

ANÁLISE POR TÉCNICA ELETROQUÍMICA DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS OBTIDOS POR PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO SOBRE AÇO GALVANIZADO

Haroldo de Araújo Ponte, Alexandre Michel Maul⁽¹⁾, Evandro de Azevedo Alvarenga⁽²⁾
UFPR, Depto Eng. Química, Centro Politécnico, CP. 19011, 81531-990, Curitiba-PR.

⁽²⁾ UFPR, Programa Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Curitiba-PR.

⁽³⁾ USIMINAS, Gerência de Pesquisa de Produtos, CEP 35160-900, Ipatinga-MG.

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. Os revestimentos analisados neste trabalho são camadas de fosfato tricatiônico Fe/Zn/Mn, obtidos por processos comerciais, sobre substrato de aço galvanizado. Foram utilizadas técnicas (banhos) comerciais de fosfatização que permitiram a variação do tamanho de grão dos cristais de fosfato. O tamanho dos grãos dos cristais de fosfato foram correlacionados com a porosidade da camada de fosfato.

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 quantitativo da porosidade.

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

ABSTRACT:

The work to be presented refers to the application of Voltammetric Anodic Dissolution Technique in the analysis of coatings discontinuities with relation to pores and cracks passer-bies. The coatings analyzed in this work were layers of tricationic phosphate (Fe/Zn/Mn), obtained by commercial processes, on galvanized steel substrate. Phosphatization baths used were commercial processes that allowed the variation of the grain size of the phosphate crystals. The phosphate crystals grain size was correlated with the porosity of the phosphate layer.

The Voltammetric Anodic Dissolution Technique used in this work consists in the anodic polarization of the substrate/coating system and measurement of the charge density involved in the substrate passivation process.

The comparison between the passivation charge density of the substrate free from electrodeposit (passivation standard charge density) and that involved in the passivation of the covered substrate supplies a quantitative porosity index.

Key-words: porosity, phosphatization, anodic dissolution, voltammetry.

1. INTRODUÇÃO

A área descoberta de um metal através dos poros determina a qualidade das camadas 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 e ensaios químicos para a camada sem tratamento⁽¹⁾.

Existem muitos ensaios qualitativos da porosidade, mas os ensaios quantitativos são menos numerosos e em muito casos menos satisfatórios. Os métodos tradicionais de determinação da porosidade baseiam-se em observação dos poros ativos depois de serem marcados quimicamente (ensaio químico com ferrocianeto ou outras soluções agressivas, ensaio com água quente, ensaio eletrográfico, câmaras de salt-spray), sendo em sua grande maioria qualitativos⁽²⁾. 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 pequenos⁽³⁾.

Na grande maioria dos ensaios eletroquímicos a amostra a ser analisada é designada como o ânodo na célula eletroquímica. O revestimento deve ser imune ao eletrólito mesmo quando um potencial anódico é aplicado⁽⁴⁾. 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^(5, 6):

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

Medidas de circuito aberto, foram primeiramente reportadas por Hoar⁽⁷⁾, 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 tem-se uma área muito grande ou muito pequena do substrato exposto. Uma medida simples da corrente de corrosão foi proposta por Evans^(8,9, 10), 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 significativo⁽⁴⁾.

As tabelas 1 a 3 apresentam um resumo de pesquisadores que trabalharam com técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade.

Apesar de considerável esforço experimental, os procedimentos de ensaio para determinação da porosidade por técnica de resistência de polarização, ainda não se tornaram muito bem-aceitas devido a algumas limitações, tipicamente^(5, 6):

- Incertezas com relação aos valores para b_A e b_C que são específicos para combinações metal/substrato;
- Incertezas com relação às curvas de calibração para os valores de porosidade obtidos;
- Incertezas com relação ao método e à validade das equações.

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. Além da técnica eletroquímica (resistência de polarização) uma técnica que mede o tempo para a

passivação anódica do metal exposto através dos poros, também é utilizada⁽¹⁾. Neste trabalho será utilizada uma técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica^(11, 12), na qual são medidas as cargas do processo de dissolução/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). Ou seja, com apenas duas medidas, é possível obter um índice quantitativo da porosidade do revestimento.

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:

- que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação;
- que o substrato passeive 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 e 1999).

Neste trabalho foi analisado a porosidade do revestimento de fosfato sobre aço galvanizado. As chapas utilizadas para a realização deste trabalho 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.

