



PASSIVAÇÃO, COM CAMADA ESPESSA, À BASE DE SAIS DE CROMO TRIVALENTE APLICADA EM TEMPERATURA AMBIENTE SOBRE AÇO ELETROZINCADO¹

Alessandra Setúbal Santos²
 Célia Regina Tomachuk³
 Fernanda Martins Queiróz⁴

Resumo

O processo de passivação do aço eletrozincado é muito importante, especialmente, como meio de proteção contra a corrosão e a espessura da camada obtida pode incrementar ainda mais tal proteção. Existe no mercado tratamento de conversão à base de sais de cromo trivalente com camada espessa, no entanto, são operados à 60 °C. Com o intuito de atender a demanda do mercado nacional e internacional que almeja processos com baixo consumo de energia, eletrólito com baixo teor de sais de cromo trivalente e ambientalmente amigáveis foi desenvolvido um processo com somente 20% de sais de cromo trivalente no banho e com aplicação em temperatura ambiente. Os ensaios de resistência à corrosão foram realizados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de cloreto e ensaios acelerados em câmara de névoa salina, de acordo com a norma ASTM B117:2009. A associação desses ensaios forneceu uma avaliação mais completa do comportamento frente à corrosão da camada de passivação obtida. Os resultados obtidos com relação à aparência, brilho, homogeneidade, espessura de camada e resistência à corrosão foram similares aos apresentados pelo produto à base de cromo trivalente existente no mercado e ao tratamento de conversão à base de sais de cromo hexavalente.

Palavras-chave: Passivação espessa; Eletrozincado; Cromo trivalente.

TRIVALENT CHROMIUM-BASED THICK LAYER PASSIVATION TREATMENT APPLIED ON ELECTROGALVANISED STEEL AT ROOM TEMPERATURE

Abstract

The passivation process of electrogalvanised steel is very important, especially for improving of the corrosion protection and the thickness of the layer obtained can further enhance such protection. In the market exists Cr(III)-based thick layers passivation, however, are operated around 60 °C. In order to attend market demand a new process with only 20% of the chromium content was developed, which operates at room temperature. The corrosion behavior was investigated through electrochemical impedance spectroscopy technique in chloride solution and accelerated tests in salt spray chamber according ASTM B117:2009 norm. The combination of these tests provided a more complete assessment of the behavior against corrosion of layer passivation obtained. The results with respect to appearance, brightness, uniformity, layer thickness and corrosion resistance were similar to those presented by the Cr(III) based passivation existing market and the Cr(VI) based conversion treatment.

Key words: Thick layer passivation; Electrogalvanised; Trivalent chromium.

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

² *Tecnóloga em Gestão Ambiental, SurTec do Brasil Ltda, SBC, SP*

³ *Doutora na área de Materiais e Produção, IPEN/CCTM, SP, SP*

⁴ *Doutora em Ciências, IPEN/CCTM, SP, SP*



1 INTRODUÇÃO

O revestimento de zinco constitui o método mais eficiente, em termos de custo, como proteção do aço contra a corrosão. A proteção é devida a três importantes fatores, a saber: (i) o zinco fornece um revestimento resistente e aderente que isola o metal subjacente protegendo-o do contato com o ambiente corrosivo; (ii) o zinco apresenta taxas de corrosão menores que o ferro e; (iii) se o revestimento for danificado e o aço exposto, o zinco adjacente protege o aço exposto (proteção catódica). A vida do revestimento é prolongada ainda mais porque os produtos da corrosão do zinco tendem a selar as áreas danificadas.

