

TRATAMENTOS ALTERNATIVOS À CROMATIZAÇÃO COM CROMO HEXAVALENTE E SEUS EFEITOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO ALUMÍNIO 1050¹

Wagner Izaltino Alves dos Santos²
 Daniel Sierra Yoshikawa²
 Sergio Luiz de Assis³
 Isolda Costa³

Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar a potencialidade de alguns pré-tratamentos para substituição do cromo hexavalente. Foi avaliada a resistência à corrosão de cinco tratamentos da superfície do alumínio 1050: (1) passivação à base de Cr VI, (2) passivação à base de Cr III, (3) crescimento de óxido seguido por tratamento com moléculas auto-organizáveis (SAM), (4) crescimento de óxido associado com partículas cerâmicas de zircônio e (5) crescimento de óxido associado com partículas cerâmicas de zircônio, seguido por tratamento com SAM. A resistência à corrosão das amostras tratadas foi avaliada por ensaios eletroquímicos e ensaios de névoa salina. As amostras submetidas aos ensaios de névoa salina foram divididas em três grupos: (a) amostras sem revestimento orgânico (verniz poliéster), (b) amostras com revestimento orgânico e (c) amostras com revestimento orgânico e com risco para expor o substrato. A caracterização da resistência à corrosão associada com os vários tratamentos permitiu observar que os tratamentos para crescimento de óxido seguido por tratamento com SAM e o tratamento de passivação à base de Cr III tratamentos mostraram-se alternativas em potencial para substituição do tratamento de passivação com Cr VI.

Palavras-chave: Alumínio; Corrosão; Passivação; Tratamentos superficiais.

ALTERNATIVE TREATMENTS FOR CROMATIZATION WITH HEXAVALENT CHROMIUM AND ITS EFFECTS ON THE CORROSION RESISTANCE OF ALUMINUM 1050

Abstract

The objective of this study was to investigate the potentiality of some pre-treatments for replacement of hexavalent chromium. The 1050 aluminum surface was prepared by five types of surface treatments, specifically: (1) passivation based on Cr VI solution, (2) passivation based on Cr III solution (3) immersion in boiling water to favor oxide growth followed by treatment with self-assembling molecules (SAM), (4) treatment specified in (3) associated with ceramic particles of zirconium and (5) immersion in boiling water to favor oxide growth associated with ceramic particles of zirconium followed by treatment with SAM. The corrosion resistance of the surface treated samples was evaluated by electrochemical tests and salt spray tests. The samples exposed to salt spray tests were divided into three groups: (a) samples without organic coating (varnish polyester), (b) samples with organic coating and (c) samples with organic coating and scratch to expose the substrate to the corrosive environment. The characterization of the corrosion resistance associated to the various surface treatments tested showed that two of these treatments could be used for replacement of passivation with hexavalent chromium. These treatments were passivation with trivalent chromium and the treatment of immersion in boiling water for oxide growth followed by immersion in solution with self-assembling molecules.

Key words: Aluminum; Corrosion; Passivation; Surface treatments.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestre, IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

³ Doutor, IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

1 INTRODUÇÃO

O alumínio apresenta grande utilidade no cotidiano, devido às suas propriedades, como por exemplo, a relação resistência/peso. Esta relação resistência/densidade é altamente vantajosa para ligas de alumínio em relação às demais ligas usadas como materiais estruturais, por isso, o seu uso na indústria automotiva e aeronáutica. Outra propriedade importante a ser considerada, é a resistência à corrosão, pois os metais sofrem transformações e tendem a retornar a sua forma mais estável, geralmente, na forma de óxidos.

Uma das propriedades do alumínio é a rapidez de formação de uma camada de óxido compacta e passiva quando em contato com o ar. Tal camada é estável em meios neutros ou pouco agressivos, $\text{pH} > 4$ ou < 9 . Nesse sentido é fundamental proteger o alumínio e suas ligas do contato com o meio corrosivo e, entre as opções existentes, os revestimentos orgânicos são os mais utilizados. Tais revestimentos protegem o substrato metálico pelo princípio de proteção por barreira. Os revestimentos orgânicos, além de serem utilizados como protetores frente à corrosão, também são freqüentemente aplicados com fins estéticos. Todavia, esses revestimentos não são impermeáveis, e a umidade e os agentes agressivos penetram através do revestimento, atingem a superfície do metal e promovem a corrosão. Neste sentido faz-se necessário o uso de um tratamento que anteceda o revestimento orgânico.

