

INVESTIGAÇÃO DE CAMADA DE CONVERSÃO À BASE DE CROMO TRIVALENTE APLICADA SOBRE AÇO ELETROGALVANIZADO

Célia Regina Tomachuk ¹
Alessandra Setúbal Santos ²
Fernanda Martins Queiroz ³

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 a 60°C. Com o intuito de atender à demanda dos mercados nacional e internacional, que almejam processos com baixo consumo de energia, eletrólito com baixo teor de sais de cromo trivalente e ambientalmente amigáveis, este trabalho apresenta o desenvolvimento de 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. A associação desses ensaios fornece uma avaliação mais completa do comportamento frente à corrosão da camada de conversão obtida. Os resultados obtidos com relação à aparência, brilho, homogeneidade, espessura de camada e resistência à corrosão são similares aos apresentados pelo produto contendo cromo trivalente existente no mercado e ao tratamento de conversão à base de sais de cromo hexavalente.

Palavras-chave: Corrosão; Aço eletrozincado; Cromo trivalente.

INVESTIGATION OF TRIVALENT CHROMIUM-BASED CONVERSION COATINGS ON ELECTROGALVANISED STEEL

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 demands a new process with only 20% of the chromium content is 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. The combination of these tests provides 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 are similar to those presented by Cr(III) based passivation existing market and Cr(VI) based conversion treatment.

Key words: Corrosion; Electrogalvanised steel; Trivalent chromium.

¹Química Industrial, Pós-doutoranda, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, Cep 05508-000, São Paulo, SP Brasil. E-mail: tomazuk@gmail.com

²Tecnóloga em Gestão Ambiental, Técnica Química, SurTec do Brasil Ltda, Rua Pedro Zolcsak, 121, Cep 09790-410, São Bernardo do Campo, SP, Brasil. E-mail: a.setubal@ig.com.br

³Engenheira Química, Pós-doutoranda, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, Cep 05508-000, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: mq_fernanda@yahoo.com.br

I INTRODUÇÃO

O revestimento de zinco constitui o método mais eficiente, em termos de custos, como proteção do aço contra a corrosão. A proteção é devida a três importantes fatores: (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 é 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) Isto é inconveniente durante o armazenamento e transporte, sendo, portanto, desejável que sua resistência seja melhorada.

A literatura relata os esforços que têm sido feitos com 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; entretanto, diretrizes européias sempre mais atentas aos aspectos ecológicos tendem a restringir o seu uso e as empresas estão procurando atendê-las.⁽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 compostos 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 sais de terras-raras como agente inibidor de processos de corrosão de alumínio, podem ser encontrados na literatura aços inoxidáveis e ligas de alumínio, onde o enfoque principal é atuação do íon cério no processo de inibição.⁽¹³⁾ Mais recentemente, encon-

tram-se trabalhos com sais de cério para passivação de camadas de zinco;⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ no entanto, são necessários ajustes e variações nos processos e composições dos banhos 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 se destaca 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 à temperatura de 60°C.

Neste trabalho, apresenta-se o desenvolvimento de um novo processo de cromatização com baixos teores de sais de cromo trivalente, e que opera à temperatura ambiente. Os resultados são avaliados e comparados 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 é utilizado como referência).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram eletrolgalvanizadas chapas de aço (AISI 1010) nas dimensões de 65 mm × 100 mm × 1 mm, em laboratório, a partir do eletrólito de zinco alcalino isento de íons cianetos, obedecendo às instruções do boletim técnico do fornecedor (2 A/dm², 25°C, 45 minutos). Em seguida foram cromatizadas com diferentes tratamentos, com os parâmetros apresentados na Tabela I.

O processo obedeceu à seguinte sequência operacional:

- decapagem, durante 2 minutos em solução de HCl 1:1 contendo 10 mL/L de inibidor de corrosão do ferro;
- enxágue tripla em água corrente;
- desengraxe anódico, durante 5 minutos a 3 A/dm², em solução alcalina à base de silicato;
- enxágue tripla em água corrente;

Tabela I. 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 Cr-III
Concentração do íon cromo no banho	1 g/L	10 g/L	2 g/L
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 da peça	mecânica	mecânica	mecânica

- ativação, durante 30 segundos em solução contendo 5% de bifluoreto de amônio;
- enxágue tripla em água corrente;
- obtenção do revestimento de zinco (2 A/dm², 45 minutos);
- enxágue tripla em água corrente;
- ativação em solução de ácido nítrico pH 1;
- imersão no banho de tratamento de conversão desejado (Tabela 1);
- enxágue tripla em água corrente; e
- secagem em estufa por 15 minutos a 80°C.

