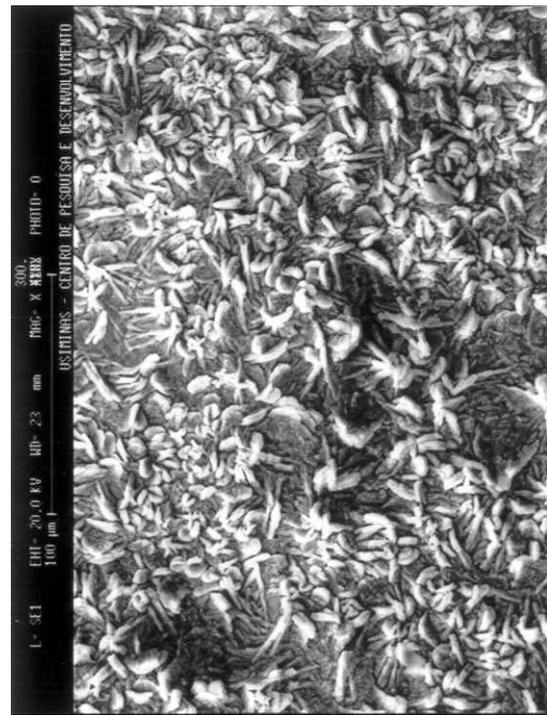


Figura 5.13 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(1/2 R)”, observados via MEV/EDS.



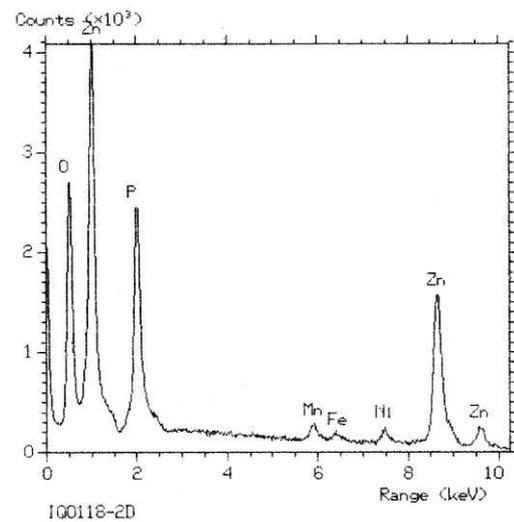
a) aspecto geral 300 x



b) aspecto geral 300 x

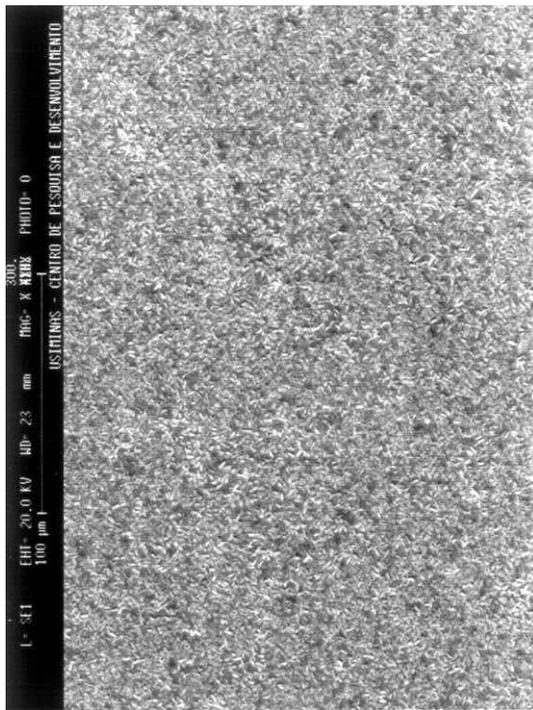


c) detalhe 1000 x

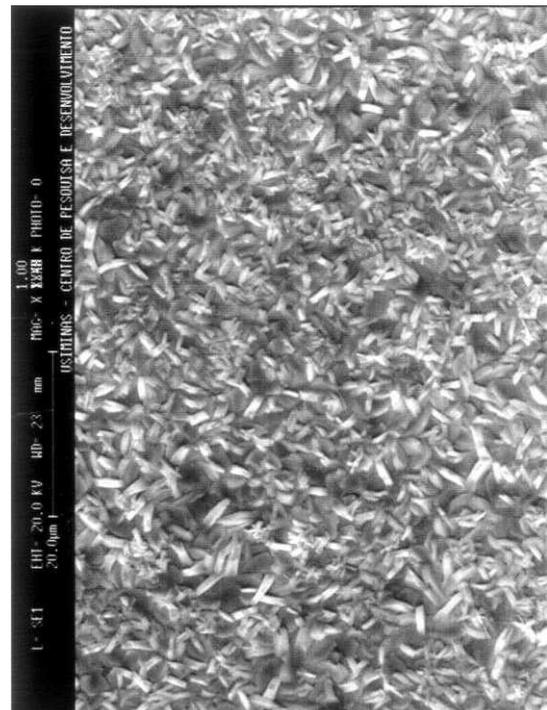


d) EDS

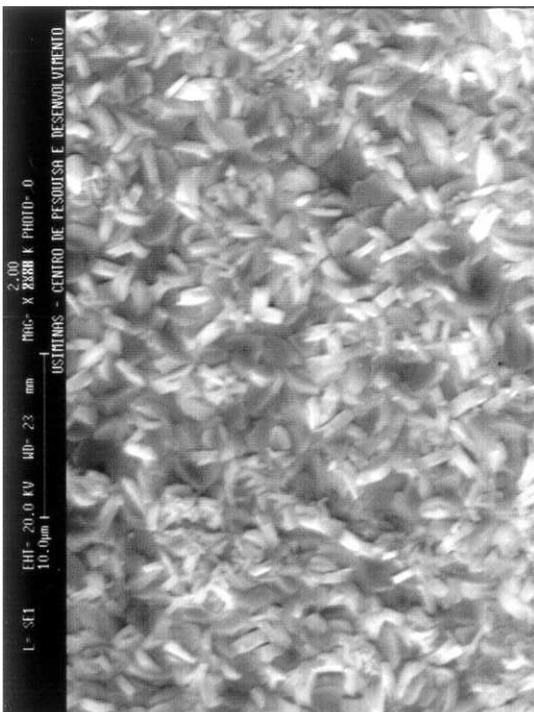
Figura 5.14 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(SR)”, observados via MEV/EDS.



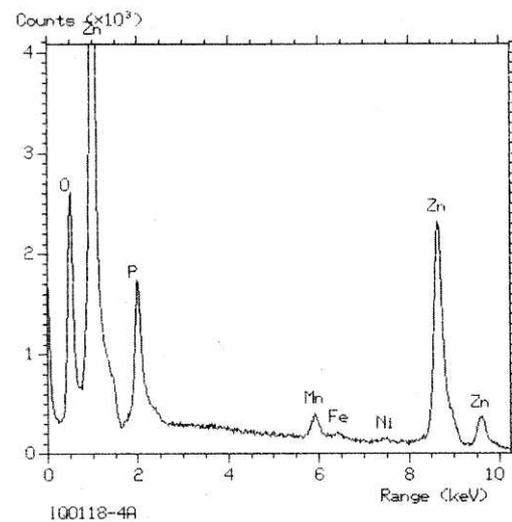
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

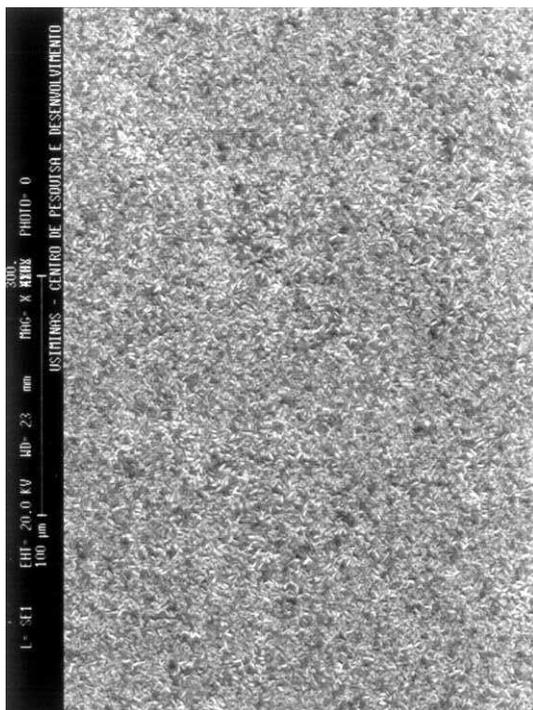


c) detalhe 2000 x

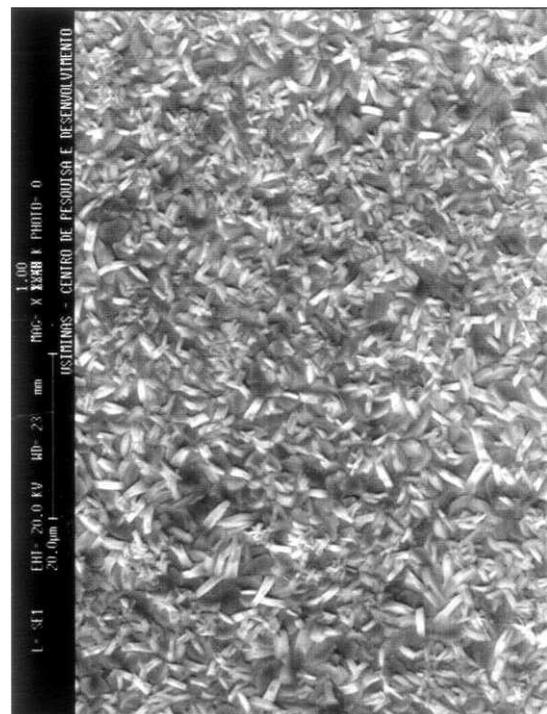


d) EDS

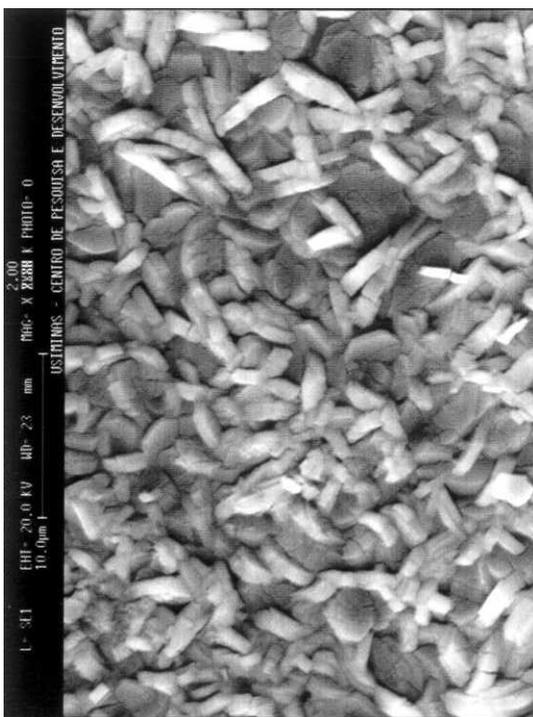
Figura 5.15 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição "A", observados via MEV/EDS.



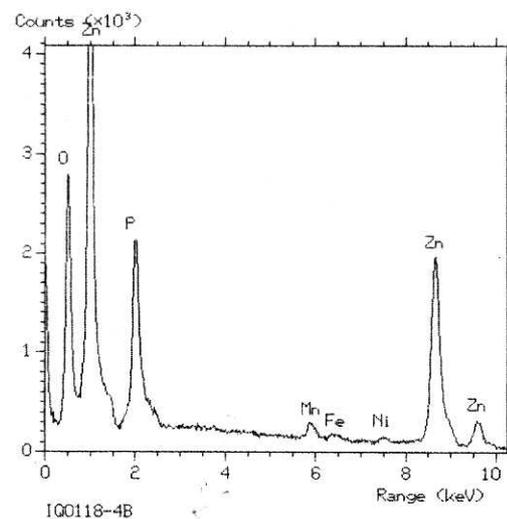
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

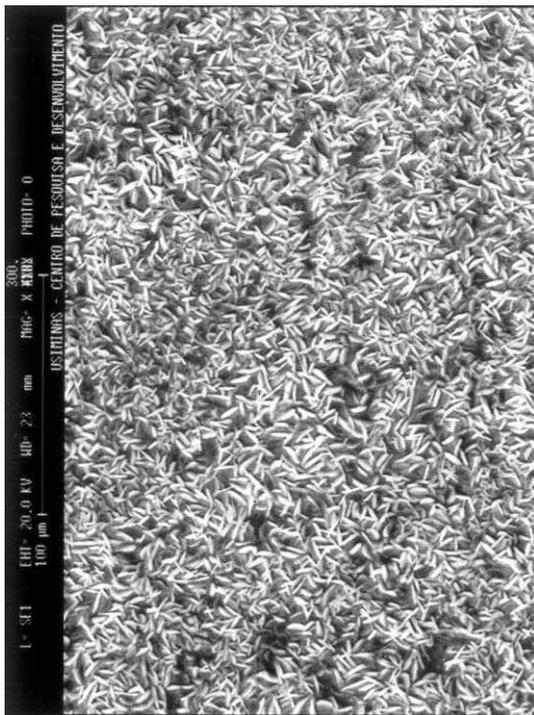


c) detalhe 2000 x

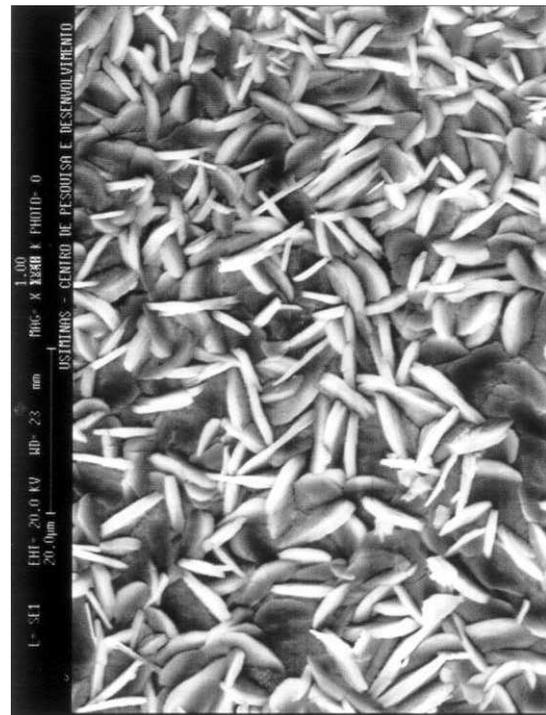


d) EDS

Figura 5.16 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição "T", observados via MEV/EDS.



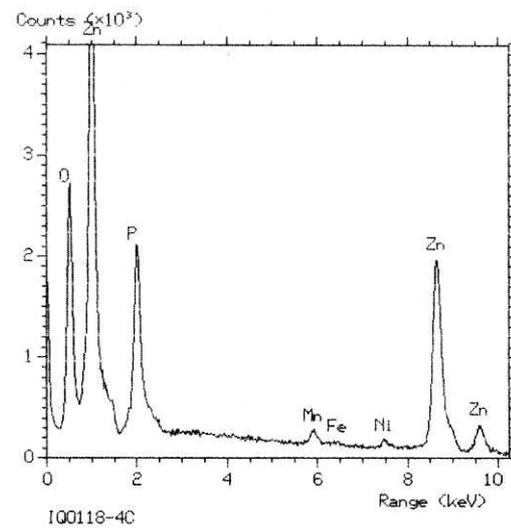
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x



c) detalhe 2000 x

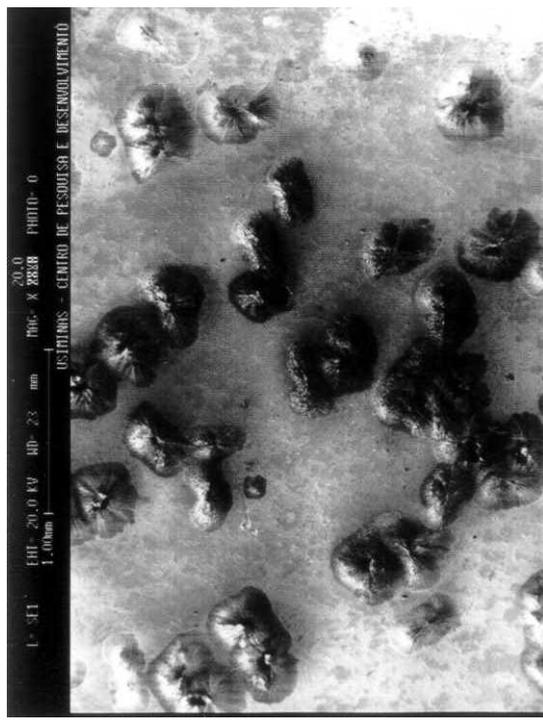


d) EDS

Figura 5.17 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I(1/2 R)”, observados via MEV/EDS.



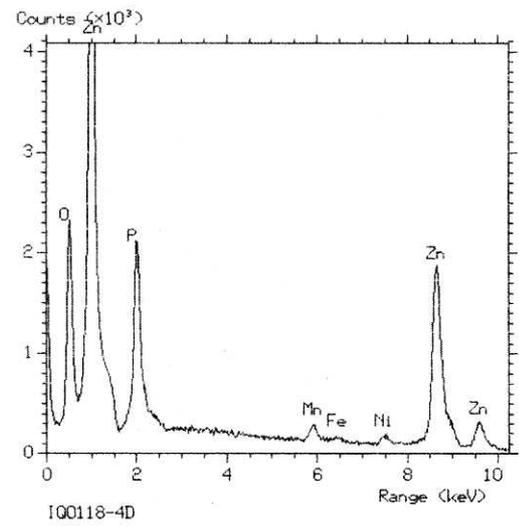
a) aspecto geral 20 x



b) aspecto geral 20 x

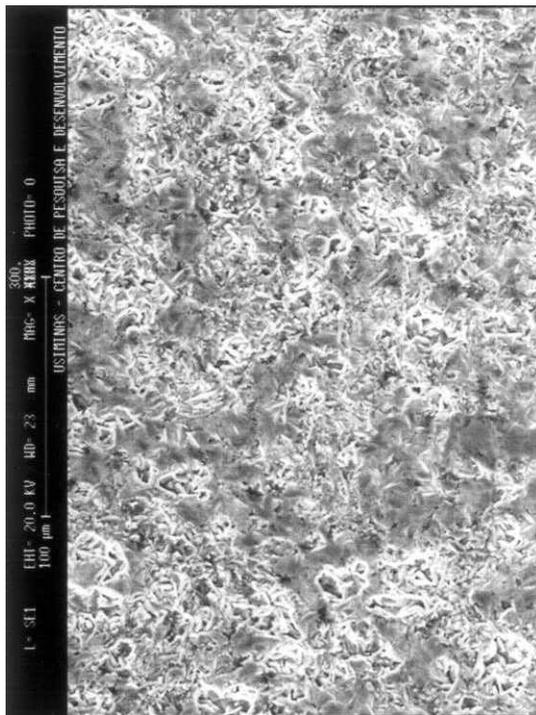


c) detalhe 100 x

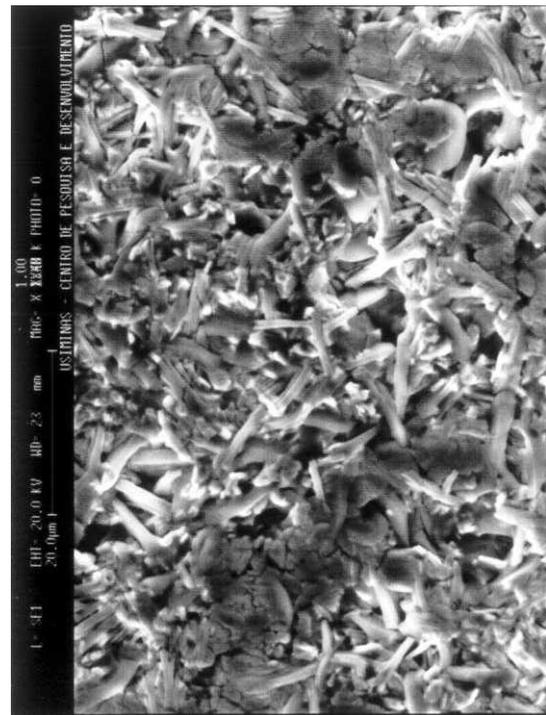


d) EDS

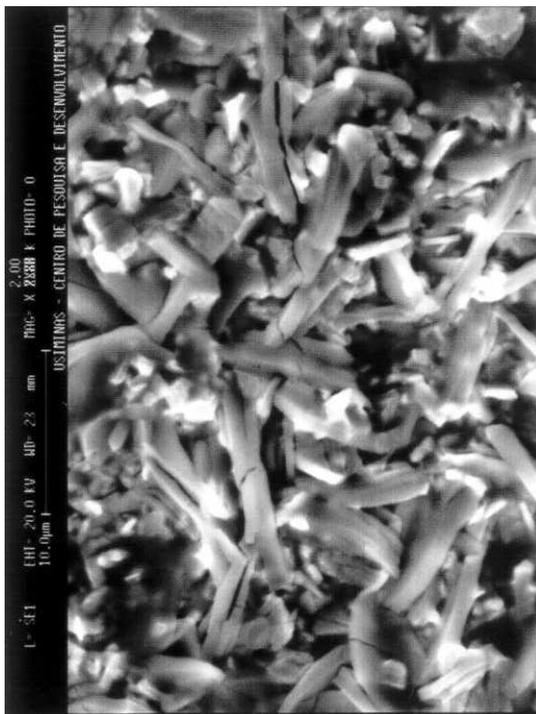
Figura 5.18 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado na condição "I(SR)", observados via MEV/EDS.



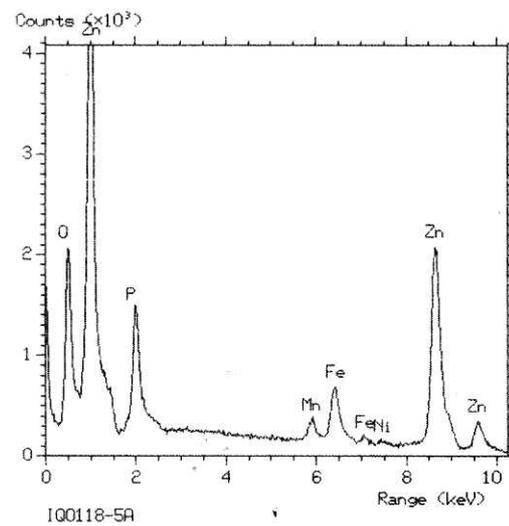
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x

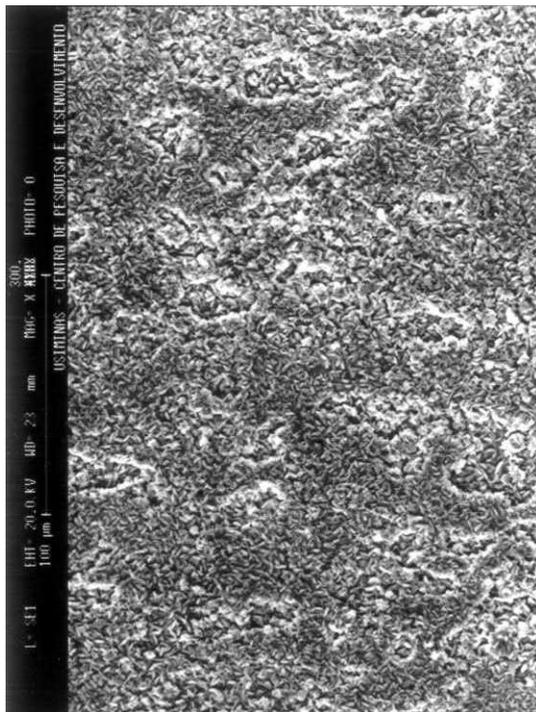


c) detalhe 2000 x

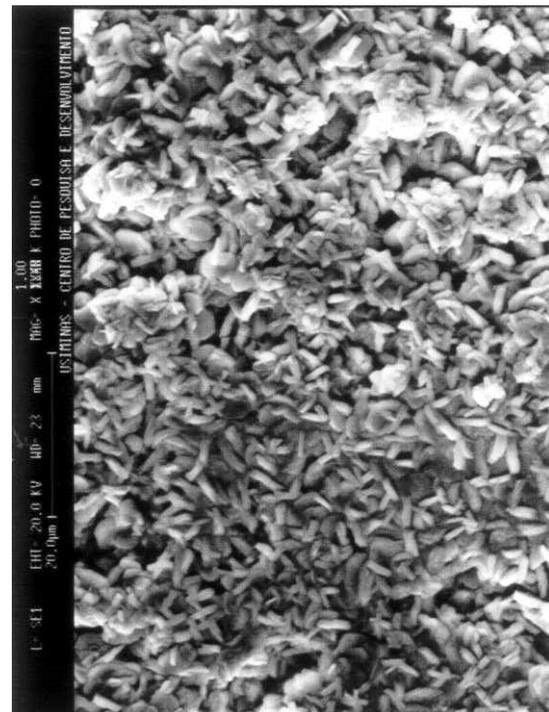


d) EDS

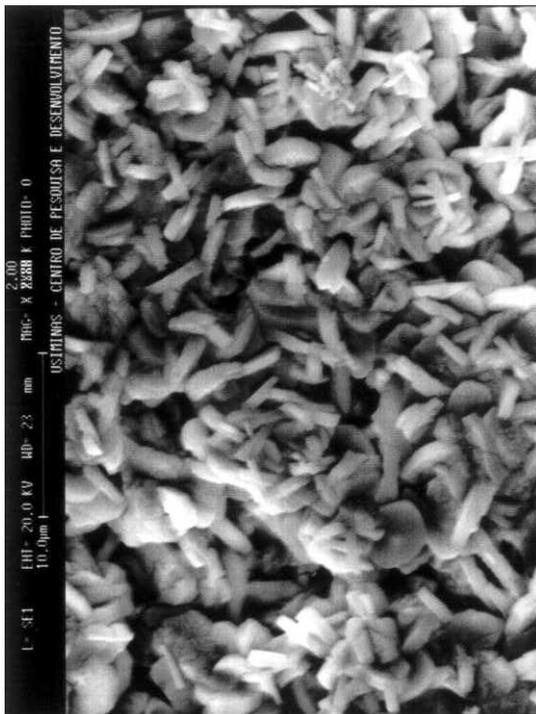
Figura 5.19 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “A”, observados via MEV/EDS.



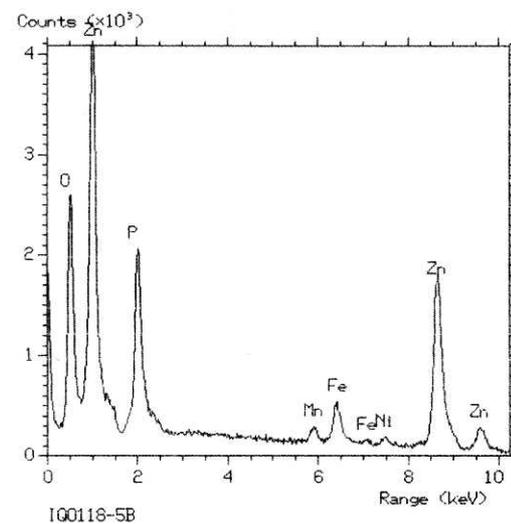
a) aspecto geral 300 x



b) detalhe 1000 x



c) detalhe 2000 x



d) EDS

Figura 5.20 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição "T", observados via MEV/EDS.