O eletrólito selecionado para o processo de polarização anódica voltamétrica foi uma solução de bicarbonato de potássio (KHCO_3) 0,75 mol/litro. 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 espiral. A célula utilizada foi construída para 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). Para a realização do trabalho, foram utilizadas chapas fosfatizadas em cinco condições de fosfatização diferentes, 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. As chapas de aço utilizadas eram chapas comerciais, com uma camada de zinco de 48/48 g/m², para as condições 1 a 4 e 26/26 g/m² para a condição 5.

Desengraxe: todas as chapas passaram pelo mesmo processo de desengraxe. Neste processo foi utilizado um produto comercial, com uma concentração 3%, a uma temperatura de 60 °C por 1,5 minutos.

Refinador: o processo de refino foi utilizado para a obtenção de variação do tamanho e morfologia dos grãos de fosfato. Na condição 1 foi utilizado um produto comercial, com concentração de 3 g/l, a temperatura: ambiente por 50 segundos. Na condição 2 foi utilizado o mesmo produto, mas com uma concentração de 0,3 g/l, a temperatura ambiente por 10 segundos. Na condição 3 foi utilizado um outro produto (pertencente à mesma linha de produtos mas com diferentes aditivos), com concentração de 0,3 g/l, a temperatura ambiente por 5 segundos. Na condição 4 o processo de fosfatização ocorreu sem a utilização de refinador.

Fosfatização: para o processo foi utilizado uma solução comercial para fosfatização tricatiónica Zn/Fe/Mn, a temperatura de 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 temperatura de 60 °C por 1,5 minutos.

Secagem: todas as peças foram secadas utilizando ar quente.

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

A variação no processo de fosfatização foi realizado objetivando obter variação no tamanho do cristal e, conseqüentemente, no peso de camada de fosfato.

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 4). 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.

As Figuras 1 a 5 são micrografias mostrando o estado superficial da camada de fosfato e sua variação conforme a condição de fosfatização utilizada.

2.2. Determinação da Porosidade

Após selecionada uma condição considerada adequada (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.

Na Figura 6 verificam-se dois picos na curva do aço comum, muito provavelmente associados com reações de oxidação do ferro a Fe²⁺ e Fe³⁺. Na curva do aço comum fosfatizado, existe apenas um pequeno pico, correspondente a uma das 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.

Com relação ao comportamento eletroquímico da chapa de aço galvanizado observa-se na Figura 7 que o processo de dissolução tem início num potencial em torno de -1,0 V.

Comparando-se as cargas envolvidas no processo de dissolução/passivação do zinco, no aço galvanizado, com as cargas envolvidas no processo de dissolução/passivação do aço comum fosfatizado, na faixa de potencial em torno de $-1,0$ V, pode-se considerar que a camada de fosfato não participa do processo de dissolução.

A Figura 8 apresenta uma curva típica de dissolução/passivação para uma chapa de aço galvanizada e fosfatizada, utilizando-se uma velocidade de varredura de 5 mV/s. Observa-se, um deslocamento do potencial de início do processo de dissolução/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 passivação. A linha pontilhada indica o pico da curva de dissolução/passivação e a densidade de carga utilizada para o cálculo da porosidade corresponde à área sob a curva e até a linha pontilhada. Baseado nesses resultados, verifica-se que as três condições consideradas necessárias para a aplicação da técnica de dissolução anódica voltamétrica para a análise da porosidade foram obtidas.

2.3. Determinação da Carga de Passivação

Em seguida, determinou-se a 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. O valor desta carga máxima de passivação foi relacionada a um depósito com porosidade unitária, 100% de zinco exposto. O valor médio da densidade de carga padrão 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, apresentada na Figura 7, foi de $2,43$ mC/cm². Todas as voltametrias para determinação da carga de passivação do substrato revestido foram realizadas em triplicada. Conhecidos os parâmetros: solução de passivação, faixa de potenciais em que a passivação ocorre e carga padrão de dissolução/passivação para o substrato isento de revestimento pôde-se dar início à determinação da porosidade para cada uma das condições de fosfatização. Para cada condição de fosfatização (condições 1 a 5), foram realizadas medidas de polarização anódica voltamétrica e calculado o valor da carga de dissolução/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.

A Figura 9 apresenta o comportamento referente à amostra na condição 5 em que se observa-se um pico de dissolução/passivação bem definido. Este comportamento indica um revestimento com pequena porosidade.