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um 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 das composições qualitativas e semi-quantitativas dos revestimentos.

As medidas de espessuras das amostras foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X, conforme estabelecido pela norma ASTM B 568-98(2009),⁽¹⁸⁾ utilizando o equipamento Fischercope X-ray XDL-B da marca Helmut-Fischer.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potencial de circuito aberto à temperatura ambiente, com taxa de aquisição de 10 pontos por década no intervalo de frequências de 10⁻² Hz a 10⁴ 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 0,1 mol/L, 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 qualquer interferência externa.

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina foram realizados em triplicata de acordo com a norma ASTM B117-11⁽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 nessas zonas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O revestimento da amostra **A** apresentou 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.⁽¹⁸⁾ Observou-se que as espessuras das camadas dos revestimentos (camada de zinco + camada de conversão) medem aproximadamente 9 μm e são homogênea em toda sua extensão, devido ao baixo valor do desvio-médio. Com essa técnica não é possível obter informações sobre a espessura da camada de cromatização. No entanto, Preikschat e Jansen⁽²⁰⁾ investigaram tratamento de conversão à base de sais de cromo trivalente e hexavalente e obtêm informações sobre a espessura de camada. 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⁾

As Figuras 1-3 mostram a morfologia da superfície dos revestimentos investigados obtida via MEV. Todas as micrografias estão com o mesmo aumento (1.000×). A amostra **A** (Figura 1) apresenta-se compacta e possui uma rede de fissuras típicas 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 tensão superficial gerada 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 apresenta microporosidades.

A Tabela 3 mostra as composições químicas das superfícies dos pontos de vista qualitativo e semi-quantitativo, obtidas pela técnica de EDS. Observa-se que as camadas de conversão das amostras **B** e **C** contêm teores menores de cromo em comparação à da amostra **A**.

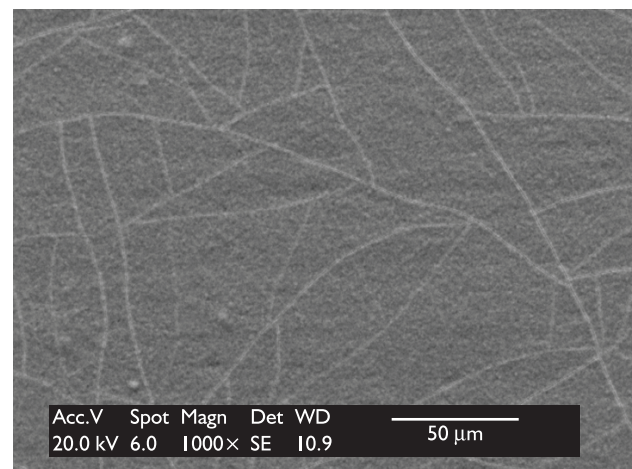


Figura 1. Amostra A - Micrografia da superfície com camada de Zn + camada de conversão à base de sais de Cr-VI.

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

A presença de silício e de cobalto, detectada 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. Estudos recentes 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 contém preferencialmente cromo, e sobre ela uma camada de gel.⁽²³⁾ Sendo assim, não há formação do gel na superfície das amostras **B** e **C**.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada com ensaios de EIE em solução de NaCl 0,1 mol/L, à temperatura ambiente. 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⁾

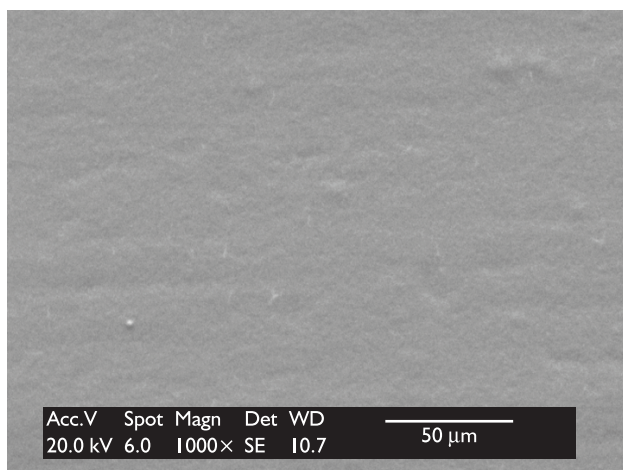


Figura 2. Amostra B - Micrografia da superfície com camada de Zn + camada de conversão à base de sais de Cr-III.