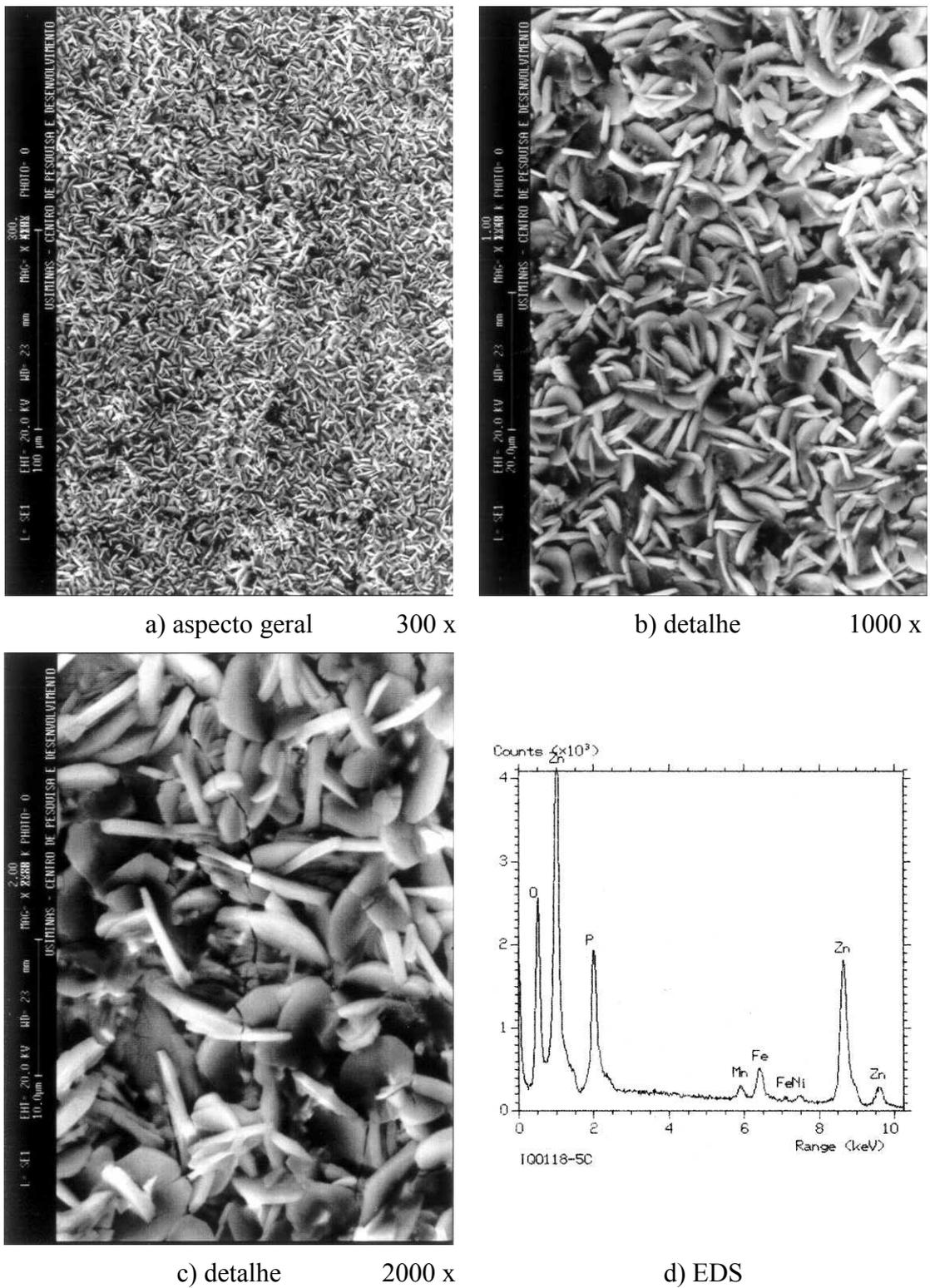
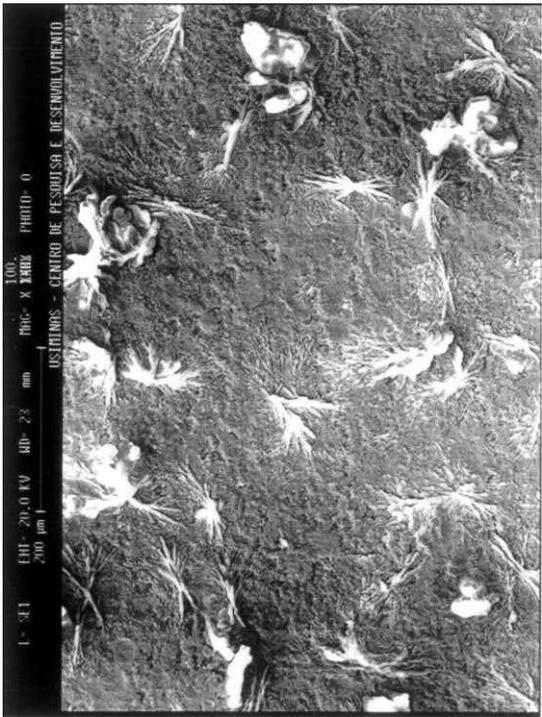


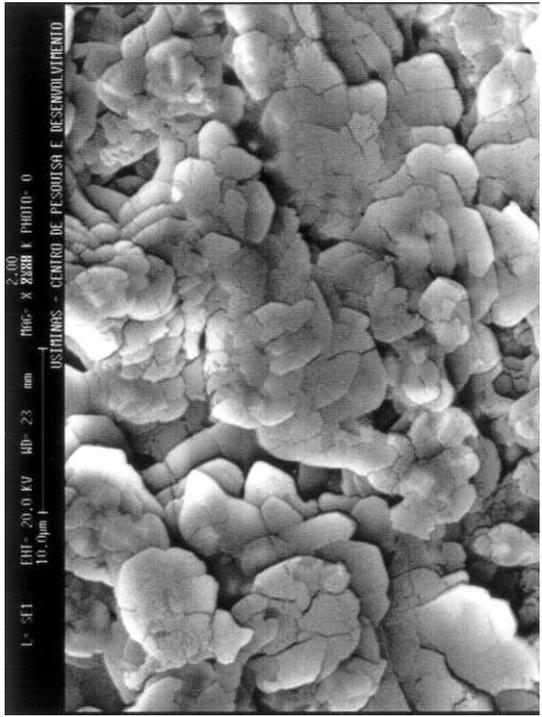
Figura 5.21 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “I(½ R)”, observados via MEV/EDS.



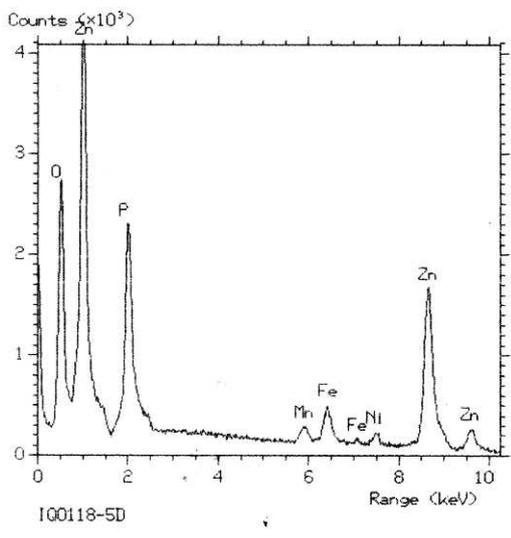
a) aspecto geral 100 x



b) detalhe 300 x



c) detalhe 2000 x



d) EDS

Figura 5.22 - Aspectos típicos de camada de fosfato obtida sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “I(SR)”, observados via MEV/EDS.

a) Aspectos gerais sobre as formas dos cristais de fosfato

No caso do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “A”, Figura 5.7, os cristais de fosfato apresentam formas arredondadas, aproximando-se de pétalas. Alguns cristais crescem perpendicularmente ao substrato, outros inclinados, indicando a possibilidade de uma orientação cristalográfica entre o cristal de fosfato e os grãos da superfície do aço. Para esse material, os resultados das análises de DRX e de FTIR indicaram a fase hopeíta como principal componente da camada de fosfato.

Já no caso do aço carbono comum (CC) fosfatizado nas condições “I” e “I(½ R)”, Figuras 5.8 e 5.9, os cristais de fosfato apresentam formas cúbicas. Para esses materiais, os resultados das análises de DRX e de FTIR indicaram a fase fosfofilita como principal componente das camadas de fosfato.

Para os aços galvanizados, Figuras 5.11 a 5.22, observa-se a presença de cristais na forma de pétalas e a fase hopeíta como principal componente das camadas de fosfato. No caso específico do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “A”, Figura 5.19, tem-se a impressão de que junto aos cristais de fosfato depositou-se também a borra proveniente do banho. Esse problema pode ocorrer se o banho não for filtrado adequadamente. Ainda nesse caso, a forma dos cristais continua sendo de pétalas, porém com cristais mal formados.

Para todos os materiais fosfatizados na condição “I(SR)”, Figuras 5.10, 5.14, 5.18 e 5.22, observa-se que as morfologias apresentadas são muito heterogêneas. Nessa condição de fosfatização, devido à não utilização do refinador de cristais, ocorre a má formação da camada e os cristais assumem formas muito complexas o que dificulta a sua descrição.

De maneira geral, à respeito da forma dos cristais de fosfato, observam-se, basicamente, duas geometrias. Para os materiais que apresentam a fosfofilita como fase predominante, os cristais são cúbicos. Já no caso dos materiais para os quais a hopeíta predomina, os cristais assumem a forma de pétalas.

b) Considerações sobre as formas dos cristais de fosfato em função das condições de fosfatização

Para os materiais fosfatizados na condição “A” observa-se que os cristais de fosfato apresentam a forma de pétalas e a fase hopeíta como principal componente das camadas, conforme esperado. Já para os materiais fosfatizados na condição “I”, os cristais de fosfato apresentam, ora a forma de pétalas, ora a forma cúbica. Essa mudança de forma depende do substrato metálico. No caso do aço carbono comum (CC) a predominância da fase fosfilita responde pela forma cúbica dos cristais obtidos nessa condição. Já para os aços galvanizados em que a única fase formada é a hopeíta, os cristais apresentam-se na forma de pétalas. Dessa forma, verifica-se que o processo de aplicação da camada influencia a formação de fases e, portanto a forma dos cristais de fosfato.

Comparando-se os materiais fosfatizados nas condições “A” e “I”, observa-se que no processo por aspersão, a camada de fosfato acompanha mais nitidamente o relevo do substrato, especialmente nos materiais EG e GA que apresentam uma superfície mais irregular. Esse comportamento, provavelmente, se deve à menor massa de camada e, conseqüentemente, menor espessura de camada obtida no processo por aspersão.

Com relação à concentração do refinador, a sua influência pode ser observada quando se comparam os materiais processados nas condições “I”, “I(½ R)” e “I(SR)”. Para todos os materiais estudados, a diminuição da concentração do refinador resultou na formação de cristais maiores e de camadas com maior porosidade, conforme será mostrado no item 5.3.4.1. Em outras palavras, os cristais tornaram-se maiores e a sua capacidade de recobrimento menos eficiente. Conforme comentado anteriormente, o refinador atua como agente de nucleação no controle do tamanho dos cristais de fosfato e o ajuste da sua concentração possibilita a obtenção de cristais menores e mais uniformes.

c) Avaliação do tamanho dos cristais de fosfato em função das condições de processamento

Os tamanhos médios dos cristais de fosfato, calculados a partir das imagens de MEV, são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Tamanhos médios dos cristais de fosfato obtidos para os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).

AÇO	TAMANHO MÉDIO (μm)			
	“A”	“T”	“I($\frac{1}{2}$ R)”	I (SR)
CARBONO COMUM (CC)	5 ± 1	6 ± 2	8 ± 2	135 ± 52
USIGALVE (EG)	$2,4 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,4$	5 ± 1	18 ± 5
USIGAL (GI)	$2,2 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,9$	6 ± 1	505 ± 51
USIGAL (GA)	7 ± 2	$3,3 \pm 0,7$	6 ± 2	111 ± 28

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.

Nas condições “T” \rightarrow “I($\frac{1}{2}$ R)” \rightarrow “I(SR)”, o tamanho de cristal tende a aumentar e a porosidade da camada também (conforme será mostrado no item 5.3.4). Com a diminuição da concentração do refinador nessas condições de processo, a taxa de nucleação dos cristais é cada vez menor e os cristais formados são cada vez maiores. No caso extremo da condição “I(SR)”, o crescimento dos cristais ocorre de maneira desordenada, o que dificulta a distinção dos cristais e a sua medição.

5.3.4. Porosidade das camadas de fosfato

Para a determinação da porosidade das camadas de fosfato utilizou-se a polarização catódica em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 N. As curvas típicas de polarização obtidas para os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA), não fosfatizados e fosfatizados, encontram-se nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, respectivamente. No caso do aço carbono comum (CC), Figura 5.23, observa-se que o patamar de corrente para a condição “I(SR)” é mais elevado que o obtido para o aço não fosfatizado, o que equivaleria a uma porosidade maior que 100 % para a condição “I(SR)”. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de ter-se uma modificação da superfície do substrato, ainda que a camada de fosfato seja muito aberta, conforme mostrado na Figura 5.10. Nesse caso, considera-se uma porosidade maior que 90 %. As porosidades calculadas a partir das curvas de polarização são apresentadas na Tabela 5.9.

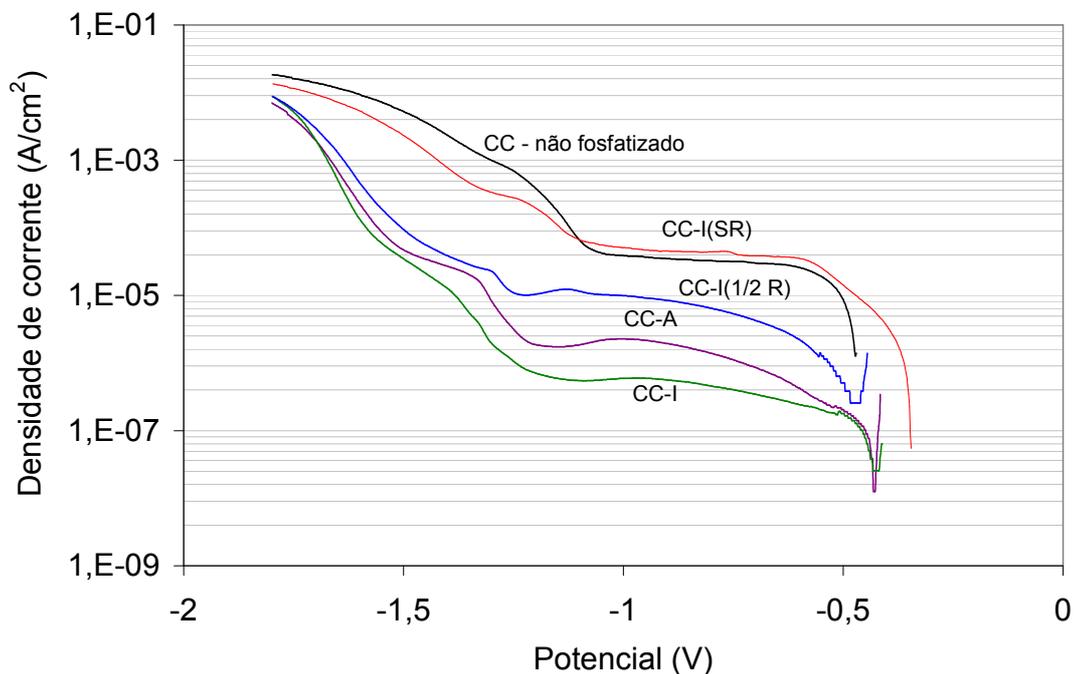


Figura 5.23 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço carbono comum (CC) fosfatizado.

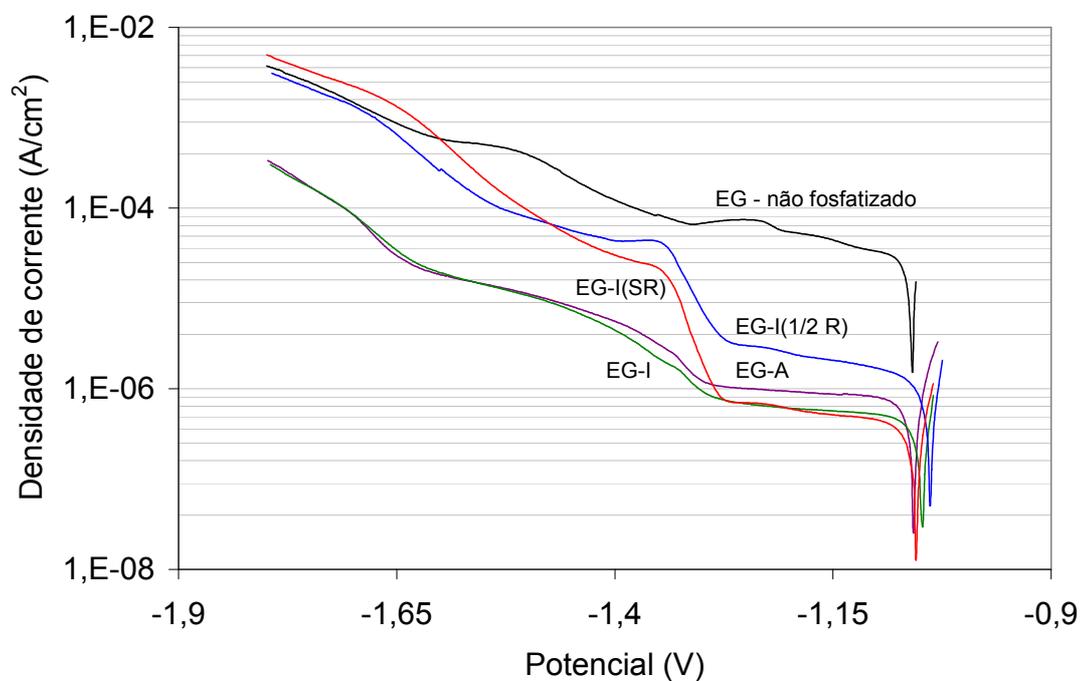


Figura 5.24 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço Usigalve (EG) fosfatizado.

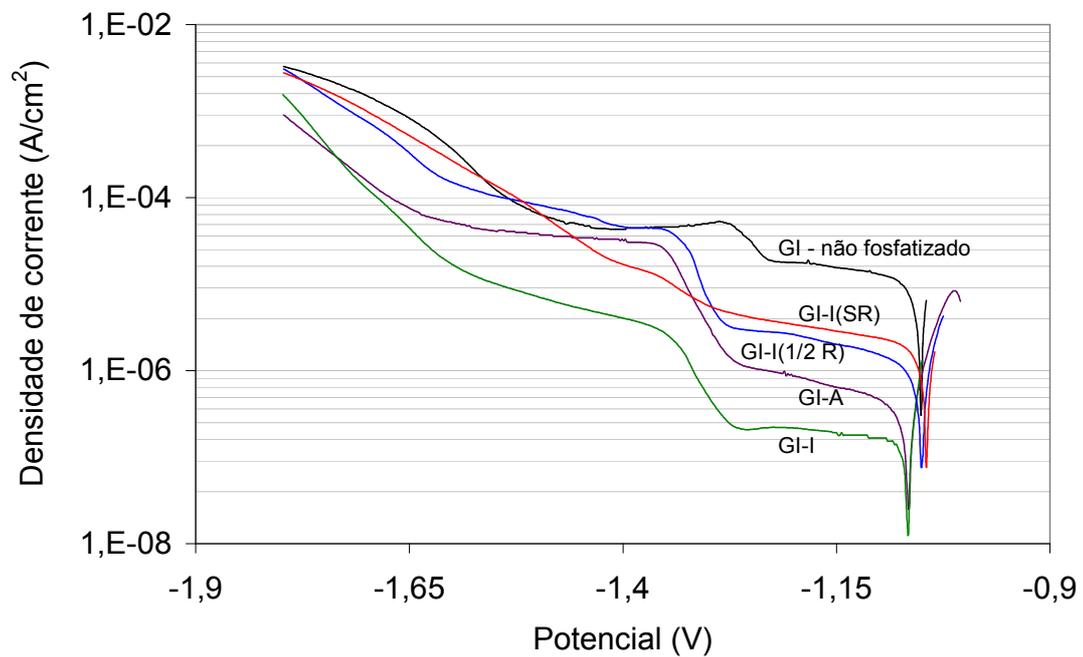


Figura 5.25 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço Usigal (GI) fosfatizado.

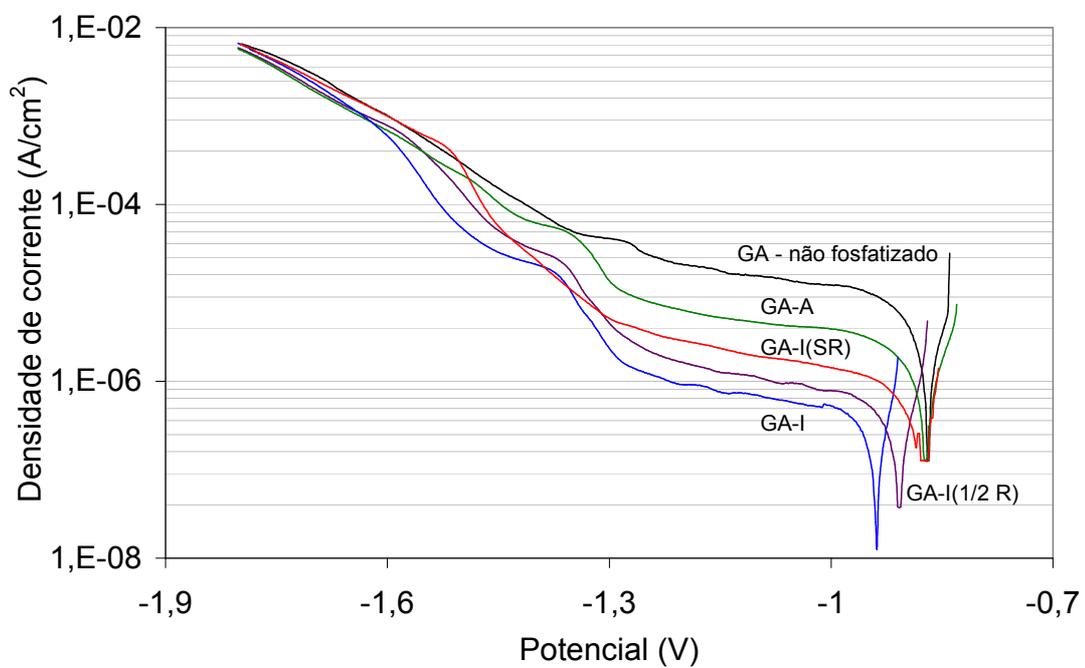


Figura 5.26 - Curvas típicas de polarização catódica para o cálculo da porosidade de camadas de fosfato obtidas sobre o aço Usigal (GA) fosfatizado.

Tabela 5.9 - Porosidade das camadas de fosfato dos aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

AÇO	POROSIDADE POR CONDIÇÃO DE PROCESSO (%)			
	“A”	“I”	“I(½ R)”	“I(SR)”
C. COMUM (CC)	2,5 ± 0,3	0,7 ± 0,2	16 ± 1	>90
USIGALVE (EG)	3 ± 1	1,4 ± 0,1	5,0 ± 0,4	1,4 ± 0,5
USIGAL (GI)	5 ± 2	1,1 ± 0,1	9 ± 3	17 ± 7
USIGAL (GA)	34 ± 3	5,3 ± 0,8	8 ± 2	14 ± 2

Os resultados da Tabela 5.9 mostram que a porosidade variou com a mudança de substrato e com a condição de processo. No caso da influência do substrato, observa-se que a porosidade, para cada condição de processo, varia em diferentes níveis de acordo com o substrato empregado. Dessa forma, a superfície do substrato influencia no recobrimento/compactação da camada de fosfato. Com relação à condição de processo, à medida em que a concentração do refinador diminui, condições “I” → “I(½ R)” → “I(SR)”, formam-se camadas menos compactas, pois os cristais tendem a crescer de maneira desorganizada. Outro aspecto relevante é a influência do método de fosfatização na formação da camada, conforme mostra a Figura 5.27.

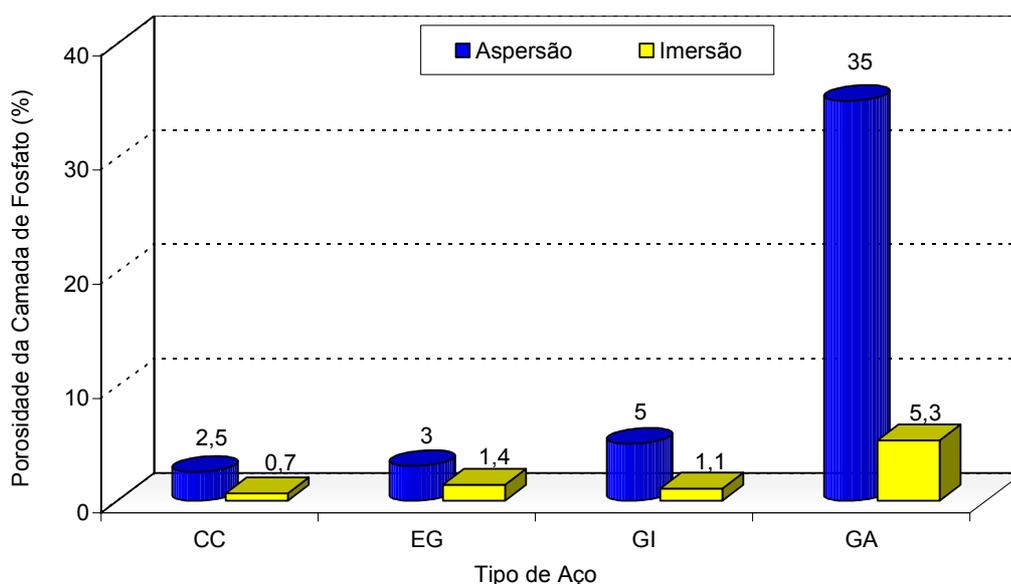


Figura 5.27 - Influência do método de aplicação na porosidade das camadas de fosfato obtidas sobre os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA).

De acordo com a Figura 5.11, a porosidade da camada de fosfato obtida pelo processo de aspersão foi maior que a obtida pelo processo de imersão. Esse resultado era esperado 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.

5.4. Caracterização dos Materiais Fosfatizados e Pintados

Os materiais fosfatizados e pintados foram caracterizados quanto à espessura média e à aderência da película seca de tinta.

5.4.1. Espessura da Película de Tinta

Os resultados das medições de espessura da película seca de tinta são apresentados na Tabela 5.10. Foram calculados a espessura média, o desvio padrão de medida e o coeficiente de variação das medidas, além disso são apresentados os valores mínimo e máximo de espessura de película. Foram realizadas 12 medições por corpos-de-prova, totalizando 1440 medições por tipo de substrato.

Tabela 5.10 - Espessura da película seca de tinta depositada sobre os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados.

AÇOS	ESPESSURA (μm)			DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO
	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO		
C. COMUM (CC)	126	86	158	11	9 %
USIGALVE (EG)	122	90	144	9	8 %
USIGAL (GI)	127	93	161	10	8 %
USIGAL (GA)	124	85	149	12	9 %

Conforme mostra a Tabela 5.10, a espessura média da película seca de tinta foi praticamente semelhante para todos os aços em estudo, mostrando uma boa uniformidade na preparação dos corpos-de-prova.

5.4.2. Aderência da Película de Tinta

Os resultados de aderência da película seca de tinta determinados pelo método da grade à seco e à úmido, são apresentados na Tabela 5.11. Os resultados de aderência da película seca de tinta foram idênticos, independente se o teste foi realizado à seco ou à úmido. Esses resultados mostram uma boa aderência da tinta para os materiais ensaiados nas condições definidas pelo método da grade, tendo no máximo 5 % da película de tinta destacada para os materiais GI e GA fosfatizados na condição “I(SR)”.

Tabela 5.11 - Aderência da película seca de tinta para os aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados.

AÇO -/- CONDIÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO	ADERÊNCIA ^(a)	
	À SECO	À ÚMIDO
CC – “A”	1	1
CC – “T”	1	1
CC – “I(½ R)”	1	1
CC – “I(SR)”	1	1
EG – “A”	1	1
EG – “T”	1	1
EG – “I(½ R)”	1	1
EG – I (SR)	1	1
GI – “A”	1	1
GI – “T”	1	1
GI – “I(½ R)”	1	1
GI – (SR)	2	2
GA – “A”	1	1
GA – “T”	1	1
GA – “I(½ R)”	1	1
GA – “I(SR)”	2	2

OBS: (a) Grau 0 - nenhuma área de película destacada; grau 1 - área de película destacada cerca de 5% da área quadriculada; grau 2 - área de película destacada cerca de 15% da área quadriculada; grau 3 - área de película destacada cerca de 35% da área quadriculada e grau 4 - área de película destacada cerca de 65% da área quadriculada.

5.5. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Materiais Fosfatizados e Pintados

Para avaliar a resistência à corrosão dos materiais fosfatizados e pintados foram realizados ensaios acelerados de corrosão. O resultado desses ensaios é expresso em termos do avanço médio e da penetração máxima de corrosão. Dentre os parâmetros de caracterização da morfologia das camadas de fosfato, a porosidade foi o que melhor se correlacionou com o desempenho, dessa forma, esse foi o parâmetro escolhido para a discussão nos próximos itens.

5.5.1. Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão - Usiminas I

Os corpos-de-prova submetidos ao ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I foram avaliados após 1680 h, 3360 h e 5040 h de exposição. Após a raspagem da película de tinta seca não aderida foram determinados o avanço médio e a penetração máxima de corrosão. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.12 e nas Figuras 5.28 a 5.31.

Conforme mostra a Tabela 5.12, o ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I somente conseguiu diferenciar significativamente as condições de fosfatização aplicadas aos aços revestidos após 5040 h de exposição. Dessa forma, a discussão dos resultados desse ensaio será feita basicamente para esse tempo de exposição, conforme mostram as de Figura 5.28 a 5.31. As equações das curvas de ajuste dos dados experimentais são apresentadas no Anexo IV.

Tabela 5.12 - Avanço médio e penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova de aços carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados, submetidos a 1680 h, 3360 h e 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I.

AÇO -/- CONDIÇÃO DE FOSFATI- ZAÇÃO	PORO- SIDADE (%)	RESULTADOS DO ENSAIO ^(a,b)					
		1º ENSAIO (1680 h)		2º ENSAIO (3360 h)		3º ENSAIO (5040 h)	
		AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE- TRA- ÇÃO (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE- TRA- ÇÃO (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE TRA ÇÃO (mm)
CC – “A”	2,5	6±1	0,37	7,7±0,8	0,62	8±2	0,66
CC – “I”	0,7	5,3±0,6	0,44	6,8±0,7	0,59	11±0,9	0,72
CC – “I(½ R)”	16	5,7±0,6	0,45	7,0±0,6	0,55	10,5±0,8	0,82
CC – “I(SR)”	>90	8±1	0,52	14±2	0,53	25±3	0,61
EG – “A”	3	< 0,05	0,06	3±1	0,07	4,2±0,9	0,06
EG – “I”	1,4	< 0,05	0,05	3±1	0,06	4,2±0,9	0,07
EG – “I(½ R)”	5,0	< 0,05	0,06	2±2	0,05	4±1	0,08
EG – “I(SR)”	1,4	< 0,05	0,05	0,8±1,0	0,07	3,7±0,7	0,07
GI – “A”	5	< 0,05	0,07	2±1	0,09	0,8±0,6	0,06
GI – “I”	1,1	< 0,05	0,04	0,3±0,8	0,06	2±1	0,06
GI – “I(½ R)”	9	< 0,05	0,07	0,4±1	0,06	0,8±0,9	0,05
GI – “I(SR)”	17	< 0,05	0,07	0,1±0,5	0,06	5±1	0,08
GA – “A”	35	< 0,05	0,09	1,4±0,9	0,10	1,4±0,9	0,11
GA – “I”	5,3	< 0,05	0,08	0,2±0,6	0,09	1,5±0,8	0,08
GA – “I(½ R)”	8	< 0,05	0,10	3±2	0,20	2±1	0,10
GA – “I(SR)”	14	< 0,05	0,05	0,8±1,0	0,09	1,7±0,7	0,07

OBS.: (a) Vide item 4.6.3a
(b) Taxa de corrosividade do ensaio Usiminas I: 10,9 kg Fe/m².ano.