As camadas de zinco puro, no entanto, muitas vezes não são eficientes. Em atmosferas muito úmidas, especialmente aquelas com condensação periódica, o zinco vai se deteriorando gradualmente ficando recoberto com produtos de corrosão na forma de hidróxidos e carbonatos de zinco^(1,2) que é inconveniente durante o armazenamento e transporte, sendo, portanto, desejável que sua resistência seja melhorada. Esforços têm sido feitos através de pós-tratamento chamado cromatização, passivação ou camada de conversão⁽³⁾ que tem como objetivo reduzir a rápida formação dos produtos de corrosão branca.⁽⁴⁾

A utilização de sais de cromo hexavalente no banho de cromatização ainda é permitida em alguns países, como no Brasil, mas diretrizes europeias sempre mais atentas aos aspectos ecológicos tendem a restringir o seu uso e as empresas estão atendendo.⁽⁵⁻⁷⁾ É por esse motivo que atualmente estão surgindo novas formulações de passivantes para camadas de zinco.⁽⁸⁻¹¹⁾

Os primeiros trabalhos voltados à eliminação de sais de cromo hexavalente como agente passivante foram direcionados aos “metais oxianions”, análogos aos cromatos tais como molibdatos, vanadatos, tungstatos e permanganatos. Destes compostos o mais investigado foi o molibdato devido a sua conhecida habilidade em reduzir a susceptibilidade dos aços inoxidáveis à corrosão por pites.⁽¹²⁾ O uso de terras-raras como agente inibidor de processos de corrosão de alumínio e ligas de alumínio e aços inoxidáveis podem ser encontrados na literatura, onde o enfoque principal é atuação do cério no processo de inibição.⁽¹³⁾ Mais recentemente encontram-se trabalhos com sais de cério para passivação de camadas de zinco,⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ no entanto, ajustes e variações nos processos e composições dos banhos são necessárias para atingir os resultados desejados.

Apesar da busca constante por alternativas totalmente isentas de sais de cromo, a utilização de eletrólitos contendo sais de cromo trivalente ainda destaca-se como a melhor opção ao cromo hexavalente e vem sendo continuamente estudada e aperfeiçoada.^(10,11) A partir desses trabalhos iniciais desenvolveu-se um crescente interesse no mundo científico com relação à melhoria das características das camadas de conversão à base de sais de cromo trivalente, uma vez que não são consideradas tóxicas ao homem e nem ao meio ambiente. Contudo, o teor de sais de cromo trivalente presente no banho de cromatização é elevado e, além disso, operam a temperatura de 60°C.

Neste trabalho, um novo processo de cromatização com baixos teores de sais de cromo trivalente e que opera a temperatura ambiente foi desenvolvido, avaliado e comparado com o cromatizante à base de sais de cromo trivalente existente no mercado e com o cromatizante à base de sais de cromo hexavalente (que será utilizado como referência).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Chapas de aço (AISI 1010), nas dimensões de 65 mm x 100 mm x 1 mm, foram eletrolgalvanizadas em laboratório a partir do eletrólito de zinco alcalino isento de íons cianetos obedecendo as instruções do boletim técnico do fornecedor (2 A/dm², 23 ± 2°C, 40 minutos). Em seguida foram cromatizadas com diferentes tratamentos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação dos tratamentos de conversão utilizados

Parâmetros	Amostra A	Amostra B	Amostra C
	tratamento de conversão à base de sais de Cr-VI	tratamento de conversão à base de sais de Cr-III	tratamento de conversão com menor teor de sais de Cr-III no banho
concentração	2 % v/v	12,5% v/v	10% v/v
temperatura do banho	25°C	60°C	25°C
pH	1,8	1,8	1,8
tempo de imersão	1 minuto	1 minuto	1 minuto
agitação	mecânica	mecânica	mecânica

Sequência operacional do processo:

- decapagem, durante 2 minutos, em solução de HCl 1:1 contendo 10 mL/L de inibidor de corrosão do ferro;
- enxágue triplo em água corrente;
- desengraxe anódico, durante 5 minutos a 3 A/dm², em solução alcalina à base de silicato;
- ativação, durante 30 segundos, em solução contendo 5% de bifluoreto de amônio;
- obtenção do revestimento de zinco (2 A/dm², 40 minutos);
- enxágue triplo em água corrente;
- ativação em solução de ácido nítrico pH 1;
- enxágue triplo em água corrente;
- imersão no banho de tratamento de conversão desejado;
- enxágue triplo em água corrente; e
- secagem em estufa por 15 minutos à 80°C.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com auxílio de microscópio eletrônico Philips XL 30 para a caracterização morfológica dos eletrodepósitos obtidos. Utilizou-se a técnica de energia por dispersão de raios X (EDS) com detector de silício, energia 20 keV, para a verificação da composição quali e semi-quantitativa dos revestimentos.

