

ANÁLISE POR TÉCNICA ELETROQUÍMICA DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS DE FOSFATO SOBRE AÇO CARBONO

Haroldo de Araújo Ponte⁽¹⁾
Alexandre Michel Maul⁽²⁾
Evandro de Azevedo Alvarenga⁽³⁾

RESUMO:

O trabalho a ser apresentado se refere à aplicação de técnica de dissolução anódica voltamétrica na análise das descontinuidades de revestimentos com relação a poros e trincas passantes. Foram avaliadas a influência de parâmetros como concentração da solução de passivação e de velocidade de varredura sobre a curva padrão de passivação e sobre os índices de porosidade de revestimentos de fosfato tricatiônico Fe/Zn/Mn, obtidos por processos comerciais, sobre substrato de aço galvanizado. Foram utilizados banhos comerciais de fosfatização que permitiram a variação do tamanho de grão dos cristais de fosfato. Uma vez definidas as condições ideais de trabalho, o tamanho dos grãos e o peso de camada foram relacionados com a porosidade. A porosidade apresentou uma tendência de diminuição com o aumento do tamanho de grão.

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 a densidade de carga de passivação do substrato isento de eletrodepósito (densidade de carga padrão de passivação) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido fornece um índice de quantitativo da porosidade.

Palavras-chave: porosidade, fosfatização, dissolução anódica, voltametria.

Evento: 56 ° CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL

Data: 16 a 19 de junho de 2001

Local de realização: MinasCentro, Belo Horizonte/MG, Brasil

⁽¹⁾ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Centro Politécnico, CP 19011, 81531-990, Curitiba/PR, Brasil. hponte@engquim.ufpr.br.

⁽²⁾ Universidade Federal do Paraná, Programa Interdisciplinar Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro Politécnico, 81531-990, Curitiba/PR, Brasil. ammaul@engquim.ufpr.br

⁽³⁾ USIMINAS S.A., Gerência de Pesquisa de Produtos, 35160-900, Ipatinga/MG, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

A área descoberta de um metal através dos poros de um revestimento determina a resistência à corrosão, além da qualidade para atuar como base para aplicação de tintas. Os ensaios para fosfato são divididos em ensaios de corrosão após pintura e ensaios químicos para a camada sem tratamento⁽¹⁾.

Os métodos tradicionais de determinação da porosidade baseiam-se em observação dos poros ativos depois de marcados quimicamente (ensaio químico com ferrocianeto ou outras soluções agressivas, ensaio com água quente, ensaio eletrográfico, salt-spray), sendo em sua maioria qualitativos⁽⁶⁾. Estas técnicas baseadas na observação e contagem de poros não são sensíveis a defeitos de pequenas dimensões, impossibilitando a detecção de pequenas trincas e poros⁽¹³⁾.

Na grande maioria dos ensaios eletroquímicos a amostra a ser analisada é designada como o ânodo na célula eletroquímica. E para que os resultados sejam confiáveis, é necessário que o revestimento seja imune ao eletrólito mesmo quando um potencial anódico é aplicado⁽⁷⁾.

Existe grande número e diversas variantes dos ensaios eletroquímicos para a determinação da porosidade de revestimentos, sendo, geralmente classificados em três grandes grupos^{(9) (10)}:

- Medida do potencial de corrosão;
- Medida da corrente de corrosão;
- Medida da resistência de polarização;
- Medidas coulométricas.

Medidas de potencial de corrosão, foram primeiramente reportadas por Hoar⁽⁵⁾, que verificou que o potencial de amostras revestidas com estanho variava à medida que riscos de diferentes tamanhos eram aplicados à amostra. A técnica oferece grande simplicidade, entretanto possui limitações à medida que temos uma área muito grande ou muito pequena do substrato exposto. Uma medida simples da corrente de corrosão foi proposta por Evans^{(2) (3) (4)}, que sugeriu que se a relação entre a área catódica e o substrato anódico exposto fosse alta o suficiente, a corrente de corrosão fluindo através do cátodo seria praticamente independente da área catódica. Esta corrente resultaria num índice de porosidade. A técnica de polarização linear foi aplicada por Clarke e Britton para estudar revestimentos de estanho-níquel sobre aço. Possui séria limitação em revestimentos de pouca espessura, já que o efeito da resistência no interior dos poros torna-se menos significativa⁽⁷⁾. O trabalho de Notter e Gabe (1993) apresentam um resumo de pesquisadores que trabalharam com estas técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade, para várias combinações revestimento/substrato.

Os ensaios típicos para fosfato são o ensaio com ferrocianeto e o ensaio de deposição de cobre, no entanto os ensaios eletroquímicos garantem um melhor controle das condições de ensaio⁽⁸⁾.