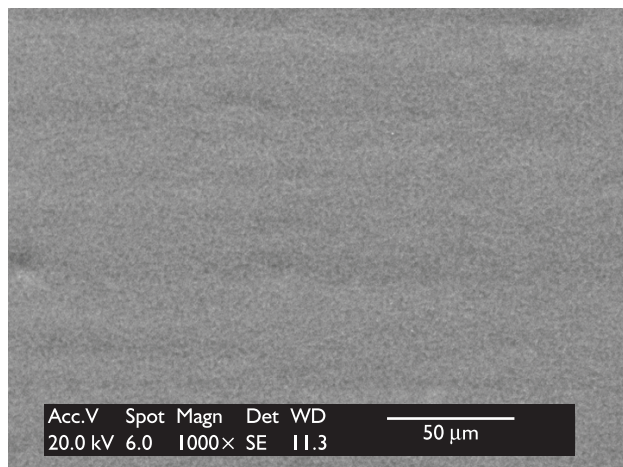


Figura 3. Amostra C - Micrografia da superfície com camada de Zn + camada de conversão com menores teores de sais de Cr-III no banho.

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

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

Na Figura 4a observa-se um comportamento pseudocapacitivo. O valor de $|z|$ em baixa frequência (0,02 Hz) tem um andamento oscilante, sugerindo um mecanismo de autoproteção que reduz a taxa de corrosão durante a imersão na solução agressiva, confirmado pelo ângulo de fase (Figura 4b). 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 à presença de produtos de corrosão no interior das fissuras presentes (Figura 1). Esse comportamento sugere que o revestimento, nessa solução, atua como propriedade de barreira. Os primeiros sinais de degradação da superfície foram visíveis após 24 dias de imersão na solução agressiva.

A Figura 4b 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.

A Figura 5a, b ilustra o espectro de Bode e o ângulo de fase da amostra **B**, em função da frequência, para diferentes tempos de imersão em solução agressiva.

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

Identificação	Composições qualitativas e semi-quantitativas		
	Si% (%p)	Co% (%p)	Cr% (%p)
Amostra A	-	-	10,06
Amostra B	0,51	0,77	1,74
Amostra C	0,27	0,28	1,51

Na Figura 5a observa-se que o valor de $|z|$, em 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 o valor do $|z|$, em baixa frequência, 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 $|z|$, que permanece 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 5b, 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.

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

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

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

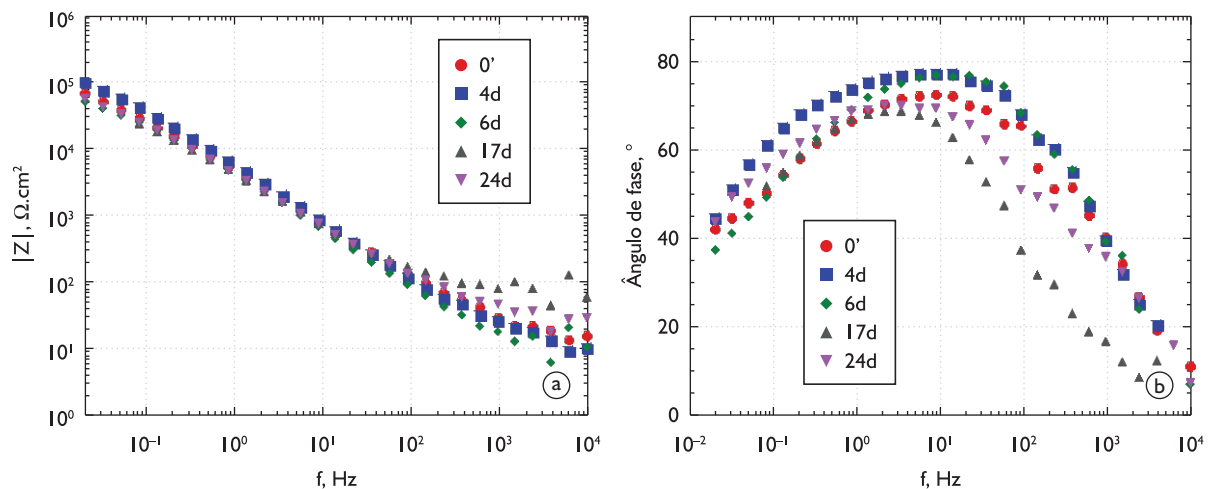


Figura 4. Gráfico de Bode: a) módulo de impedância e b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra A.