3. RESULTADOS

Na Figura 10, estão apresentadas comparações entre as voltametria obtidas para as diversas condições de fosfatização estudadas. Verifica-se, que existe um deslocamento do potencial de início do processo de dissolução/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.

Na Figura 11, 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, agora provenientes do processo de conversão de superfície utilizado (fosfato). O deslocamento do potencial, com relação à condição 5, é da ordem de 700 mV para as medidas realizadas a velocidades de varredura de 5. 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.

Observa-se também que na condição 4 existe uma grande exposição do substrato. Este aumento da carga pode estar relacionado ao aumento da rugosidade superficial do substrato e à grãos muito grandes. Esse aumento da rugosidade superficial é devido ao ataque da solução de passivação durante o processo de fosfatização. Devido a este comportamento, esta condição será desconsiderada nas análises posteriores.

Deve-se salientar, que o comportamento das chapas obtidas na condição 4 foi completamente atípico, pois as medidas indicaram índices de porosidade maiores 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.

Utilizando o procedimento já mencionado, pôde-se determinar a porosidade da camada (ver Tabela 6). Com os valores dos índices de porosidade obtidos na Tabela 6, e conhecendo-se o tamanho de grão médio e peso da camada de fosfato (ver Tabela 5) para cada uma das condições de fosfatização, pode-se construir gráficos relacionando estas variáveis.

Observando a Figura 12, verifica-se uma sensibilidade razoável para as medidas obtidas com uma velocidade de varredura de 5 mV/s. Verifica-se uma tendência de decaimento da porosidade da camada de fosfato com relação ao tamanho de grão.

Com a representação da porosidade com o peso de camada, observa-se uma inversão em relação ao valor de porosidade das chapas produzidas na condição 5 e na condição 3. Isto é uma evidência da influência da espessura de camada na porosidade do revestimento de fosfato e do tipo de grão. Isso pode ser verificado a partir de uma análise das micrografias apresentadas nas Figuras 1 a 5, onde os cristais de fosfato, obtidos na condição 3, apresentam uma estrutura mais achatada favorecendo uma menor porosidade que a estrutura obtida para os grãos de fosfato nas condições 1 e 2.

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, entretanto, 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 a continuidade deste estudo, há uma grande possibilidade de aumento da sensibilidade da técnica permitindo a detecção de porosidades menores 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) LOSCH, A.; SCHULTZE, J.W. e SPECKMAN, H.-D. A new electrochemical method for the determination of the free surface of phosphate layers. p. 413-418.
- (2) 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.
- (3) ROOS, J. R., CELIS, J. P. e CHONGLUN, Fan. Coulometric measurement of the porosity in thin nickel coatings, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, n. 04, pp. 1096-1099. 1990.
- (4) LEISNER, P. e BENZON, M. E. Porosity measurements on coatings. Trans. Inst. Metal Finishing, v. 75, n. 2, p. 88-92. 1997.
- (5) NOTTER, I. M. e GABE, D. R. The electrochemical thiocyanate porosity test for tinplate. Trans. Inst. Metal Finishig, v. 68, p. 59-94. 1990.
- (6) 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.
- (7) HOAR, T. P. The electrochemistry of protective metallic coatings, J. Electrodepositors' Tech. Soc., v. 14, p. 33-46. 1938.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (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.

Tabela 1 – Trabalhos prévios utilizando valores de potencial de corrosão para a determinação da porosidade (6)

Autores	Revestimento	Substrato	Eletrólito
Hoar	Estanho	Aço	NH ₄ SCN concentrado
Shome e Evans	Níquel	Aço	3% NaCl e 1,5 % H ₂ O ₂
Morrissey	Ouro	Cobre	0,1 M NH ₄ Cl ou 0,1 M KCl
Morrissey	Paládio	Cobre	0,1 M NH ₄ Cl
Weirick	Níquel	Urânio	0,1 M KCl
Dietrich e Johnson	Níquel	Urânio	0,1 M KCl
Notter, Warwick e Gabe	estanho	Aço	0,5 NH ₄ SCN

Tabela 2 – Trabalhos prévios utilizando valores de corrente de corrosão para a determinação da porosidade