WENG et al. estudaram a porosidade de revestimentos de fosfato de zinco e manganês⁽¹⁴⁾. Utilizaram técnica de resistência de polarização e obtiveram que a porosidade média para revestimentos de zinco e manganês é menor que 1,5 %⁽¹⁴⁾.

Neste trabalho será utilizada a técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica^{(11) (12)}, na qual são medidas as cargas do processo de passivação do substrato. Os aspectos positivos da aplicação desta técnica são o baixo tempo de análise na determinação da porosidade (cerca de um minuto), se comparado com a técnica de potencial de corrosão (a qual necessita um longo tempo para a obtenção de uma leitura estável do potencial) e o fato de não necessitar de uma curva de

calibração, apenas da carga padrão de passivação (substrato com porosidade unitária).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

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 a densidade 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, conforme a expressão:

$$\text{Equação 1} \quad \theta = \frac{Q_{pass}}{Q_{pass}^0}$$

Onde: θ = porosidade, fração da área do substrato exposto ao meio;

Q_{pass}^0 = carga de dissolução/passivação do substrato isento de revestimento;

Q_{pass} = carga de dissolução/passivação do substrato revestido.

As condições necessárias para a aplicação desta técnica são:

- substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação;
- substrato passive quando polarizado anodicamente;
- revestimento permaneça inerte ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que ocorre a passivação^{(11) (12) (1)}

Neste trabalho foram determinadas as condições experimentais mais adequadas à aplicação da técnica e foi avaliada a porosidade do revestimento de fosfato tricatiônico sobre aço galvanizado em 5 condições de fosfatização diferentes.

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e a solução mantida à temperatura ambiente (25 °C). A água utilizada para a preparação de soluções, lavagem de material, lavagem da célula e durante todo o experimento foi água destilada. 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) e a um contra-eletrodo de platina. A célula utilizada foi construída para utilização de eletrodos planos. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 1,23 cm². 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).

As condições de fosfatização utilizadas são descritas a seguir, sendo referenciadas, deste ponto em diante como: condição 1, condição 2, condição 3, condição 4 e condição 5. As condições 1 a 4, foram executadas no laboratório, ou seja, em batelada, de uma empresa fornecedora de banhos comerciais, enquanto a condição 5, foi executada em um processo contínuo.

Desengrase: comum à todas as condições. Neste processo foi utilizado um produto comercial, com uma concentração 3%, a 60 °C por 1,5 minutos.

Refinador: o processo de refino foi utilizado para a obtenção de variação no tamanho dos grãos de fosfato. Na condição 1 foi utilizado um produto comercial, com concentração de 3 g/l, a 25 °C por 50 s. Na condição 2 foi utilizado o mesmo produto, mas com uma concentração de 0,3 g/l, a 25 °C por 10 s. Na condição 3 foi utilizado outro produto (pertencente à mesma linha de produtos mas com diferentes

aditivos), com concentração de 0,3 g/l, a 25 °C por 5 s. Na condição 4 o processo de fosfatização ocorreu sem a utilização de refinador.

Fosfatização: para o processo foi utilizado uma solução comercial para fosfatização tricatiônica Zn/Fe/Mn, a 60 °C por um tempo de 20 a 25 segundos.

Passivador: o processo de passivação utilizou um produto comercial, com concentração de 1 g/l, pH 4,3, a 60 °C por 1,5 minutos.

Secagem: todas as peças foram secadas utilizando ar quente.

A condição 5 corresponde a uma chapa galvanizada e fosfatizada por processo comercial contínuo, executado em uma empresa siderúrgica da área.

2.1. Caracterização da Camada de Fosfato

Para a avaliação do tamanho dos grão foi considerado o valor médio obtido com a utilização de 8 análises de tamanho de grão (**Ver** Tabela 1). Verifica-se uma pequena dispersão entre o tamanho de grãos obtidos para a face A e a face B. Para a construção dos gráficos que relacionam porosidade e tamanho de grão, utilizou-se a média entre as duas faces.

Tabela 1 - Tamanho de grão e peso de camada de fosfato para as condições de fosfatização utilizadas

	Condição de fosfatização									
	1		2		3		4		5	
	A*	B*	A	B	A	B	A	B	A	B
Média por face	3,99	4,09	3,67	4,15	17,3	12,4	71,9	71,5	3,07	4,86
Média geral	4,04		3,91		14,9		71,7		6,96	
Peso de camada (g/m²)	1,66		1,88		2,52		3,09		3,84	

* as letras A e B, indicam frente e verso das chapas, respectivamente.

A Figura 1 apresenta micrografias mostrando o estado superficial da camada de fosfato e sua variação conforme a condição de fosfatização utilizada. As condições de fosfatização 1, 2 e 3 apresentaram morfologia semelhante, forma agulhada para processos em batelada, com diferenças no tamanho dos cristais. A condição 4 apresentou um aspecto característico devido à ausência de refinador e a condição 5 apresentou morfologia característica de camadas de fosfato obtidas por processos contínuos por aspersão.