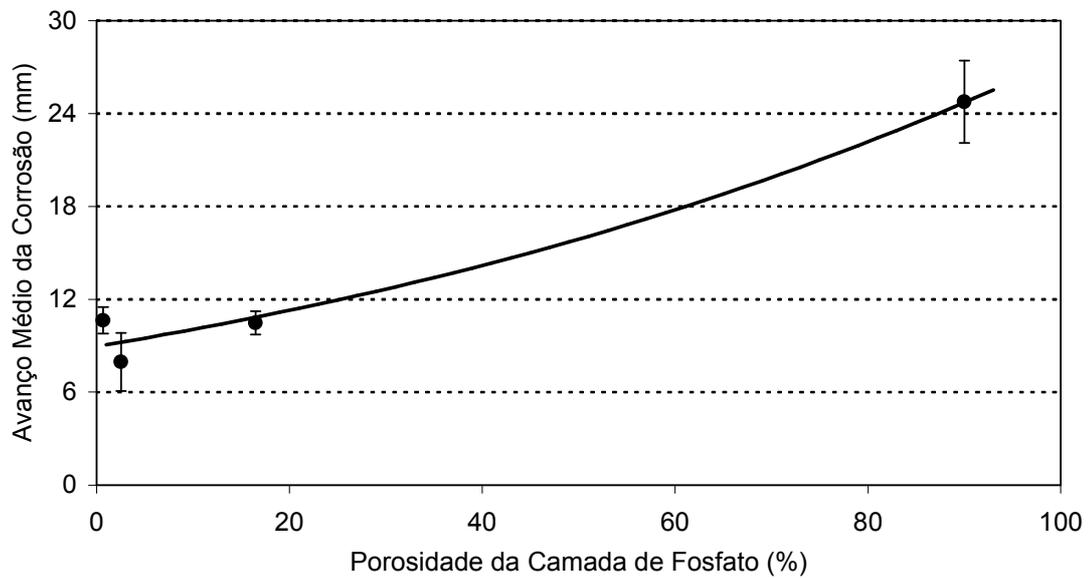


Figura 5.28 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

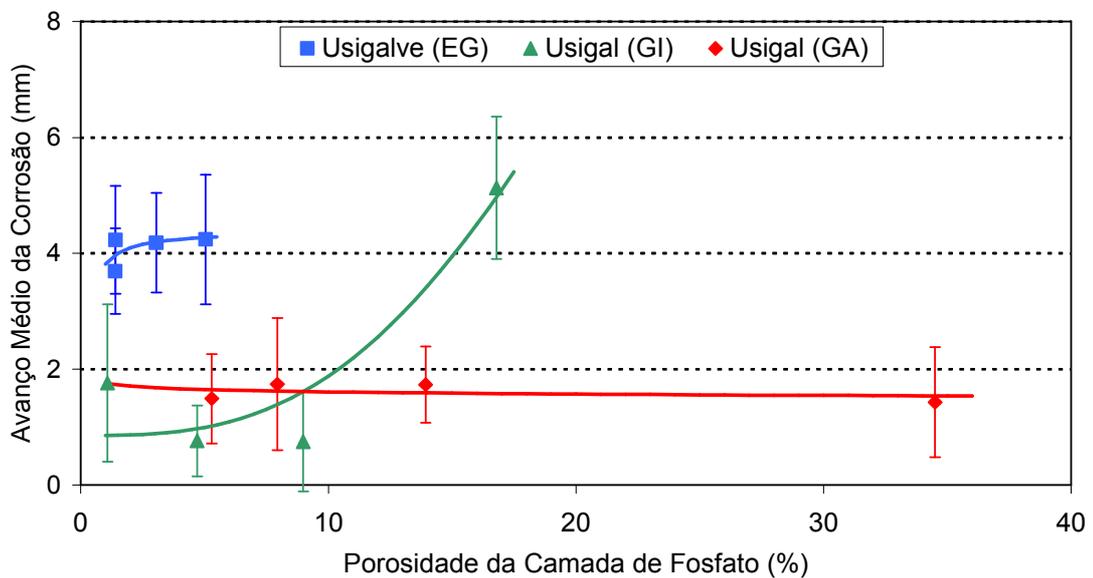


Figura 5.29 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados.

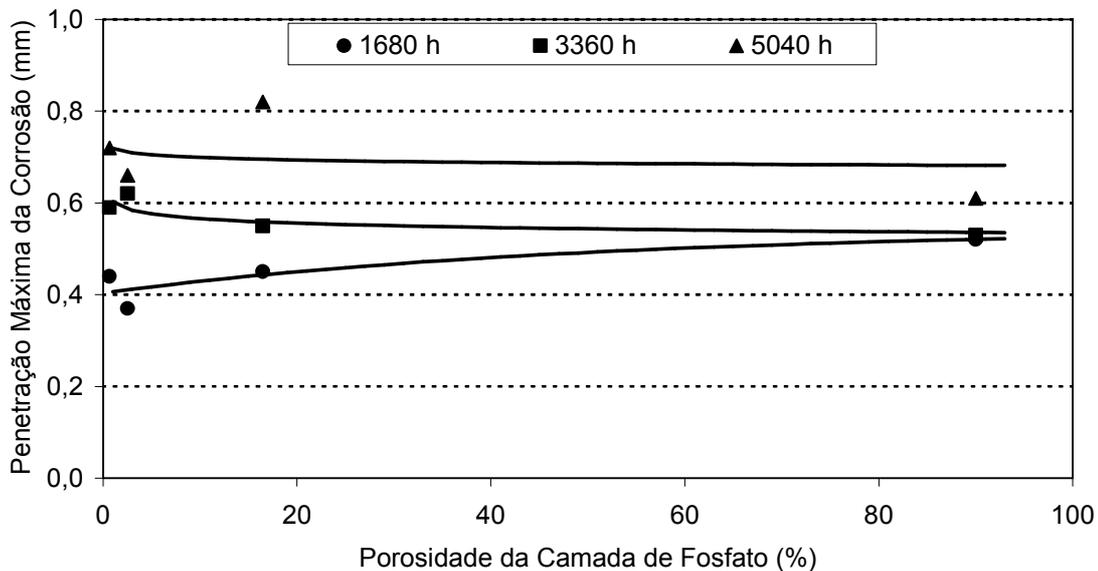


Figura 5.30 - Resultado da penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 1680 h, 3360 h e 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

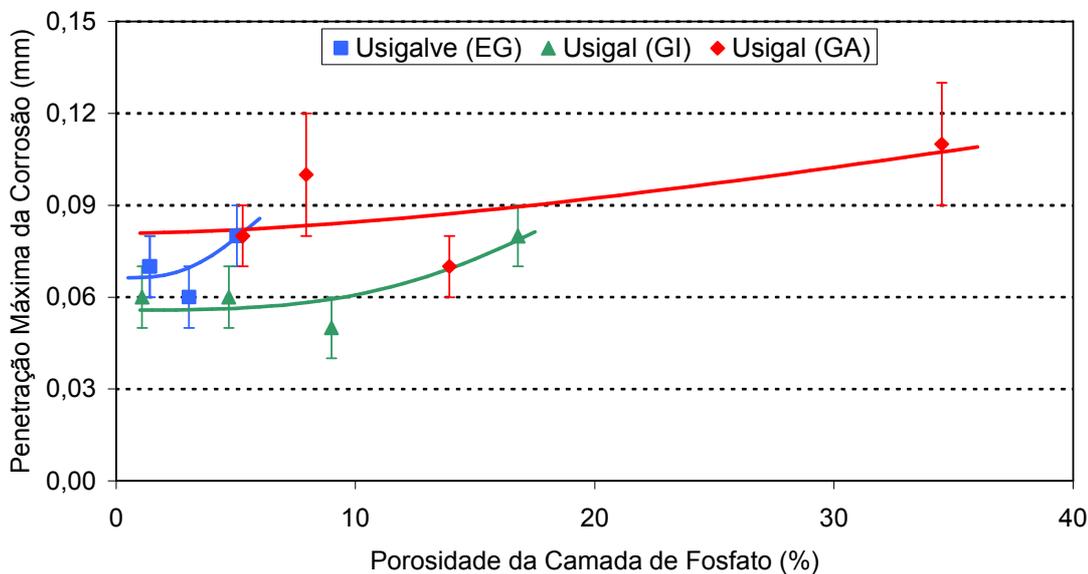


Figura 5.31 - Resultado da penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I, após 5040 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados.

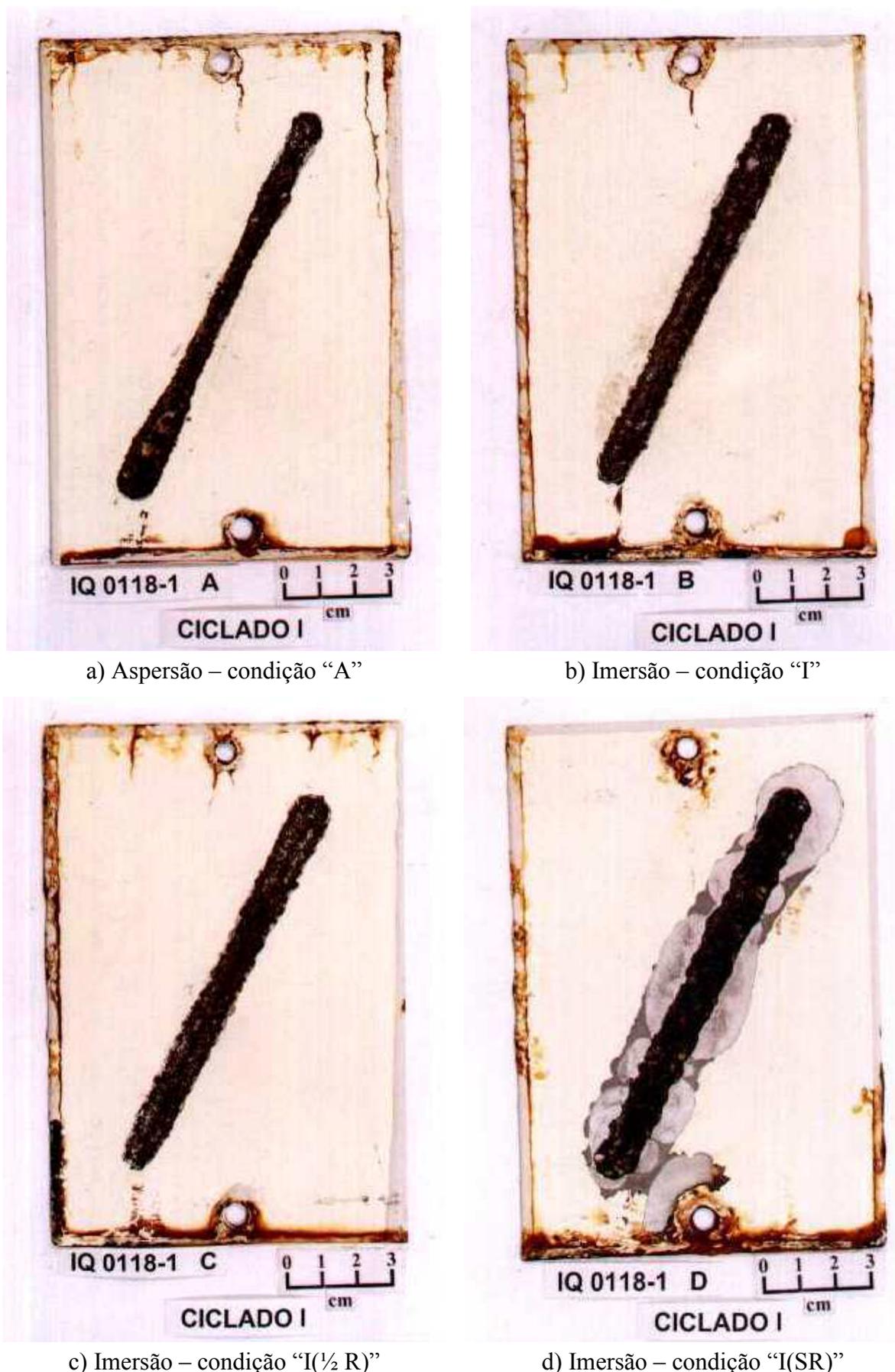
De acordo com as Figuras 5.28 e 5.29, o avanço médio de corrosão cresceu com o aumento da porosidade das camadas de fosfato, resultado bem marcante para os aços carbono comum e Usigal (GI). No caso do aço Usigalve, a variação do avanço médio de corrosão não foi tão expressiva porque a porosidade das camadas de fosfato não variou conforme os demais aços (Figura 5.29). Com relação ao aço Usigal (GA) praticamente não houve influência da porosidade da camada de fosfato no avanço de corrosão, Figura 5.29. Esse resultado provavelmente está relacionado com a baixa agressividade do ensaio Usiminas I, não diferenciando as condições de porosidade do material Usigal (GA).

Com relação aos resultados de penetração de corrosão, verificou-se para o aço carbono comum (CC) uma ligeira tendência de crescimento da penetração máxima da corrosão com o aumento da porosidade para 1680 h de exposição, Figura 5.30. Contudo, para os demais tempos de exposição, 3360 h e 5040 h, a porosidade da camada de fosfato não influenciou nos resultados da penetração máxima de corrosão.

Para os aços galvanizados tempos de exposição maiores foram necessários para se obter valores significativos de penetração máxima da corrosão devido à proteção oferecida pela camada de zinco, Tabela 5.12. Para 5040 h de exposição, constatou-se apenas pequenas variações na penetração máxima de corrosão, não havendo correlação entre o aumento da porosidade da camada de fosfato e a penetração máxima de corrosão, Figura 5.31.

Os resultados de corrosão discutidos mostram que o avanço médio de corrosão aumenta com o crescimento da porosidade da camada de fosfato, já a penetração máxima independe da porosidade. Esse resultado deve-se ao fato de que o mecanismo de avanço é o da delaminação catódica do filme de tinta, no qual quanto menos porosa a camada de fosfato, menor é o ataque do metal-base. Já com relação à penetração, tem-se a retirada da camada de fosfato na região do risco, expondo o metal base. Dessa forma, independente da porosidade da camada de fosfato, o aço fica exposto não oferecendo resistência à corrosão para os agentes corrosivos presentes no ensaio.

Os aspectos dos corpos-de-prova após 5040 h de exposição podem ser vistos nas Figuras de 5.32 a 5.35.



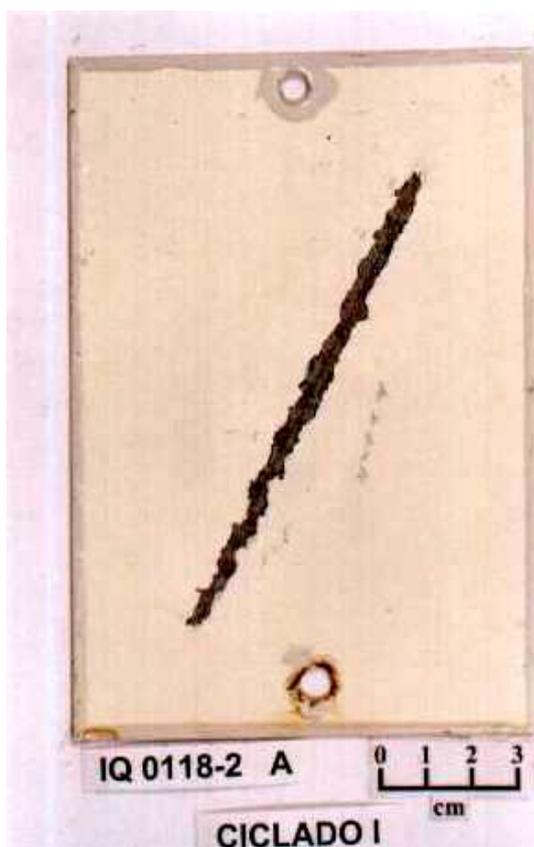
a) Aspersão – condição “A”

b) Imersão – condição “I”

c) Imersão – condição “I(½ R)”

d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.32 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I.



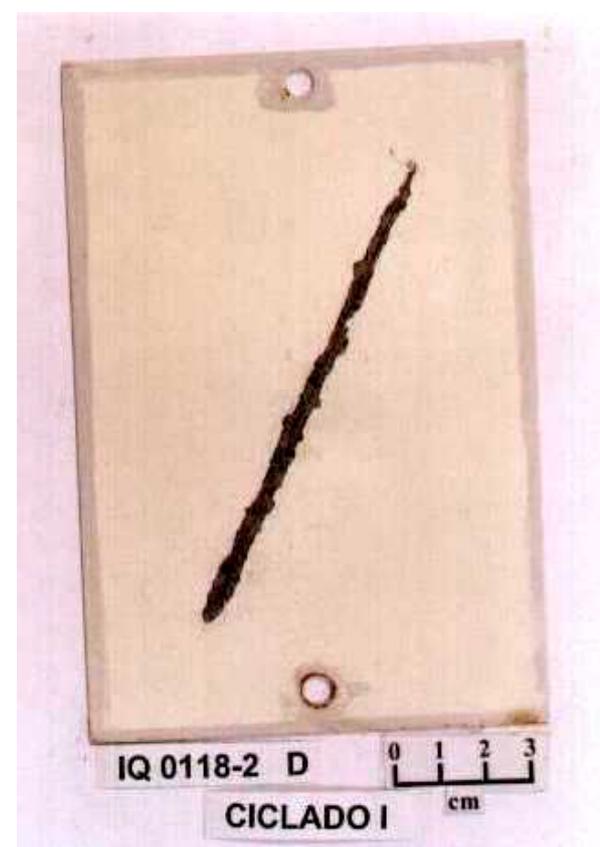
a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”

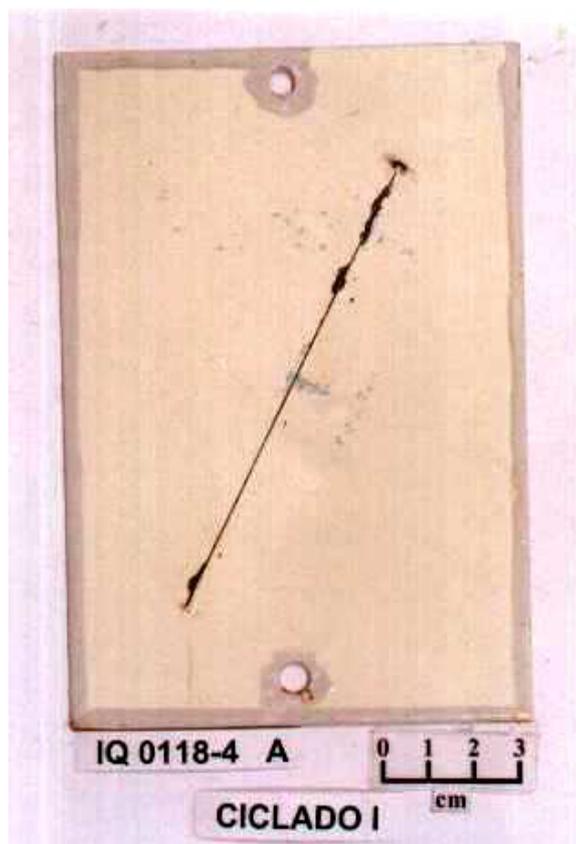


c) Imersão – condição “I(½ R)”

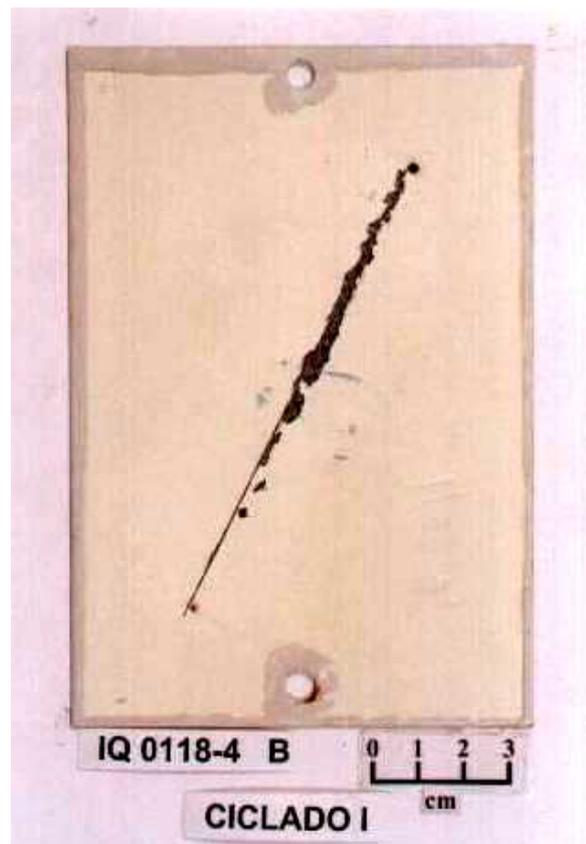


d) Imersão – condição “I(SR)”

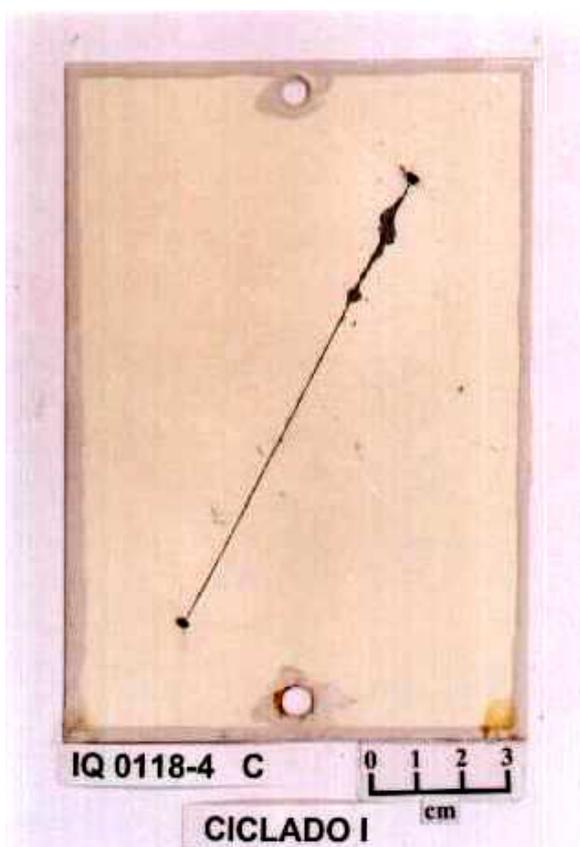
Figura 5.33 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigalve (EG) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I.



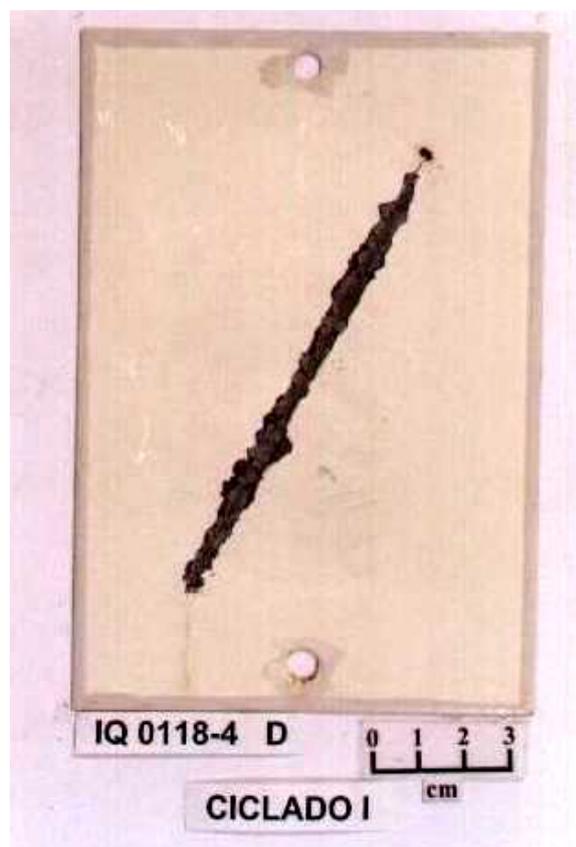
a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”

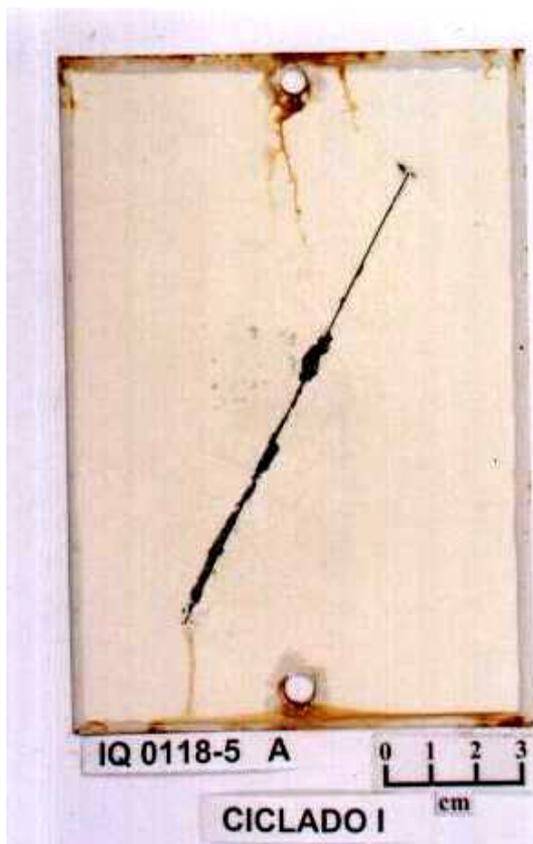


c) Imersão – condição “I(½ R)”

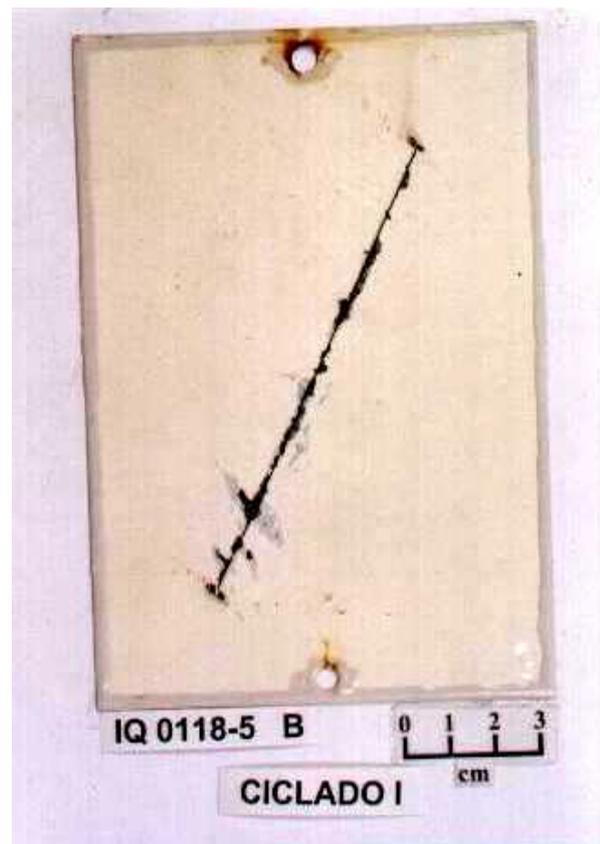


d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.34 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GI) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I.



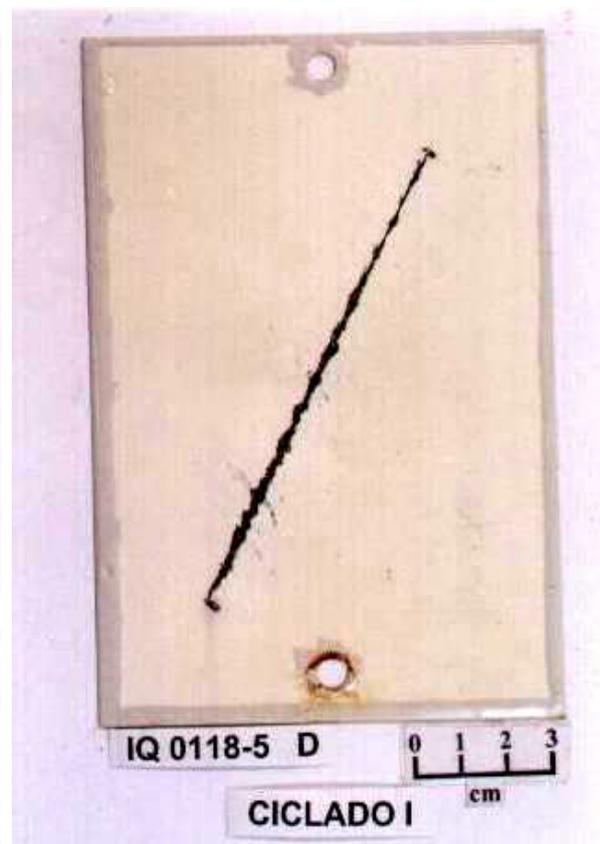
a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”



c) Imersão – condição “I(½ R)”



d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.35 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GA) fosfatizados e pintados, após 5040 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I.

Conforme mostram as Figuras 5.32 a 5.35 o processo corrosivo provido pelo ensaio acelerado cíclico de corrosão Usiminas I ocorreu apenas na região de danificação mecânica, sendo mais intenso na condição de maior porosidade. Dentre os aços estudados, o aço carbono comum apresentou processo corrosivo mais intenso, conforme era esperado. Fora da região do risco não se observou processo corrosivo significativo.

5.5.2. Ensaio Acelerado Cíclico de Corrosão – GM 9540P Método B

No ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, os corpos-de-prova foram ensaiados durante 1920 h, 3840 h e 5760 h. Após cada período de ensaio, a película seca de tinta dos corpos-de-prova foi raspada e em seguida determinados o avanço médio e a penetração máxima da corrosão. Os resultados encontram-se na Tabela 5.13 e nas Figuras 5.36 a 5.39. As equações das curvas de ajuste dos dados experimentais são apresentadas no Anexo IV. Os aspectos dos corpos-de-prova após 5760 h de exposição podem ser vistos nas Figuras de 5.40 a 5.43.

O ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B é mais agressivo que o ensaio Usiminas I. Em relação ao aço carbono comum não pintado, a taxa de corrosividade do ensaio Usiminas I foi de $10,9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{ano}$ enquanto a do ensaio GM 9540P/B foi de $12,0 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{ano}$, Tabelas 5.12 e 5.13, respectivamente.

Com o ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B foi possível diferenciar significativamente as condições de processo (porosidade da camada de fosfato) a partir de 3840 h de exposição dos corpos-de-prova, Tabela 5.13. Para 5760 h de ensaio, as Figuras 5.36 e 5.37 mostram que o aumento da porosidade da camada de fosfato acarretou no crescimento do avanço médio da corrosão, para todos os materiais estudados, devido à maior agressividade desse ensaio. Esse comportamento está relacionado ao mecanismo de avanço, no qual tem-se a delaminação catódica do filme de tinta. Baseado nesse mecanismo, quanto menor a porosidade da camada de fosfato, menor é o ataque do metal base.

Para a penetração máxima de corrosão, no caso do aço carbono comum, a análise foi feita após 1920 h de ensaio, pois para tempos superiores a esse houve perfuração total dos corpos-de-prova. Para os demais aços, a análise foi feita para 5760 h de exposição. Conforme mostram as Figuras 5.38 e 5.39, observa-se uma tendência de aumento da penetração máxima

com o crescimento da porosidade da camada de fosfato, porém esse comportamento não era esperado em função de na região do risco ter-se a exposição do metal base devido à retirada da camada de fosfato.

Os resultados discutidos mostram que à medida em que se aumenta a porosidade da camada de fosfato, o desempenho frente à corrosão dos materiais fosfatizados e pintados diminui.

