

ESTUDO DAS CONDIÇÕES UTILIZADAS NA TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA APLICADA À DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS DE FOSFATO EM CHAPAS DE AÇO GALVANIZADAS

*Haroldo de Araújo Ponte**, *Alexandre Michel Maul^a*, *Evandro de Azevedo Alvarenga^b*

*Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19011, CEP 81531-990, Curitiba – PR, Brasil.

^aLaboratório de Eletroquímica Aplicada, Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, Brasil

^bUSIMINAS S.A., Gerência de Pesquisa de Produtos, CEP 35160-900, Ipatinga-MG, Brasil.

Resumo

Existem muitos ensaios qualitativos da porosidade sendo os quantitativos menos numerosos e, em muitos casos, pouco satisfatórios. Os métodos tradicionais de determinação da porosidade baseiam-se na observação dos poros ativos depois de serem marcados quimicamente (ensaio com ferrocianeto, ensaio com água quente, ensaio eletrográfico e câmaras de salt-spray), sendo em sua grande maioria qualitativos. O trabalho apresentado refere ao estudo das condições experimentais sobre os resultados obtidos por técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV) na análise de descontinuidades de revestimentos de fosfato tricatiônico Fe/Zn/Mn com relação a poros e trincas passantes, obtidos por processos comerciais sobre substrato de aço galvanizado. A DAV consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato em uma solução adequada. A comparação entre a densidade de carga de passivação do substrato isento de eletrodepósito e aquela envolvida na passivação do substrato revestido, fornece um índice quantitativo da porosidade. Foram estudados os efeitos das velocidades de varredura, da existência ou não de um tempo de equilíbrio antes do início da varredura e da concentração da solução de passivação. Foram, também, analisadas 5 condições diferentes de fosfatização, com variação no tamanho de grão e peso de camada. Os resultados indicaram uma melhor sensibilidade para a menor velocidade de varredura e maior concentração da solução, possibilitando a determinação da porosidade de revestimentos de fosfato sobre aço galvanizado até a faixa de 1%.

Palavras-chave: 1) porosidade, 2) fosfatização, 3) dissolução anódica voltamétrica.

*email: hponte@engquim.ufpr.br

Abstract

There are many qualitative techniques for porosity determinations. The quantitative tests are few, and in many cases, not very satisfactory. The conventional methods of porosity determination are based on the observation of active pores after they are chemically marked (ferrocyanide test, hot water test, electrographic test and salt-spray chambers). These techniques are mainly qualitative. This paper presents the influence of experimental conditions on the results obtained by the anodic voltammetric technique (DAV). In the experiments discontinuities in the tricationic phosphate coatings of Fe/Zn/Mn were evaluated with respect to through pores and cracks on commercially processed galvanized steel substrates. The DAV consists of anodic polarization of the system (substrate/coating) and measurement of the charge density involved in the passivation process of the substrate, in an appropriate solution. Comparison between the passivation charge density of the substrate without coating and that involved in the passivation of the covered substrate, renders a quantitative porosity index. The effects of scan rate, existence of time for equilibrium before the beginning of scanning and the concentration of the passivation solution were studied. Five different phosphating conditions, with variation in the grain size and layer weight were evaluated. The results indicated a higher accuracy for the lower scan rate and higher solution concentration, enabling porosity determinations of phosphate coatings on galvanized steel in the range of 1%.

Keywords: 1) porosity, 2) phosphatization, 3) anodic voltammetric dissolution

1. INTRODUÇÃO

A área exposta de um metal através dos poros determina a qualidade da camada de fosfato e a resistência à corrosão, além da qualidade como base para aplicação de tintas. Os ensaios para fosfato são divididos em ensaios de corrosão após pintura (aderência) e ensaios químicos para a camada sem tratamento (Losch, Schultze e Speckman, 1991) Na grande maioria dos ensaios eletroquímicos a amostra a ser analisada é designada como o ânodo na célula eletroquímica (Leisner e Benzon, 1997). Existe grande número e diversas variantes dos ensaios eletroquímicos para a determinação da porosidade de revestimentos. Os ensaios existentes podem ser classificados em três grandes grupos (Notter e Gabe, 1990; 1993):

- ♣ Medida do potencial de corrosão (medidas de potencial de circuito aberto) - fornece informações acerca razão entre a área do revestimento e a área exposta do substrato;
- ♣ Medida da corrente de corrosão (medidas de corrente anódica) - fornece informações sobre a área exposta do substrato;

♣ Medida da resistência de polarização - fornece informações acerca da área exposta do substrato.