2.2. Determinação da Porosidade

Inicialmente foram realizadas medidas experimentais com a finalidade de estudar a influência da velocidade de varredura e da concentração da solução de bicarbonato de sódio (KHCO₃) sobre o processo de passivação do zinco.

2.3. Concentração da solução de passivação e velocidade de varredura

Para a análise da concentração da solução de passivação foram testadas quatro

concentrações: 0,25, 0,5, 0,75 e 1 mol/l, conforme apresentado na Figura 2.(A).

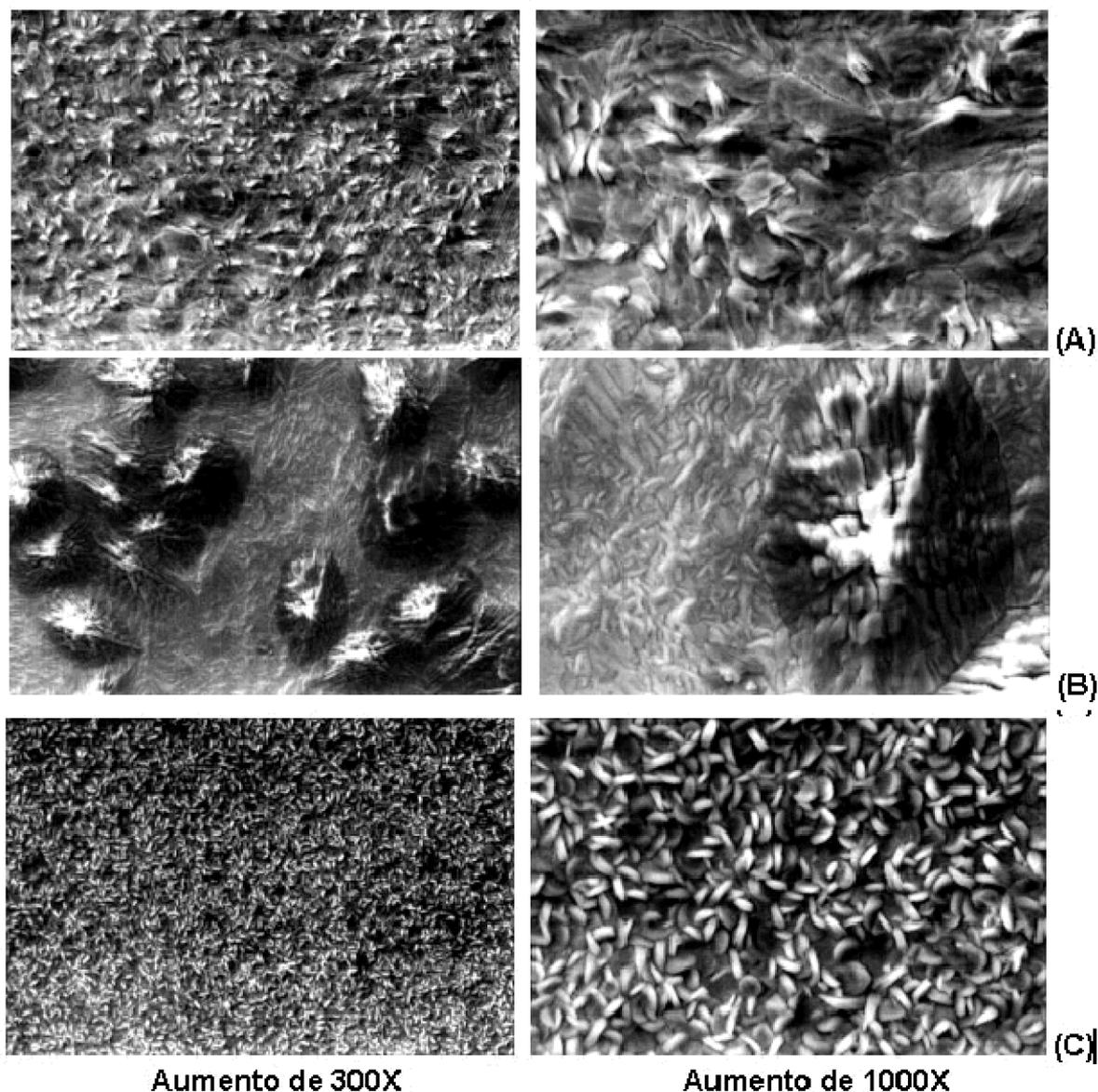


Figura 1 – Micrografias da superfície da camada de fosfato, (A) Condição 3, face A; (B) Condição 4, face A; (C) condição 5, face A

A partir da Figura 2.(A), verifica-se que com um aumento da concentração, existe uma melhor definição do pico de dissolução/passivação do substrato de zinco. Este resultado favorece uma maior sensibilidade na medida da carga envolvida no processo de passivação do substrato.