Entre os diversos tratamentos utilizados antes da aplicação de revestimento orgânico sobre ligas de alumínio, pode-se citar as camadas de conversão à base de cromo,⁽¹⁻⁴⁾ os tratamentos à base de silanos⁽⁵⁻⁸⁾ as camadas e moléculas auto-organizáveis,⁽⁹⁻¹⁵⁾ e muitos outros.

O tratamento de conversão à base de cromo é o mais difundido e que apresenta excelentes propriedades anti-corrosivas. Esse processo possui um baixo custo, facilidade de manipulação e controle dos banhos. Porém, devido à toxicidade e caráter carcinogênico do Cr VI, seu uso tem sido limitado desde os anos 80. Nos EUA, a agência EPA (*Environmental Protection Agency*) é o principal órgão regulador do uso de cromatos.⁽¹⁶⁾ A União Européia também se manifestou por meios de suas diretivas como a RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*), na qual proíbem a utilização de produtos perigosos, entre eles o cromo VI, nos processos de fabricação de produtos.⁽¹⁷⁾ Uma das doenças relacionada com a exposição a cromatos (inalação) é o câncer de pulmão. Por essas razões o mercado tem buscado a substituição dos processos que envolvam soluções com cromo VI, por tratamentos alternativos.

As camadas auto-organizáveis de moléculas de hidrocarbonetos em geral funcionam como uma barreira dificultando a permeação de eletrólito e de espécies agressivas ao substrato, proporcionando uma melhora na resistência à corrosão de materiais metálicos.⁽⁹⁾ Diferentes moléculas fazem parte desta classe, existindo moléculas específicas para um ou mais tipos de substrato como, por exemplo, difosfonildecano para camadas de óxido de alumínio⁽¹⁰⁾ e alcanotóis para ouro,⁽¹⁸⁾ prata⁽¹⁹⁾ e cobre.⁽²⁰⁾

O crescimento artificial de camada de óxido por imersão em água fervente é usado com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão em ligas de alumínio após processos de anodização.⁽²¹⁾ Tal camada de óxido quando crescida artificialmente sem o processo de anodização proporciona uma superfície com boa resistência à corrosão.⁽¹⁴⁾

O uso de nanotecnologia em tratamentos de superfície, com destaque para tratamentos à base de zircônio, é outra linha de pesquisa que tem produzido resultados promissores, resultando em melhoria significativa em relação a impactos ambientais e boas propriedades relacionadas à resistência a corrosão.^(22,23)

Lunder et al.⁽²⁴⁾ estudaram a formação da camada de conversão à base de Zr/Ti para a liga de alumínio AA6060, e afirmaram que devido ao aumento do pH na região em torno dos intermetálicos, essa região torna-se preferencial para a formação do óxido de Zr/Ti. Verificaram que o comportamento eletroquímico da liga AA6060 em solução 0,1 M de NaCl não é significativamente influenciado pela camada de conversão, apresentando apenas uma leve redução das atividades catódicas. As camadas de conversão de Zr/Ti não mostraram aumento de resistência à corrosão no trabalho daqueles autores.

Segundo Lee et al.,⁽²⁵⁾ a associação de camadas auto-organizáveis com nanocerâmicas de zircônio resulta na formação de um filme nanohíbrido de base orgânica – inorgânica. Tal filme mostrou que é possível a adsorção de moléculas auto organizáveis sobre filmes de ZrO₂.

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a potencialidade de tratamentos alternativos de preparação da superfície do alumínio e suas ligas que não gerem rejeitos ou produtos prejudiciais ao ambiente e à saúde humana. A busca destes tratamentos visa a substituição do tratamento de cromatização amarela (cromo hexavalente), para resistência a corrosão.

