

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Electrochemical characterization of silane films consisting of TEOS and TMSPMA on electrodeposited zinc

Marlla V. da Costa¹, Cláudia T. de Oliveira², Tiago L. Menezes³, Eduardo L. Schneider⁴,
Iduivirges L. Muller⁵ and Célia F. Malfatti⁶

Abstract

The aim of the paper was the study of electrochemical behavior of electrodeposited zinc coatings after post-treatment by dip-coating from a sol composed by silanes TMSPMA and TEOS precursors with addition of cerium as corrosion inhibitor. Thus, the coatings were characterized by their morphologies and their electrochemical behaviors. The electrochemical characterization was performed by monitoring the open circuit potential (OCP) as well as by potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. The results indicated that the silane film showed a homogeneous surface coverage and better performance and corrosion resistance than the zinc coatings without post-treatment.

Key-words: Corrosion, Zinc coatings, Silane films, EIS.

Caracterização eletroquímica de filmes de silano constituídos por TMSPMA e TEOS sobre zinco eletrodepositado

Marlla V. da Costa¹, Cláudia T. de Oliveira², Tiago L. Menezes³, Eduardo L. Schneider⁴,
Iduivirges L. Muller⁵ e Célia F. Malfatti⁶

Resumo

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento eletroquímico de revestimentos de zinco eletrodepositados com pós-tratamento por *dip-coating* a partir de um sol constituído pelos precursores silanos TMSPMA e TEOS com adição de cério, como inibidor à corrosão. Para isso, os revestimentos foram caracterizados quanto à morfologia e quanto ao comportamento eletroquímico. A caracterização eletroquímica dos revestimentos foi realizada a partir do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), dos ensaios de polarização potencioestática e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados indicaram que os revestimentos de zinco com os filmes silano apresentaram uma superfície homogênea com cobertura regular e um desempenho em relação à resistência à corrosão superior aos revestimentos de zinco sem pós-tratamento.

Palavras-chave: Corrosão, Revestimentos de zinco, Filme silano, EIS.

¹ Mestranda em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de Pesquisa em Corrosão – PPGEM, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

² Dra. Professora, ICET, Feevale, Novo Hamburgo, RS

³ Doutorando em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de Corrosão – PPEGM, DEMAT, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁴ Dr. em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais – PPGEM, DEMAT, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁵ Dra. Professora, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁶ Dra. Professora, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS

Introdução

Ligas de zinco-níquel eletrodepositadas foram recentemente aceitas para aplicação na indústria aeronáutica em substituição aos revestimentos de cádmio. No entanto, com o objetivo de retardar a corrosão do zinco, nessa liga, revestimentos cromatizantes à base de Cr^{+6} ou Cr^{+3} têm sido empregados. Como alternativa à substituição de revestimentos cromatizantes alguns pesquisadores têm sugerido revestimentos silanos obtidos pelo processo de sol-gel.

No processo sol-gel, há a formação de uma camada híbrida orgânico-inorgânica a partir de um sol, que após a etapa de secagem permite a obtenção de um filme de xerogel. Trabalhos de pesquisa evidenciam um efeito de barreira para as camadas de sol-gel. Esse efeito é mais importante quanto maior a espessura da camada e a proteção do substrato é, nesse caso, assegurada pela formação de uma camada uniforme e sem defeitos. Ainda, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão dos filmes de xerogel, inibidores de corrosão têm sido adicionados ao sol-gel. Nesse contexto, visando à compreensão da atuação do filme de silano com a incorporação de cério, sobre a resistência à corrosão do zinco, no presente trabalho avaliou-se o comportamento eletroquímico de revestimentos de zinco eletrodepositados com pós-tratamento por *dip-coating* a partir de um sol constituído pelos precursores silanos TMSPMA (-3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate) e TEOS (tetraethyl orthosilicate) com adição de cério.

A caracterização eletroquímica dos revestimentos obtidos foi realizada a partir do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e dos de ensaios polarização potencioestática e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados obtidos a partir da análise morfológica, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostraram que o processo de deposição do filme de silano apresentou um efeito nivelador sobre o revestimento de zinco, tendo sido, no entanto, verificadas descontinuidades (poros) na superfície desse filme. Devido à presença de descontinuidades nos filme silanos foi possível avaliar a partir dos ensaios de EIS a ação do inibidor de corrosão cério associada ao efeito barreira do filme silano.