Na Figura 2.(B) verifica-se que com uma diminuição da velocidade de varredura existe uma melhor definição do pico de passivação. Desta forma, selecionou-se uma solução de bicarbonato de sódio 0,75 mol/l e velocidade de varredura de 5 e 10 mV/s para a realização da medidas de polarização anódica voltamétrica.

Na Figura 3.(A) verificam-se 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 as reações comentadas anteriormente. Verifica-se que a camada de fosfato não

apresenta reação significativa com a solução de dissolução/passivação durante a polarização anódica voltamétrica.

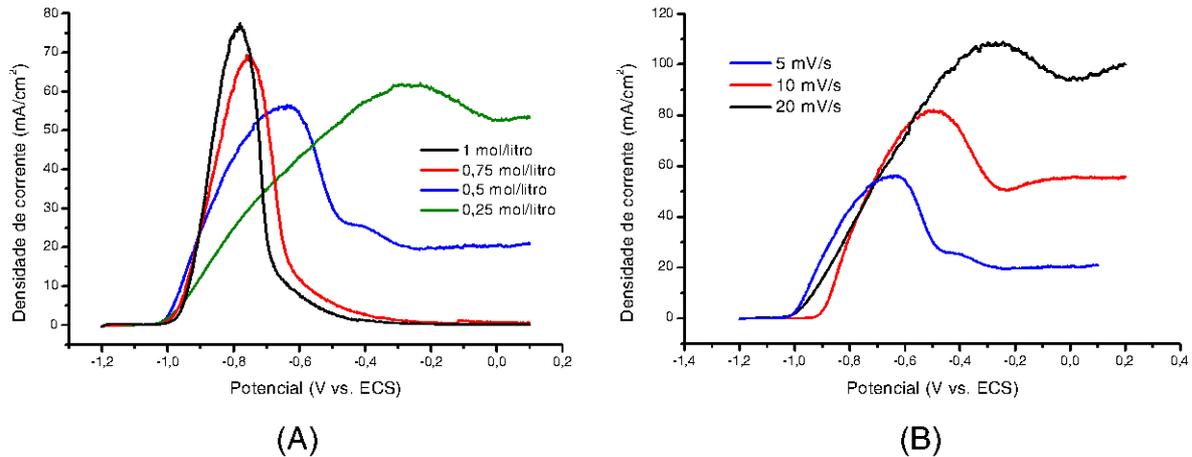


Figura 2 – Influências (A) da concentração da solução de bicarbonato de potássio e (B) da velocidade de varredura, sobre a curva de passivação do zinco

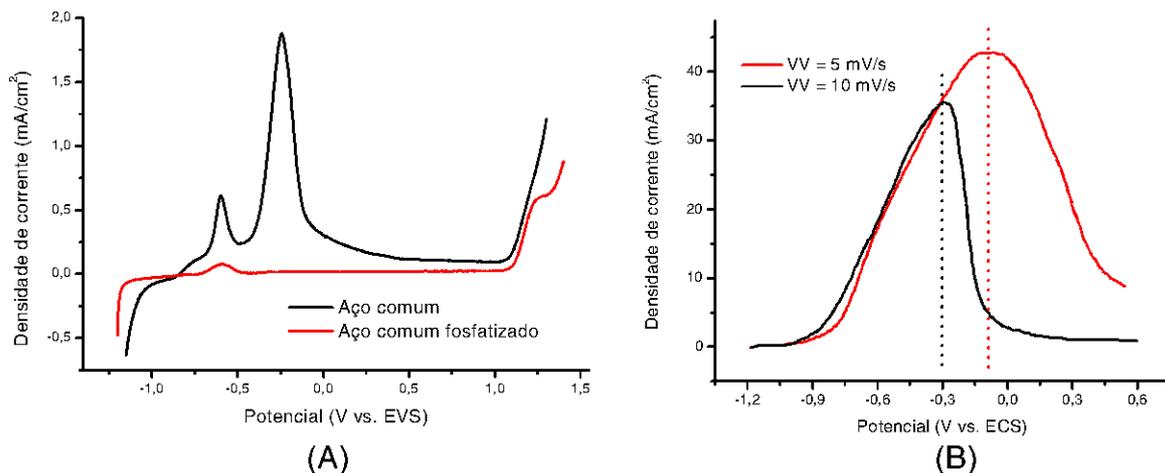


Figura 3 – (A) Voltametrias para a chapa de aço (sem zinco) e para aço comum fosfatizada (sem zinco), VV = 5 mV/s, (B) Voltametrias para chapa de aço galvanizada, VV = 5 e 10 mV/s; Solução: bicarbonato de potássio 0,75 mol/l

Com relação ao comportamento eletroquímico da chapa de aço galvanizado, observa-se na Figura 3.(B) que o processo de dissolução tem início num potencial em torno de -950 mV. Comparando-se as cargas envolvidas no processo de passivação do zinco, no aço galvanizado (Figura 3.(B)), com as cargas envolvidas no processo de passivação do aço comum fosfatizado (Figura 3.(A)), na faixa de potencial em torno de -1,0 até -0,3 V, pode-se considerar que a camada de fosfato não participa do processo de dissolução.