Uma característica impar deste estudo é a avaliação da resistência à corrosão de novos tratamentos para a superfície do alumínio 1050, desenvolvidos em escala laboratorial. A investigação das propriedades de corrosão foi realizada com ensaios acelerados em câmara de névoa salina e por métodos eletroquímicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados corpos-de-prova de alumínio 1050, cuja composição química é mostrada na Tabela 1, com três dimensões diferentes: 1) 40 mm x 60 mm (amostras preparadas para ensaios eletroquímicos), 2) 35 mm x 60 mm (amostras preparadas para ensaios acelerados em câmaras de névoa salina com e sem aplicação de revestimento orgânico) e 3) 60 mm x 70 mm (amostras preparadas para ensaio acelerado em câmara de névoa salina com a aplicação de revestimento orgânico e incisão).

Tabela 1. Composição química do alumínio comercialmente puro AA1050 (% massa)⁽²⁶⁾

Fe	Cu	Mg	Mn	Si	Sn	Zn	Al
0,339	0,009	0,037	0,011	0,177	<0,183*	57,58*	Balanço

*ppm

Todas as amostras de alumínio 1050 foram lixadas com lixas de carvão de silício # 400 sendo em seguida lavadas com água deionizada e secadas com soprador térmico.

Após preparação da superfície, as amostras de alumínio 1050 foram submetidas aos tratamentos identificados por: (1) CR VI, (2) CR III, (3) OS, (4) OZ e (5) OZS, conforme detalhado na Tabela 2. Todas as amostras foram submetidas previamente ao tratamento de desengraxe e desoxidação.

Após preparação da superfície, alguns dos corpos-de-prova (Alumínio 1050) foram recobertos com um revestimento orgânico (verniz), de secagem rápida, à base de poliéster e, após secagem do revestimento, em alguns dos corpos-de-prova foi

realizado uma incisão (risco) vertical, com auxílio de lâmina de corte, para exposição do substrato ao meio corrosivo. A aplicação do revestimento foi realizada pelo processo de imersão (*dip coating*), com velocidade controlada de entrada e saída de $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os corpos-de-prova foram imersos uma única vez no verniz, ficando imersos durante 2 minutos e, em seguida, secados em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos.

Ensaio de corrosão acelerada foram realizados em câmara de névoa salina de acordo com a norma ASTM B117 [27]. Para este ensaio foi utilizada uma câmara de corrosão acelerada, EQUILAM modelo SSG1. A evolução da corrosão na superfície exposta dos corpos-de-prova ao longo do ensaio foi realizada por meio de registros fotográficos.

Tabela 2. Tratamentos realizados nos corpos-de-prova de alumínio 1050

Tratamento	Descrição
Desengraxe e desoxidação	1ª etapa: Desengraxante de baixa alcalinidade (Surtec® 133) 2ª etapa: Desengraxante de alta alcalinidade (Surtec® 181-B) 3ª etapa: Desoxidante ácido (Surtec® 495-B) O tempo de imersão adotado em cada etapa e a temperatura das soluções foram 3 min e $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, respectivamente. Entre cada etapa, os corpos-de-prova foram enxaguados com água deionizada.
CR VI	Imersão durante 3 min em solução passivante de cromo hexavalente, a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Surtec® 653)
CR III	Imersão durante 2 min (para amostras sem aplicação posterior de revestimento orgânico) e 1 min (para amostras com posterior aplicação de revestimento orgânico) em solução passivante de cromo trivalente, a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Surtec® 650)
OS	Imersão durante 20 min em água em ebulição, seguido por imersão durante 3 h em solução com 90 ppm de alceno difosfonato, $[\text{PO}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}(\text{OH})_2]$, no qual $(10 < n < 12)$, (Gardobond X4661), a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$.
OZ	Imersão durante 20 min em solução aquosa de 1g/L de partículas de zircônia (ZrO_2) em ebulição e constante agitação.
OZS	Imersão durante 20 min em solução aquosa de 1g/L de partículas de zircônia (ZrO_2) em ebulição e constante agitação, seguido por imersão durante 3 h em solução com 90 ppm de alceno difosfonato, $[\text{PO}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}(\text{OH})_2]$, no qual $(10 < n < 12)$, (Gardobond X4661), a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$.

O arranjo experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos consistiu em uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl e o contra eletrodo foi uma tela de uma liga de platina e ródio. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de $3,14 \text{ cm}^2$.