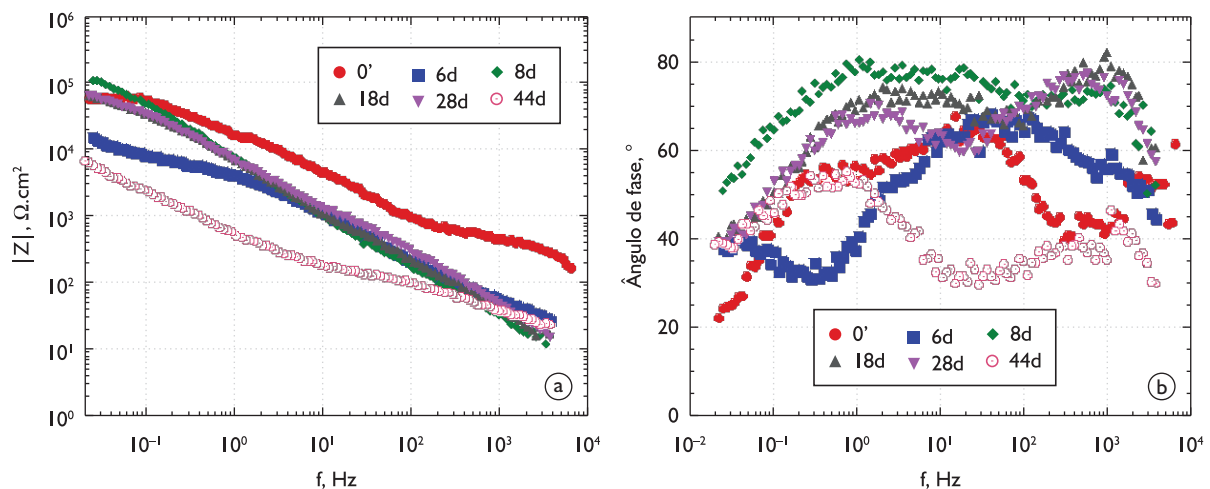


Figura 5. Gráfico de Bode: a) módulo de impedância e b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra B.

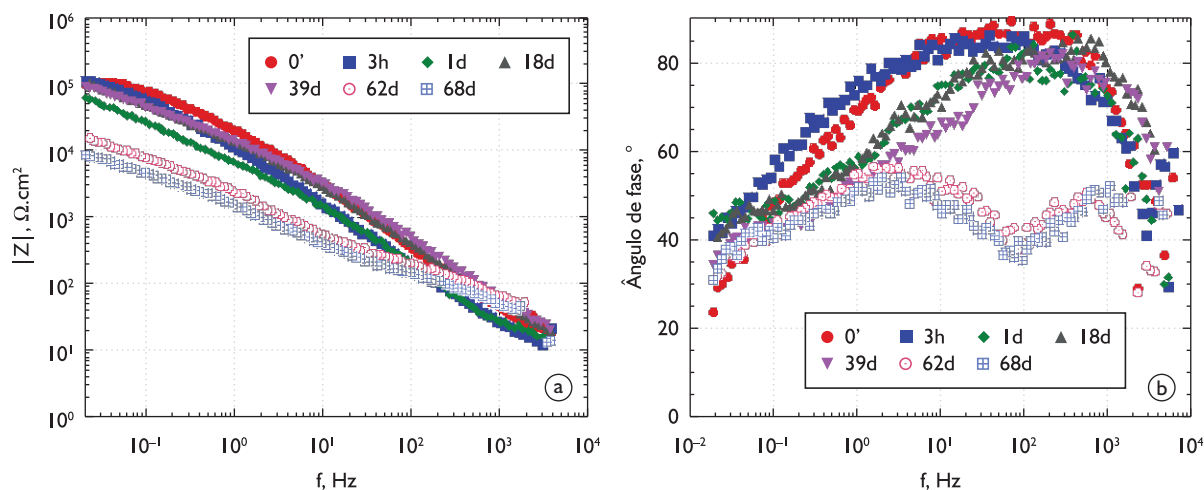


Figura 6. Gráfico de Bode: a) módulo de impedância e b) ângulo de fase em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra C.

Tabela 4. Ensaio 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

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

Os resultados das amostras expostas a névoa salina são apresentados na Tabela 4. O tempo total de ensaio é 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 à 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 colaborando para a maior resistência à corrosão. As amostras **A** apresentam uma fina névoa de produtos de corrosão, que com a exposição prolongada distribuem-se preferencialmente ao longo da rede de fissuras. Não é observado o aparecimento da corrosão vermelha (corrosão do substrato) nas amostras.