Tabela 5.13 - Avanço médio e penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova de aço carbono comum (CC), Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados, submetidos a 1920 h, 3840 h e 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

AÇO -/- CONDIÇÃO DE FOSFATI- ZAÇÃO	PORO- SIDA- DE (%)	RESULTADO DO ENSAIO ^(a,b)					
		1º ENSAIO (1920 h)		2º ENSAIO (3840 h)		3º ENSAIO (5760 h)	
		AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE- TRAÇÃO (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE- TRAÇÃO (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE- TRAÇÃO (mm)
CC – “A”	2,5	20±5	0,66	36±8	furou	48±8	furou
CC – “I”	0,7	12±2	0,57	28±3	furou	30,5±3	furou
CC – “I(½ R)”	16	16±4	0,67	34±4	furou	27,9±2	furou
CC – “I(SR)”	>90	23±8	0,78	42±5	furou	50±4	furou
EG – “A”	3	< 0,05	0,08	7±1	0,16	18±3	0,32
EG – “I”	1,4	< 0,05	0,05	8±2	0,19	17±2	0,31
EG – “I(½ R)”	5,0	< 0,05	0,07	8±3	0,16	17±4	0,48
EG – I (SR)	1,4	< 0,05	0,04	7±1	0,16	13±2	0,35
GI – “A”	5	< 0,05	0,05	6,1±0,7	0,12	9±3	0,36
GI – “I”	1,1	< 0,05	0,05	5±1	0,13	5±1	0,19
GI – “I(½ R)”	9	< 0,05	0,06	6,1±0,9	0,12	5±1	0,29
GI – (SR)	17	< 0,05	0,05	5,3±0,9	0,13	8±1	0,23
GA – “A”	35	1± 1	0,03	12±2	0,39	20±3	0,47
GA – “I”	5,3	0,5 ±0,9	0,01	8±3	0,15	15±2	0,41
GA – “I(½ R)”	8	0,2±0,6	0,02	10±2	0,34	11±2	0,29
GA – “I(SR)”	14	< 0,05	0,01	4,3±0,9	0,13	9±1	0,27

OBS.: (a) Vide item 4.6.3b
(b) Taxa de corrosividade do ensaio GM 9540P/B: 12,0 kg Fe/m².ano.

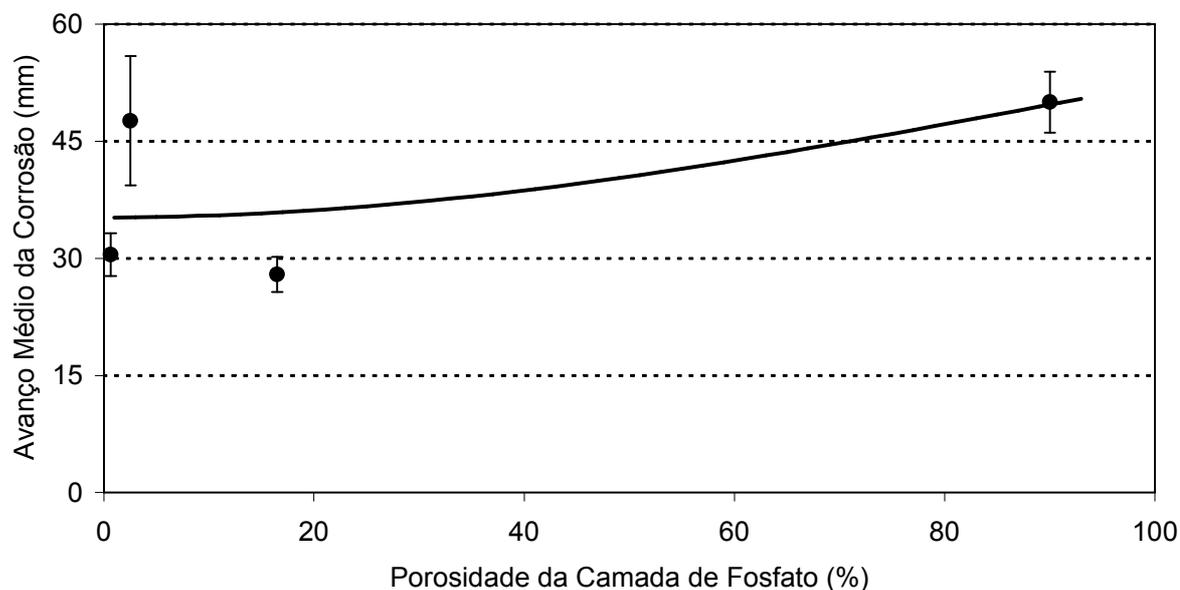


Figura 5.36 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 5760 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

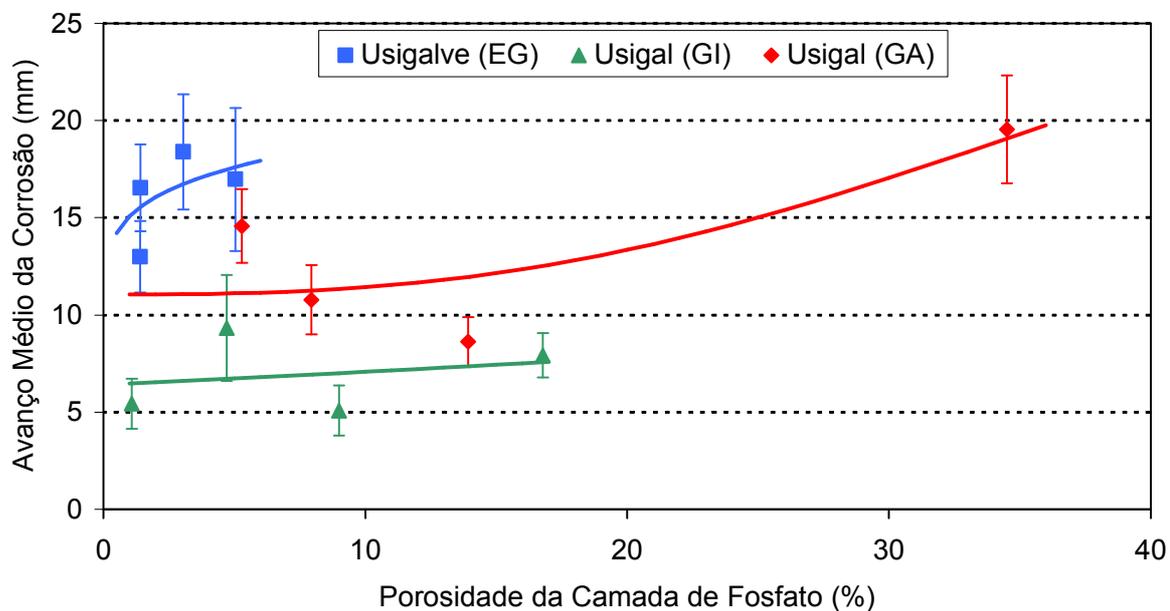


Figura 5.37 - Resultado do avanço médio de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 5760 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados.

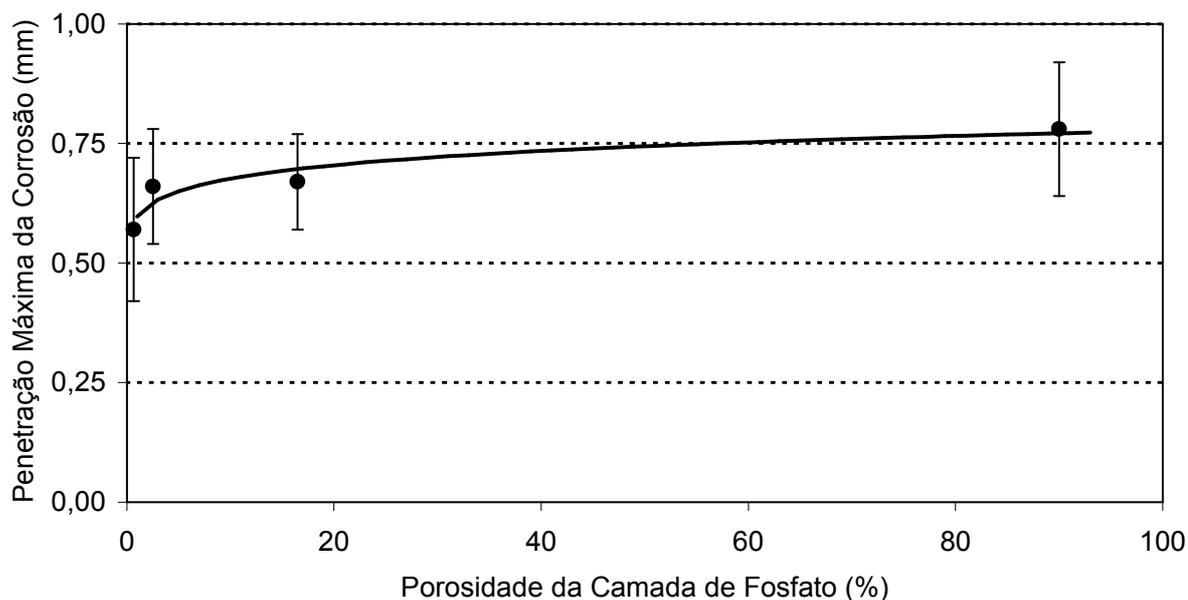


Figura 5.38 - Resultado de penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 1920 h de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

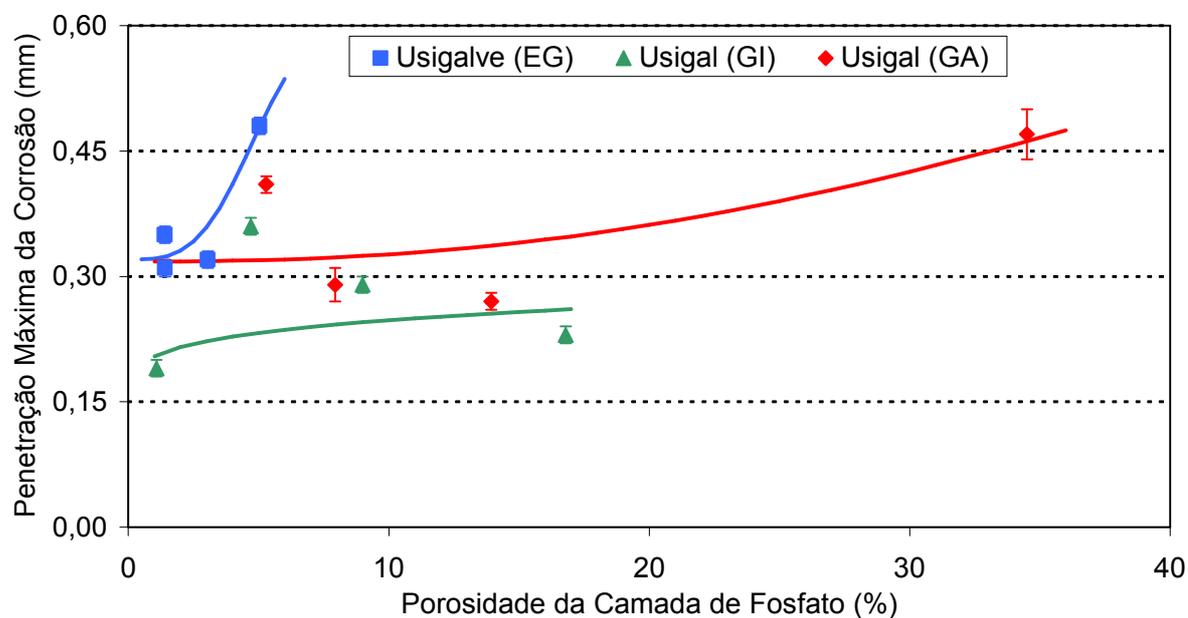
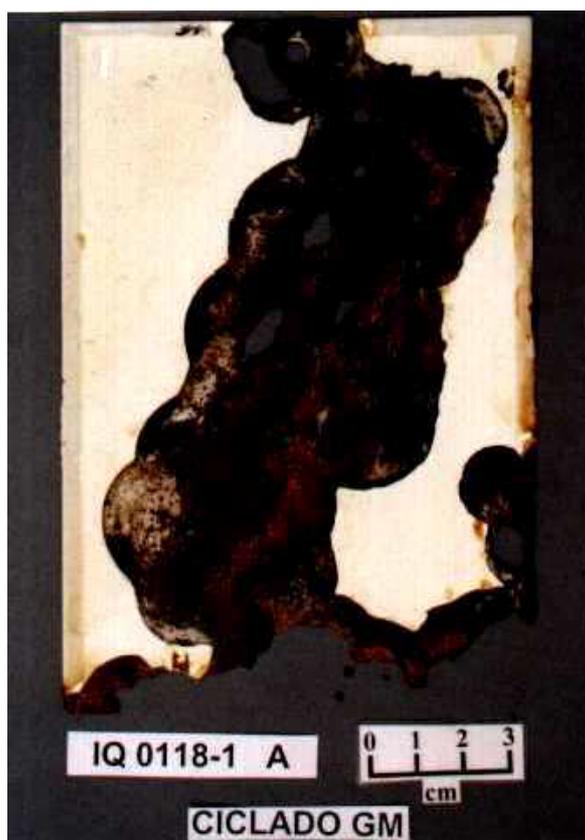
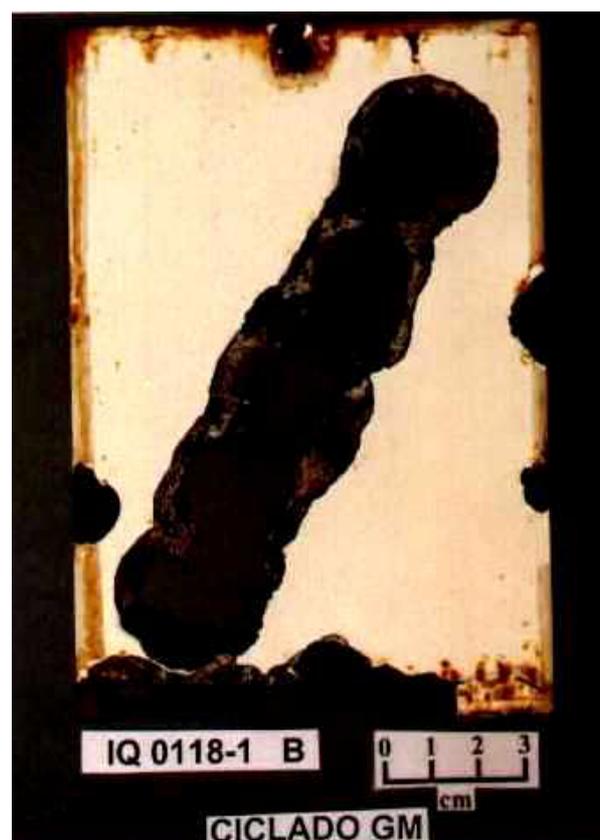


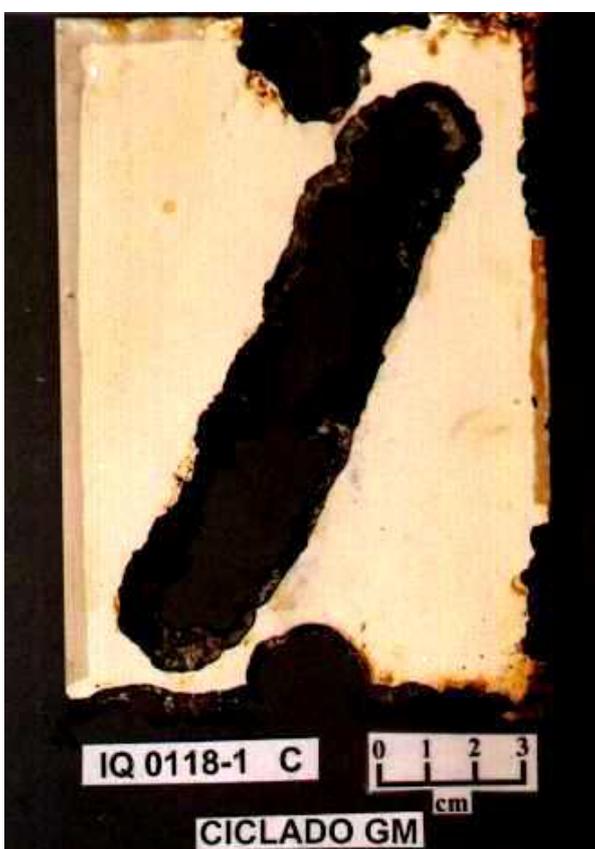
Figura 5.39 - Resultado de penetração máxima de corrosão do ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 5760 h de exposição. Corpos-de-prova de aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) fosfatizados e pintados.



a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”



c) Imersão – condição “I(1/2 R)”



d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.40 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados, após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”

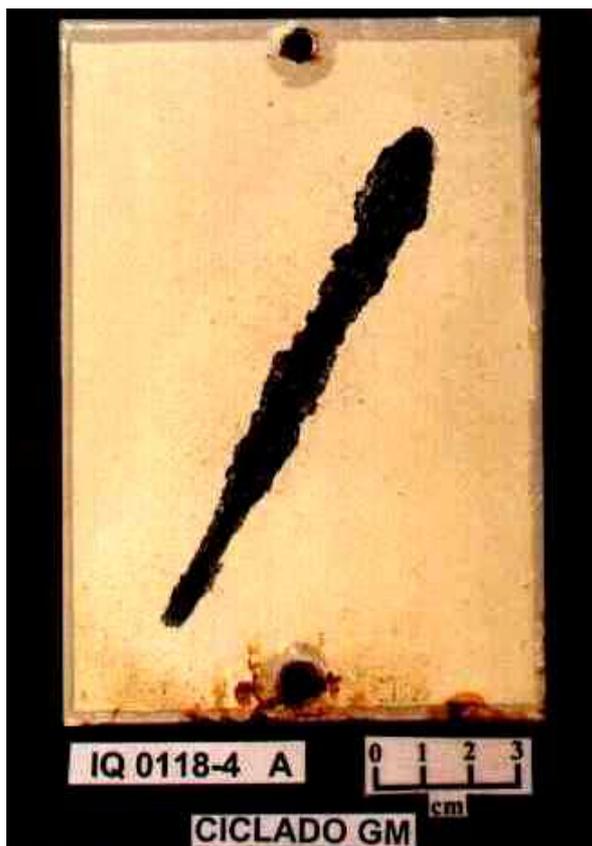


c) Imersão – condição “I(½ R)”



d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.41 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigalve (EG) fosfatizados e pintados após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”



c) Imersão – condição “I(½ R)”



d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.42 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GI) fosfatizados e pintados, após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



a) Aspersão – condição “A”



b) Imersão – condição “I”



c) Imersão – condição “I(½ R)”



d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.43 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço Usigal (GA) fosfatizados e pintados, após 5760 h de ensaio acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

As Figuras 5.40 a 5.43 mostram que o processo corrosivo do ensaio 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 carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(SR)”, o processo corrosivo fora da região de danificação mecânica foi mais intenso, inclusive com a danificação do corpo-de-prova.

5.5.3. Ensaio de Campo com Aspersão de Solução Salina - ISO 11.474

O ensaio de campo com aspersão de solução salina foi avaliado após 6 meses de exposição. Durante esse período, dentre os aços estudados, somente o aço carbono comum apresentou processo corrosivo significativo. O resultado da determinação do avanço médio e da penetração máxima de corrosão encontram-se na Tabela 5.14 e nas Figuras 5.44 a 5.45. As equações das curvas de ajuste dos dados experimentais são apresentadas no Anexo IV. Os aspectos dos corpos-de-prova para esse material, após exposição, podem ser vistos na Figura 5.46.

Tabela 5.14 - Avanço médio e penetração máxima de corrosão em corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizado e pintado, submetido a 6 meses de ensaio de campo com aspersão de solução salina.

AÇO / CONDIÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO	POROSIDADE (%)	RESULTADO DO ENSAIO ^(a,b)	
		AVANÇO MÉDIO (mm)	PENETRAÇÃO (mm)
CC – “A”	2,5	4,2±0,6	0,40
CC – “I”	0,7	4,7±0,8	0,35
CC – “I(½ R)”	16	4,4±0,5	0,36
CC – “I(SR)”	>90	17±3	0,40

OBS.: (a) vide item 4.6.3c
(b) Taxa de corrosividade do ensaio: 2,6 kg Fe/m².ano.

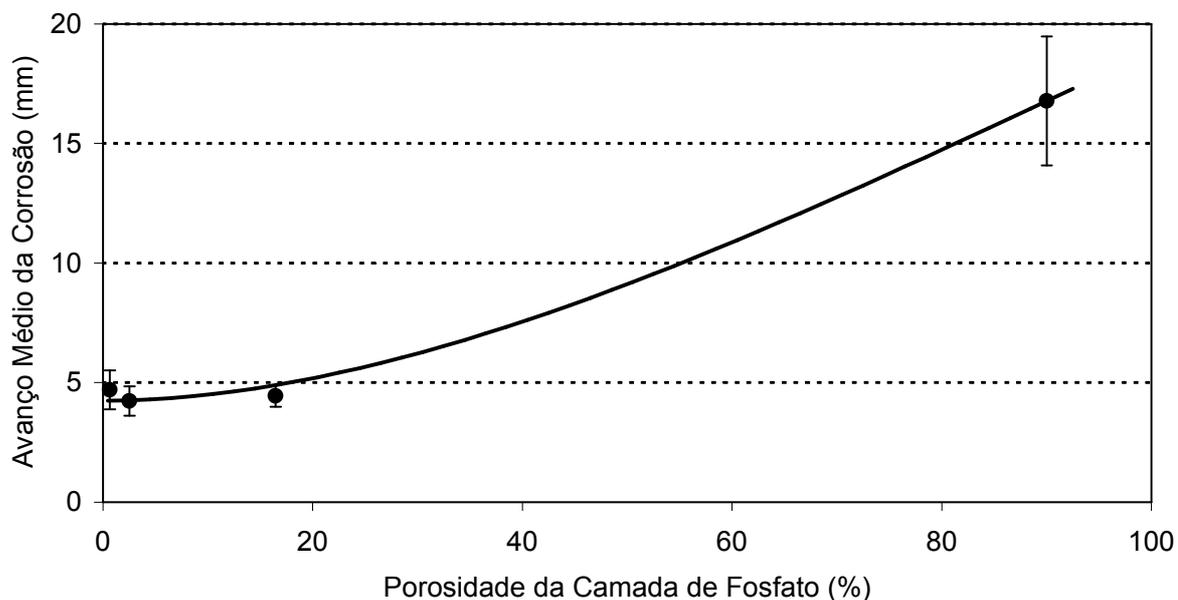


Figura 5.44 - Resultado de avanço médio de corrosão do ensaio de campo com aspersão de solução salina, após 6 meses de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

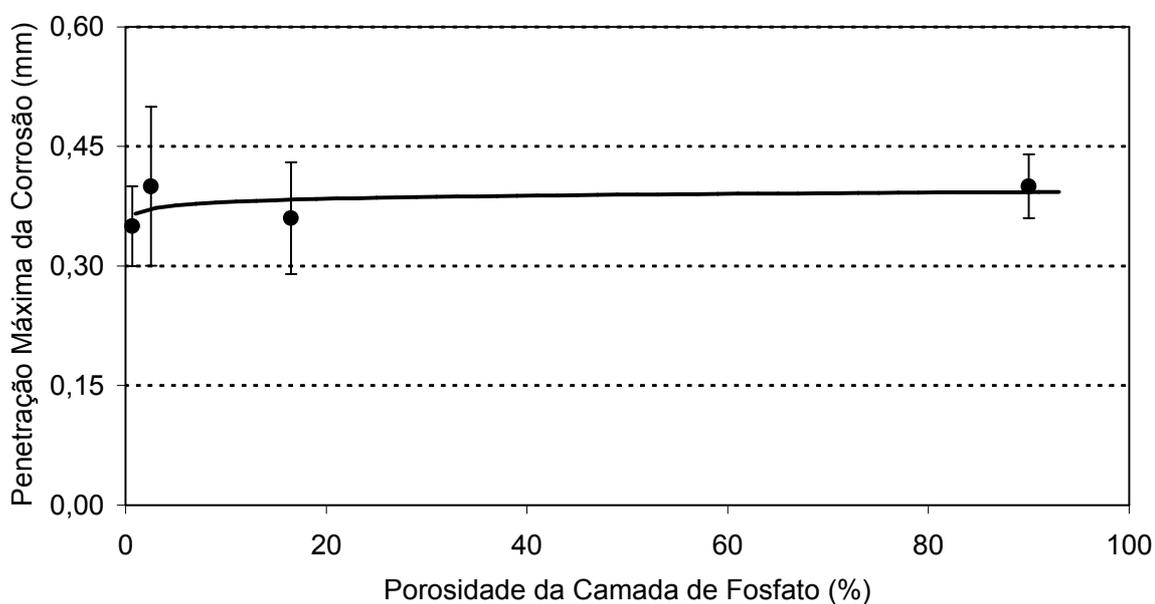


Figura 5.45 - Resultado de penetração máxima de corrosão do ensaio de campo com aspersão de solução salina, após 6 meses de exposição. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

No ensaio de corrosão atmosférica com aspersão de solução salina apenas o aço carbono comum (CC) apresentou resultados significativos após 6 meses de exposição. Isso se deve à menor agressividade desse ensaio ($2,6 \text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$) em relação aos ensaios acelerados cíclicos de corrosão Usiminas I ($10,9 \text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$) e GM 9540P/B ($12,0 \text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$), demandando portanto maior tempo de exposição para os aços galvanizados.

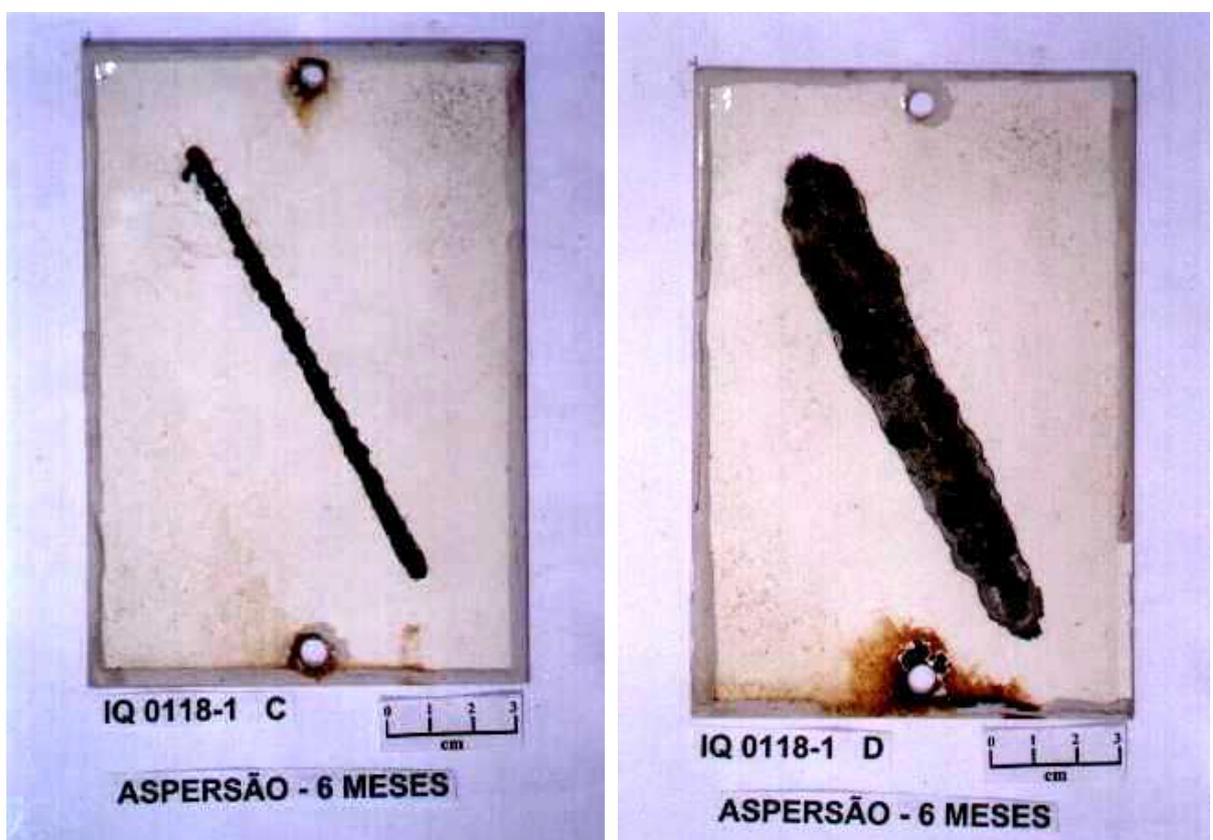
Conforme mostra a Figura 5.44, o avanço médio de corrosão no ensaio de campo com aspersão de solução salina aumentou com o aumento da porosidade da camada de fosfato. Já a penetração máxima de corrosão não variou com o aumento da porosidade, Figura 5.45. Esses resultados confirmam as tendências já observadas nos ensaios Usiminas I e GM 9540 P/B.

Conforme mostra a Figura 5.46, o processo corrosivo nos corpos-de-prova expostos no ensaio de campo com aspersão salina ocorreu principalmente na região de danificação mecânica. Observa-se ainda que apenas para a condição de fosfatização sem refinador, “I(SR)”, houve início de processo corrosivo no furo inferior do corpo-de-prova.



a) Aspersão – condição “A”

b) Imersão – condição “I”



c) Imersão – condição “I(½ R)”

d) Imersão – condição “I(SR)”

Figura 5.46 - Aspectos típicos de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados, após 6 meses de ensaio de campo com aspersão de solução salina.

5.6. Compilação dos Resultados de Caracterização e de Avaliação do Desempenho dos Materiais Fosfatizados e Pintados

Nos itens anteriores deste capítulo foram apresentados os resultados da caracterização dos materiais fosfatizados e os resultados dos ensaios de desempenho dos materiais fosfatizados e pintados. Entretanto, uma visão geral desses resultados se faz necessária para que se perceba as inter-relações entre os parâmetros de processo estudados, a estrutura das camadas de fosfato, as suas propriedades e o desempenho frente à corrosão dos corpos-de-prova fosfatizados e pintados.

Com relação aos parâmetros de processo de fosfatização, observa-se que o método de aplicação influencia a estrutura da camada de fosfato no que diz respeito à formação de fases, ao tamanho do cristal e à massa de camada. Nos processos por imersão, as camadas de fosfato são mais ricas na fase fosfofilita quando se trata do aço carbono comum. A presença dessa fase reflete na forma dos cristais de fosfato que tendem a ser cúbicos. Já nos processos por aspersão, a fase hopeíta forma-se preferencialmente nos aços carbono e exclusivamente nos aços galvanizados, o que reflete na forma de pétalas dos cristais. Dessa maneira, a formação de fase depende do método de aplicação da camada, ou seja, quando se modifica a cinética do processo de fosfatização como ocorre, por exemplo, quando se muda o método de aplicação da camada.