A caracterização eletroquímica foi feita por medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em solução aquosa de NaCl em concentração 10 mM em períodos correspondentes a 24h, 48h e 72h de imersão. Os ensaios de EIE foram realizados no PCA sempre após as medidas de PCA usando o frequencímetro *Gamry EIS 300* acoplado ao potenciostato (*Gamry modelo PCI/300*) e controlado pelo software *Echem Analyser 135*. As medidas de EIE foram obtidas em uma faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz, com sinal de 10 mV de amplitude de perturbação e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década.

Curvas de polarização anódica foram obtidas na faixa de potenciais de -20 mV em relação ao potencial de circuito aberto até +1300 mV em relação ao eletrodo de referência, e as curvas de polarização catódica, a partir de +20 mV em relação ao PCA até -300 mV também em relação ao PCA, com taxa de varredura de 1 mVs^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação do PCA em função do tempo após 72h de imersão é mostrada na Figura 1. É possível verificar instabilidade do PCA para os tratamentos de crescimento do óxido (imersão em água em ebulição) em presença de partículas de zircônia (OZ e OZS), indicativo da formação de revestimentos mais defeituosos que os demais. Isto pode ocorrer pela incorporação de partículas no óxido que evitem a formação de filmes mais homogêneos. O tratamento de passivação com cromo hexavalente, todavia, resultou em potenciais bem mais baixos e mais estáveis em comparação aos demais, provavelmente por causar polarização da reação catódica.

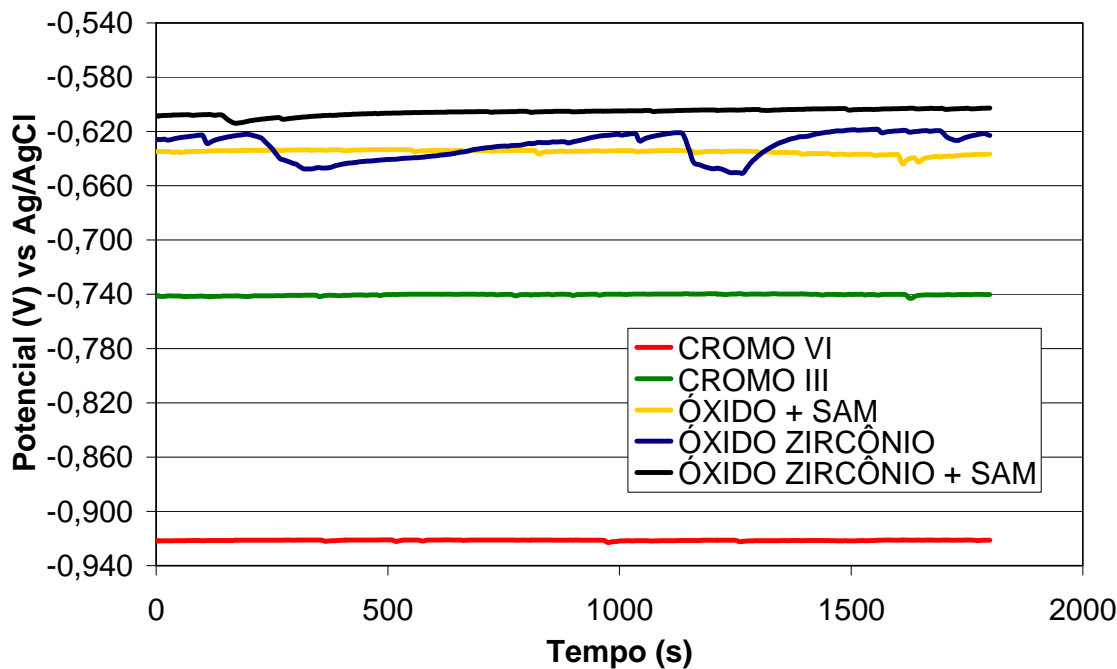


Figura 1. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para Alumínio 1050 após 72h de imersão em solução de NaCl 10 mM, para os seguintes tratamentos: CR VI, CR III, OS, OZ e OZS.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode) para os diversos tratamentos após 3 dias de imersão em solução 10 mM de NaCl são mostrados na Figura 2.