A técnica de dissolução anódica voltamétrica utilizada neste trabalho consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. A comparação entre as densidades de carga de passivação do substrato isento de revestimento (densidade de carga padrão de passivação) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido fornece a porosidade sendo as condições necessárias para a aplicação desta técnica:

- que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação;
- que o substrato passive quando polarizado anodicamente;
- que o revestimento permaneça inerte ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que ocorre a passivação do substrato (Carlos, 1990; Ponte, 1994; Ponte e Maul, 1997;1999 e Ponte et alli, 2000).

Neste trabalho foi estudado a influência da concentração da solução de passivação e da velocidade de varredura sobre a sensibilidade da técnica de dissolução anódica voltamétrica. As chapas utilizadas para a realização do trabalho foram chapas comerciais, fornecidas pela Usiminas S.A., e compreendiam, chapas de aço comum (sem zinco e sem fosfato), chapas de aço comum fosfatizado (sem zinco), chapas de aço galvanizado e chapas de aço galvanizado fosfatizado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O eletrólito selecionado para o processo de polarização anódica voltamétrica foi uma solução de bicarbonato de potássio (KHCO_3). Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e a solução mantida à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$). A água utilizada para a preparação de soluções, lavagem de material, lavagem da célula e durante todo o experimento foi água bidestilada. Para a preparação/limpeza das chapas foi utilizada acetona. Todos os potenciais foram medidos com relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). O contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina de 1 mm de diâmetro na forma de uma helicoidal. A célula utilizada foi uma célula construída para possibilitar a utilização de eletrodos planos. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de $1,23\text{ cm}^2$. Os equipamentos utilizados para a execução deste trabalho foram um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273A, acoplado a um microcomputador com software para aquisição de dados, foram também utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e outras análises químicas complementares.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram utilizadas chapas fosfatizadas em cinco condições de fosfatização diferentes, sendo quatro realizadas em laboratório e outra em condições industriais de aplicação contínua em empresa. Estas condições de fosfatização estão descritas abaixo, e são referenciadas, deste ponto em diante como: condição 1, condição 2, condição 3, condição 4 e condição 5. Variações no processo de fosfatização foram realizado objetivando obter variação no tamanho do cristal e, conseqüentemente, no peso de camada de fosfato, sendo realizadas conforme descrito abaixo:

Desengraxe – produto comercial, 3%, temperatura: 60 °C, 1,5 minutos. **Refinador** – Condição 1: produto A, 3 g/l, 50 s. Condição 2: produto A, 0,3 g/l, 10 s. Condição 3: produto B, 0,3 g/l, 5 s. Condição 4: sem refinados. Todos à temperatura ambiente. **Fosfato** - tricatiônico Zn/Fe/Mn, temperatura: 60 °C, por 20 a 25 segundos. **Passivador** – produto comercial, 1 g/l, pH 4,3, temperatura: 60 °C, 1,5 minutos. **Secagem** - Ar quente. Entre todas as etapas houve uma etapa de lavagem com água corrente a temperatura ambiente. Para a condição 5 foi utilizado processo contínuo de fosfatização.

A Tabela 1 apresenta valores de tamanho de grão médio, entre as duas faces de cada uma das chapas, e de peso da camada de fosfato para cada uma das condições de fosfatização estudadas.

Tabela 1 – Tamanho de grão e peso de camada para as diversas condições de fosfatização

Condição de fosfatização	Tamanho do cristal* (μm)	Peso da camada (g/m^2)
1	4,04	1,66
2	3,91	1,88
3	14,9	2,52
4	71,7	3,09
5	6,96	3,84

* valores médios

A morfologia das condições 1, 2 e 3 foi bastante similar, apenas com diferenças no tamanho de grão dos cristais de fosfato (Ver Figura 1). Após a caracterização dos revestimentos de fosfato obtidos, foram realizadas algumas medidas experimentais com a finalidade de estudar a influência da velocidade de varredura, da concentração da solução de bicarbonato de potássio (KHCO_3) e da existência de um tempo de equilíbrio sobre o processo de passivação do zinco.

Para o estudo da influência da concentração da solução de passivação, foram selecionadas 4

concentrações diferentes: 0,25; 0,5; 0,75 e 1 mol/l. A Figura 2 apresenta voltametrias para um eletrodo de zinco. Verifica-se que com um aumento da concentração da solução de bicarbonato de potássio, existe uma melhor definição do pico de dissolução/passivação do substrato. Um pico bem definido favorece uma maior sensibilidade e precisão na medida da carga envolvida no processo de passivação do substrato.