Quanto ao tamanho do cristal, obteve-se cristais e massas de camadas menores para os materiais processados por aspersão (“A”) em comparação aos processados por imersão na condição normal (“I”). Esse comportamento foi contrário ao teoricamente esperado para o tamanho de cristal, porém, provavelmente, as características do banho de fosfatização utilizado neste estudo explicam essa variação.

Com relação às propriedades, a porosidade das camadas obtidas por aspersão foram maiores em relação às camadas obtidas por imersão, o que levou à uma diminuição da resistência à corrosão dos materiais fosfatizados e pintados processados na primeira condição.

Com relação ao parâmetro de processo concentração do refinador, observou-se a sua influência na formação da estrutura da camada de fosfato quanto ao tamanho do cristal e à massa de camada. Para todos os materiais estudados, à medida em que a concentração do refinador diminuiu, o tamanho dos cristais de fosfato aumentou. Já para a massa de camada, observaram-se comportamentos distintos entre o aço carbono comum e os aços galvanizados. Para o aço carbono comum, a massa de camada diminuiu com a redução da concentração do refinador, enquanto que, para os aços galvanizados a massa tendeu a aumentar para valores acima dos usuais. Essas variações do tamanho de cristal e da massa de camada afetaram diretamente as propriedades e o desempenho das camadas de fosfato. No caso dos aços carbono comum (CC), Usigal (GI) e Usigal (GA), à medida em que a concentração do refinador diminuiu, a porosidade da camada aumentou e o avanço médio de corrosão diminuiu. Já no caso do aço Usigalve (EG) a porosidade da camada na condição “I(SR)” foi semelhante à porosidade na condição “I”. Entretanto, apesar desse comportamento diferente dos outros materiais, a relação de aumento do avanço de corrosão com o aumento da porosidade foi mantido.

Considerando todos os materiais estudados, suas porosidades e desempenhos frente à corrosão, o material que melhor representou a relação crescente do avanço médio de corrosão com a porosidade da camada de fosfato foi o aço carbono comum (CC). Esse comportamento, nítido para o aço carbono comum, foi menos evidente para os aços galvanizados devido à proteção catódica e/ou por barreira do revestimento de zinco e à presença de microrrugosidades características da superfície desses materiais. A Figura 5.47 apresenta os resultados dos ensaios Usiminas I, GM 9540 P/B e do ensaio de campo com aspersão de solução salina para esse material. Nessa figura observa-se a similaridade de comportamento do aço carbono comum (CC) nos três ensaios realizados, evidenciando o aumento do avanço médio de corrosão com o aumento da porosidade das camadas de fosfato. Além disso, é possível observar a ordem de agressividade dos ensaios de corrosão, sendo o ensaio GM 9540 P/B o mais agressivo, seguido do ensaio Usiminas I e tendo-se como menos agressivo o ensaio de campo com aspersão de solução salina.

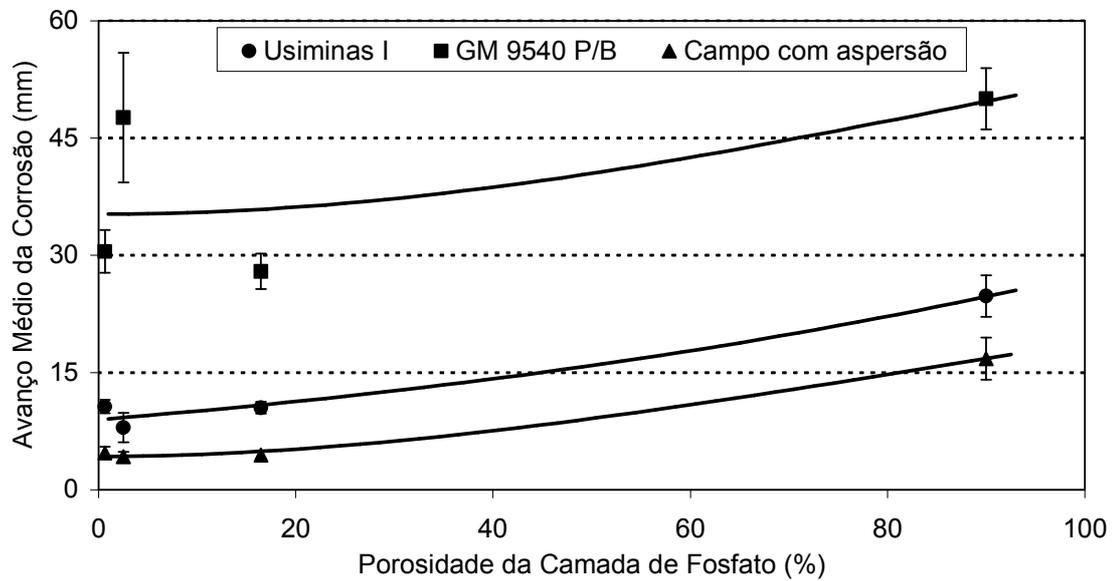


Figura 5.47 - Resultados de avanço médio de corrosão dos ensaios Usiminas I, GM 9540 P/B e de campo com aspersão de solução salina. Corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) fosfatizados e pintados.

6. CONCLUSÕES

A influência de parâmetros de processo na morfologia das camadas de fosfato e no desempenho de materiais fosfatizados e pintados é apresentada neste trabalho. Tanto o método de aplicação quanto a concentração do refinador influenciam a morfologia no que diz respeito à estrutura e à porosidade das camadas de fosfato e, conseqüentemente, ao desempenho frente à corrosão dos corpos-de-prova fosfatizados e pintados.

Quanto ao método de aplicação, a estrutura da camada de fosfato foi influenciada no que diz respeito à formação de fases, ao tamanho dos cristais e à massa de camada. Nos processos por imersão do aço carbono comum (CC) obtiveram-se camadas de fosfato ricas na fase fosfofilita, o que refletiu na forma cúbica dos cristais. Já nos processos por aspersão, a fase hopeíta, formada preferencialmente, refletiu na forma de pétalas dos cristais. No caso dos aços galvanizados, as camadas de fosfato constituídas apenas de hopeíta, indiferente do método de aplicação, também refletiram na forma de pétalas dos cristais.

Nos processos por aspersão obtiveram-se cristais e massas de camada menores em relação aos materiais processados por imersão. Em função disso, as camadas obtidas por aspersão apresentaram maiores porosidades e avanços médios de corrosão.

Com relação à concentração do refinador, a morfologia das camadas de fosfato foi influenciada com relação ao tamanho dos cristais, à massa e à porosidade das camadas. Verificou-se que, à medida em que a concentração do refinador diminuiu, o tamanho dos cristais de fosfato aumentou. Já com relação à massa de camada, observaram-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 do refinador, enquanto que, para os aços galvanizados, a massa de camada aumentou para valores acima dos usuais na condição sem refinador. Essas variações de tamanho de cristal e massa de camada afetaram a porosidade das camadas de fosfato e a resistência à corrosão dos materiais fosfatizados e pintados. No caso dos aços carbono comum (CC), Usigal (GI) e Usigal (GA), à medida em que a concentração do refinador

diminuiu, a porosidade da camada aumentou e a sua resistência à corrosão diminuiu. Já no caso do aço Usigalve (EG), apesar da porosidade semelhante nas condições “I” e “I(SR)”, a relação crescente do avanço médio de corrosão com a porosidade da camada foi mantida.

De maneira geral, vários são os parâmetros que caracterizam as camadas de fosfato, tais como a massa de camada, a composição química, o tipo de fase e a porosidade da camada. Dentre esses, a porosidade é o parâmetro que melhor se correlaciona com o desempenho frente à corrosão dos materiais fosfatizados e pintados, pois à medida que a porosidade da camada de fosfato aumenta, o avanço médio de corrosão também aumenta. Tem-se portanto na porosidade da camada, um importante parâmetro de controle do desempenho frente à corrosão de materiais fosfatizados e pintados.

7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

O desenvolvimento deste estudo trouxe contribuições originais ao conhecimento, as quais são descritas a seguir:

- O desenvolvimento de uma técnica de medição da porosidade de camadas de fosfato que pode ser aplicada para aços carbono comum e galvanizados. Essa técnica apresenta como vantagens: a utilização de uma solução inerte à camada de fosfato com pH na faixa de 6 a 7, não havendo dissolução da camada de fosfato, nem do substrato galvanizado; boa repetibilidade dos resultados; boa sensibilidade, permitindo uma avaliação precisa da porosidade até valores considerados baixos (testado até na faixa de 0,5 %) e a rapidez na obtenção de resultados.
- A apresentação das correlações entre a porosidade das camadas de fosfato e o desempenho de materiais fosfatizados e pintados para vários tipos de substratos metálicos, evidenciando a importância da porosidade como parâmetro de controle no desempenho desses materiais.
- A apresentação da relação entre a forma do cristal de fosfato e a fase formada, tendo-se cristais cúbicos para materiais nos quais a fosfofilita predomina e cristais de pétalas quando a hopeíta predomina.
- Uma descrição sistemática das relações entre o método de aplicação, a concentração do refinador, a massa de camada, a estrutura cristalina, o tamanho de cristal, a porosidade da camada, a aderência da tinta, o avanço médio e a penetração máxima de corrosão.

8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

O desenvolvimento deste estudo mostra a relevância dos seguintes resultados:

- Este trabalho evidencia a importância da porosidade como um parâmetro de controle no desempenho de materiais fosfatizados e pintados. A redução da porosidade à valores mínimos possibilita a eliminação da selagem, etapa recomendada no caso de camadas de fosfato destinadas à proteção contra à corrosão. A selagem tem como principal finalidade promover o fechamento dos poros da camada de fosfato através da utilização de soluções diluídas de ácido crômico (contendo cromo hexavalente), para a qual tem-se sérias restrições impostas pelas leis de defesa ao meio ambiente e ao homem. Dessa forma, a redução da porosidade das camadas de fosfato, através da otimização de parâmetros de processo, mostra-se como uma alternativa interessante para a melhoria de desempenho desses materiais, e principalmente para a eliminação da etapa de selagem.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para estudos futuros os seguintes temas:

- Desenvolvimento de técnicas de caracterização das hopeítas e fosfofilitas modificadas.
- Estudo da influência da forma do cristal na formação da textura e no desempenho das camadas de fosfato.
- Avaliação da influência da morfologia dos poros de camadas fosfato e da sua distribuição sobre o desempenho de materiais fosfatizados.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARENGA, E. A.; ARAÚJO, W. P.; MOREIRA, J. G.; MATA, E. J. R.; FERNANDES, K. S.; LINS, V. F. C. Estudo conjunto Usiminas / UFMG para a caracterização de camadas de fosfato via espectroscopia de infravermelho, maio, 2002.
- ALVARENGA, E. A.; MACHADO, G. O.; SOUSA, J. G.; OLIVEIRA, G. A. Implantação da linha de galvanização eletrolítica da Usiminas, Contribuição técnica No 2359 especial para a revista Metalurgia & Materiais, p. 74-79, janeiro, 1994.
- ALVARENGA, E. A.; SOUSA, J. G.; OLIVEIRA, G. A.; MACHADO, G. O. Desenvolvimento de chapas eletro galvanizadas mais resistentes à corrosão atmosférica, *Anais do 17º Congresso Brasileiro de Corrosão*, v. 2, p. 753-761, Rio de Janeiro, RJ, 1993.
- ALVARENGA, E. A.; PINTO, M. C.; SARMENTO, E. C.; BARBOSA, C. V.; MOUTINHO, E. A. C.; MOTA, J. M. M. - Utilização de Atmosfera Protetora do Recozimento com Ponto de Orvalho Alto. XI SIMPÓSIO TÉCNICO INTERNO DO UDO. Ipatinga, dez/1987.
- ARNAUD, Y.; SAHAKIAN, E.; ROMAND, M.; CHARBONNIER, J. C. Study of hopeite coatings I. Pure hopeite thermal dehydration: dihydrate, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, structure conformation, *Applied Surface Science*, n.32, p.281-295, 1988a.
- ARNAUD, Y.; SAHAKIAN, E.; LENOIR, J.; ROCHE, A.; CHARBONNIER, J. C. Study of hopeite coatings II. Study of polycationic hopeites: structure and dehydration process, *Applied Surface Science*, n.32, p.296-308, 1988b.
- ATS Aço galvanizado: posição no mundo e no Brasil, *Atualidades Técnico Siderúrgicas* - (suplemento), no 15, fev. 2000.
- BEAUVAIS, C.; BARRY, Y. *Galvano*, 39(403):625; 1970.

- BERNARD-MICHEL, B.; PONS, M. N.; VIVIER, H. *Chemical Engineering Journal*, v. 87, p. 135-147, 2002.
- 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.
- BIESTEK, T.; WEBER, J. *Electrolytic and Chemical Conversion Coatings*. 1st ed. Wydawnictwa: Portecilles. 1976, 432 p.
- BRETHERTON, N.; TURGOOSE, S.; THOMPSON, G. E. Electrochemical studies of phosphate conversion coating growth and performance, *Corrosion*, n.444, p.1-14, 1993a.
- BRETHERTON, N.; THOMPSON, G. E.; TURGOOSE, S. - An electrochemical investigation of the development of phosphate conversion coatings, *Corrosion Science*, v. 335, n. 5-8, p. 1297-1303, Great Britain, 1993b.
- BRUNT, P. J.; FREEMAN, D. B. A practical approach for cold rolled and galvanized steels, *Iron and Steel International*, p. 98-110, June, 1983.
- BSI Method for specifying phosphate conversion coatings for metals. London: British Standards Institution, 1991, 15p.
- CASTRO, M. M. R. Desenvolvimento e avaliação de filmes cerâmicos, obtidos via sol-gel, para modificação da reatividade química de substratos metálicos. Tese de Doutorado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG, 2000.
- CLAUS, G.; DILEWIJNS, J.; HOUBAERT, Y. Phosphating behavior of Zn-coated steel welded to uncoated steel, *Seminar on the Technical and Economic Aspects of the Manufacture and Application of Coated Steel Products*, p.1-18, May, 1990.
- CHEEVER, G. D. GMR Ferrotest: A method for the rapid evaluation of zinc phosphate coatings, *Journal Paint Technology*, v.41, n.531, p.259, 1969.

- CODUTI, P. L. - Effect of Residual Carbon on the Paintability of Steel Strip. METAL FINISHING, pp. 51-57, 1980.
- 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, p. 17-20, 1996.
- DeHOFF, R. T.; RHINES, F. N. Quantitative Microscopy, McGraw-Hill, New York, 1968.
- DONOFRIO, J. Zinc phosphating, Metal Finishing, v. 98, n. 6, p. 57-73, 2000.
- ELIAS, C. N.; ALCALÁ-VELA, J. A. Formação e morfologia dos cristais de fosfato em revestimento galvarrecozido, II Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 1997a.
- ELIAS, C. N.; ALCALÁ-VELA, J. A. Fosfatização de chapas de aço com revestimento galvanneal, Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ, 29 Setembro - 01 Outubro, Rio de Janeiro (RJ), p.205-208, 1997b.
- 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, p.320-321, September, 1997c.
- ELIAS, C. N.; ALCALÁ-VELA, J. A. Morfologia de revestimentos Galvanew fosfatizados, INTERFINISH Latino Americano - EBRATS, 6-9 outubro, São Paulo (SP), p.1-11, 1997d.
- FEDRIZZI, L.; TOMASI, A.; PEDROTTI, S.; BONORA, P.L.; BALBONI, P. Modifications of the phosphate coatings microcrystalline structures induced by dehydration and rehydration processes, Journal of Materials Science, n.24, p.3928-3933, 1989.
- FERNANDES, K. S. Caracterização da camada de fosfato em aços eletro galvanizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG, 2001.

- FREEMAN, D. B., KOCH, A. J. Chemical treatments for enhanced paint protection of galvanized surfaces, Intergalva 85 - edited proceedings: International Galvanizing Conference, London, p. 715-718, 1986.
- FLIS, J.; TOBIYAMA, Y.; MOCHIZUKI, K.; SHIGA, C. Characterization of phosphate coatings on zinc, zinc-nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions. Corrosion Science, v.39, n.10/11, p.1757-1770, Oct./Nov. 1997.
- FUJINO, N.; INENAGA, S.; USUKI, N.; WAKANO, S. - Determination of carbon contamination on cold-rolled steel sheets. The Sumitomo Search, n.30, pp.31-40, May/1985.
- GENTIL, V. Corrosão. 3a ed., Rio de Janeiro. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. 345p.
- GHALI, E. Influence of the surface condition of steel on the kinetics of phosphation and on the properties of the phosphate layer, Corros Trait. Prot. Fin., v.16, n.6, p.286-291, 1968a.
- GHALI, E. L. Doctorate Thesis, University of Paris, 1968b.
- HOLMBERG, K. MATTHEWS, A. Coating Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering. Amsterdam, The Netherlands. Elsevier Science B.1994, 422p.
- HONIG, U. The state of the with phosphating galvanized steel. Metalloberflache 43(8):361-366. 1989.
- 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, p.213-218, June/1983.
- KARGOL, J. A.; JORDON, D. L. Corrosion, 34(4): 201; 1982.
- KENT, G. Preparing steel for organic coating, p.6-14, s.d..

- KORINEK, K. A. Coil coating pretreatment processes, *Industrial Finishing*, n.4, p.21-22, 1992.
- KUNDE, N. D.; MICHAL, G. M.; PAYER, J. H. Performance evaluation of prephosphated galvanized steel sheet, *Proceedings of 40th Mechanical Working and Steel Processing Conference*, Pittsburgh, p.157-163, 1998.
- LAITINEN, N.; RANTANEN, J.; LAINE, S.; ANTIKAINEN, O.; RASANEN, E.; AIRAKSINEN, S.; YLIRUUSI, J. Visualization of particle size and shape distributions using self-organizing maps, *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, v.62, p.47-60, 2002.
- LIBERTI, G. Zinc phosphating before wire drawing, *Wire Industry*, p.385-389, June 1994.
- MACHU, W. *Korrosion und Metallschutz*, 20(6):12, 1944.
- MAEDA, S. *Corrosion Abstracts*, 22(6):428; 1983(a).
- MAEDA, S. Surface characteristics that control the phosphatability of cold-rolled steel sheet, *Journal of Coatings Technology*, v.55, n.707, p.43-52, December, 1983(b).
- MAEDA, S. Steel surface chemistry affecting the performance of organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, n.11, p.1-18, 1983(c).
- MAUL, A. M. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), UFPR, 2001.
- METALS HANDBOOK, 9 ed. Metals Park: ASM, 17v. v.5: Cleaning, finishing and coating, 1987, 715p.
- MIYOSHI, Y.; OKA, J.; MAEDA, S. Fundamental research on corrosion resistance of steel sheets for automobiles, *Transactions ISIJ*, v.23, 1983.
- MOLT, K.; BEHMER, D.; POHL, M. Different techniques for determining the coating weight of phosphate layers on galvanized steel by means of FT-IR-spectrometry,

- Fresenius J. Anal. Chem., n.358, p.36-41, 1997.
- MOLT, K.; POHL, M; SEIDEL, R.; MAYER, B. IR-Spectroscopic investigations on phosphated galvanized steel, Mikrochim. Acta., n.116, p.101-109, 1994.
- NARAYANAN, T. S. N. S. Influence of various factors on phosphatability - An overview, Metal Finishing, v.94, n.6, p.86-90, June,1996.
- NARAYANAN, T. S. N. S.; SUBBAIYAN, M. Porosity of phosphate coatings - A preamble, Product Finishing, p.06-12, February, 1993a.
- NARAYANAN, T. S. N. S. Phosphate coating stability: an overview, Metal Finishing, p.51-52, May, 1993b.
- NARAYANAN, T. S. N. S.; SUBBAIYAN, M. Stability of phosphate coatings: influence of phase constituents, Metal Finishing, p.89-90, June, 1993c.
- NARAYANAN, T. S. N. S.; SUBBAIYAN, M. Effect of surfactants on the porosity and corrosion resistance of zinc-phosphated steel, Metal Finishing, p.43-45, August, 1993d.
- NETO, N. M.; PEDROSO, E. E. A. Avaliação da pintura do veículo em função da rugosidade do metal. II Workshop Qualificação de Chapas para a Indústria Automobilística, São Paulo, SP, abril, 1999.
- NORMA ASTM A-90/90M, 1995.
- 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.
- NORMA ISO 9223 - Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification. ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1992.
- NORMA NBR 11.003 ABNT - Tintas - Determinação da Aderência - ASSOCIAÇÃO

BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, 1990.

NORMA NBR 10.443 - Tintas - Determinação da espessura da película seca - Método de ensaio. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, agosto / 1988.

NORMA NBR 8754 - Corpos-de-prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivos. Método de Avaliação. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, fevereiro / 1985.

OOIJ, W. J.; SABATA, A., Developments towards corrosion-resistant sheet steels in the building and transportation industries, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, n.21, p.32-48, 1992.

OOIJ, W. J.; SABATA, A. Chemical and thermal stability of phosphate layers on cold-rolled and electrogalvanized steels, *Journal of Coatings Technology*, v.61, n.778, p.51-65, Nov. 1989.

PALUSZKIEWICZ, C.; STOCH, A.; BROZEK, A.; DLUGON, E. Infrared study of polycationic hopeite coatings on steel, *Journal of Molecular Structure*, n.273, p.291-294, 1993.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L. Curso de Fosfatização - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2002. 192p.

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.

PARANHOS, R. M. V. Metodologia de avaliação de resistência à corrosão atmosférica de materiais metálicos para a indústria de construção civil. Proposta de Dissertação de Mestrado UFMG, 2001. 70p.

PAWLIG, O.; SCHELLENCHLAGER, V.; LUTZ, H. D.; TRETTIN, R. Vibrational analysis of iron and zinc phosphate conversion coating constituents, *Spectrochimica*

Acta Part A, v.57, p.581-590, 2001.

RICKERBY, D. S.; MATTEWS, A. Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering. Chapman and Hall, USA, 1991. 368p.

SALDANHA, A.; BAGGER, K. K.; CARVALHO, M. A.; MURAMATSU, M.; JUNIOR, R. D. P.; SOGA, D.; FILHO, C. S. P.; SINATORA, A. Estudo da rugosidade na laminação a frio de chapas de aço. II Workshop da sub-rede FINEP-RECOPE - Qualificação de Chapas para a Indústria Automobilística, Dept. de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, abril, 1999.

SADKOWSKI, A.; KWIATKOWSKI, L.; KOZLOWSKI, A.; FLIS, J. Electrochemical Society Proceedings, Thousand Oaks, USA, v.89-13, p.104, 1989.

SATOH, N.; MINAMI, T. Relationship between the formation of zinc phosphate crystals and their electrochemical properties, Surface and Coatings Technology, n.34, p.331-343, 1988.

SATOH, N. Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet, Surface and Coatings Technology, n.30, p.171-181, 1987.

SIMPSON, T. C.; HOFFMAN, J. D.; UNANGST, W. C. Phosphatability and painted corrosion performance of galvaneal coated sheet, SAE - 912300 Society of Automotive Engineers Transaction, v.100, p.1318-1327, Sept. 1991.

STANDARD GM 9540P - Method B - General Motors Engineering Standards Materials and Processes Procedures Accelerated Corrosion Test - Method B. July 1991.

STRUCS, R. L. Refinadores de camada: o que são e como funcionam, Tratamento de Superfície, v.106, p.30-32, março / abril, 2001.

TAKAO, K. et al. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 72(10):1582; 1986.

TALBOT, D.; TALBOT, J. Corrosion Science and Technology. New York: CRC Press,

- USA, 1998, 406p.
- TAYLOR, M. A. Quantitative measures for shape and size of particles, Powder Technology, n.124, p.94-100, 2002.
- TRASFERETTI, B. C.; DAVANZO, C. U. Introdução às técnicas de reflexão especular e reflexão-absorção no infravermelho: (1) reflexão especular, Química Nova, v.24, n.1, p.94-98, 2001.
- TUPPER, G. L. Zinc phosphating of galvanized steel, Cincinnati, p.12.16-12.26, 1983.
- USIMINAS - Catálogo do Aço Galvanizado por Imersão a Quente - USIGAL-GI® - USIGAL - GA®. 2a Edição. Belo Horizonte, setembro / 2000.
- VAN, T. D.; BUI, N.; QUANG, K. V.; DABOSI, F. Effect of process parameters on phosphate coating formation, British Corrosion Journal, v.29, n.4, p.305-308, 1994.
- VERONA, M. L. R.; MIRANDA, F. J. F.; PAIVA, L. C. Processo de pré-fosfatização de aços eletro galvanizados da Usiminas. Anais do XXXVII Seminário de Laminação da ABM - Processos e Produtos Laminados e Revestidos. Curitiba, PR, 20 a 22 de setembro de 2000.
- VINHO, C. Camadas de fosfato no campo da deformação mecânica e frio, Tratamento de Superfície, n.112, p.32-38, Março/Abril, 2002.
- WAKANO, S.; SHIBUYA, A.; NISHIHARA, M. Corrosion performance of Zn alloy precoated steels for automotive body, Transactions ISIJ, v.23, p.967-973, 1983.
- WARBURTON, Y. J.; JACKSON, K. M.; GATE, L. F.; RODNYANSKY, A.; WARBURTON, P. R. Chemical composition electrochemical, and morphological properties of iron phosphate conversion coatings, Corrosion, v.55, n.9, p.898-906, Sept. 1999.
- WILLIAMS, D. P. BS introduces tricationic phosphates into electro galvanising at Shotton, Steel Times, v.224, n.10, p.360, Oct. 1996.
- WOLPERS, M.; ANGELI, J. Activation of galvanised steel surfaces before zinc

phosphating - XPS and GDOES investigations, *Applied Surface Science*, v.179, p.281-291, 2001.

YOSHIHARA, T.; OKITA, H. Phosphate coating techniques for car bodies, *Transactions ISIJ*, v.23, n.11, p.984-993, 1983.

ZHANG, G. M.; KAPOOR, S.G. The effects of surface roughness on sheet steels after phosphating, *Corrosion Science*, v.24, n.11/12, p.977-991, 1984.

ZURILLA, R. W.; HOSPADARUK, V. Quantitative test for zinc phosphate coating quality, *SAE Annual Meeting*, n.780187, 1978.

ANEXOS

ANEXO I - Difractogramas de Raios X dos Aços Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA)

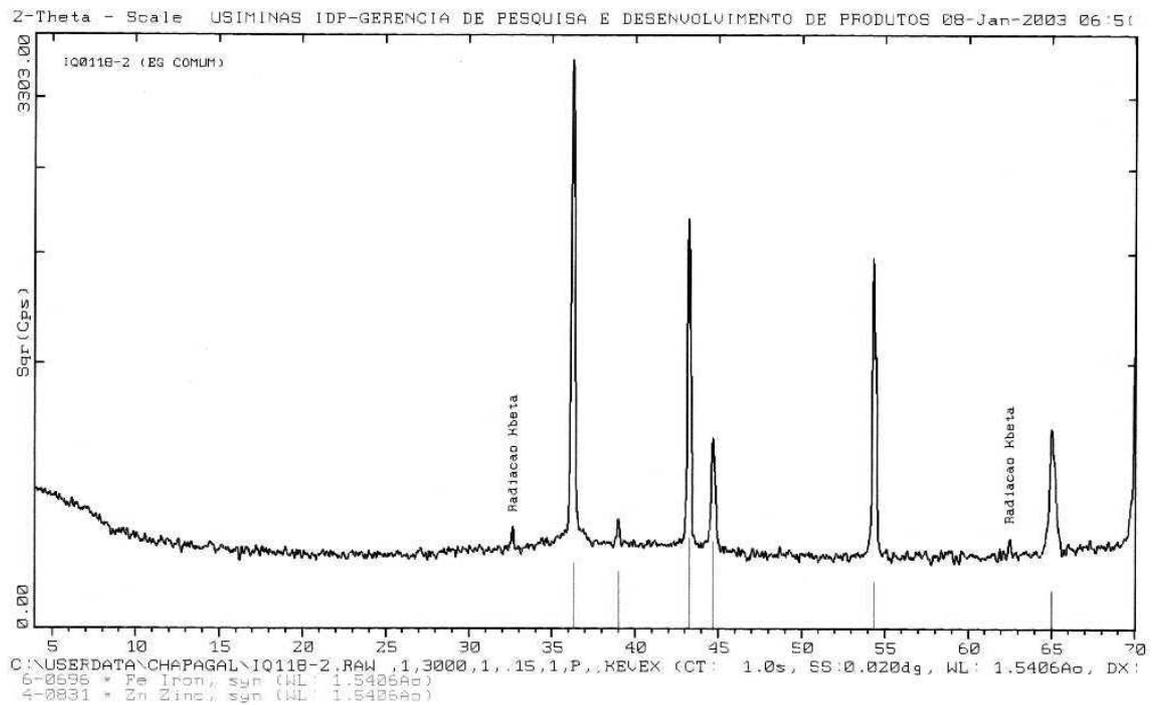


Figura I.1: Difratoograma de raios X do aço Usigalve (EG).

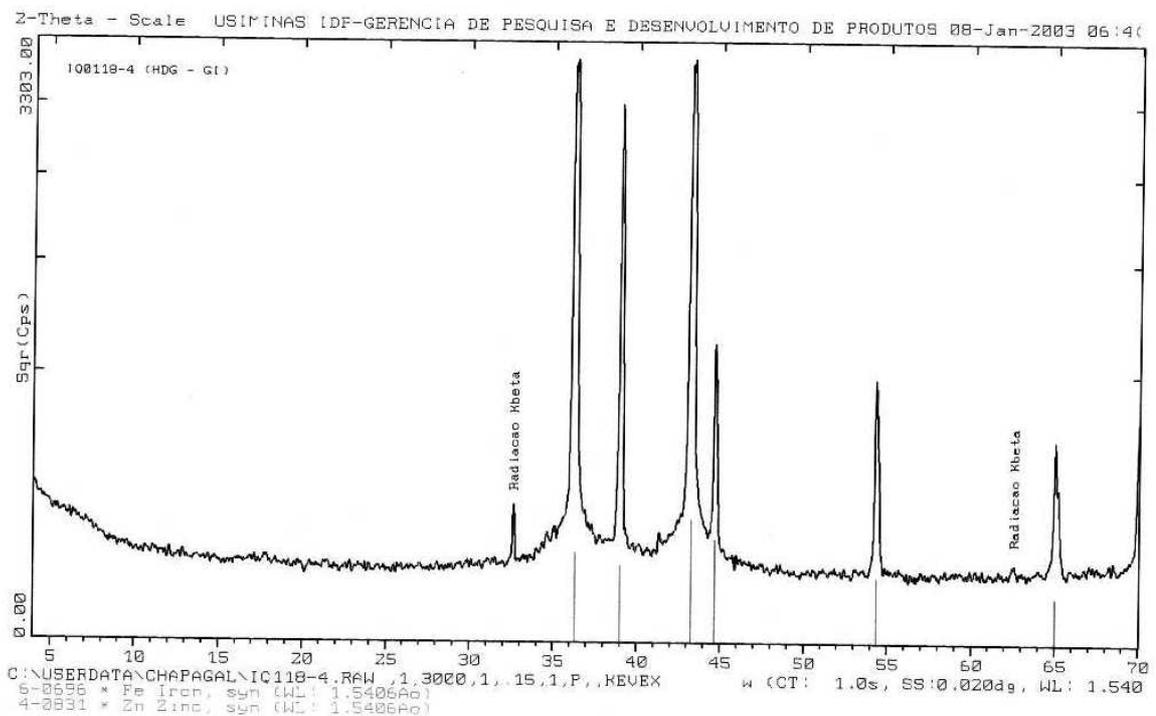


Figura I.2: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GI).