As medidas de espessuras foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X conforme a norma ASTM B 568-98(2009)⁽¹⁸⁾ utilizando Fischercope X-ray XDL-B da marca Helmut-Fischer.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potencial de circuito aberto a temperatura ambiente, com taxa de aquisição de 10 pontos por década no intervalo de frequência de (10⁻² a 10⁵) Hz, à uma amplitude AC de 10 mV, com o intuito de se obter informações mecânicas sobre o processo envolvido. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato PCI4/300 da marca Gamry com o *software* Gamry Echem Analyst acoplado a um microcomputador para

aquisição dos dados. As medidas foram realizadas em solução de NaCl 0,5 M utilizando uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado, um fio de platina de área geométrica de aproximadamente 2 cm² como eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho, amostras eletro galvanizadas cromatizadas. Os ensaios foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday minimizando assim qualquer interferência externa.

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina foram realizados em triplicata de acordo com a norma ASTM B117-09⁽¹⁹⁾ (50 g/L NaCl, 35°C). Todas as amostras tiveram suas bordas protegidas com resina acrílica, de modo a evitar a ocorrência de corrosão preferencial nestas zonas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O revestimento da amostra **A** apresentou com coloração amarelada enquanto que as amostras **B** e **C**, verde iridescente. Os revestimentos apresentaram-se brilhantes e aderentes.

A Tabela 2 mostra as medidas de espessura obtidas de acordo com a norma ASTM B 568-98(2009).⁽¹⁸⁾ Observa-se que a espessura da camada do revestimento (zinco + tratamento de conversão) mede aproximadamente 9 µm e é homogênea em toda sua extensão devido ao baixo valor do desvio-médio. Com essa técnica não foi possível obter informações sobre a espessura da camada de cromatização. No entanto, Preikschat e Jansen investigaram tratamento de conversão à base de sais de cromo trivalente e hexavalente e obtiveram informações sobre a espessura de camada.⁽¹⁸⁾ Eletrozincados cromatizados obtidos a partir de um banho contendo sais de cromo hexavalente apresentam espessura de camada em torno de 300 nm e os cromatizados com cromo trivalente, 800 nm, por esse motivo são chamados de passivação espessa.⁽²⁰⁾

Tabela 2. Medidas de espessura dos revestimentos investigados

Identificação	Espessura da camada total (µm)
Amostra A	8,89 ± 0,34
Amostra B	8,74 ± 0,35
Amostra C	8,46 ± 0,27

As Figuras 1-3 mostram a morfologia da superfície dos revestimentos investigados obtida *via* MEV. Todas as micrografias estão com o mesmo aumento (1.000x). A amostra **A** (Figura 1) apresenta-se compacta e possuem uma rede de fissuras típica dos revestimentos cromatizados.⁽²¹⁾ Essa característica, como reportado por Cho, Rao e Kwon⁽²²⁾ e Martyah, Faucheu e Tachez,⁽²³⁾ está atribuída à presença de *stress* superficial gerado na contração de volume da camada de conversão durante o processo de secagem do filme. As amostras **B** e **C** (Figuras 2 e 3, respectivamente) apresentam-se compactas e isentas de fissuras. Nenhuma amostra apresentou microporosidades.

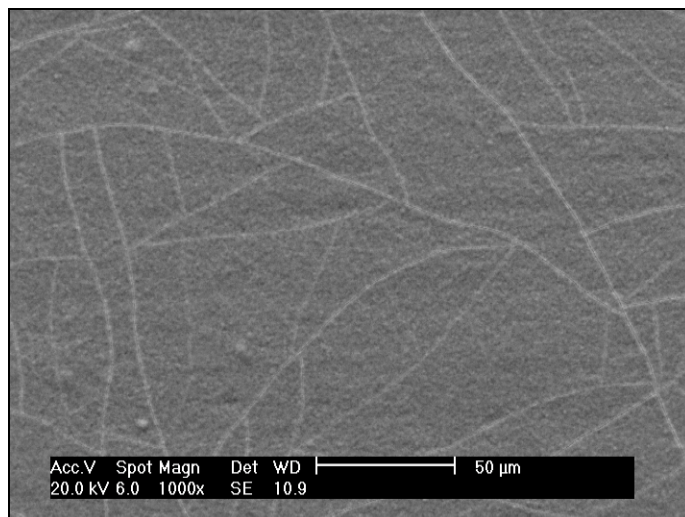


Figura 1: Micrografia da superfície da amostra A: revestimento de Zn + tratamento de conversão à base de sais de Cr-VI.