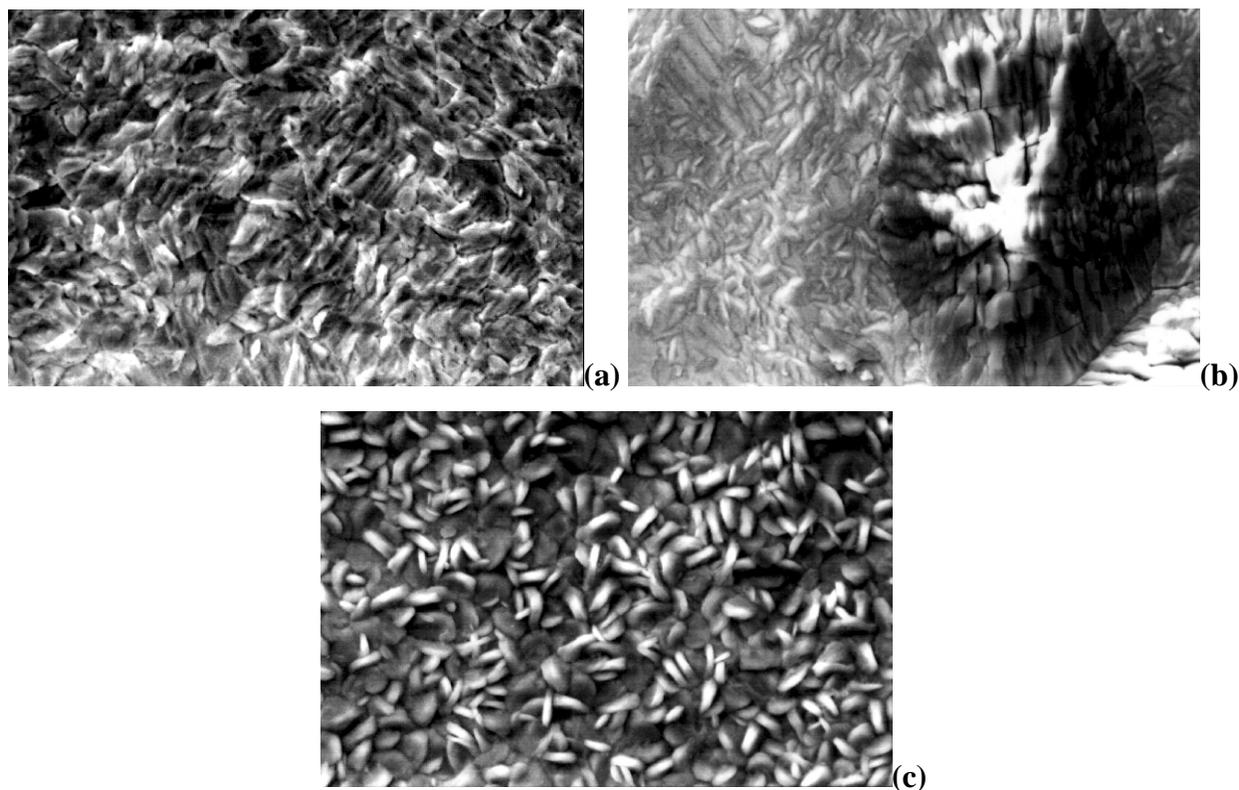


Figura 1 – Micrografia da superfície de fosfato para: (a) condição 2, (b) condição 4, (c) condição 5 – aumento de 1000 x.

Para o estudo da influência da velocidade de varredura, foram selecionadas 3 velocidades diferentes: 5, 10 e 20 mV/s. A Figura 3 apresenta curvas voltamétricas para um eletrodo de zinco. Verifica-se que com uma diminuição da velocidade de varredura, existe uma melhor definição do pico de dissolução/passivação do substrato de zinco.

Baseado nestes resultados, selecionou-se uma solução de bicarbonato de potássio 0,75 mol/l e velocidades de varredura de 5 e 10 mV/s para a realização das medidas de polarização anódica voltamétrica.