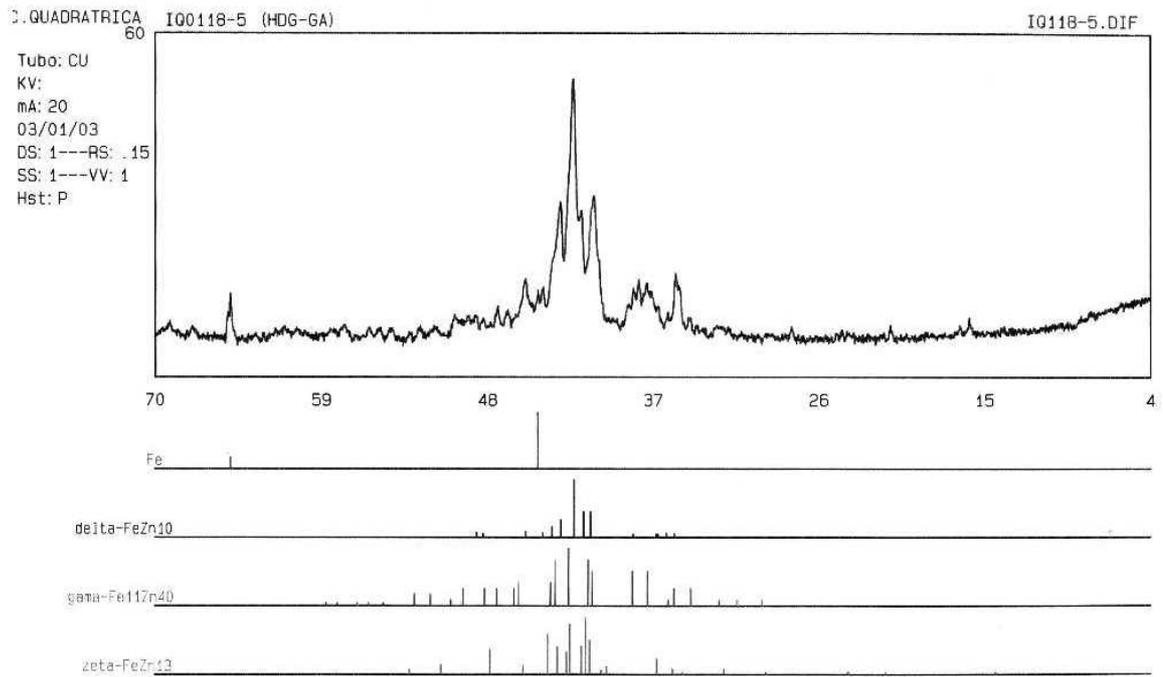


Figura I.3: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GA).

**ANEXO II - Difractogramas de Raios X dos Aços Carbono Comum (CC),
Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) Fosfatizados**

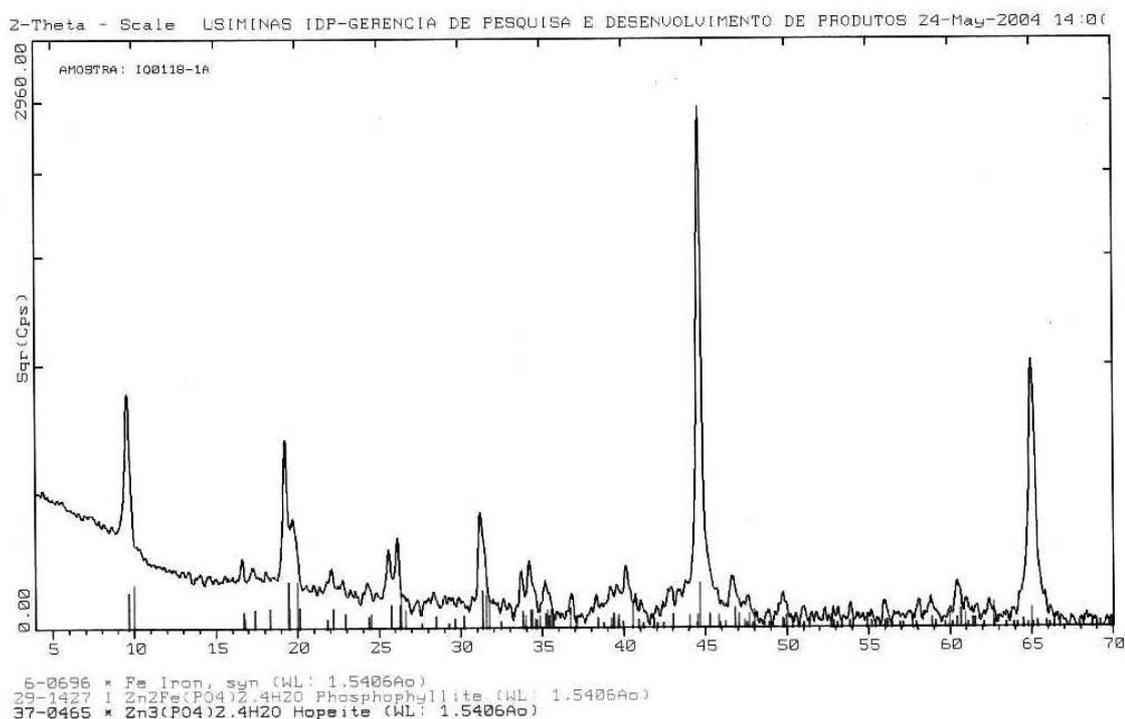


Figura II.1: Difratoograma de raios X do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "A".

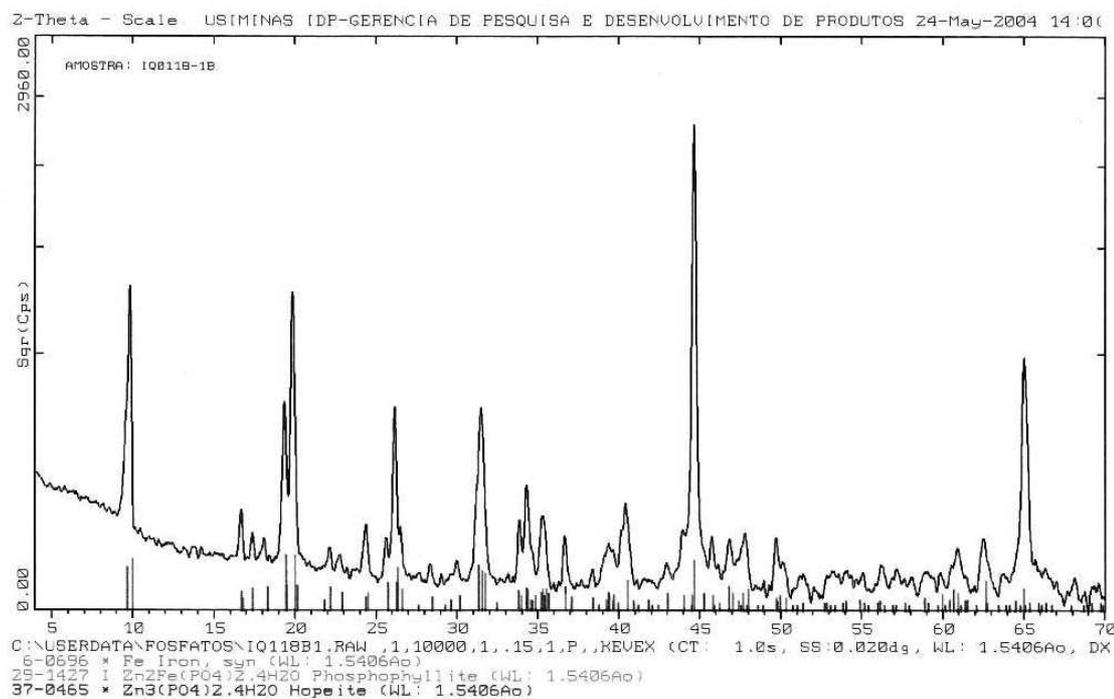


Figura II.2: Difratoograma de raios X do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "P".

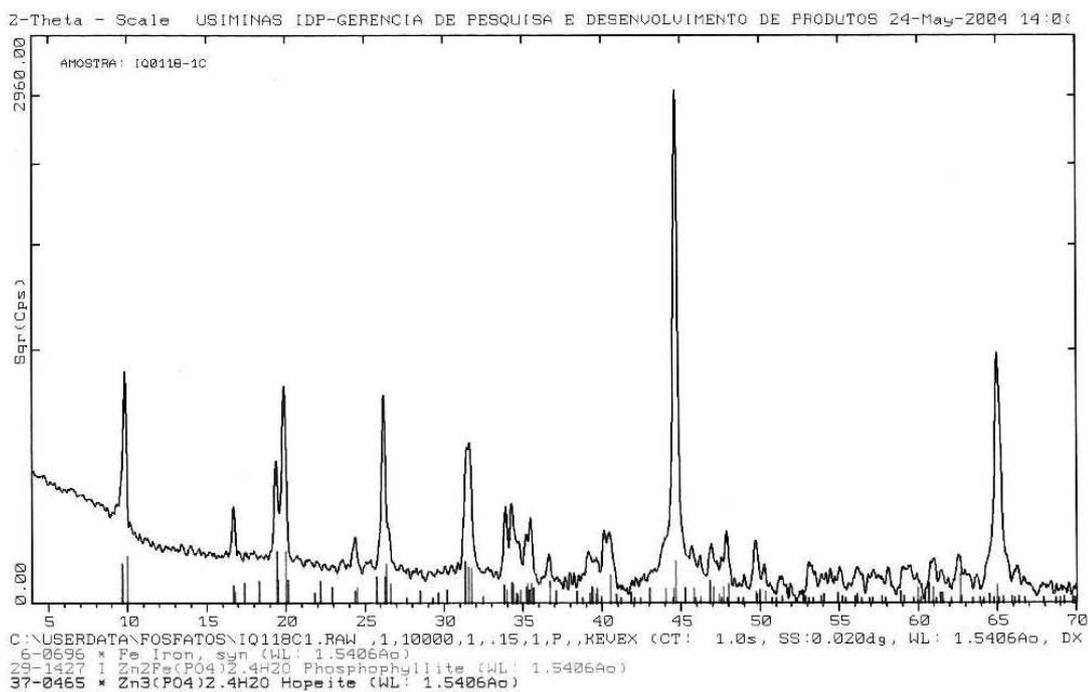


Figura II.3: Difratoograma de raios X do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(½ R)”.

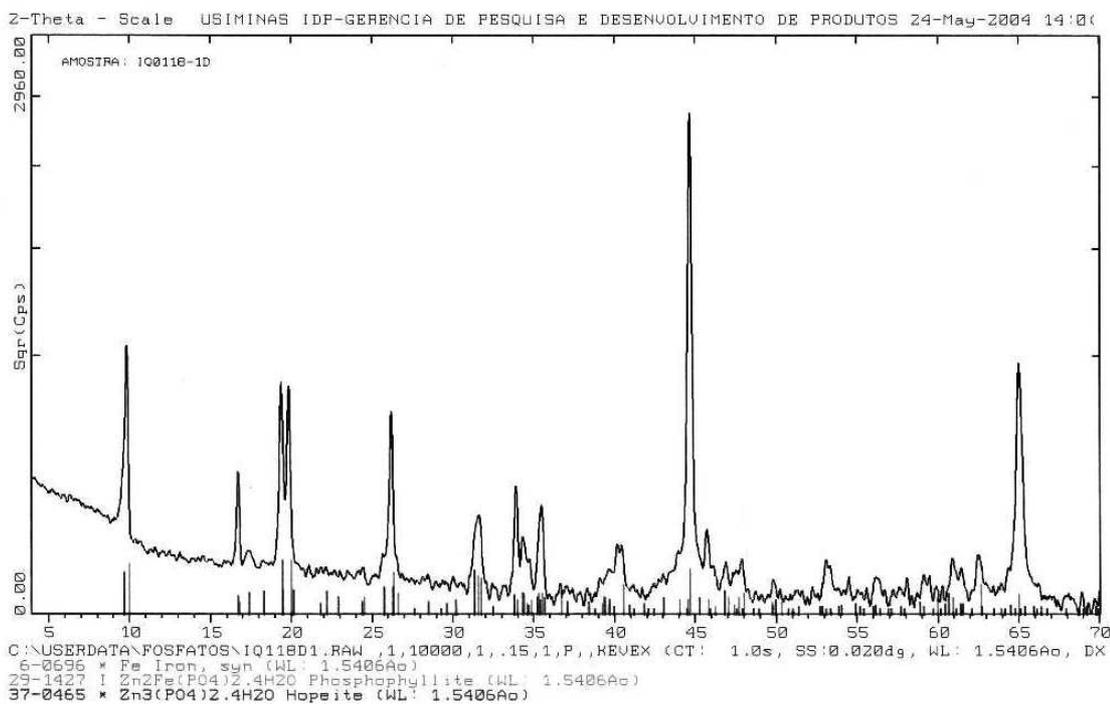


Figura II.4: Difratoograma de raios X do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(SR)”.

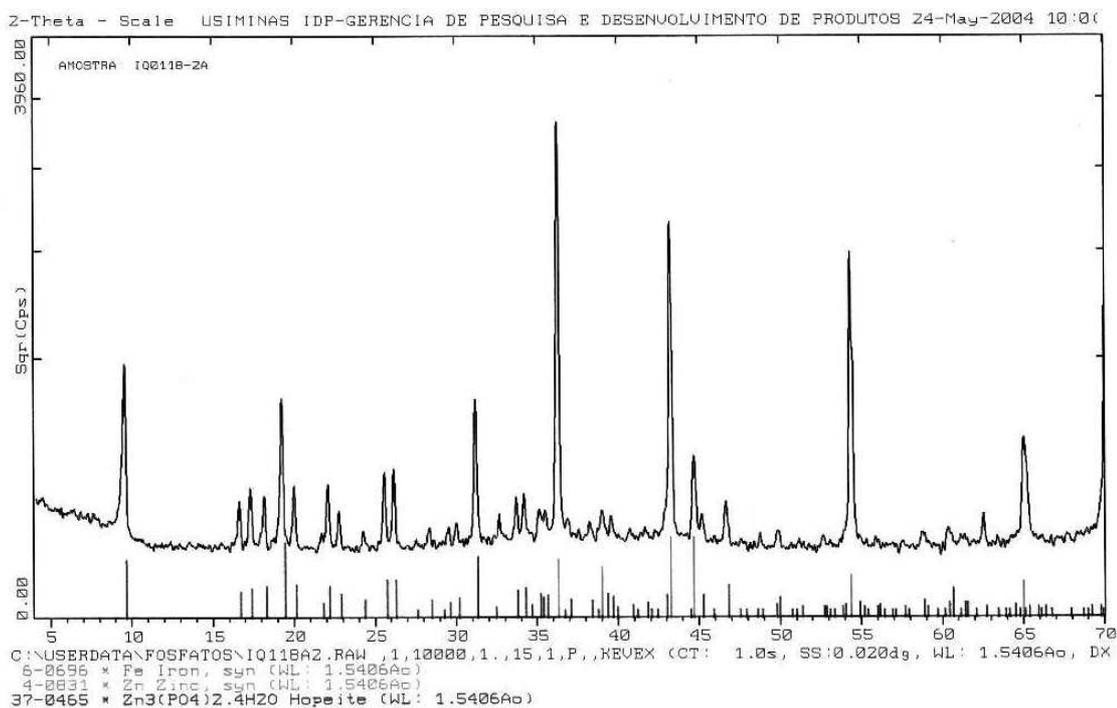


Figura II.5: Difratoograma de raios X do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “A”.

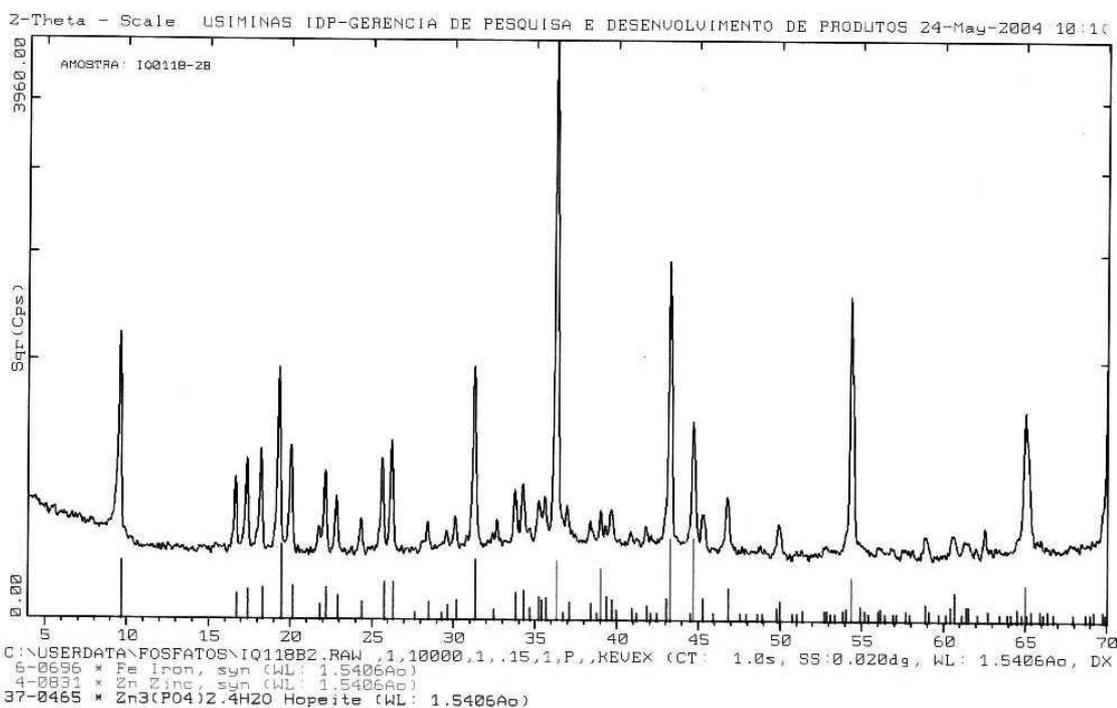


Figura II.6: Difratoograma de raios X do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I”.

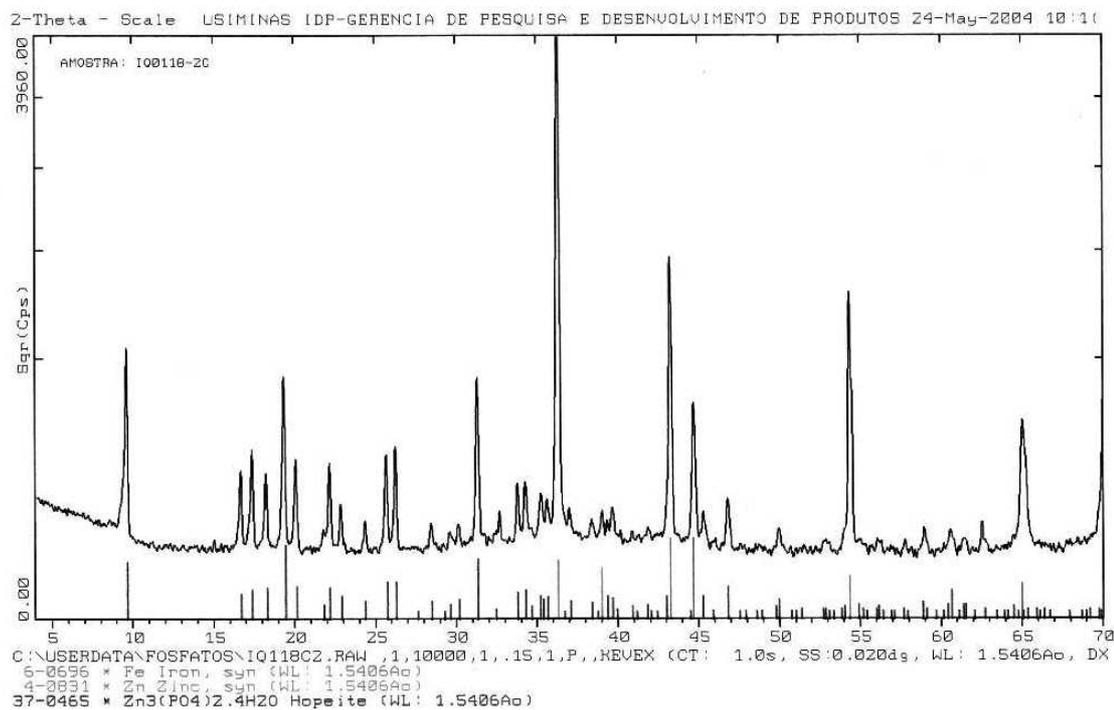


Figura II.7: Difratoograma de raios X do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(1/2 R)”.

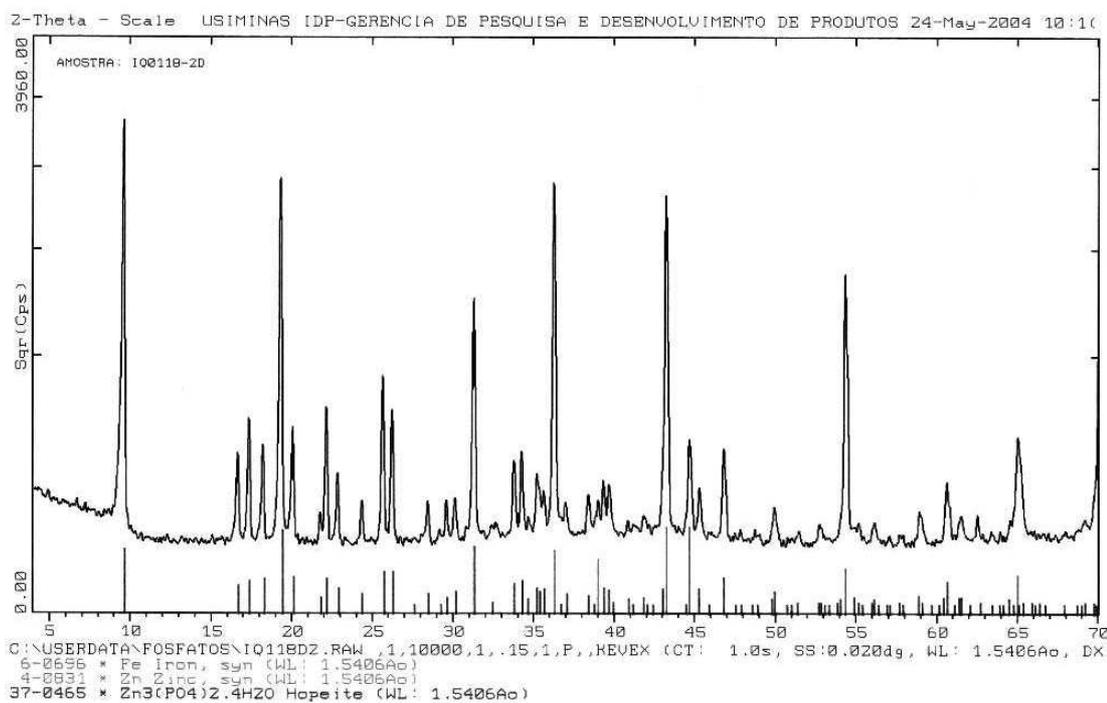


Figura II.8: Difratoograma de raios X do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(SR)”.

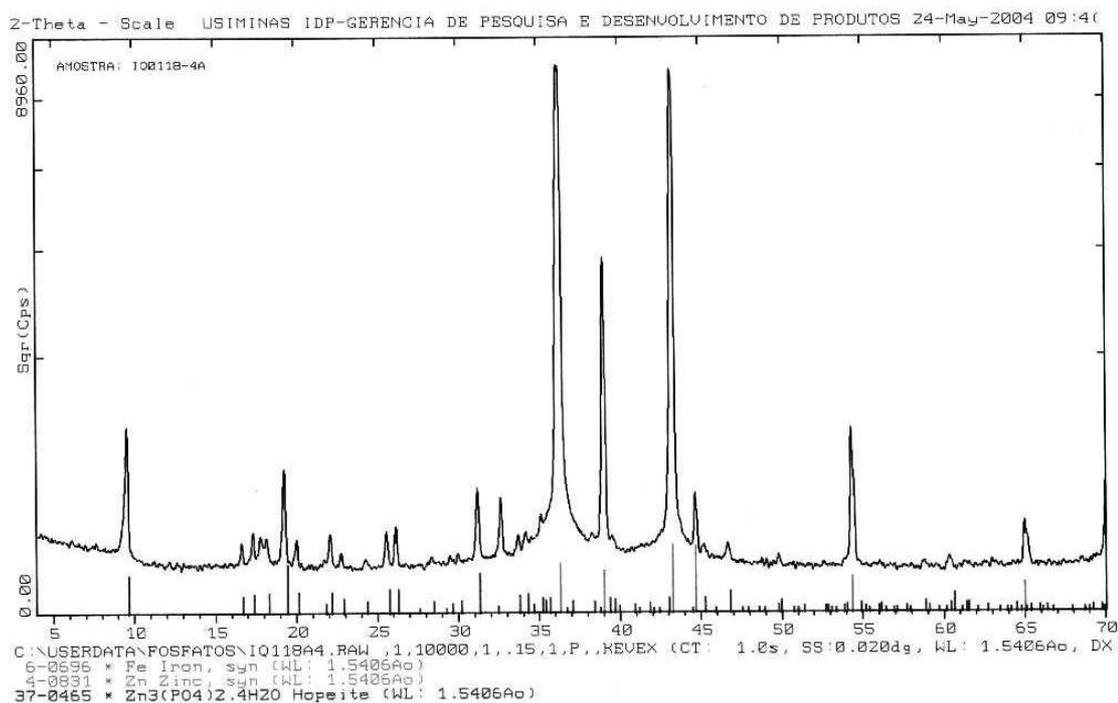


Figura II.9: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “A”.

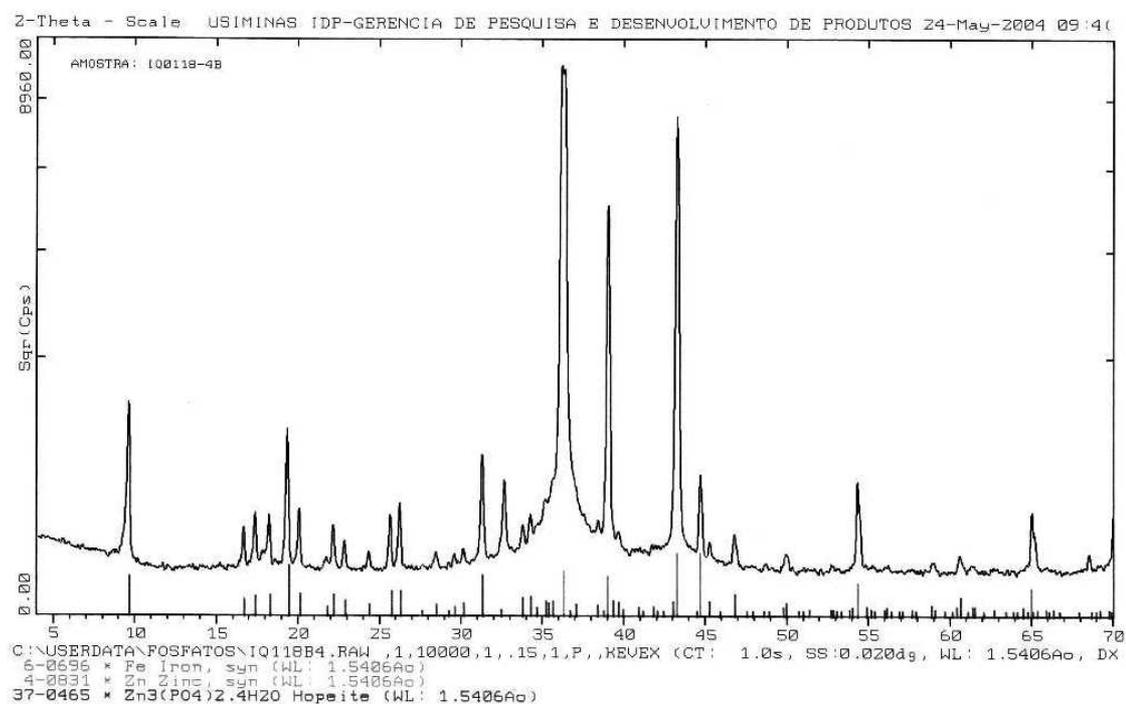


Figura II.10: Difratoograma de raios X do Usigal (GI) fosfatizado na condição “I”.