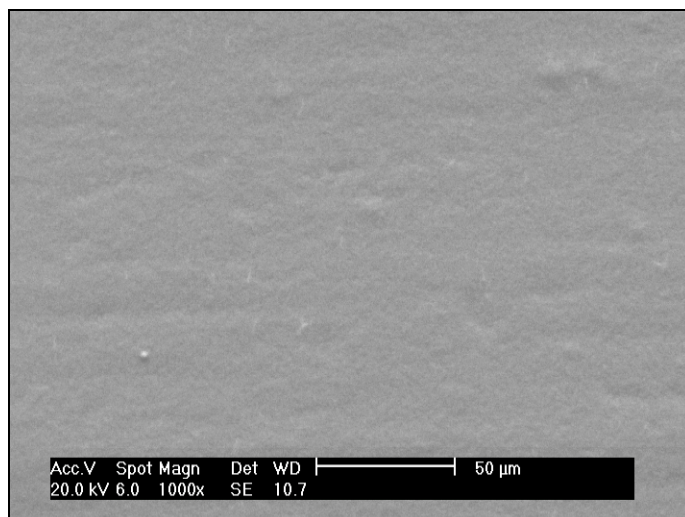


Figura 2: Micrografia da superfície da amostra B: revestimento de Zn + tratamento de conversão à base de sais de Cr-III.

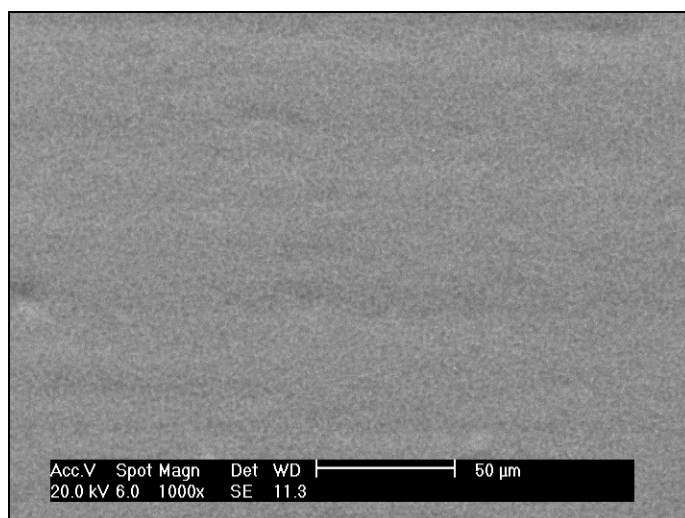


Figura 3: Micrografia da superfície da amostra C: revestimento de Zn + tratamento de conversão com menores teores de sais de Cr-III no banho.

A Tabela 3 mostra a composição química da superfície do ponto de vista quali e semi-quantitativa obtida pela técnica de EDS. Observa-se que as camadas de conversão das amostras **B** e **C** contêm teores menores de cromo em comparação a da amostra **A**. A presença de silício e de cobalto detectado na superfície das amostras **B** e **C** é proveniente dos íons silicatos e sais de cobalto adicionados no banho de cromatização com o intuito de aumentar a resistência à corrosão. Recentes estudos têm mostrado que a camada de cromatização é formada por duas camadas sobrepostas: uma muito fina de óxido de cor escura na interface zinco/camada de cromatização, que contêm preferencialmente cromo, e sobre ela uma camada de gel.⁽²³⁾ Sendo assim, não houve formação do gel na superfície das amostras **B** e **C**.