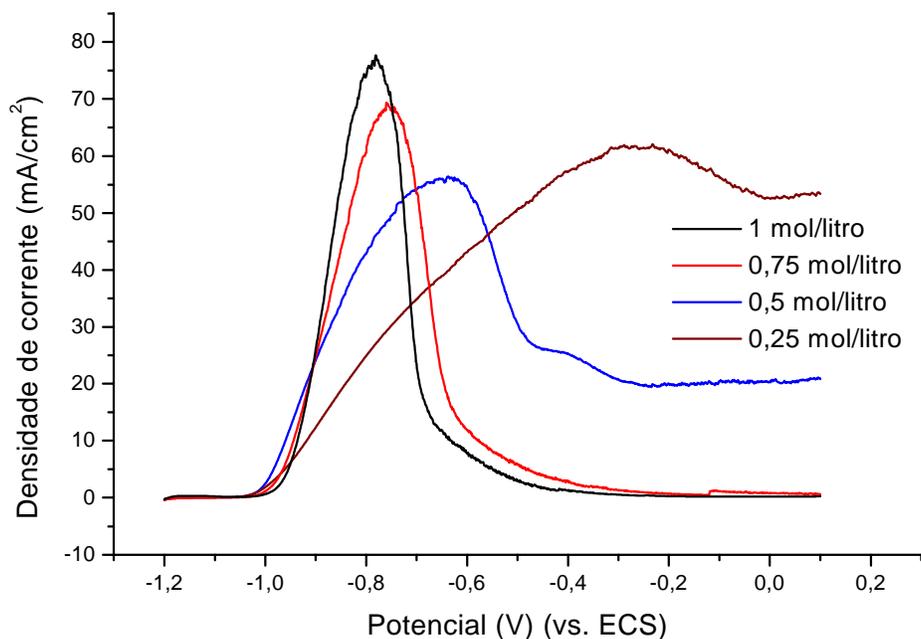


Figura 2 – Influência da concentração da solução de bicarbonato de potássio (KHCO_3) sobre a curva de dissolução/passivação - eletrodo de zinco – $\text{VV} = 10 \text{ mV/s}$

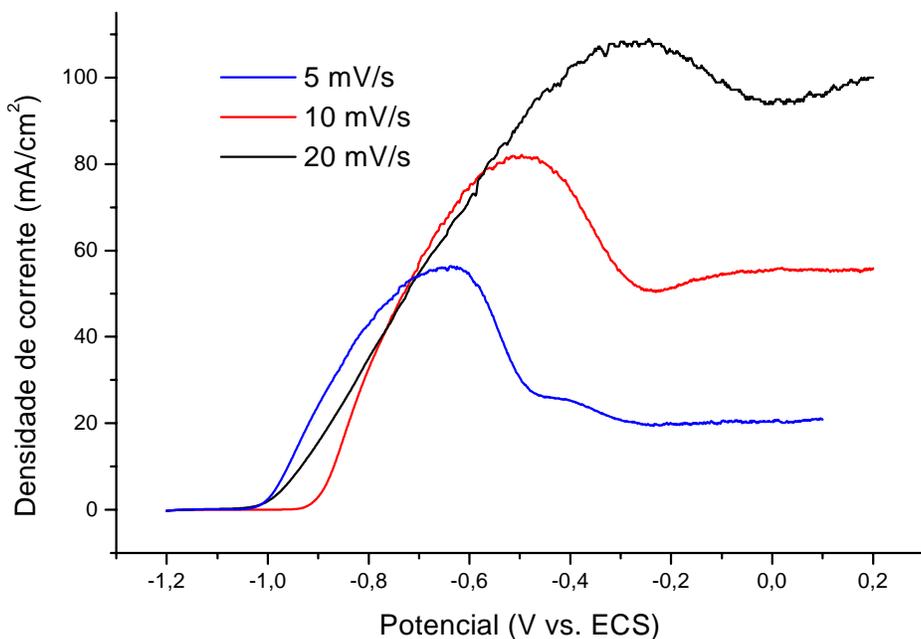


Figura 3 – Influência da velocidade de varredura (VV) sobre a curva de dissolução/passivação, eletrodo de zinco, solução: KHCO_3 0,75 mol/l

Para o estudo da influência da existência ou não de um tempo de equilíbrio antes do início da varredura sobre as curvas de dissolução/passivação, foram selecionadas 2 condições: uma sem tempo de equilíbrio e outra aplicando-se um potencial de $-1,2\text{V}$ por 90 s antes do início da

varredura. A Figura 4 apresenta curvas voltamétricas para um eletrodo de zinco. Verifica-se que as curvas experimentais são muito semelhantes, não existindo influência significativa de um tempo de equilíbrio antes do início da voltametria de passivação do aço.