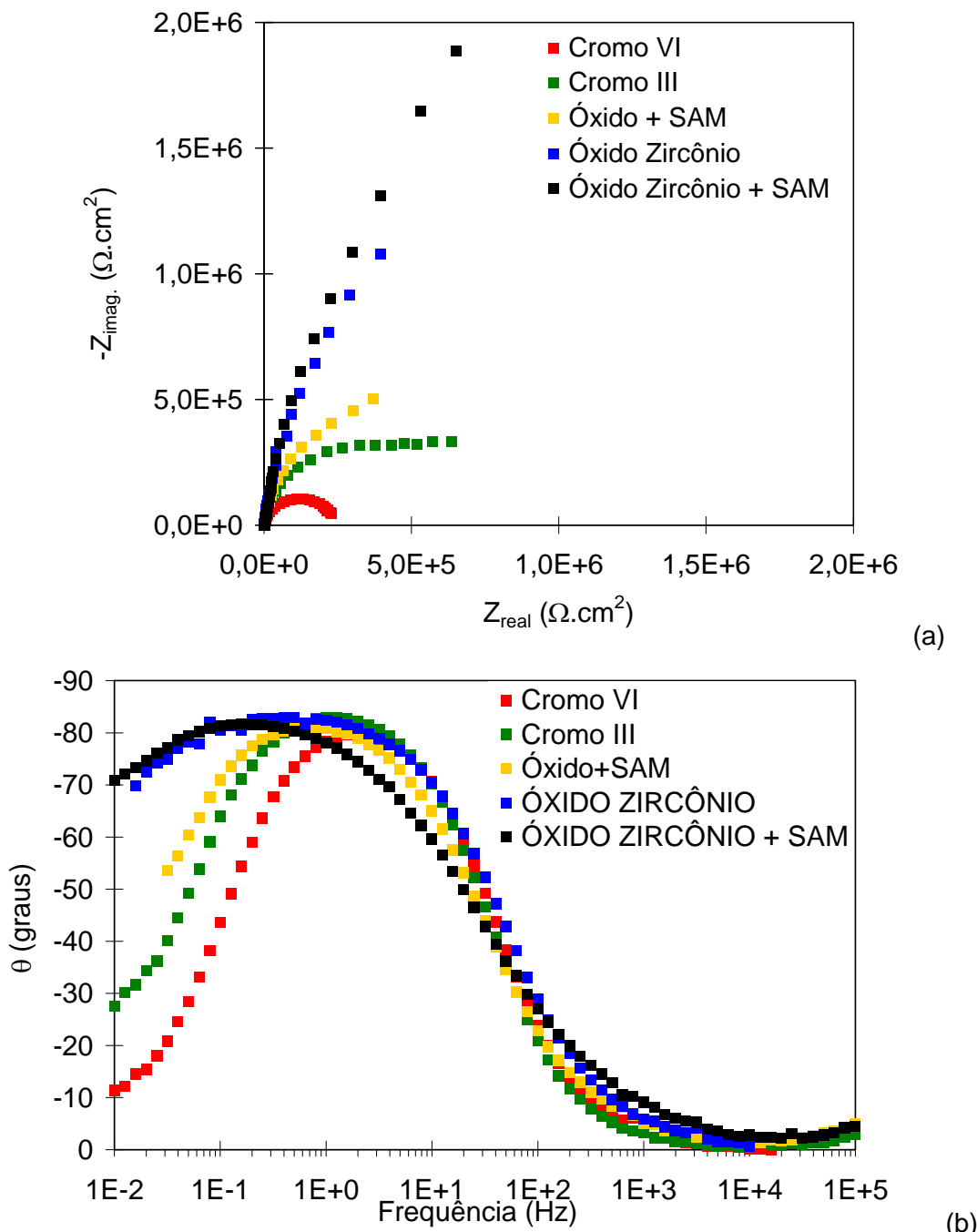


Figura 2. Diagramas de (a) Nyquist e (b) ângulo de fase de Bode para alumínio 1050 com vários tratamentos, após 3 dias de imersão em solução 10 mM de NaCl.

A Figura 2 indica que os tratamentos que envolveram imersão em água em ebulição para crescimento do óxido foram associados a maiores impedâncias, particularmente os que envolveram partículas de zircônia (tratamentos OZ e OZS). Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram que estes últimos tratamentos produziram respostas mais capacitivas em baixas frequências, e picos de ângulos de fase em mais baixas frequências em comparação aos demais tratamentos, sugerindo que a maior parte das superfícies obtidas pelos tratamentos OZS e OZ encontra-se passiva.