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

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- As camadas de cromatização obtidas a partir de eletrólitos contendo sais de cromo trivalente apresentam coloração verde iridescente e não é observada rede de fissuras típicas de camadas passivadas com banho contendo sais de cromo hexavalente;
- Revestimentos cromatizados obtidos a partir de eletrólito contendo sais de cromo trivalente apresentam melhor desempenho frente à corrosão, em comparação aos cromatizados obtidos com sais de cromo hexavalente; e
- Com a técnica de impedância eletroquímica é 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 à legislação vigente, às novas diretrizes europeias e às normas internacionais, que o torna um substituto em potencial para passivações à base de sais de cromo hexavalente, além de apresentar boa relação custo/benefício.

REFERÊNCIAS

- 1 PANOSSIAN, Z. Propriedades do revestimento de zinco. *Tratamento de Superfície*, n. 95, p. 32-39, maio/jun. 1999.
- 2 HIGASHI, K; FUKUSHIMA, H; URAKAWA, T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. *Journal Electrochemistry Society*, v. 128, n. 10, p. 2081-5, 1981. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2127194>
- 3 PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I. *Tratamento de Superfície*, n. 83, p. 19-27, maio/jun. 1997.
- 4 TOWNSEND, H. E. Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. *Materials Performance*, v. 30, n. 10, p. 60-5, 1991.
- 5 BIBBER, J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings- Part II: Zinc. *Metal Finishing*, v. 100, n. 2, p. 98-102, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576\(02\)80162-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576(02)80162-3)
- 6 TOMACHUK, C. R.; QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. Electrochemical behavior of electrogalvanized steel with a conversion treatment at room temperature. *ECS Transactions (online)*, v. 43, n. 1, p. 45-9, 2012. Disponível em: <<http://ecst.ecsdl.org/content/43/1/45.full.pdf+html>>. Acesso em: 27 fev. 2012.
- 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*, v. 351, n. 14-15, p. 1307-11, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.022>
- 8 EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate conversion coatings. *Metal Finishing*, Guidebook and Directory Issue, v. 96, n. 1, p. 489-500, 1998.
- 9 TOMACHUK, C. R.; ELSNER, C. I.; Di SARLI, A. R. Anti-corrosion performance of Cr⁶⁺ free passivating layers applied on electrogalvanized steel. *Materials Sciences and Applications*, v. 1, n. 4, p. 202-9, Oct. 2010. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2010.14032>
- 10 TOMACHUK, C. R. et al. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanized steel and subjected to chloride containing media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, n. 1-2, p. 19-29, Jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.041>
- 11 TOMACHUK, C. R. et al. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel. *Journal Coating Technology Research*, v. 7, n. 4, p. 493-502, July 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-009-9213-1>
- 12 TANG, P. T.; BECH-NIELSEN, G.; MOLLER, P. Molybdate –based alternatives to chromating as a passivation treatment for zinc. *Plastic and Surface Finishing*, v. 81, n. 11, p. 20-3, 1994.
- 13 LU, Y. C.; IBES, M. B. Chemical treatment with cerium to improve the crevice corrosion resistance of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, v. 37, n. 1, p. 145-55, Jan. 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)00126-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(94)00126-Q)
- 14 MOTTE, C. et al. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. *Surface and Coating Technology*, v. 200, n. 7 p. 2366-75, Dec. 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.032>
- 15 KONG, G.; LU, J.; WU, H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 1, p. 164-8, Feb. 2009. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60213-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60213-6)
- 16 BIKULCIUS, G. et al. Cerium-permanganate conversion coatings for a Zn-Co alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 1-2, p. 115-20, Oct. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.041>
- 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*, v. 52, p. 6976-6987, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.022>
- 18 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM B568-98 - Standard test method for measurement of coating thickness by X-ray spectrometry*. West Conshohocken, PA, 2009.
- 19 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM B117-11 Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus*. West Conshohocken, PA, 2011.
- 20 PREIKSCHAT, P.; JANSEN, R. Chromatierung und passivierungen auf zink und zinklegierungen. *Jahrbuch Oberflächentechnik*, v. 57, n. 1, p. 38-41, Jan. 2001.
- 21 MARTYAH, N. M. Internal stresses in zinc-chromate coatings. *Surface and Coating Technology*, v. 88, n. 1-3, p. 139-146, Jan. 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02927-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02927-1)
- 22 CHO, K. W.; RAO, V. S.; KWON, H. Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 13p. 4449-56, Mar. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.032>

- 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 and Coatings Technology*, v. 89, n. 3, p. 285-91, Mar. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03013-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03013-7)
- 24 MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, n. 3, p. 187-202, 1995. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00262955>

Recebido em: 27/03/2012

Aceito em: 21/08/2012