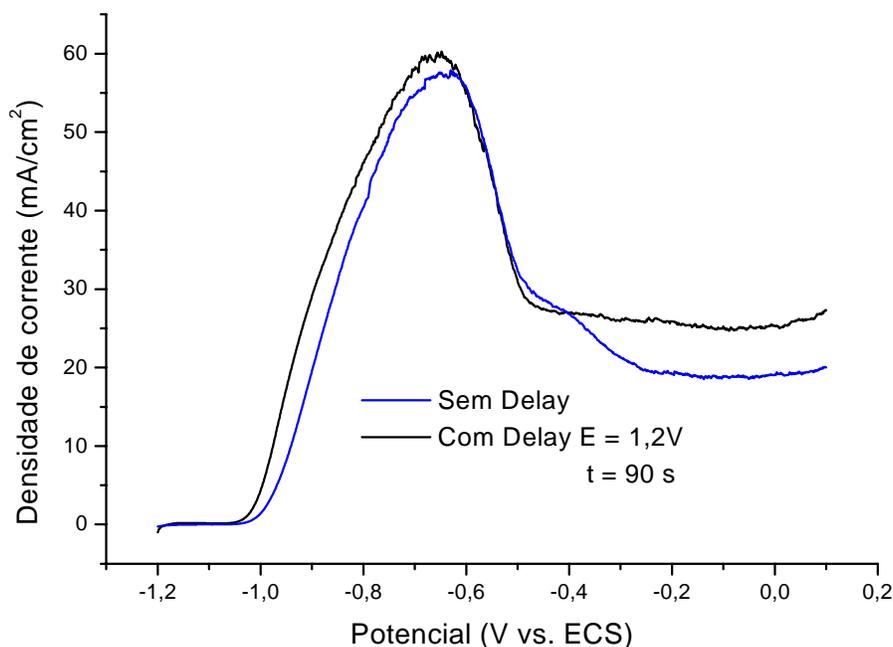


Figura 4 – Influência do tempo de equilíbrio antes do início da varredura - eletrodo de zinco, solução: KHCO_3 0,75 mol/l, $\text{VV} = 10 \text{ mV/s}$

Após selecionada uma condição considerada aceitável (concentração e velocidade de varredura) para a realização das medidas, foram realizadas voltametrias para a chapa de aço comum (sem zinco e sem fosfato), para a chapa de aço comum fosfatizada (sem zinco) e para a chapa de aço galvanizada.

As voltametrias para o aço comum e o aço comum fosfatizado (Ponte, Maul e Alvarenga, 2000), apresentam dois picos na curva do aço comum, muito provavelmente associados com reações de oxidação do ferro a Fe^{2+} e Fe^{3+} . Na curva do aço comum fosfatizado, existe apenas um pequeno pico, correspondente à primeira das reações comentadas anteriormente. Verificou-se que a camada de fosfato não apresentava reação significativa com a solução de dissolução/passivação durante a polarização anódica voltamétrica.

A Figura 5 apresenta as curvas padrão de dissolução/passivação para a chapa de aço galvanizada nas duas velocidades selecionadas para estudo. Verifica-se que o pico de corrente aumenta à medida que a velocidade de varredura aumenta.

O valor médio da densidade de carga padrão Q_{pass}^0 obtido, correspondente à área até o pico sob a curva de reação de dissolução/passivação do zinco para uma velocidade de varredura de 5 mV/s, foi de 2410 mC/cm² e para uma velocidade de varredura de 10 mV/s foi de 1985 mC/cm².

Para cada condição de fosfatização (1 a 5), o valor da carga de dissolução/passivação do substrato revestido, Q_{pass} foi calculado e comparado com Q_{pass}^0 .

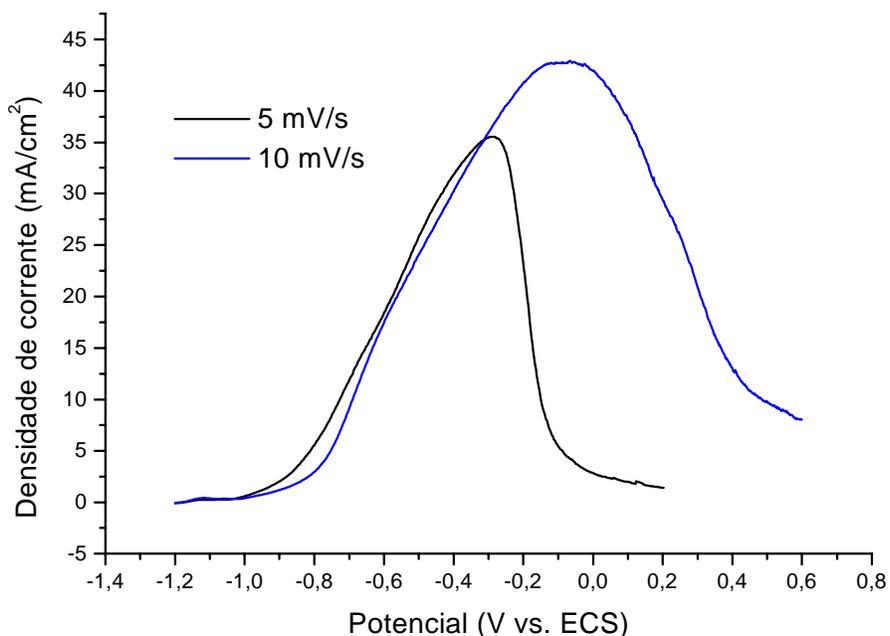


Figura 5 – Curvas voltamétricas para chapa de aço galvanizada - KHCO_3 0,75 mol/l

Voltametrias típicas para o processo de dissolução/passivação das chapas de aço galvanizadas e fosfatizadas nas condições 2 e 5 estão apresentadas na Figura 6.