Tabela 3. Composição química (EDS) da superfície dos revestimentos investigados

Identificação	Composição quali e semi-quantitativa		
	Si % em peso	Co % em peso	Cr % em peso
Amostra A	-	-	10,06
Amostra B	0,51	0,77	2,07
Amostra C	0,27	0,28	1,51

A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada com ensaios de EIE em solução de NaCl 0,5 M à temperatura ambiente. Para constatar a validade dos ensaios ao final de cada medida foi verificado se o valor do potencial de circuito aberto não diferia por mais de 5 mV, o que não ocorreu. As propriedades dos revestimentos podem ser obtidas com informações a altas frequências enquanto que a baixas frequências é possível obter informações relacionadas à interface substrato/solução.⁽²⁴⁾

A integridade das amostras foi controlada medindo o potencial de corrosão após o ensaio de forma a confirmar que a variação foi ≤ 5 mV em relação ao potencial inicial.

Vale lembrar que no gráfico de Bode as regiões de maior interesse são:

- o módulo de impedância e o valor de fase obtidos a baixa frequência, geralmente a 0,02 Hz, que representa a resistência oferecida da interface à passagem de corrente;
- a estabilidade do espectro de impedância a frequência intermediária (10 Hz a 100 Hz) que é indicativo de uma interface fortemente ativa naquele ambiente;
- valor máximo do ângulo de fase na região intermediária.

A Figura 4 (“a” e “b”) ilustra o espectro de Bode e o ângulo de fase da amostra **A** (referência) em função da frequência a diferentes tempos de imersão em solução agressiva.

Na Figura 4.a observa-se um comportamento pseudocapacitivo. O valor de $|z|$ a baixa frequência (0,02 Hz) tem um andamento oscilante sugerindo um mecanismo de auto proteção que reduz a taxa de corrosão durante a imersão na solução agressiva, confirmado pelo ângulo de fase (Figura 4.b). Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de produtos insolúveis à base de cromo que passiva e obstrui as fissuras existentes na camada de conversão (Figura 1). Na faixa de frequência entre 10^3 Hz e 10^4 Hz observa-se um ligeiro aumento nos valores de $|z|$ indicando um melhoramento nas propriedades protetivas do revestimento, provavelmente devido a presença de produtos de corrosão no interior das fissuras presentes. Esse comportamento sugere que o revestimento, nessa solução, atua

como propriedade barreira. Os primeiros sinais de degradação da superfície foram visíveis após 24 dias de imersão na solução agressiva.

A Figura 4.b ilustra o diagrama de ângulo de fase em função da frequência para a amostra A. Observa-se que o ângulo de fase assume valores em torno de 78° . Esse comportamento confirma o andamento pseudocapacitivo do sistema investigado.

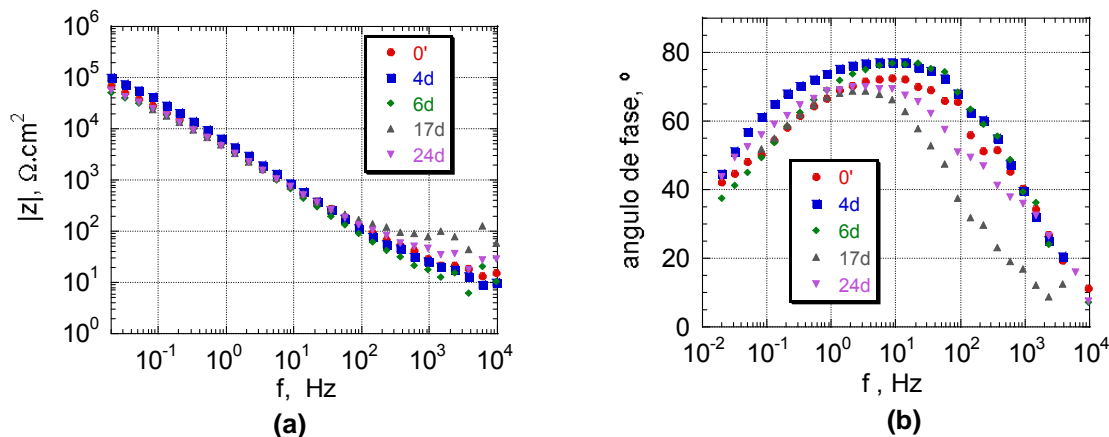


Figura 4. Gráfico de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,5 M para a amostra A.