Autores	Revestimento	Substrato	Eletrólito
Shome e Evans	Níquel	Aço	3% NaCl + 10 ml/l sal de rochelle
Ehrhardt	Ouro	Cobre	5 % H ₂ SO ₄
Kamm et al.	FeSn ₂	Aço	Suco de uva natural
Ciambrone	Ouro	Cu, Fe e Ni	1 M AgNO ₃ em (CH ₃ O) ₂ SO ₂
Mansfeld e Parry	Ni-22Fe	Cu em Cu-Be	3% NaCl
Freitag	Ni-22Fe	Cu em Cu-Be	Na ₄ P ₂ O ₇
Morrissey	Ouro	Cobre	0,1 M NH ₄ Cl
Sherlock et al.	Estanho	Aço	Citrato pH 4
Katser et al.	Estanho	Aço	100 g/l NH ₄ SCN
Slepushkin et al.	Prata	Latão	2 M NH ₄ F + 1 M NaCl
Spassakaya	Níquel	Latão	0,1 M NaCl
Tsurumaru et al.	Estanho	Aço	0,2 M Na ₂ CO ₃ + 0,2 M NaHCO ₃ + 0,005 M NaCl, pH 5
Murphy et al.	Estanho	Aço	100 g/l NH ₄ SCN, pH 7,9
Roos et al.	Níquel	Latão	50 g/l Na ₂ SO ₄ + 1 g/l sal de rochelle

Tabela 3 – Trabalhos prévios utilizando valores de condutância de polarização para a determinação da porosidade

Autores	Revestimento	Substrato	Eletrólito
Morrissey	Ouro	Cobre	0,1 M NH ₄ Cl
Sherlock et al.	Estanho	Aço	0,5 M NH ₄ Cl
Notter, Warwick e Gabe	Estanho	Aço	0,5 NH ₄ SCN

Tabela 4 - Tamanho de grão para as diversas condições de fosfatização analisadas

Numero da medida	Tamanho de grão (μm)									
	1A*	1B*	2 ^A	2B	3A	3B	4A	4B	5 ^A	5B
1	3,31	3,24	3,24	3,98	15,4	11,5	64,5	83,3	2,73	4,69
2	3,18	4,55	3,31	3,29	16,9	8,62	68,2	79,2	3,50	4,54
3	3,71	4,99	3,07	3,74	23,8	11,4	74,3	57,7	2,48	3,63
4	4,05	3,26	2,84	4,89	16,4	16,0	65,9	77,1	3,48	4,59
5	4,34	4,68	3,68	4,61	17,7	18,9	86,2	59,8	2,95	5,35
6	4,89	4,51	4,48	4,72	17,5	11,8	79,0	77,0	3,20	5,11
7	4,71	4,06	4,20	4,30	19,0	11,5	65,7	79,4	3,12	5,62
8	3,70	3,40	4,56	3,65	11,8	9,47	71,5	58,4	3,09	5,33
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	

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

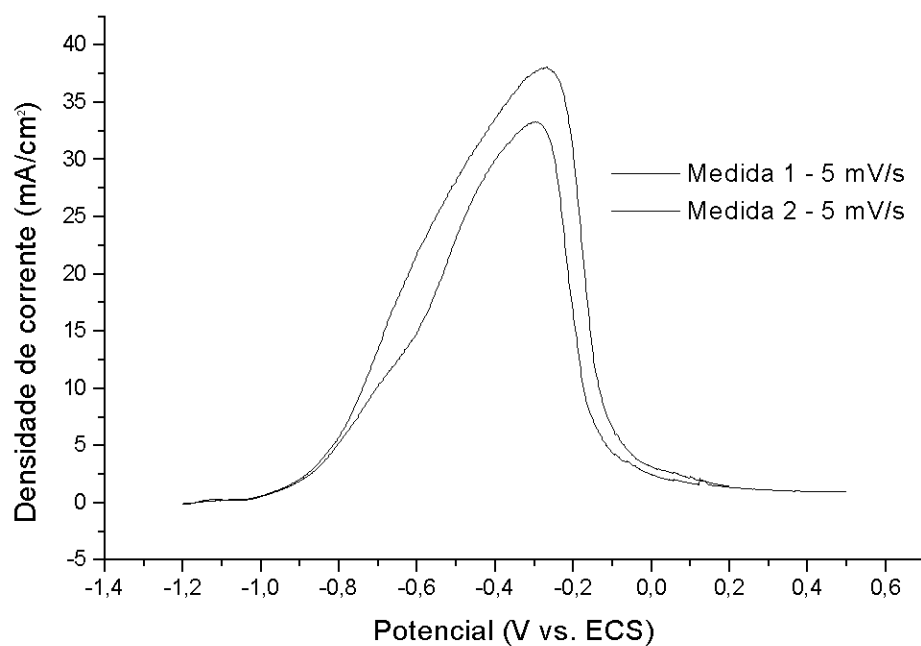


Figura 7 – Voltametrias para chapa de aço galvanizada - KHCO₃ 0,75 mol/litro – velocidade de varredura 5 mV/s