4. RESULTADOS

Analisando-se o comportamento voltamétrico do sistema aço/zinco/fosfato na Figura 6 verifica-se, que existe um deslocamento do potencial de início do processo de dissolução/passivação entre as condições 5 (processo contínuo) e as condições 1, 2 e 3 (processo de fosfatização em laboratório). Este deslocamento está, provavelmente, relacionada com alguma alteração das características do conjunto substrato/revestimento, provenientes de variações no processo de fosfatização das chapas. Verifica-se também uma melhor definição do pico de passivação para a chapa fosfatizada na condição 5.

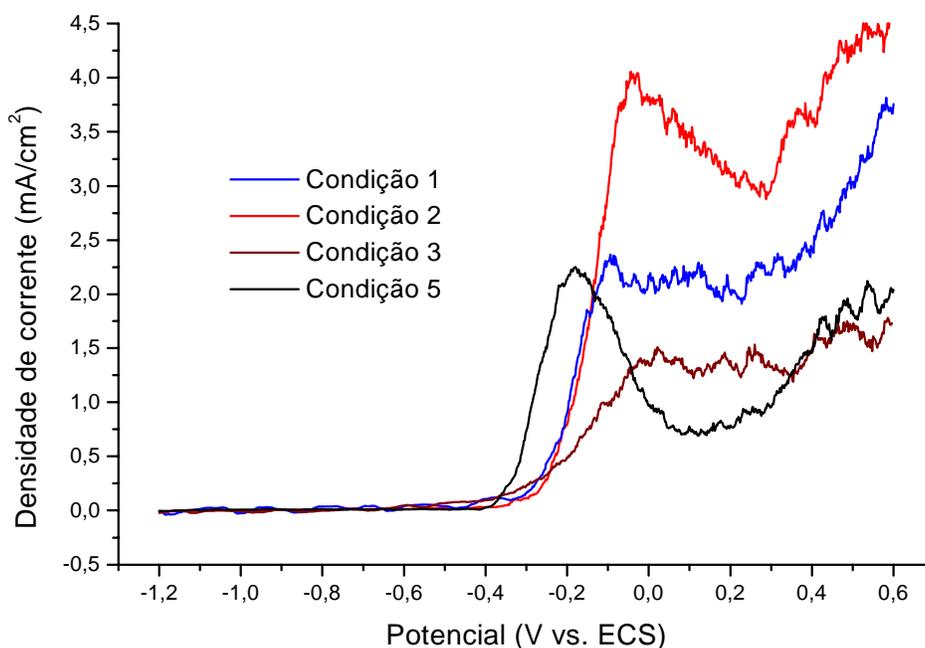


Figura 6 – Comparação entre as voltametrias para a chapa de aço galvanizado e fosfatizadas nas condições 1, 2, 3 e 5, solução: KHCO_3 0,75 mol/l, $\text{VV} = 5 \text{ mV/s}$

Na Figura 7 está apresentado o comportamento voltamétrico para as chapas de aço comum, aço comum fosfatizado e aço galvanizado fosfatizado nas condições 1, 4 e 5. Verifica-se, novamente, que existe um deslocamento do potencial de início do processo de dissolução/passivação entre a chapa de aço galvanizada e a chapa de aço galvanizada e fosfatizada. Este deslocamento está, provavelmente, relacionado com alguma alteração das características do conjunto substrato/revestimento. Este deslocamento é da ordem de 600 mV e pode estar associado a uma alteração do comportamento eletroquímico do zinco, resultante da dissolução do substrato que ocorre no processo fosfatização, e/ou ao aumento da proteção devido à presença da camada de fosfato. As chapas de aço galvanizadas e fosfatizadas apresentaram um comportamento mais catódico com relação às chapas de aço galvanizadas, evidenciando, um comportamento mais nobre resultante do processo de fosfatização.

As medidas para a determinação da porosidade foram realizados pelo menos em triplicata (exceção para a condição 4).