Revisão bibliográfica

A principal aplicação do cádmio é a sua utilização como recobrimento de aço e ferro, por ser altamente resistente à corrosão (1). Contudo, o cádmio é um elemento de vida biológica longa e de lenta excreção pelo organismo humano, não sendo completamente eliminado quando absorvido pelo organismo, provocando alterações metabólicas e a redução do tempo de vida dos indivíduos (2). O desenvolvimento de novos tratamentos superficiais para substituição aos revestimentos de cádmio tem sido tema de investigação nos últimos tempos e ligas de zinco-níquel eletrodepositadas foram recentemente aceitas para aplicação na indústria aeronáutica (3).

Apesar de ter um potencial de corrosão mais negativo do que o aço, o zinco apresenta na maioria dos meios, como por exemplo, o atmosférico, resistência à corrosão superior. Dois fatores conferem um caráter protetor ao zinco em relação ao aço: proteção catódica oferecida nas descontinuidades do revestimento e taxas de corrosão relativamente baixas, permitindo poder de proteção por períodos mais longos (4). Porém a corrosão do zinco em meios alcalinos ($\text{pH} > 12$) e ácidos ($\text{pH} < 6$) é bastante acentuada, ocasionando dessa forma o aumento da taxa de corrosão desse revestimento (4). Com o objetivo de retardar a corrosão do zinco, na liga zinco-níquel, revestimentos cromatizantes à base de Cr^{+6} ou Cr^{+3} são empregados. No entanto, os compostos a base de Cr^{+6} são considerados agentes

mutagênicos e carcinogênicos, enquanto os compostos a base de Cr^{+3} não têm atingido resultados satisfatórios em relação à proteção à corrosão e possuem uma questionável estabilidade de oxidação (5).

Como alternativa ao uso de revestimentos cromatizantes alguns pesquisadores têm sugerido revestimentos à base de silanos obtidos pelo processo de sol-gel (6; 7; 8; 9; 10). Neste processo sol-gel, duas reações caracterizam a formação de uma camada híbrida orgânico-inorgânica: a de hidrólise e a de condensação, que conduzem à formação de um sol e depois de um gel (11). Um método de aplicação dos revestimentos sol-gel é a técnica de *dip-coating*, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada (12). A distribuição homogênea dos elementos dentro do sol é conservada dentro do gel, dando origem a um filme com composição homogênea. A evaporação dos compostos mais voláteis após a etapa de secagem permite a obtenção de um filme de xerogel. Os precursores moleculares utilizados são em geral alcóxidos de silício $\text{Si}(\text{OR})_4$, os quais podem ser utilizados combinados ou não com outros alcóxidos metálicos que possuem a função de reforçar a interface entre o revestimento sol-gel e o metal, podendo igualmente, conter inibidores de corrosão (13).

Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos (14). Um trabalho mostrou a possibilidade de uso de camadas de conversão de sais de lantânio (15) e cério (16) junto com uma posterior camada de trimetoxi(vinil)silano como um sistema substituto ao uso de cromato para o aço galvanizado. Os resultados indicaram que o uso da camada de conversão de sais de terra rara com o silano (*two-step*) forneceu um desempenho anticorrosivo mais eficaz do que Cr^{+6} e que também proporcionou uma boa aderência da tinta, posteriormente aplicada.

Materiais e Métodos

Para elaboração dos revestimentos de zinco utilizou-se um eletrólito com a seguinte composição: ZnCl_2 85 g.L⁻¹; KCl 210 g.L⁻¹, H_3BO_3 25 g.L⁻¹, com adição de aditivos comerciais: abrillantador e nivelador. A temperatura de operação foi de 25 °C e o pH foi mantido entre 4,8 e 5,2. Os revestimentos foram obtidos sobre um substrato de aço ABNT 1020. A eletrodeposição foi efetuada a uma densidade de corrente de 2 A/dm² por 30 minutos. Esses parâmetros permitiram a obtenção de revestimentos com espessura em torno de 20 µm. Os revestimentos sol-gel foram obtidos por *dip-coating* a uma velocidade de retirada de 20 cm.min⁻¹ a partir de um sol constituído pelos silanos TMSPMA (-3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate) e TEOS (tetraethyl orthosilicate) com adição de cério na concentração de 0,01 mol.L⁻¹.