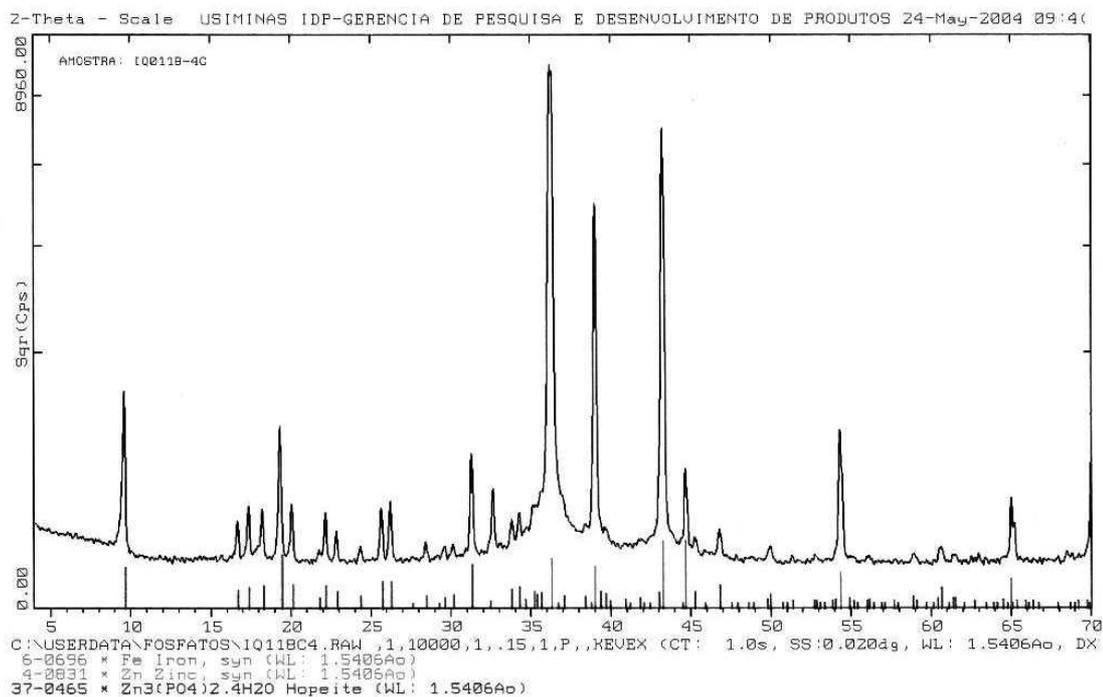


Figura II.11: Difratograma de raios X do aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I(½ R)”.

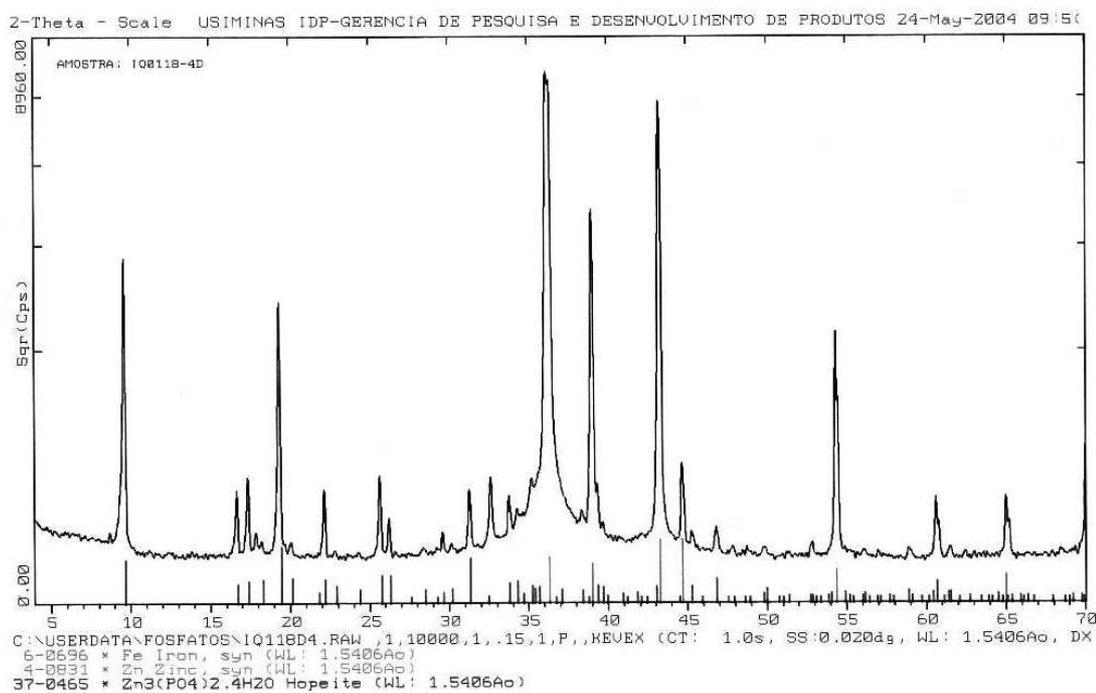


Figura II.12: Difratograma de raios X do aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I”.

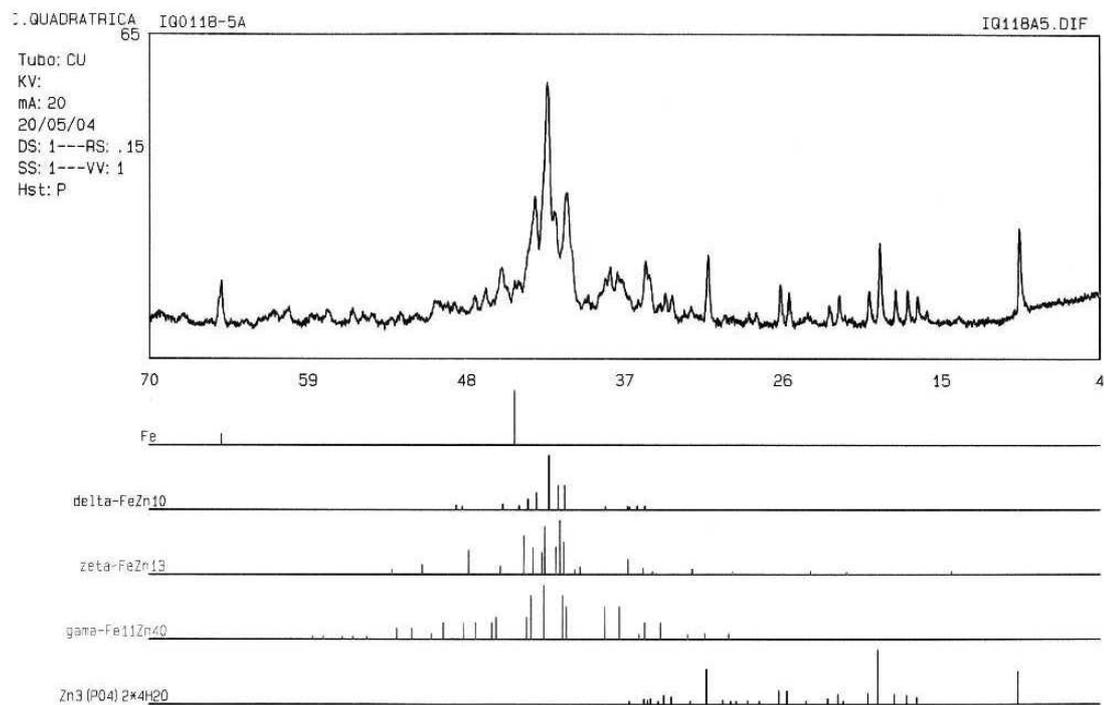


Figura II.13: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “A”.

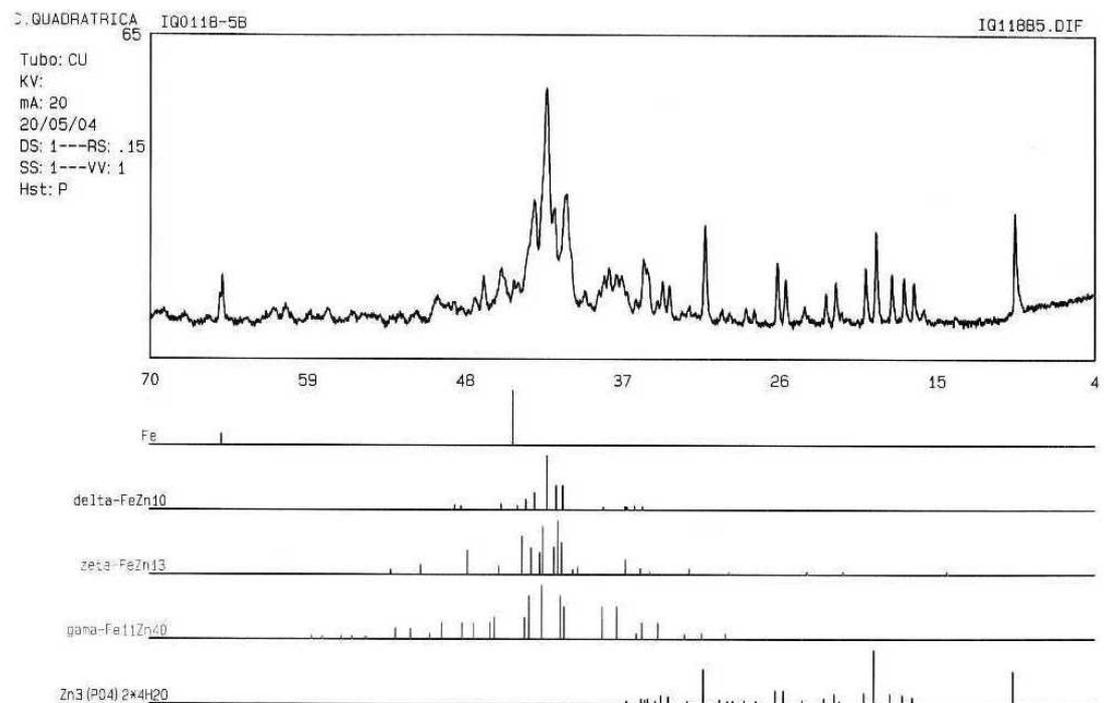


Figura II.14: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “P”.

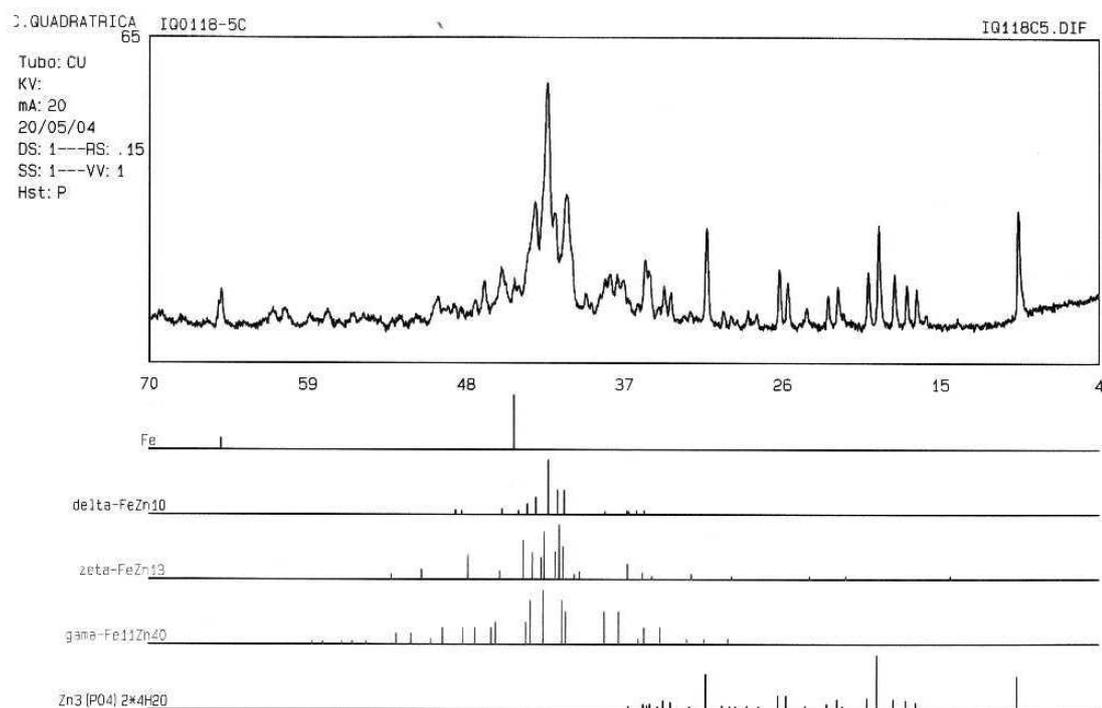


Figura II.15: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “I(1/2 R)”.

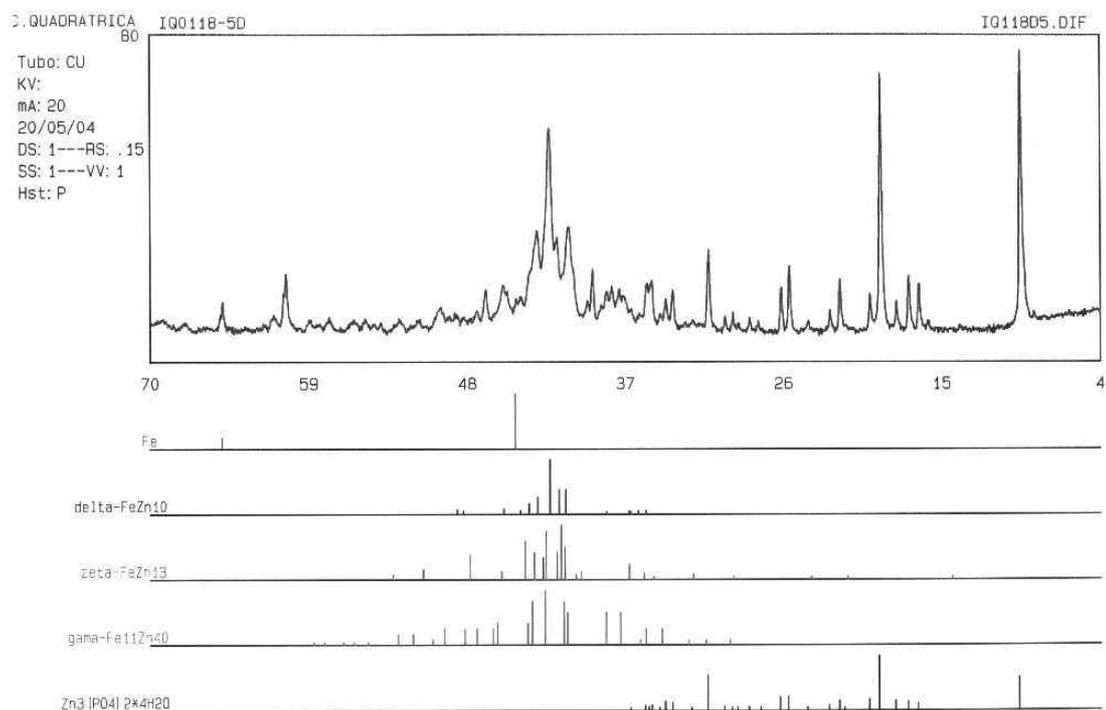


Figura II.16: Difratoograma de raios X do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição “I(SR)”.

**ANEXO III - Espectros de Infravermelho dos Aços Carbono Comum (CC),
Usigalve (EG), Usigal (GI) e Usigal (GA) Fosfatizados**

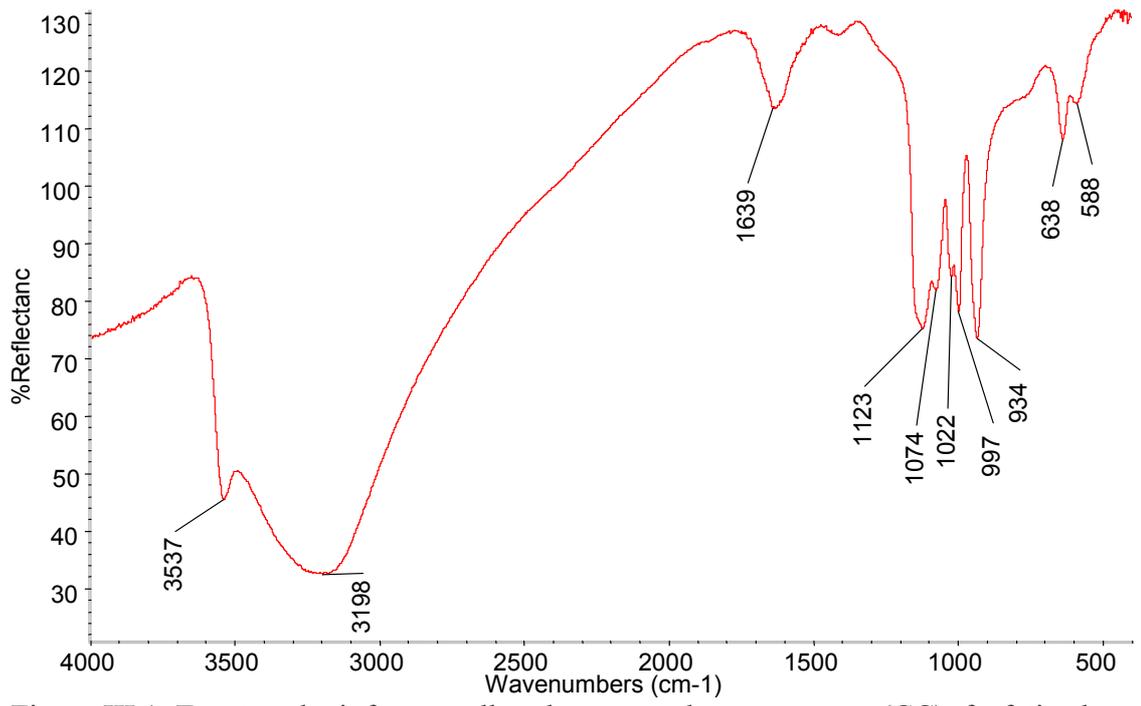


Figura III.1: Espectro de infravermelho do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "A".

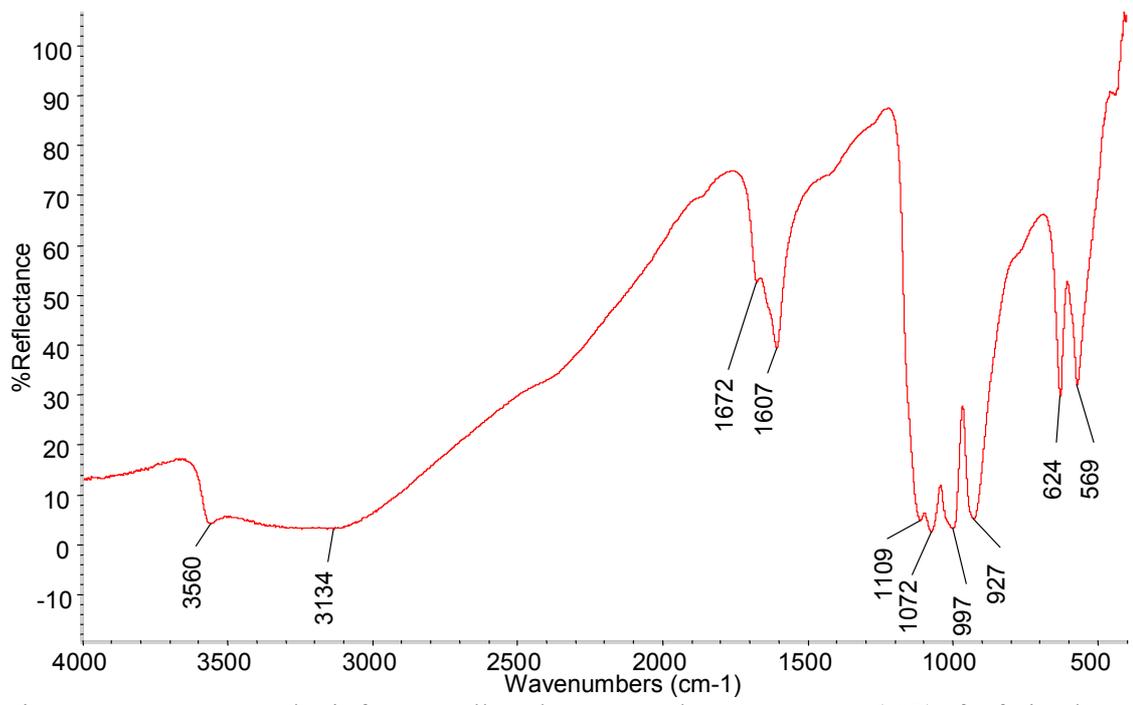


Figura III.2: Espectro de infravermelho do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição "I".

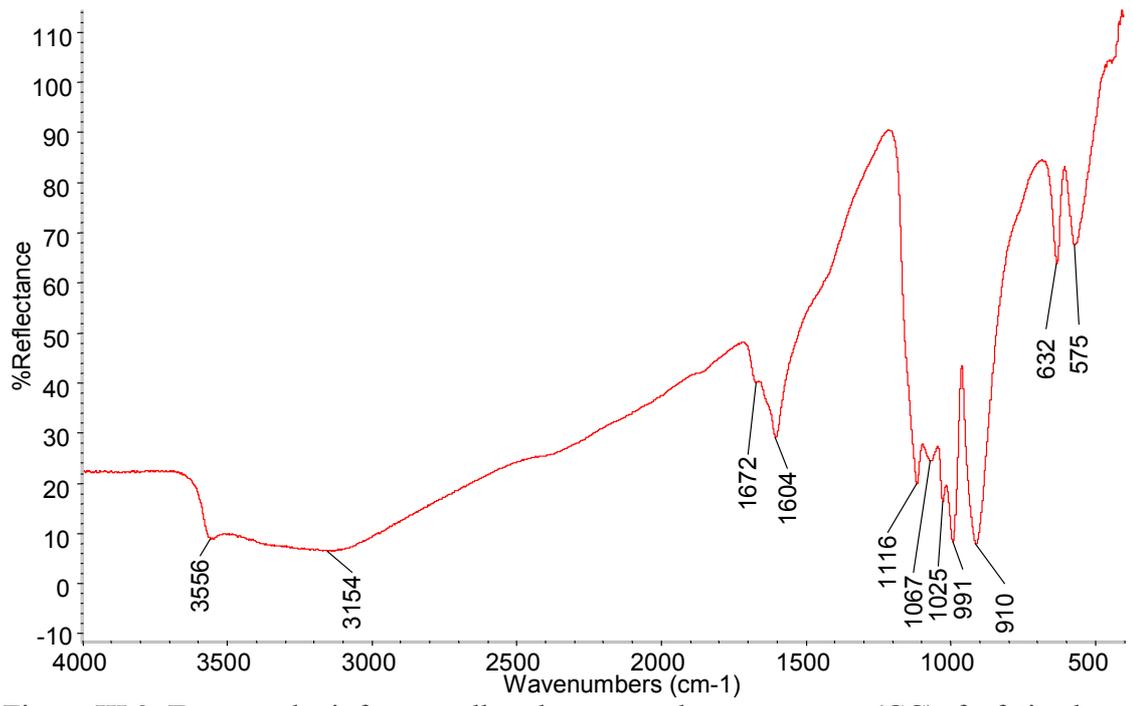


Figura III.3: Espectro de infravermelho do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(1/2 R)”.

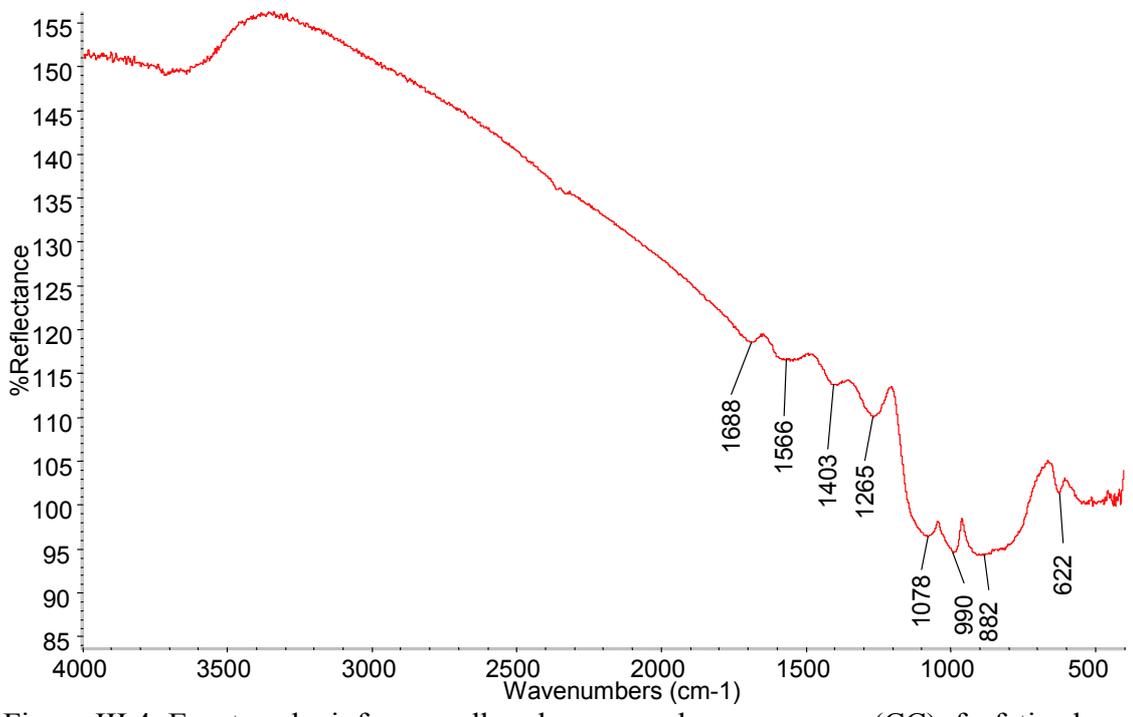


Figura III.4: Espectro de infravermelho do aço carbono comum (CC) fosfatizado na condição “I(SR)”.

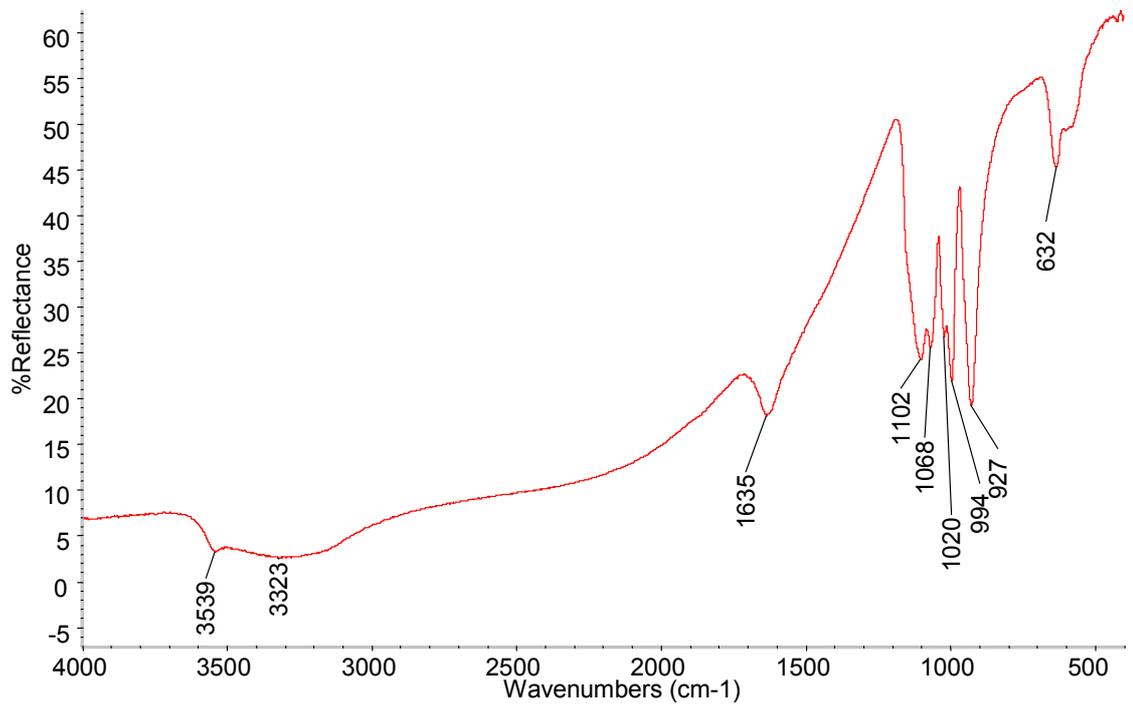


Figura III.5: Espectro de infravermelho do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição "A".

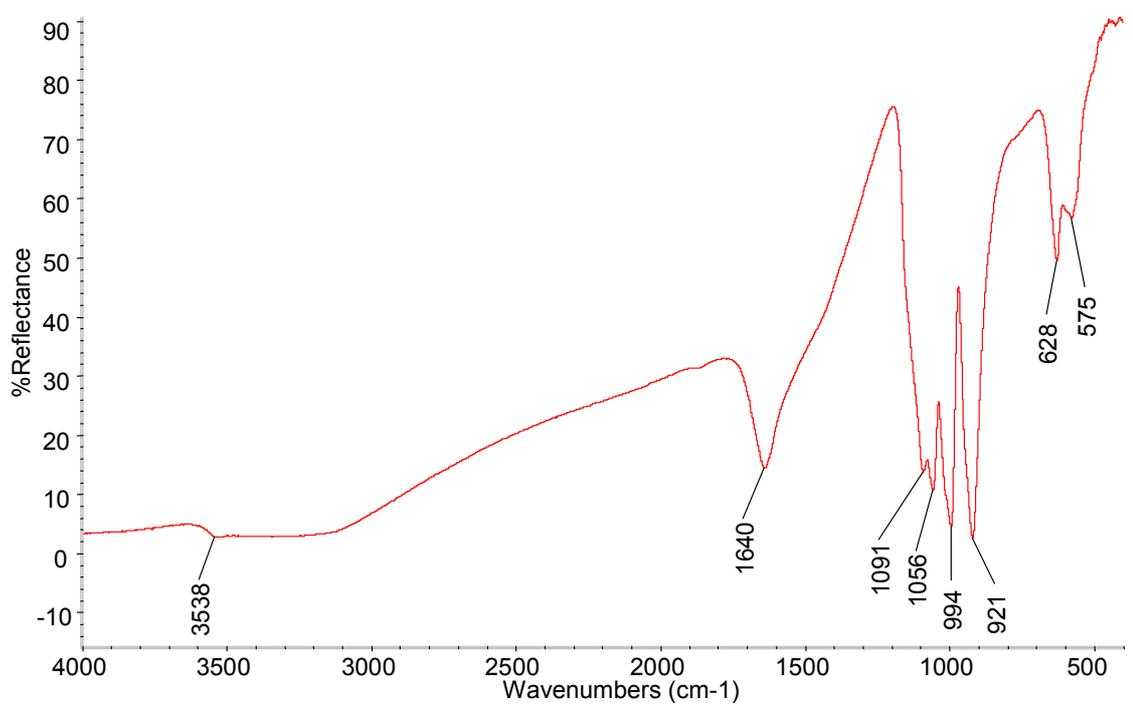


Figura III.6: Espectro de infravermelho do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição "I".