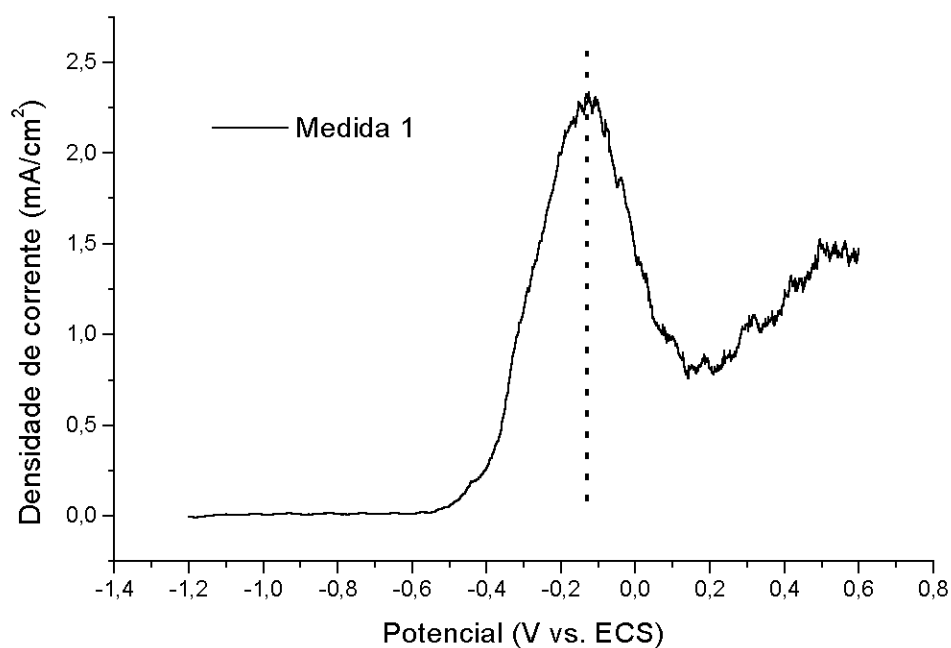


Figura 8 – Voltametria típica para chapa de aço galvanizada e fosfatizada - KHCO₃ 0,75 mol/litro

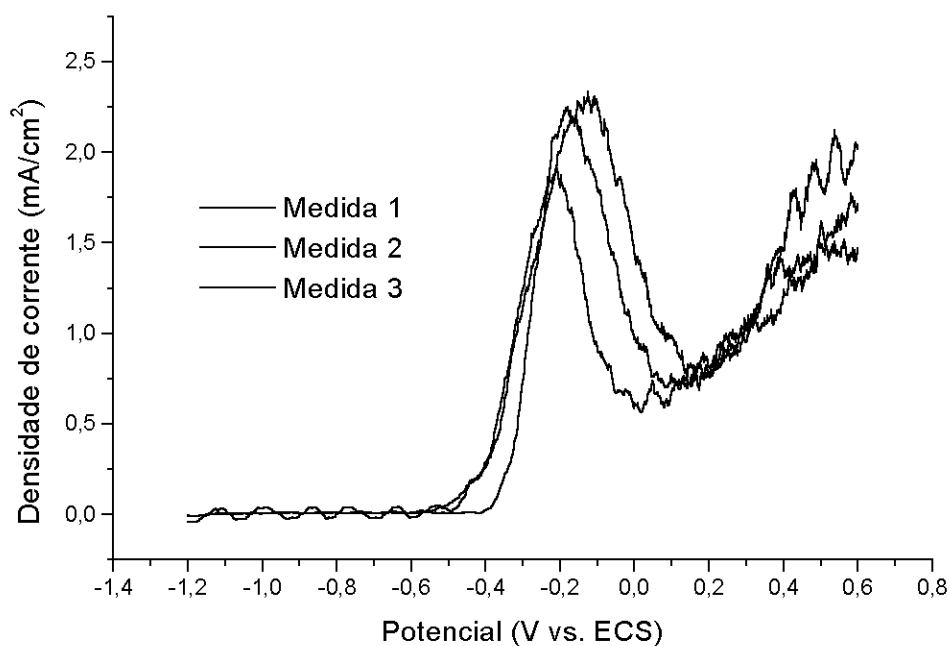


Figura 9 – Voltametria para chapa de aço galvanizado e fosfatizada – condição de fosfatização 5 - KHCO_3 0,75 mol/litro – velocidade de varredura 5 mV/s