A Figura 5 (“a” e “b”) ilustra o espectro de Bode e o ângulo de fase da amostra B em função da frequência a diferentes tempos de imersão em solução agressiva.

Na Figura 5.a observa-se que o valor de $|z|$, a baixa frequência (0,02 Hz), é similar ao apresentado pela amostra A, indicando baixa velocidade de degradação. Após 44 dias de imersão observa-se que, a baixa frequência (0,02 Hz), o valor do $|z|$ diminui de $2 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ para $6,8 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$. Em altas frequências observa-se um andamento decrescente no valor de $|z|$ e permanecendo inalterado depois de 1 dia de imersão em solução agressiva, sugerindo que as mudanças que ocorrem na camada de conversão não influenciam na ação protetiva do revestimento.

Na Figura 5.b observa-se, inicialmente, três constantes de tempo. Uma constante de tempo desaparece depois de 1 hora de imersão confirmando alteração na camada de conversão. Após 44 dias observa-se que os valores máximos dos ângulos de fase diminuem indicando degradação da superfície e produtos de corrosão branca ficaram visíveis.

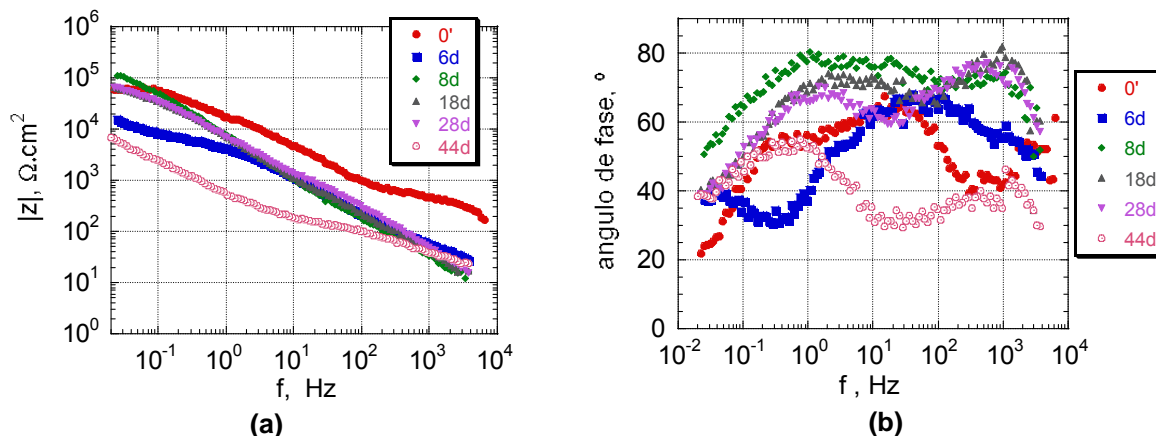


Figura 5. Gráfico de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,5 M para a amostra B.

A Figura 6 (“a” e “b”) ilustra o espectro de Bode e o ângulo de fase da amostra **C** em função da frequência a diferentes tempos de imersão em solução agressiva.

Na Figura 6.a observa-se um comportamento capacitivo-resistivo com valor de $|z|$, a baixa frequência (0,02 Hz), de $10^5 \Omega\text{cm}^2$. Esse valor se mantém constante até 62 dias quando assume o valor de $10^4 \Omega\text{cm}^2$. A médias frequências verifica-se um andamento decrescente indicando interface ativa, confirmado pelo ângulo de fase. A altas frequências não há alteração no valor de $|z|$.

Na Figura 6.b identifica-se uma constante de tempo com valor de máximo a 89° . Somente após 62 dias de imersão foram detectadas duas constantes de tempo a cerca de 50° e 55° , indicando atividade do revestimento. Essa amostra, em relação as demais investigadas, apresenta menor velocidade de degradação e, portanto espera-se melhor desempenho frente a resistência à corrosão.