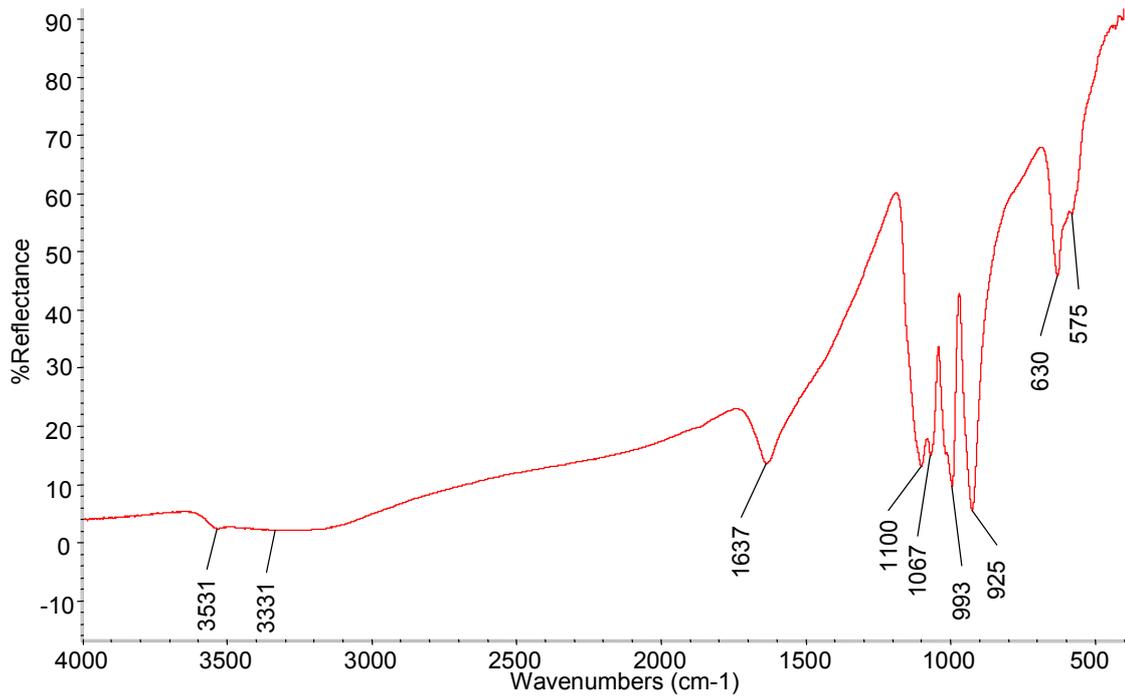


Figura III.7: Espectro de infravermelho do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(½ R)”.

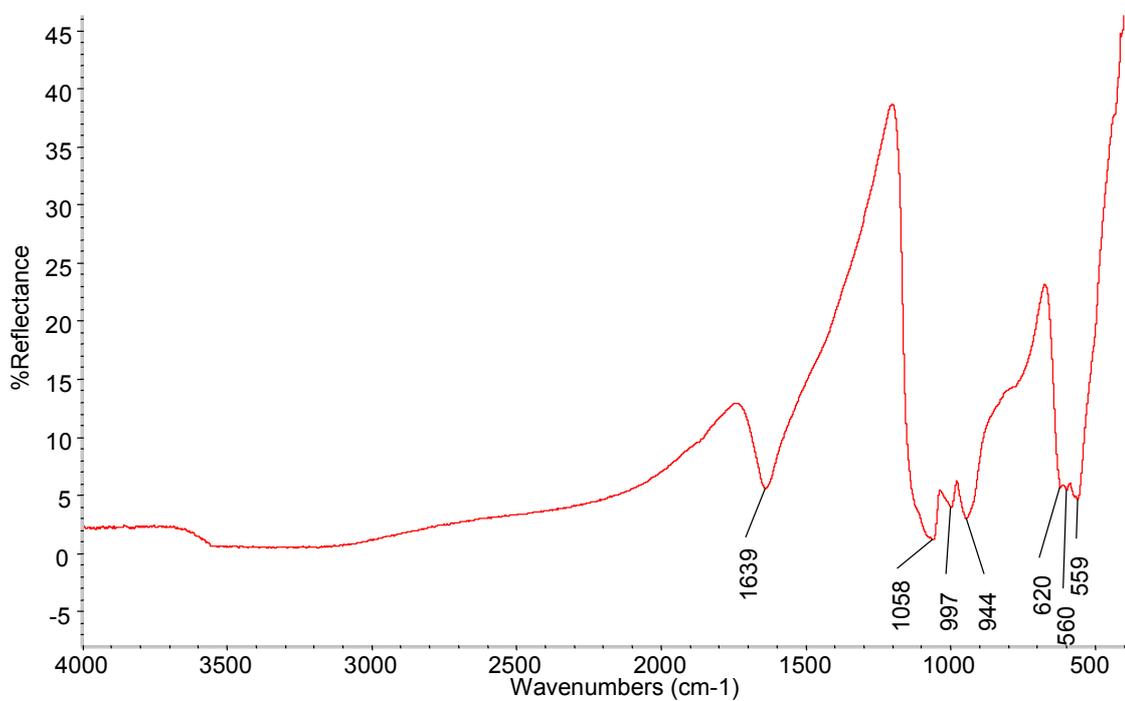


Figura III.8: Espectro de infravermelho do aço Usigalve (EG) fosfatizado na condição “I(SR)”.

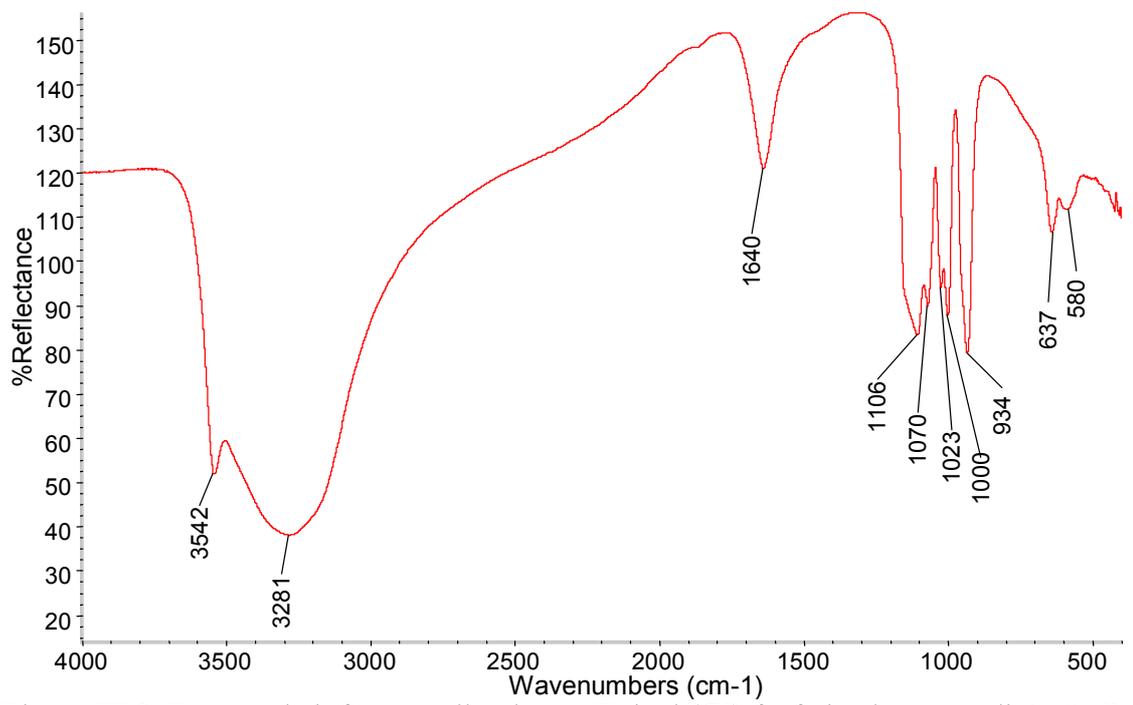


Figura III.9: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “A”.

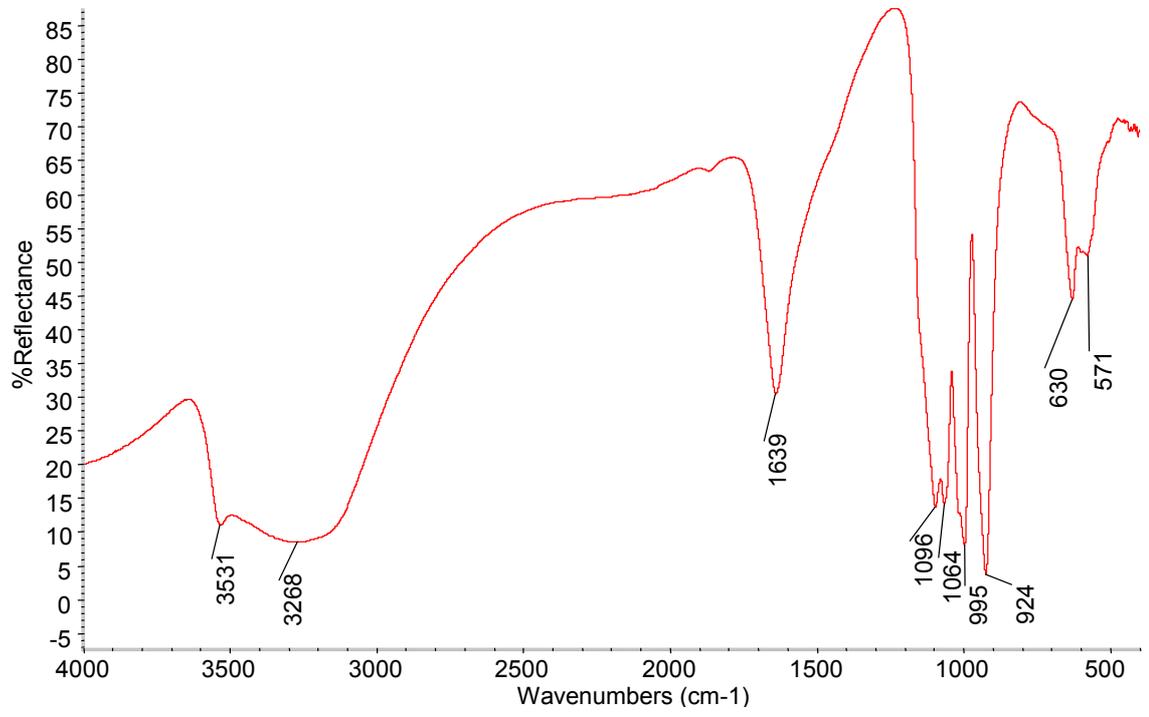


Figura III.10: Espectro de infravermelho do Usigal (GI) fosfatizado na condição “P”.

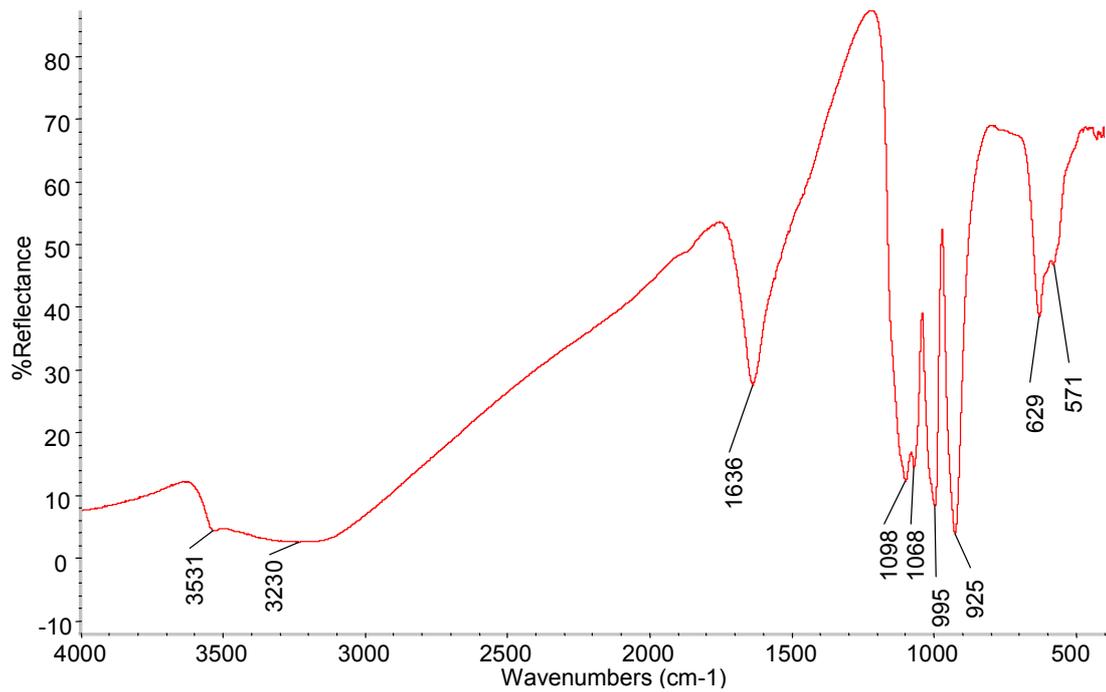


Figura III.11: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I(1/2 R)”.

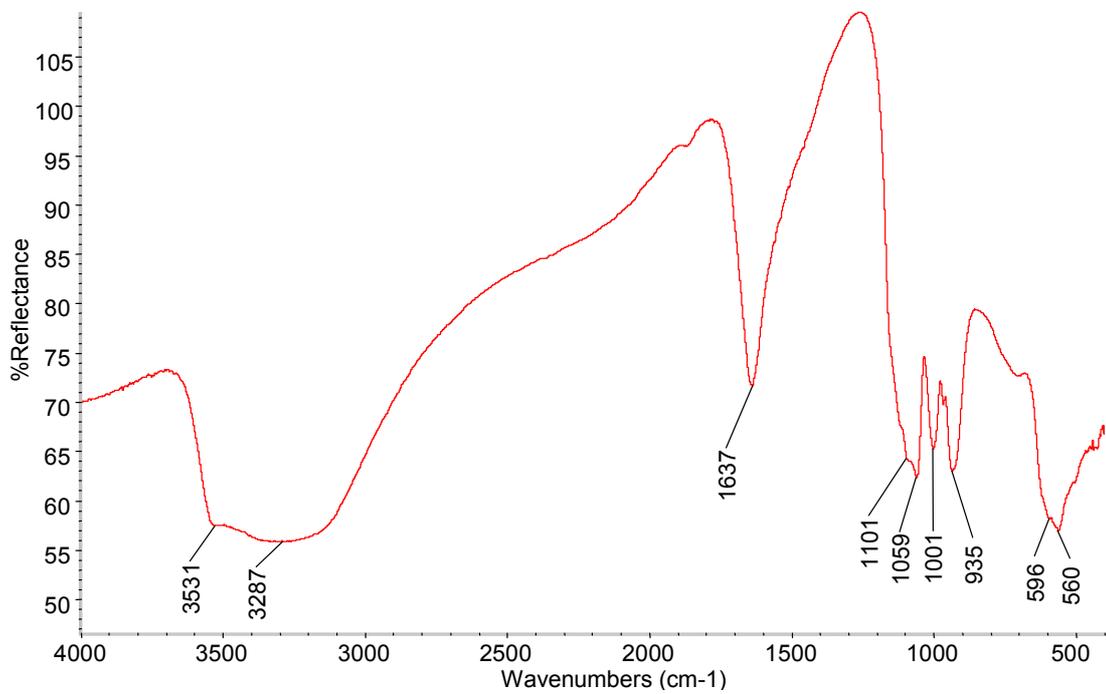


Figura III.12: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GI) fosfatizado na condição “I”.

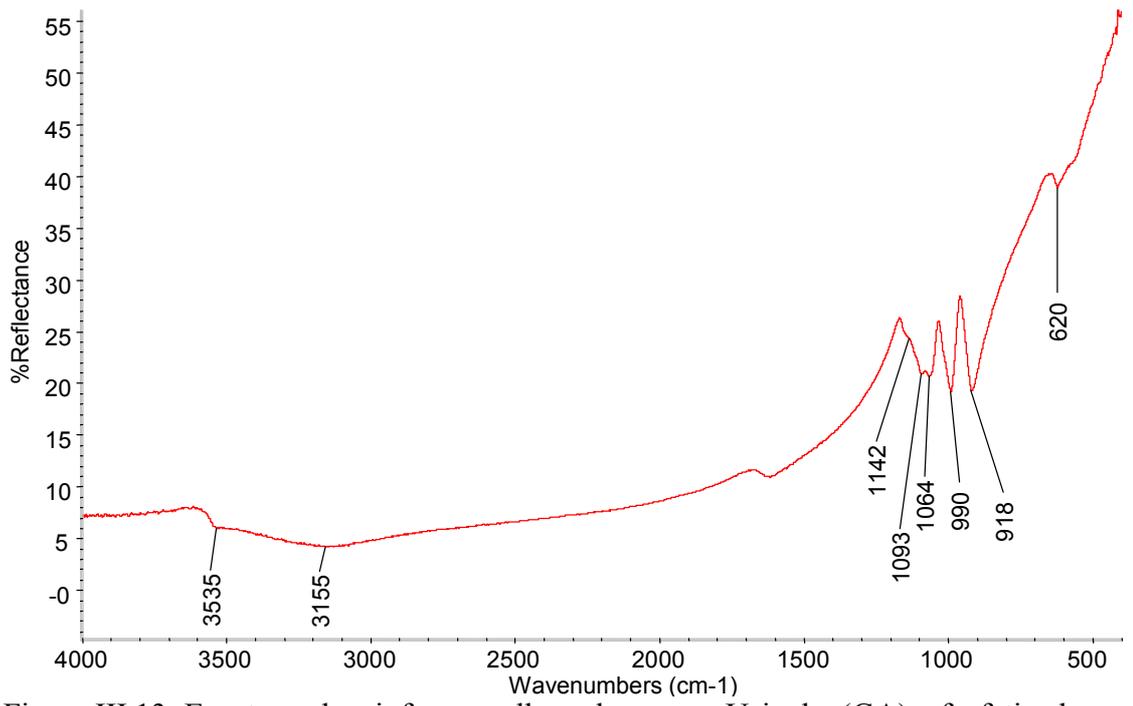


Figura III.13: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição "A".

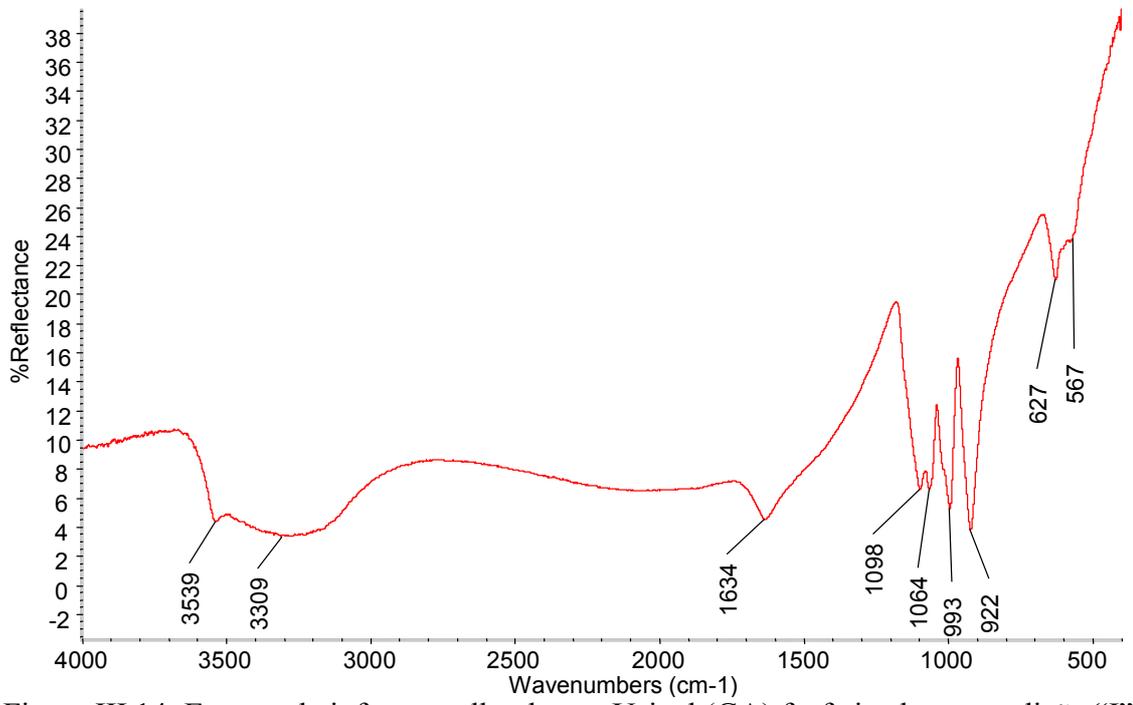


Figura III.14: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição "I".

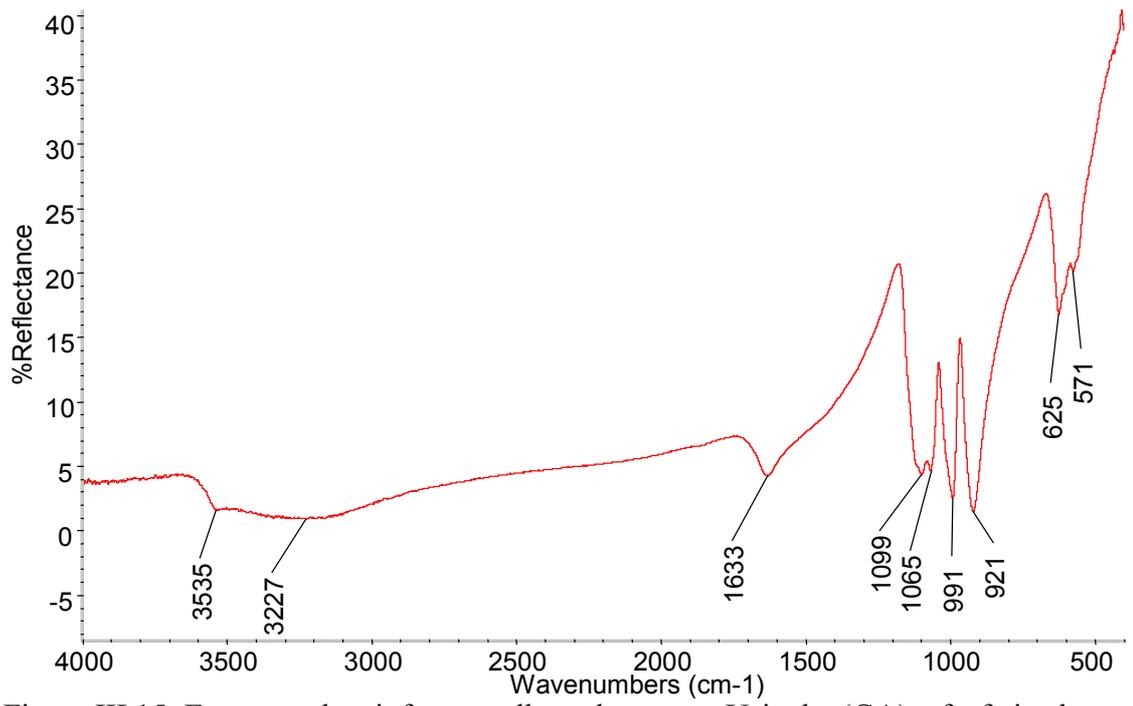


Figura III.15: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição "I(1/2 R)".

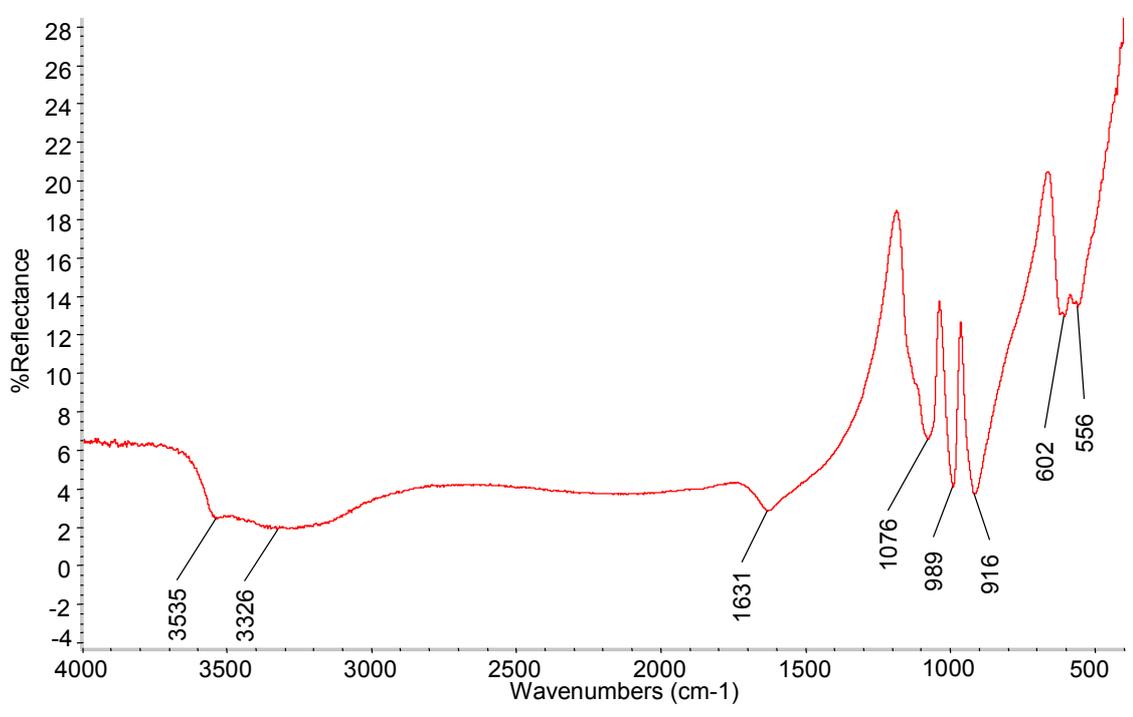


Figura III.16: Espectro de infravermelho do aço Usigal (GA) fosfatizado na condição "I(SR)".

ANEXO IV – Equações das curvas de ajuste dos dados experimentais referentes aos ensaios acelerados de corrosão Usiminas I, GM 9540 P/B e ensaio de campo com aspersão de solução salina

TABELA IV.1 – Equações das curvas de ajuste dos dados experimentais referentes aos ensaios acelerados de corrosão Usiminas I, GM 9540 P/B e ensaio de campo com aspersão de solução salina.

ENSAIO	AÇO / TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EQUAÇÃO DE AJUSTE
Usiminas I Curvas de avanço	CC / 5040 h	Richards Model: $y=a/(1+\exp(b-cx)^{1/d})$ a = 109,35 b = 4,08 c = 0,02 d = 1,64 $S_{Y,X} = 1,20$
	EG / 5040 h	Modified Exponential: $y=a*e^{(b/x)}$ a = 4,392 b = -0,140 $S_{Y,X} = 0,19$
	GI / 5040 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,86 b = 21.218 c = 27,13 d = 2,93 $S_{Y,X} = 0,64$
	GA / 5040 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,67 b = 2,69 c = -1,16 d = -0,04 $S_{Y,X} = 1,39$
Usiminas I Curvas de penetração	CC / 1680 h	Exponential Association (3): $y=a(b-\exp(-cx))$ a = 0,139 b = 3,887 c = 0,019 $S_{Y,X} = 0,03$
	CC / 3360 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,19 b = -1,30 c = 0,06 d = -0,01 $S_{Y,X} = 0,02$
	CC / 5040 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,296 b = -0,927 c = 0,327 d = 0,002 $S_{Y,X} = 0,09$
	EG / 5040 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,1 b = 512,15 c = 0,12 d = 3,24 $S_{Y,X} = 0,01$
	GI / 5040 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,06 b = 49862 c = 0,22 d = 3,18 $S_{Y,X} = 0,02$
	GA / 5040 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,08 b = 2550 c = 0,28 d = 1,69 $S_{Y,X} = 0,01$
GM 9540 P/B Curvas de avanço	CC / 5760 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 35,2 b = 29.615 c = 108,8 d = 1,9 $S_{Y,X} = 7,94$
	EG / 5760 h	Harris Model: $y=1/(a+bx^c)$ a = 0,6863 b = -0,6199 c = 0,0094 $S_{Y,X} = 1,97$
	GI / 5760 h	Richards Model: $y=a/(1+\exp(b-cx)^{1/d})$ a = 14,29 b = 15,99 c = 0,20 d = 19,95 $S_{Y,X} = 2,86$
	GA / 5760 h	Weibull Model: $y=a-b*\exp(-c*x^d)$ a = 29,07 b = 18,02 c = 4,3E-05 d = 2,69 $S_{Y,X} = 2,42$
OBS.: $S_{Y,X}$ = erro padrão da estimativa para um intervalo de confiança de 68 % 2 x $S_{Y,X}$ = erro padrão da estimativa para um intervalo de confiança de 95 % 3 x $S_{Y,X}$ = erro padrão da estimativa para um intervalo de confiança de 99,7 %		

TABELA IV.1 – Continuação - Equações das curvas de ajuste dos dados experimentais referentes aos ensaios acelerados de corrosão Usiminas I, GM 9540 P/B e ensaio de campo com aspersão de solução salina.

ENSAIO	AÇO / TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EQUAÇÃO DE AJUSTE
GM 9540 P/B Curvas de penetração	CC / 1920 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,41 b = 4,98 c = 1,51 d = 0,196 $S_{Y,X} = 0,02$
	EG / 5760 h	Weibull Model: $y=a-b*\exp(-c*x^d)$ a = 0,593 b = 0,273 c = 0,004 d = 3,371 $S_{Y,X} = 0,03$
	GI / 5760 h	Harris Model: $y=1/(a+bx^c)$ a = 20,9236 b = -16,0247 c = 0,0226 $S_{Y,X} = 0,07$
	GA / 5760 h	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 0,32 b = 27.617 c = 1,30 d = 2,39 $S_{Y,X} = 0,06$
Campo com Asp. de Sol. Salina Curva de avanço	CC / 6 meses	MMF Model: $y=(a*b+c*x^d)/(b+x^d)$ a = 4,23 b = 16.354 c = 63,10 d = 1,86 $S_{Y,X} = 1,50$
Campo com Asp. de Sol. Salina Curva de penetração	CC / 6 meses	Weibull Model: $y=a-b*\exp(-c*x^d)$ a = 0,439 b = 0,307 c = 1,426 d = 0,062 $S_{Y,X} = 0,02$
OBS.: $S_{Y,X}$ = erro padrão da estimativa para um intervalo de confiança de 68 % 2 x $S_{Y,X}$ = erro padrão da estimativa para um intervalo de confiança de 95 % 3 x $S_{Y,X}$ = erro padrão da estimativa para um intervalo de confiança de 99,7 %		