A Figura 3 apresenta as superfícies testadas após 168h de ensaio de névoa salina, nas condições: (I a-e) sem revestimento, (II a-e) com revestimento e (III a-e) com revestimento orgânico e incisão

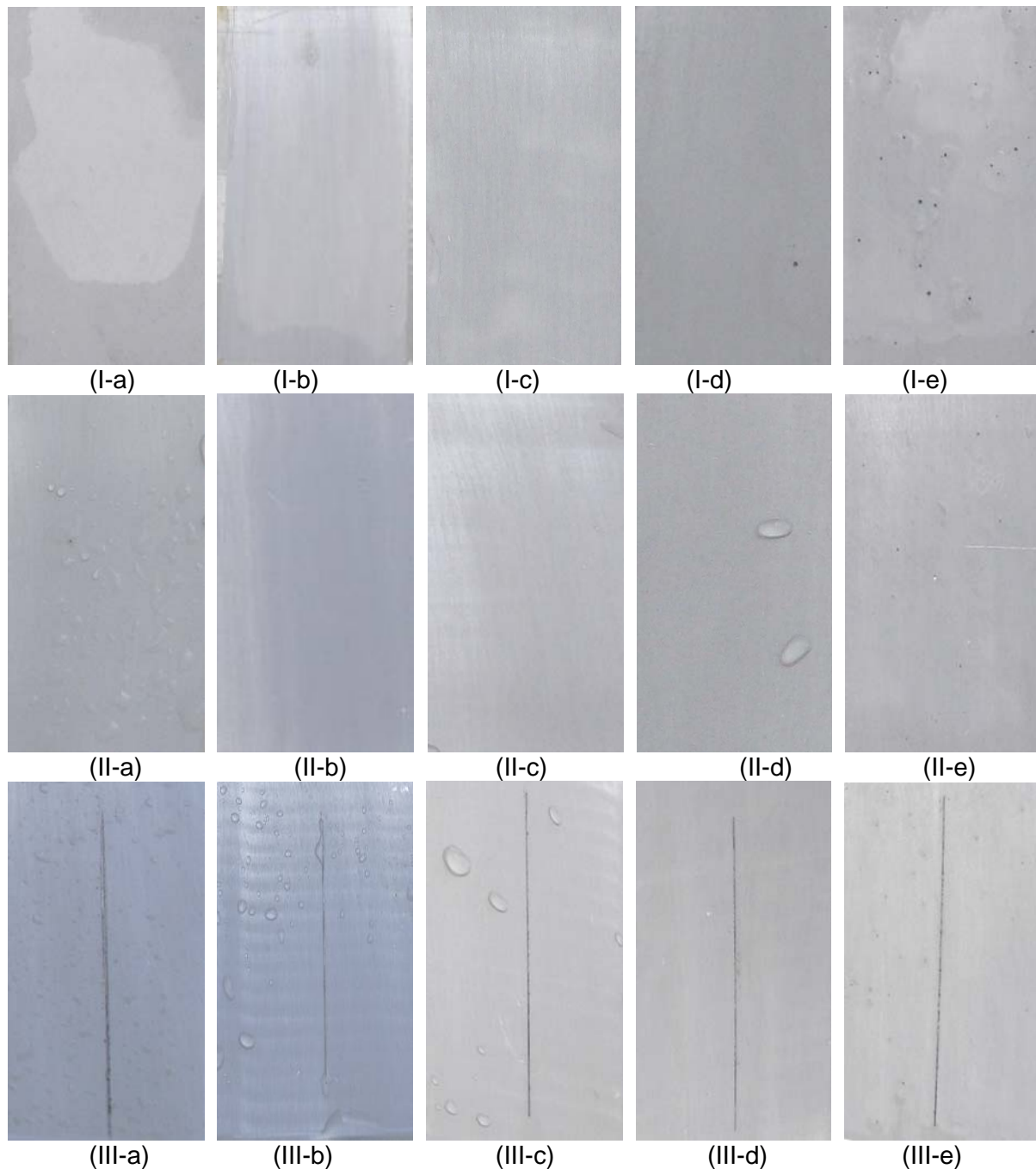


Figura 3. Superfície do alumínio 1050 após 168h de ensaio de névoa salina [ASTM B117] com tratamentos (a) Cr VI, (b) Cr III, (c) OS, (d) OZ, e (e) OZS, (I) sem revestimento, (II) com revestimento sem incisão e (III) e com revestimento e incisão.