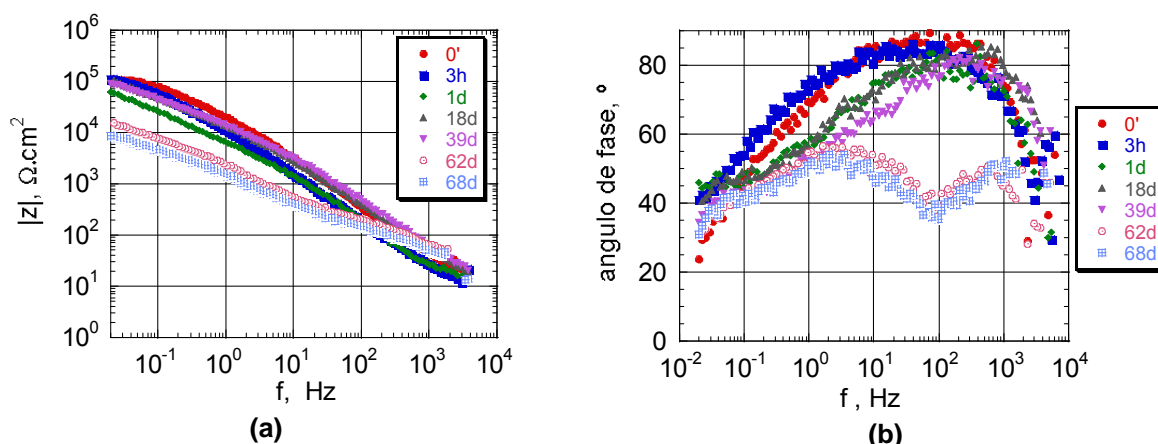


Figura 6. Gráfico de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,5 M para a amostra **C**.

Analisando qualitativamente as camadas de conversão obtidas a partir de eletrólito à base de cromo trivalente pode-se afirmar que apresentam proteção anticorrosiva similar a camada de conversão à base de cromo hexavalente. A amostra **C** apresenta maior ação protetiva seguida da amostra **B** e **A**, respectivamente.

As amostras foram colocadas em exposição em câmara de névoa salina em triplicata obedecendo à norma ASTM B-117:2009⁽¹⁷⁾ e os resultados são apresentados na Tabela 4. O tempo total de ensaio foi de 500 horas de imersão. Observa-se que os eletrozincados cromatizados com cromo trivalente apresentam um desempenho similar ao cromatizado com cromo hexavalente. Todavia, as amostras **B** e **C** apresentam velocidade de degradação mais lenta em relação a amostra **A** sendo que o aparecimento de pontos pretos na superfície da amostra **A** ocorreu após 120 horas de imersão na câmara de névoa salina e nas amostras **B** e **C**, após 144 horas. Esse comportamento pode estar relacionado com a presença de cromo e de cobalto na superfície que podem estar corroborando com a maior resistência à corrosão. As amostras **A** apresentam uma fina névoa de produtos de corrosão, que com a exposição prolongada distribuíram-se preferencialmente ao longo da rede de fissuras. Não foi observado aparecimento da corrosão vermelha (corrosão do substrato) nas amostras.

Os resultados obtidos do ensaio de exposição de névoa salina confirmaram as expectativas considerando a espessura dos revestimentos, teor de cromo na superfície e o tempo de aparecimento da corrosão branca.

Tabela 4. Ensaios de exposição em câmara de névoa salina

Identificação	Início do aparecimento de pontos pretos na superfície (horas)	Início do aparecimento da corrosão branca na superfície (horas)
Amostra A	120	192
Amostra B	144	208
Amostra C	144	288

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, podemos concluir que:

- as camadas de cromatização à base de cromo trivalente com coloração verde iridescente não apresentam rede de fissuras típicas de camadas passivadas com cromo hexavalente;
- revestimentos cromatizados obtidos a partir de eletrólito contendo sais de cromo trivalente apresentaram melhor desempenho frente a corrosão em comparação aos cromatizados obtidos com sais de cromo hexavalente;
- com a técnica de impedância eletroquímica foi possível obter informações mais detalhadas da camada de cromatização e de seu comportamento com o passar do tempo. Trata-se de uma técnica não-destrutiva e veloz mas exige uma cuidadosa interpretação dos dados obtidos.