As linhas pontilhadas na Figura 3.(B) indicam os picos das curvas de passivação. A densidade de carga utilizada para o cálculo da porosidade corresponde à área sob a curva até o pico de passivação (linha pontilhada).

2.4. Determinação da Carga de Passivação

O valor da densidade de carga padrão de passivação, Q_{pass}^0 , ou seja, a densidade de carga envolvida no processo de passivação da chapa de aço galvanizada isenta

de revestimento (**Ver** Figura 3.(B)), foi de $2,344 \text{ mC/cm}^2$ para uma velocidade de 5 mV/s e de $1,906 \text{ mC/cm}^2$, para uma velocidade de varredura de 10 mV/s .

Conhecidos os parâmetros: solução de passivação, faixa de potenciais em que a passivação ocorre, carga padrão de dissolução/passivação para o substrato isento de revestimento, pôde-se dar início à determinação da porosidade. Para cada condição de fosfatização (condições 1 a 5), foram realizadas medidas de polarização anódica voltamétrica e calculados o valor da carga de passivação do substrato revestido, Q_{pass} . Conhecido Q_{pass} e utilizando-se a Equação 1, pôde-se determinar a porosidade do revestimento para cada uma destas chapas.

3. RESULTADOS

A Figura 4 apresenta o comportamento referente à amostra na condição 5 em que se observa-se um pico de passivação bem definido. Este comportamento indica um revestimento com pequena porosidade. As condições 1, 2 e 3 não serão apresentadas mas tiveram um comportamento semelhante. A condição 4, devido à sua condição particular de tamanho e morfologia de grão apresentou resultados incoerentes que não serão discutidos neste trabalho.

Observa-se na Figura 4, se comparada com a Figura 3.(B), um deslocamento do potencial de início do processo de passivação do zinco para potenciais mais positivos. Este deslocamento é da ordem de 600 mV . Este deslocamento pode estar associado a alguma alteração do comportamento eletroquímico do zinco resultante do processo de fosfatização, ou devido à queda ôhmica provocada pela existência do revestimento.

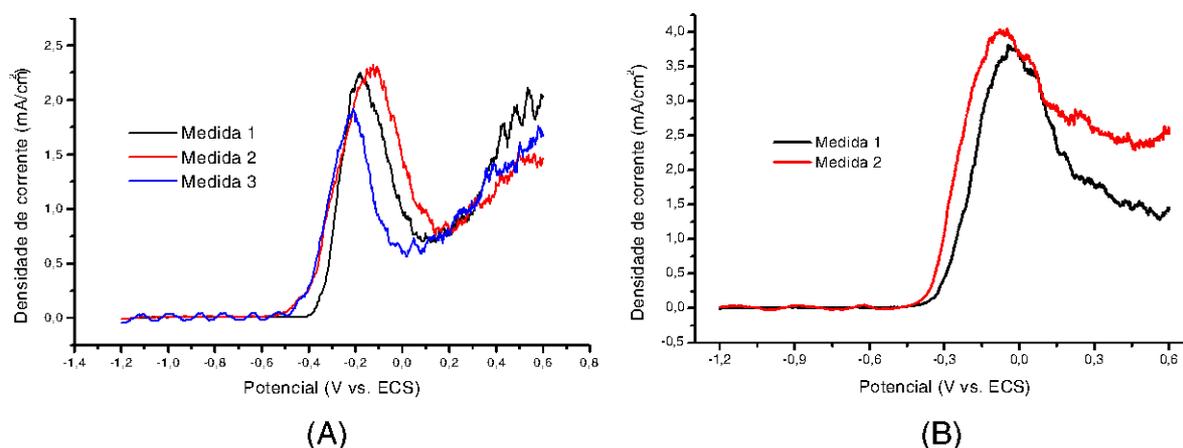


Figura 4 – Voltametrias para chapa de aço galvanizado e fosfatizada, Condição de fosfatização 5, Solução: KHCO_3 $0,75 \text{ mol/l}$, Velocidade de varredura (A) 5 mV/s

Na Figura 5, estão apresentadas comparações entre as voltametrias obtidas a 5 e 10 mV/s para as condições de fosfatização 1, 2, 3 e 5. Verifica-se, que existe um deslocamento do potencial de início da reação de passivação entre a condição 5 (fosfatização contínua) e as condições 1, 2 e 3 (fosfatização em batelada). Este deslocamento está, provavelmente, relacionada com alguma alteração das características do conjunto substrato/revestimento, provenientes de variações no processo de fosfatização das chapas.