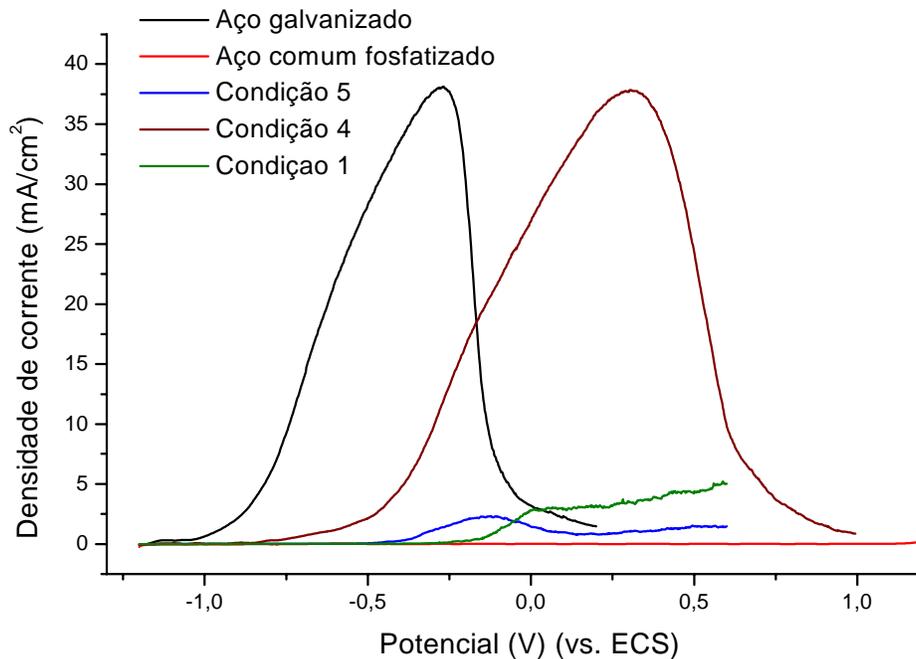


Figura 7 – Comparação entre AS voltametrias para a chapa de aço galvanizado, chapa de aço comum fosfatizada (sem zinco) e chapas de aço fosfatizada nas condições 1, 4 e 5, solução: KHCO_3 0,75 mol/l, $\text{VV} = 5 \text{ mV/s}$

Com os valores dos índices de porosidade obtidos, e conhecendo-se o tamanho de grão médio e peso da camada de fosfato para cada uma das condições de fosfatização, pode-se construir gráficos relacionando estas duas variáveis.

Verifica-se nas duas figuras anteriores um inversão entre as condições 3 e 5. Isto está, provavelmente, associado ao tipo de grão da camada de fosfato (**Ver** Figura 1). Na condição 5 o grão tem a forma de uma pequena moeda. Nesta condição, apenas as partes inferiores da "moeda" tocam a superfície, protegendo o substrato. Na condição 3, a forma agulhada dos grãos de fosfato é mais efetiva, conferindo uma menor porosidade e melhor proteção para uma mesma massa de camada.

Uma análise geral do efeito da variação da velocidade de varredura, no processo de dissolução, na medida da porosidade em relação ao tamanho de grão e peso de camada de fosfato, indica uma melhor resposta para velocidade de varredura de 5 mV/s. Este resultado pode ser verificado nas curvas indicadas na Figura 8 e Figura 9.