Os resultados dos ensaios de névoa salina segundo ASTM B117 mostram a presença de pites associados aos tratamentos que favoreceram o crescimento de óxido em presença de partículas de zircônia (OZ e OZS). Isto pode ser explicado pela incorporação destas partículas no óxido crescido durante tratamento, deixando-o mais heterogêneo e suscetível ao ataque localizado. É

interessante salientar que estes tratamentos foram associados com as maiores impedâncias, o que se explica pelo fato desta técnica avaliar a superfície como um todo e a maior parte da superfície encontrar-se passiva e a presença das partículas na camada de óxido acarretar em maior resistência ôhmica do filme. Estes resultados mostram a importância do uso combinado de diferentes técnicas para avaliação da resistência à corrosão dos materiais de forma a se obter uma caracterização mais completa o que possibilita uma especificação mais apropriada dos tratamentos. Os resultados de ensaio de névoa salina corroboram as medidas de PCA as quais indicaram maior susceptibilidade a corrosão por pite para os tratamentos OZ e OZS.

Os tratamentos de passivação com cromo hexavalente e cromo trivalente e o tratamento para crescimento de óxido seguido por tratamento com SAM foram os associados com as menores impedâncias, mas também os que apresentaram maior resistência à corrosão por pites. Vale a pena salientar que o tratamento à base de Cr VI utilizado foi um tratamento de passivação e não um tratamento de conversão. Os tratamentos de passivação com cromo trivalente e de crescimento de óxido seguido por tratamento com moléculas auto-organizáveis apresentaram-se como alternativas potenciais para substituição da passivação com cromo hexavalente.

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os tratamentos associados com maiores impedâncias (OZ e OZS) foram também os que apresentaram maior suscetibilidade à corrosão por pites. Por outro lado, o tratamento realizado por imersão em água fervente para crescimento de óxido seguido por imersão em solução com moléculas auto-organizáveis (SAM) e o tratamento de passivação com cromo trivalente e a passivação com cromo hexavalente apresentaram maior resistência à corrosão por pites, sendo que os dois primeiros mostraram-se tratamentos potencialmente alternativos para substituição da passivação com cromo hexavalente.

Os resultados do presente trabalho permitiram observar a importância de se combinar vários métodos de caracterização da resistência à corrosão dos materiais uma vez que os tratamentos que foram associados com as maiores impedâncias foram também os relacionados com a maior susceptibilidade à corrosão por pites.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IPEN/CNEN-SP e à FAPESP pelo uso das dependências e subsídios ao trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 FRANKEL, G.S.; MCCREERY, R.L. "Inhibition of Al Alloy Corrosion by Chromates, Electrochemical Society Interface, v.10, p.34, 2001.
- 2 ZHAO, J.; FRANKEL, G.S.; MCCREERY, R.L., Corrosion Protection of Untreated AA2024-T3 in Chloride Solution by Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy, Journal Electrochemical Society, v.145, p.2258 1998.
- 3 CAMPESTRINI P., S. BÖHM S., SCHRAM T., TERRY H., DE WIT J.H.W., Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 410, p.76, 2002a.
- 4 CAMPESTRINI P., VAN WESTING E.P.M., DE WIT J.H.W., Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation, Electrochimica Acta, 46, p. 2631, 2001b