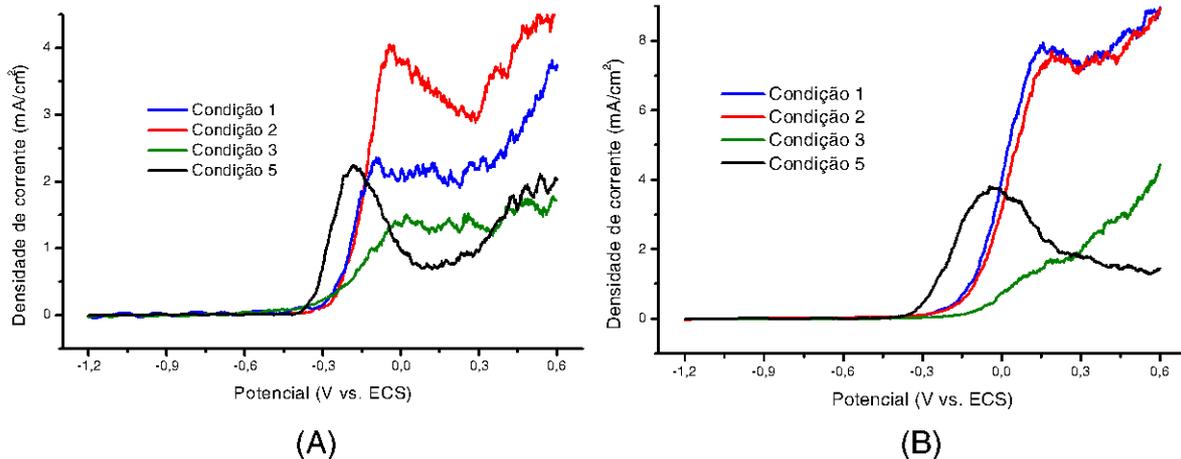


Figura 5 – Voltametrias para a chapa de aço galvanizado e fosfatizadas nas condições 1, 2, 3 e 5, solução: KHCO_3 0,75 mol/l, Velocidade de varredura (A) 5 mV/s e (B) 10 mV/s

Na Figura 6 estão apresentadas voltametrias para chapas de aço galvanizado, aço comum fosfatizado (sem zinco) e aço galvanizado fosfatizado nas condições 1, 4 e 5, obtidas para velocidades de varredura de 5 e 10 mV/s. Verifica-se, novamente, que existe um deslocamento do potencial de início do processo de passivação entre a chapa de aço galvanizada e a chapa de aço galvanizada e fosfatizada. As chapas de aço galvanizadas e fosfatizadas apresentaram um comportamento catódico com relação às chapas de aço galvanizadas.

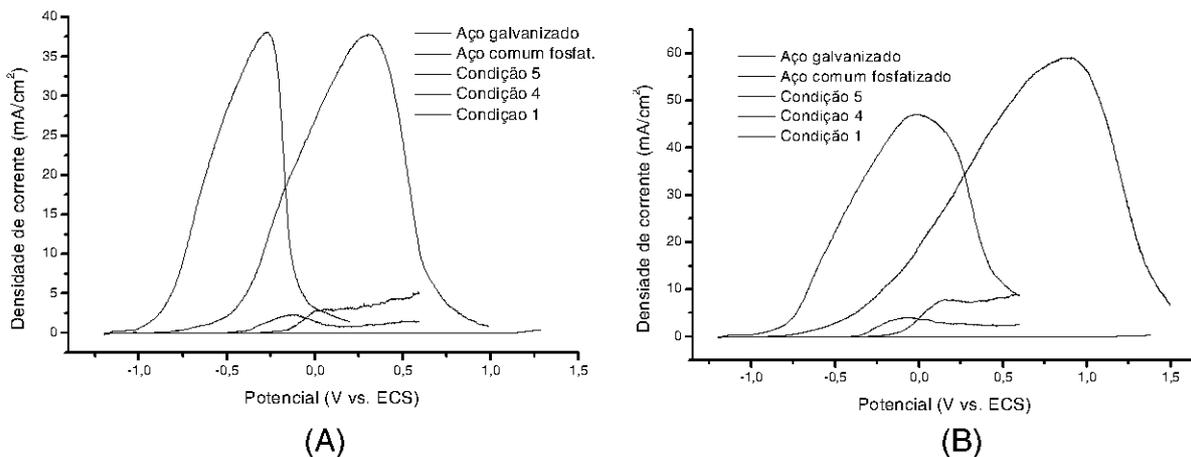


Figura 6 – Comparação entre as voltametrias para aço galvanizado, aço fosfatizado (sem zinco) e aço galvanizado e fosfatizado nas condições 1, 4 e 5, Solução: KHCO_3 0,75 mol/l, Velocidade de varredura (A) 5 mV/s, (B) 10 mV/s