Vale ressaltar que o novo processo de passivação analisado (amostra **C**) é um revestimento ecologicamente correto, isento de elementos agressivos ao meio ambiente, atende a legislação vigente, as novas diretrizes europeias e as normas internacionais, o que torna um substituto em potencial para passivações à base de sais de cromo hexavalente, além de apresentar boa relação custo/benefício.

REFERÊNCIAS

- 1 JOY, M. Electrodeposition of zinc. Galvano-Organo Traitements de Surface, vol. 55, p. 352-357. 1986.
- 2 HIGASHI, K; FUKUSHIMA, H; URAKAWA, T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt, Journal Electrochemistry Society, vol. 128, n. 10, p. 2081-2085. 1981.
- 3 PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I. Tratamento de Superfície, vol. 83, p. 19-27. 1997.
- 4 TOWNSEND, H.E. Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. Material Performance, vol. 30, p. 60. 1991.
- 5 BIBBER, J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings- Part II: Zinc. Metal Finishing, vol. 100, p. 98-102. 2002.
- 6 LAY, D.E.; ECKLES, W.E. The Fundamentals of zinc/cobalt. Plating and Surface Finishing, vol. 77, p. 10-14. 1990.
- 7 ZANDI_ZAND, R., ERSHAD-LANGROUD, A.; RAHIMI, A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 351, p. 1307-1311. 2005.
- 8 EPPENSTEINER, F.W.; JENKINS, M.R. Chromate conversion coatings. Metal Finishing, Guidebook and Directory Issue, vol. 96, n. 1, p. 489-500. 1998.
- 9 BERGER, R.; BEXEL, U.; GREHK, M.; HORNSTROM, S-E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods. Surface Coating Technology, vol. 202, p. 391-397. 2007.
- 10 TOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media. Materials Chemistry and Physics, vol. 119, p. 19-29. 2010.



- 11 TOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel. *J. Coat. Technol. Research*, vol. 7, p. 493-502. 2010.
- 12 MANSFELD, F.; WANG, Y. Molybdate –based alternatives to chromating as a passivation treatment for zinc. *British Corrosion Journal*, vol. 29, n. 3. p. 194-200. 1994.
- 13 LU, Y.C.; IBES, M.B. Chemical treatment with cerium to improve the crevice corrosion resistance of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, vol. 37, p. 145-155. 1995.
- 14 MOTTE, C.; MAURY, N.; OLIVIER, M.G.; PETITJEAN, J.P.; WILLEN, J.F. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. *Surface & Coating Technology*, vol. 200, p. 2366-2375. 2005.
- 15 KONG, G.; LU, J.; WU, H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. *Journal of Rare Earths*, vol. 27, p. 164-168. 2009.
- 16 BIKULCIUS, G.; RUCINSKIENE, A.; SUDAVICIUS, A.; BUROKAS, V.; GRIGUCEVICIENE, A. Cerium-permanganate conversion coatings for a Zn-Co alloy. *Surface & Coatings Technology*, vol. 203, p. 115-120. 2009.
- 17 MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanized steel substrates. *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 6976-6987. 2007.
- 18 ASTM B568-98(2009) Standard test method for measurement of coating thickness by X-ray spectrometry. 8p. 2009.
- 19 ASTM B117-09 Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. 10p. 2009.
- 20 PREIKSCHAT, P.; JANSEN, R. Chromatierung und passivierungen auf zink und zinklegierungen. *Jahrbuch Oberflächentechnik*, vol. 1. p. 38-41. 2001.
- 21 MARTYAH, N.M. Internal stresses in zinc-chromate coatings. *Surface & Coating Technology*, vol. 88, p. 139-146. 1996.
- 22 CHO, K.W.; RAO, V.S.; KWON, H. Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc. *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 4449-4456. 2007.
- 23 GIGANDET, M.P.; FAUCHEU, J.; TACHEZ, M. Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents. *Surface & Coatings Technology*, vol. 89, p. 285-291. 2002.
- 24 MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 25, p. 187-202. 1995.