- 5 PALOMINO L.E.M., AOKI V.I., DE MELO H.G., Microstrutural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-t3 covered with Cu-rich smut, *Electrochimica Acta* 51, p. 5943, 2006.
- 6 PALOMINO L.E.M., SUEGAMA P.H., AOKI I.V., MONTEMOR M.F., DE MELO H.G., Electrochemical study of modified cerium-silane bilayer on Al alloy 2024-T3, *Corrosion Science*, v.51, p.1238, 2009.
- 7 TRABELSI W., CECILIO P., FERREIRA M.G.S., MONTEMOR M.F., Electrochemical assessment for the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for pretreatment of galvased steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, 54, p.276, 2005.
- 8 CABRAL A., DUARTE R.G., MONTEMOR M.F., ZHELUDKEVICH M.L., FERREIRA M.G.S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphidepre-treated AA2024-T3, *Corrosion Science*, 47, p.869, 2005.
- 9 WANG D., NI YUHUA, HUO Q., TALLMAN D. E., Self assembled monolayer and multilayer thin films on aluminium 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study, *Thin Solids Films*, 41,p. 177-185, 2005.
- 10 MAEGE I., JAEHNE E., HENKE A., ADLER H-J. P., BRAM C., STRATMANN M., Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interface, *Progress In Organic Coatings*, 34, p.1-12, 1998.
- 11 REIS F.M., DE MELO H.G., COSTA I., EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer, *Electrochimica Acta*, 51, p.1780-1788, 2006.
- 12 YOSHIKAWA D.S., ASSIS S.L., IZALTINO W.A.S., SOUZA S., COSTA I., Estudo do comportamento de corrosão da liga 5052 tratada com moléculas auto-organizáveis, *Tratamento de Superfície*, v.1, p.24, 2009.
- 13 IZALTINO W.A.S., ASSIS S.L., SOUZA S., YOSHIKAWA D.S., COSTA I., Self assembling molecules as corrosion inhibitors for the 1050 aluminium alloy, In: *EUROCORR 2009 - The European Corrosion Congress*, Nice, v. 1, 2009.
- 14 SOUZA, S.; YOSHIKAWA D.S., ASSIS S.L., IZALTINO W.A.S., COSTA I., Efeito de tratamento com moléculas auto-organizáveis no comportamento de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3, In: *11o Seminário de Metais Não-Ferrosos*, 2009, São Paulo. *11o Seminário de Metais Não-Ferrosos*. São Paulo : Editora TecArt Ltda., v.1, p. 215, 2009.
- 15 SOUZA, S.; YOSHIKAWA, D. S.; IZALTINO, W. A. S.; ASSIS, S. L.; COSTA, I., Self-assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum, *Surface & Coatings Technology*, v.204, p.3238, 2010.
- 16 EPA FEDERAL REGISTER, NATIONAL Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Aerospace Manufacturing and Rework Facilities, v. 60 (170), p. 45947. September 1995.
- 17 DIRECTIVE 2002/95/EC, The European Parliament And Of The Council On The Restriction Of The Use Of Certain Hazardous Substances In Electrical And Electronic Equipment. p L37-19. 2003.
- 18 BAIN C.D., TROUGHTON E.B., EVAL Y-T., WHITESIDES G.M., NUZZO R.G., Formation of monolayer films by spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the Chemical Society*, v.11, p.321, 1989.
- 19 ULMAN A., Formation and structure of self assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 96, 4, p.1533-1554, 1996.
- 20 STEWART K.R., WHITESIDES G.M., GODFRIED H.P., SILVEIRA I.F. Improved adhesion of thin conformal organic films to metal surface, *Reviews of Scientific Instruments*, 57, 7, p.1381-1383, 1986
- 21 BALTAT-BAZIA, A.; CELATI, N.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H.; WIART, R. Electrochemical impedance spectroscopy and electron microscopies applied to the structure of anodic oxide layers on pure aluminium. *Materials Science Forum*, v. 111-112, p. 359-368, 1992.
- 22 BOSSARDI K., Nanotecnologia aplicada a tratamento superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. 2007. 77 p. Dissertação (Mestrando em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007



- 23 DRONIOU P., FRISTAD W.E., Nanoceramic-based conversion coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems, *Organic Finishing*, v. 103, n. 12, p. 41-43, 2005.
- 24 LUNDER O., SIMENSEN C., YU Y., NISANCIOGLU K., Formation and characterization of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium, *Surface and Coatings Technology*, v. 184, p. 278-290, 2004.
- 25 LEE B.H., IM K.K., LEE K.H., IM S., SUNG M.M., Molecular layer deposition of ZrO₂-based organic-inorganic nanohybrid thin films for organic thin film transistors, *Thin Solid Films*, v. 517, p. 4056, 2009.
- 26 SZURKALO, M. Investigação do efeito de moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão da liga de alumínio 1050. 2009 27, 43-46 p. Dissertação (Mestrando em Ciências na área de tecnologia nuclear – matérias) IPEN, São Paulo. 2009
- 27 ASTM B-117; Methods of Salt-Spray (Fog) Testing, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02, (Philadelphia, PA: ASTM)