Na Figura 6 observa-se um comportamento atípico para as chapas obtidas na condição 4, com uma grande exposição do substrato e índices de porosidade maiores do que 100%. Este comportamento, pode estar relacionado ao processo de dissolução que ocorre durante o processo de fosfatização, o qual aumenta a rugosidade superficial do zinco e, conseqüentemente, fornece valores incorretos de densidade de corrente de passivação. Devido a este comportamento, esta condição será desconsiderada nas análises posteriores.

Utilizando o procedimento já comentado, pôde-se determinar a os índice de porosidade da camada (**Ver** Tabela 2 e Tabela 3). Com os valores dos índices de

porosidade e conhecendo-se o tamanho de grão médio e peso da camada de fosfato (**Ver** Tabela 1) para cada uma das condições de fosfatização, pôde-se construir gráficos relacionando estas variáveis.

Tabela 2 – Valores de áreas até o pico, densidade de carga de passivação e índices de porosidade para as chapas analisadas, Velocidade de varredura = 5 mV/s

Tipo de chapa	Número de medidas	Área média até pico (cm²)	Densidade de carga de passivação média (mC/cm²)	Porosidade (%)
Aço galvanizado	2	11,72	2,344	1
Condição 1	3	0,36274	0,073	2,97
Condição 2	3	0,50427	0,101	4,12
Condição 3	4	0,25297	0,051	2,08
Condição 5	3	0,2985	0,060	2,46

Tabela 3 – Valores de áreas até o pico, densidade de carga de passivação e índices de porosidade para as chapas analisadas, Velocidade de varredura = 10 mV/s

Tipo de chapa	Número de medidas	Área média até pico (cm²)	Densidade de carga de passivação média (mC/cm²)	Porosidade (%)
Aço galvanizado	2	19,06	1,906	1
Condição 1	3	1,108	0,111	4,98
Condição 2	3	1,197	0,197	5,38
Condição 3	3	0,442	0,044	1,99
Condição 5	2	0,748	0,075	3,36

Observando a Figura 7, verifica-se uma maior sensibilidade para as medidas obtidas com uma velocidade de varredura de 5 mV/s (símbolo vazado). Ambas as velocidades de varredura apresentaram resultados consistentes entre si, e em todos os casos, o índice de porosidade obtido a 10 mV/s (símbolo cheio) foi maior que o obtido a 5 mV/s. No entanto, as medidas obtidas a 5 mV/s apresentaram uma dispersão maior do que as medidas obtidas a 10 mV/s.

Na Figura 7.(A) verifica-se uma tendência de decaimento da porosidade da camada de fosfato com o aumento do tamanho de grão. Isto é válido para a faixa de tamanho de grãos estudada, uma vez que a condição 4, que possuía grãos grandes (**Ver** Tabela 1) apresentou índices de porosidade extremamente altos.

Com a representação da porosidade relacionada com o peso de camada, Figura 7.(B), observa-se uma inversão em relação ao valor de porosidade das chapas produzidas na condição 5 e na condição 3, se comparada com a Figura 7.(A). Isto é uma evidência da influência da morfologia dos grãos da camada. Isso pode ser verificado a partir de uma análise das micrografias apresentadas na Figura 1, onde os cristais de fosfato, obtidos na condição 3, apresentam uma estrutura mais achatada (agulha) favorecendo uma menor porosidade que a estrutura obtida para os grãos da condição 5 (forma de moeda).