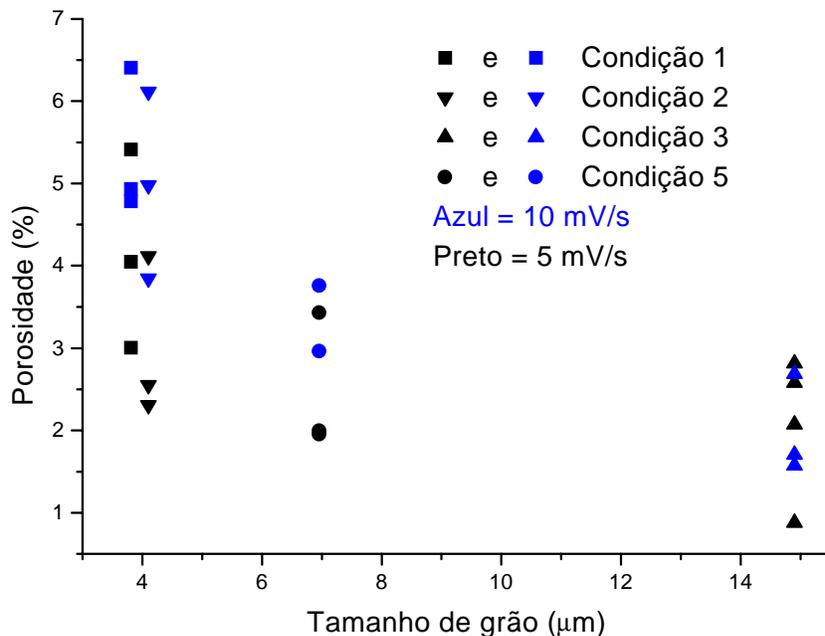


Figura 8 – Variação da porosidade com o tamanho de grão

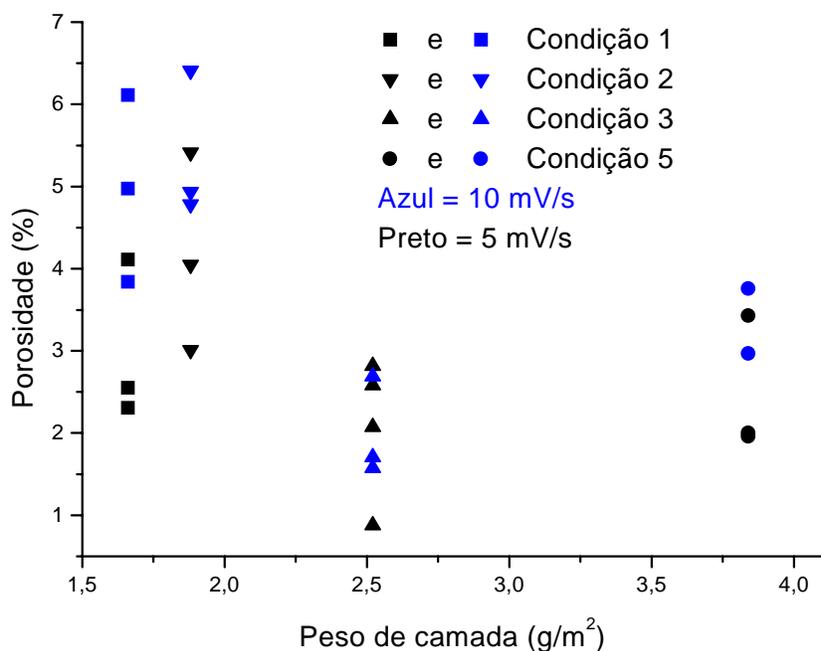


Figura 9 – Variação da porosidade com o peso da camada de fosfato

5. CONCLUSÕES

Pode-se verificar boa sensibilidade da técnica para a determinação da porosidade de revestimentos de fosfato sobre aço galvanizado. Sugere-se a realização de trabalhos complementares, visando um estudo mais detalhado da influência da concentração de passivação e da velocidade de varredura sobre o processo de passivação do zinco. O mecanismo de

passivação na atual solução de dissolução/passivação é, muito provavelmente, de dissolução/precipitação. O ideal seria buscar condições de passivação por mecanismo de estado sólido, minimizando assim os erros de medida de carga e aumentando a precisão das medidas.

Verificou-se uma maior sensibilidade para as medidas obtidas com uma velocidade de varredura de 5 mV/s. Ambas as velocidades de varredura apresentaram resultados consistentes entre si, no entanto a porosidade obtida com as medidas a 10 mV/s foi maior que a obtida a 5 mV/s. As medidas obtidas a 5 mV/s também apresentaram maior dispersão que as medidas obtidas a 10 mV/s. Verificou-se uma tendência de decaimento da porosidade da camada de fosfato à medida que o tamanho do cristal diminui.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio da USIMINAS S.A. e a participação da CHEMETALL S.A. Gostaríamos de agradecer ao apoio financeiro da CAPES, pela concessão de bolsa de mestrado.

7. BIBLIOGRAFIA

CARLOS, I.A. São Carlos, 1990. Tese (Doutoramento) - USP-IFQSC, DQFM, Universidade Federal de São Carlos.

LEISNER, P. e BENZON, M. E. *Trans. Inst. Metal Finishing*, v. 75, n. 2, p. 88-92. 1997.

LOSCH, A.; SCHULTZE, J.W. e SPECKMAN, H.-D. A new electrochemical method for the determination of the free surface of phosphate layers. EUROCORR'91. Budapest. p. 413-418. 1991.

NOTTER, I. M. e GABE, D. R. *Corrosion Science*, v. 34, n. 5, p. 851-870. 1993.

NOTTER, I. M. e GABE, D. R. *Trans. Inst. Metal Finishing*, v. 68, p. 59-94. 1990.

PONTE, H.A. Estudo da eletrodeposição da liga Cu/Ni sobre aço carbono. São Carlos, 1994. Tese (Doutoramento) UFSCar-DEMA, Universidade Federal de São Carlos.

PONTE, H.A., MAUL, A.M.; ALVARENGA, E.A. 20^o Congresso Brasileiro de Corrosão (20 : 2000 : Fortaleza). Anais. Fortaleza : Abraco. 2000. 1 Cd-Rom.

PONTE, H.A.; MAUL, A.M. Interfinish Latino Americano – EBRATS 97 (1997 : São Paulo). Anais. São Paulo : ABTS. 1997. 1 CD-Rom.

PONTE, H.A.; MAUL, A.M., 1999. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – COBEM 1999 (15 : 1999 : Águas de Lindóia). Anais. Águas de Lindóia : ABCM. 1999. 1 Cd-Rom.