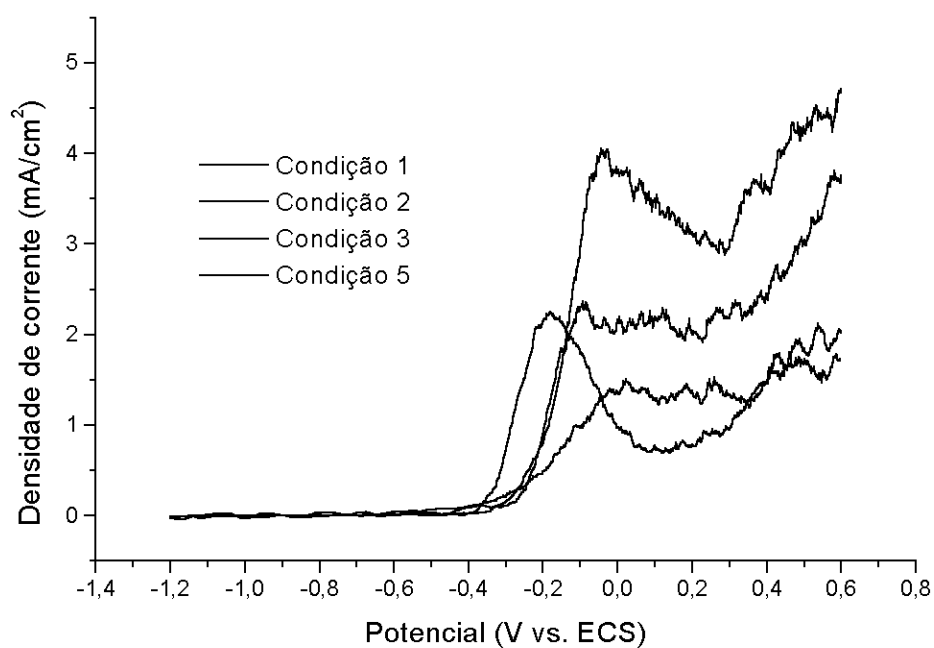


Figura 10 – Voltametrias para a chapa de aço galvanizado e fosfatizadas nas condições 1, 2, 3 e 5 – KHCO_3 0,75 mol/litro – velocidade de varredura 5 mV/s

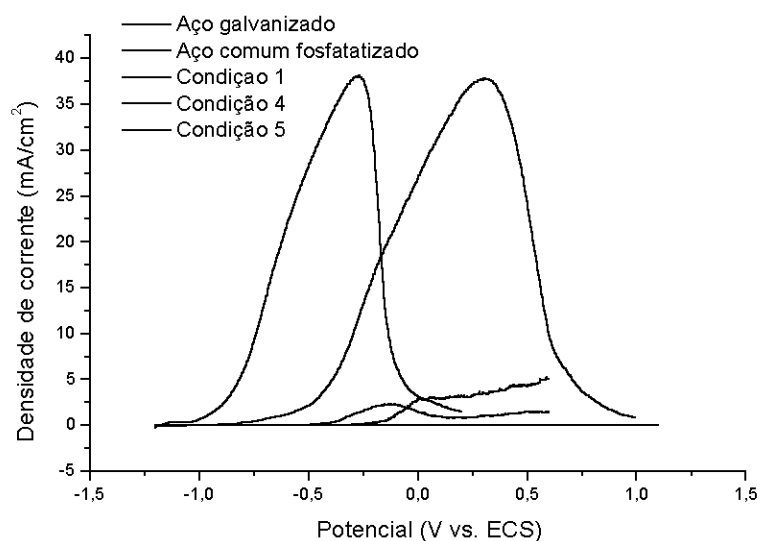


Figura 11 – Voltametrias para a chapa de aço comum fosfatizada (sem zinco) e para chapas de aço fosfatizada nas condições 1, 4 e 5 – KHCO_3 0,75 mol/l – velocidade de varredura 5 mV/s