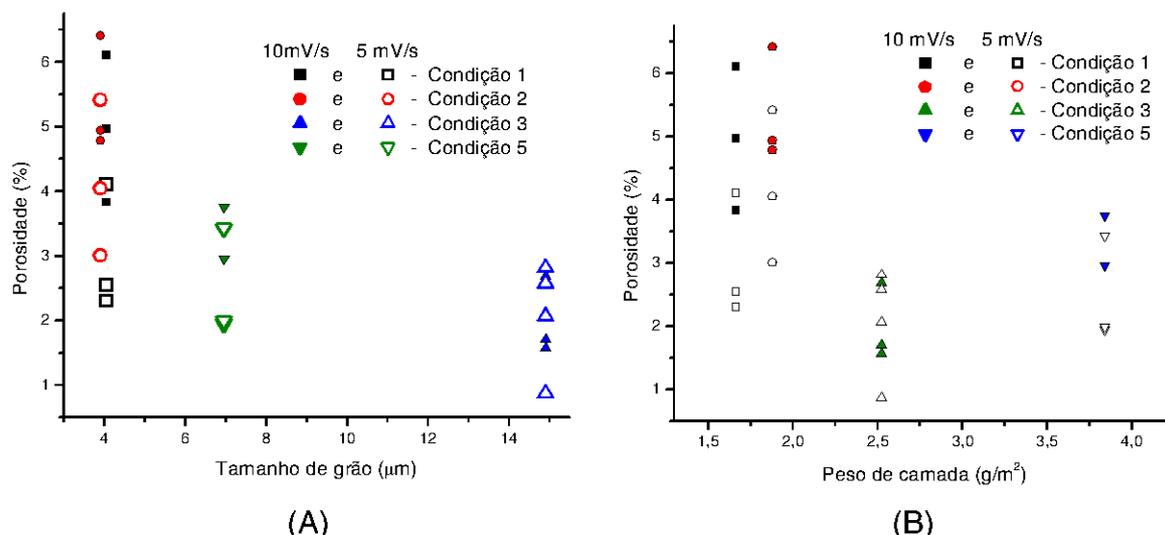


Figura 7 – Variação da porosidade com (A) o tamanho de grão, (B) o peso da camada de fosfato, Solução: bicarbonato de potássio 0,75 mol/l, Velocidade de varredura 5 e 10 mV/s

4. CONCLUSÕES

Pode-se verificar boa sensibilidade da técnica possibilitando a determinação da porosidade de revestimentos de fosfato sobre aço galvanizado até a faixa de 1%.

Há a necessidade de aprofundar o estudo da relação entre o tamanho do grão e o peso da camada (espessura). Nas chapas utilizadas no presente estudo houve variação simultânea de tamanho de grão e peso de camada. Este fato inviabiliza uma melhor interpretação acerca do comportamento observado nos gráficos de variação da porosidade.

Sugere-se a realização de trabalhos complementares, visando um estudo mais detalhado da influência da composição e concentração da solução de dissolução/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. Com este estudo, há uma grande possibilidade de aumento da sensibilidade da técnica permitindo a detecção de porosidade menor que 1%.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio da USIMINAS S.A., fornecendo chapas de aço e recursos financeiros para o desenvolvimento do projeto. Contou com a participação da CHEMETALL S.A., a qual forneceu os banhos de fosfatização e as chapas fosfatizadas nas diferentes condições analisadas. E, finalmente, gostaríamos de agradecer ao apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) CARLOS, I.A. Carlos, 1990. Tese (Doutoramento), USP-IFQSC, DQFM, Universidade Federal de São Carlos.
- (2) Evans, U.R.; SHOME, S.C. Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part I. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 26, p. 137-160. 1950.
- (3) EVANS, U.R.; SHOME, S.C. Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part II. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 27, p. 45-64. 1951.
- (4) EVANS, U.R.; SHOME, S.C. Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part III. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 27, p. 65-74. 1951.
- (5) HOAR, T.P. The electrochemistry of protective metallic coatings, **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 14, p. 33-46. 1938.
- (6) JULVE, Enrique. Determinación de la porosidad de los recubrimientos metálicos obtenidos por vía electrolítica: 1. Métodos utilizados en talleres galvanotécnicos. **Pintura y Acabados**, p. 80-86. 1986.
- (7) LEISNER, P. e BENZON, M.E. Porosity measurements on coatings. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 2, p. 88-92. 1997.
- (8) 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** (1991 : Budapest). Anais. p. 413-418. 1991.
- (9) NOTTER, I.M. e GABE, D.R. The electrochemical thiocyanate porosity test for tinplate. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 68, p. 59-94. 1990.
- (10) NOTTER, I.M. e GABE, D.R. Polarisation resistance methods for measurement of the porosity of thin metal coatings. **Corrosion Science**, v. 34, n. 5, p. 851-870. 1993.
- (11) PONTE, H.A. e MAUL, A.M. Análise quantitativa da porosidade de eletrodepósitos por dissolução anódica voltamétrica, I – Eletrodepósitos de níquel sobre cobre. **Interfinish Latino Americano – EBRATS 97** (1997 : São Paulo). Anais. São Paulo : ABTS. 1997. 1 CD-Rom.
- (12) PONTE, H.A. e MAUL, A.M., Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas. **XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – COBEM 1999** (15 : 1999 : Águas de Lindóia). Anais. Águas de Lindóia : ABCM. 1999. 1 CD-Rom.
- (13) ROOS, J.R.; CELIS, J.P. e CHONGLUN, Fan. Coulometric measurement of the porosity in thin nickel coatings, **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, n. 04, p. 1096-1099. 1990.
- (14) WENG, D.; Jokiel, P., UEBLEIS, A. e BOHEMI, H. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 88, p. 147-156. 1996.