Tabela 6 – 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 (cm^2)	Densidade de carga de passivação média (mC/cm^2)	Porosidade (%)
Aço galvanizado	2	12,1357	12,1357	1
Condição 1	3	0,36274	0,36274	2,97
Condição 2	3	0,50427	0,50427	4,12
Condição 3	4	0,25297	0,25297	2,08
Condição 5	3	0,2985	0,2985	2,46

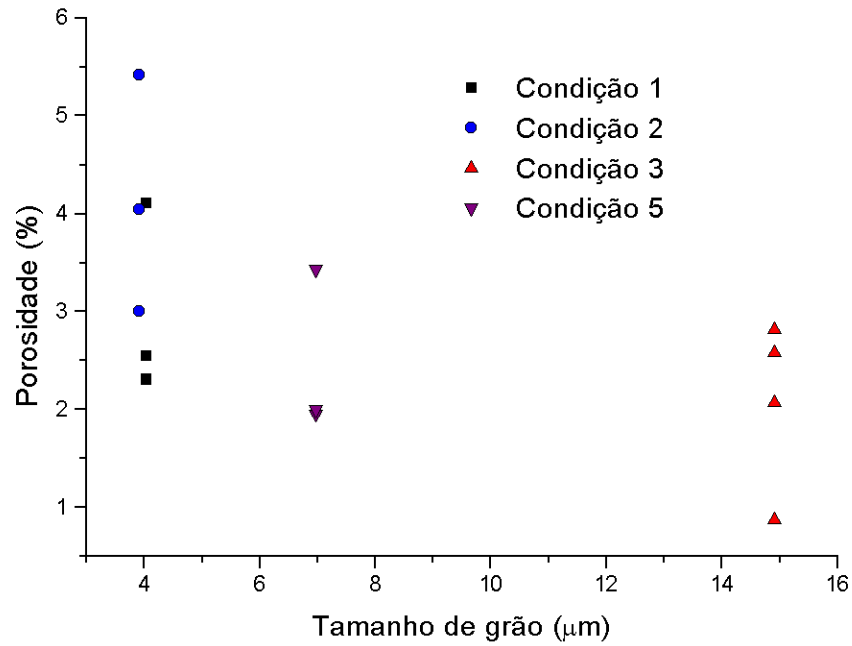


Figura 12 – Variação da porosidade com o tamanho de grão

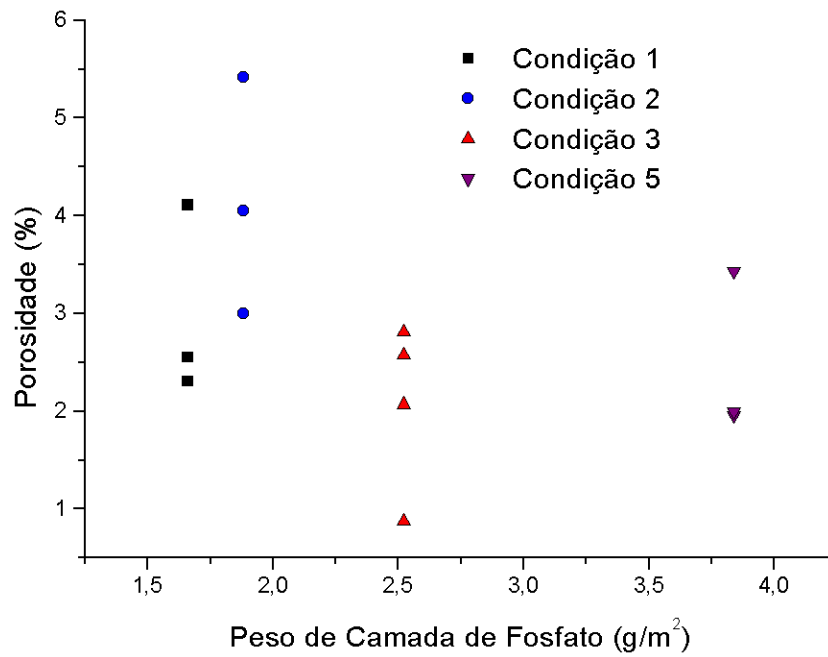


Figura 13 – Variação da porosidade com o peso da camada de fosfato