A análise morfológica da superfície foi realizada a partir da técnica MEV-EDS. O equipamento utilizado foi um JEOL-JSM 5800 *Scanning Microscope*, com tensão de aceleração 20 kV. Para a caracterização eletroquímica foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 30). Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde foram utilizadas como eletrodo de trabalho (área de 0,626 cm²) as amostras revestidas com zinco e e com zinco/silano. Como eletrodo de referência empregou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o como contraeletrodo, um fio de platina. O eletrólito utilizado foi NaCl 5 %. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito e as curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1 mV.s⁻¹ em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400 mV (acima do potencial de circuito aberto).

Resultados e Discussão

A partir da análise em corte transversal dos revestimentos, pode-se determinar a espessura do revestimento de zinco e do filme silano elaborado por *dip-coating*. Foi possível observar que o revestimento de zinco eletrodepositado obteve uma espessura semelhante à esperada em função dos parâmetros de deposição: $(19,29 \pm 0,04) \mu\text{m}$. O filme de silano proporcionou uma cobertura regular sobre a superfície do revestimento de zinco e um aspecto homogêneo, apesar de apresentar defeitos superficiais (poros) como pode ser visto na Figura 1. A presença de poros no filme de silano pode estar relacionada com o procedimento de cura do filme, que no presente trabalho foi realizado durante 24 horas à temperatura de 25°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), e o resultado aqui obtido evidencia a necessidade de otimização desses parâmetros para a obtenção de um filme isento de porosidade. A espessura do filme silano ficou na ordem de $(0,63 \pm 0,05) \mu\text{m}$ e verificou-se que essa espessura sofre influência da rugosidade da superfície, tendo sido observadas maiores espessuras para o filme nas regiões de vales e menores espessuras nas regiões planas e de pico.

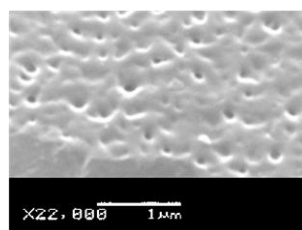


Figura 1- Micrografia obtida ao MEV de topo para o revestimento silano.

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão em solução de NaCl 5 % (Figura 2 (a)). Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 2 (a)) dos corpos-de-prova zincados recobertos com filme silano ficaram muito próximos aos dos potenciais de circuito aberto do revestimento de zinco. Isso evidencia que o filme silano obtido apresentou descontinuidades na superfície, o que foi mostrado nas imagens obtidas por MEV (Figura 1).

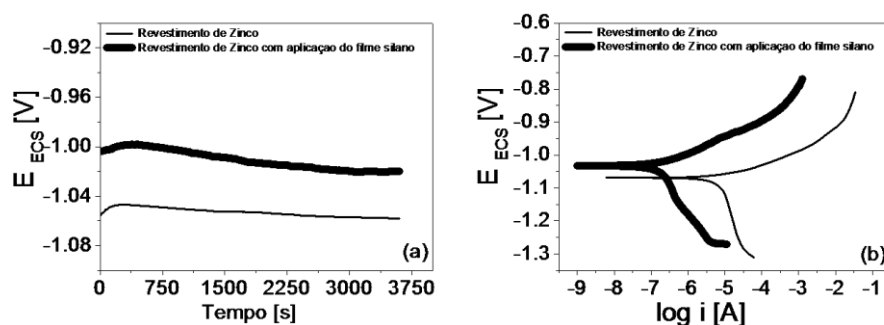


Figura 2- Gráficos de (a) medida do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização obtidas para as amostras de aço zincadas sem e com pós-tratamento com filme silano. Taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} .

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização apresentadas na Figura 2 (b), foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) para os sistemas de zinco e zinco/silano (

Tabela 1). Os valores apresentados na

Tabela 1 mostram que o pós-tratamento do revestimento de zinco com o filme silano promoveu o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição da i_{corr} .

Tabela 1: Elementos obtidos na simulação das retas de Tafel com o programa GPES da AUTOLAB.

	Zn	Zn/silano
$i_{corr} (A.cm^{-2})$	1,3E-5	2,6E-7
$E_{corr} (mV)$	-1069	-1032
$R_p (\Omega.cm^2)$	8,7E+2	2,5E+4

As imagens obtidas ao MEV para as amostras após o ensaio de polarização (Figura 3) mostraram que o revestimento de zinco revestido com silano (Figura 3 (b) e 3(b)1) apresentou menor ataque superficial comparativamente aos ao zinco sem pós-tratamento. Além disso, o ataque ocorreu para esse sistema de forma localizada.

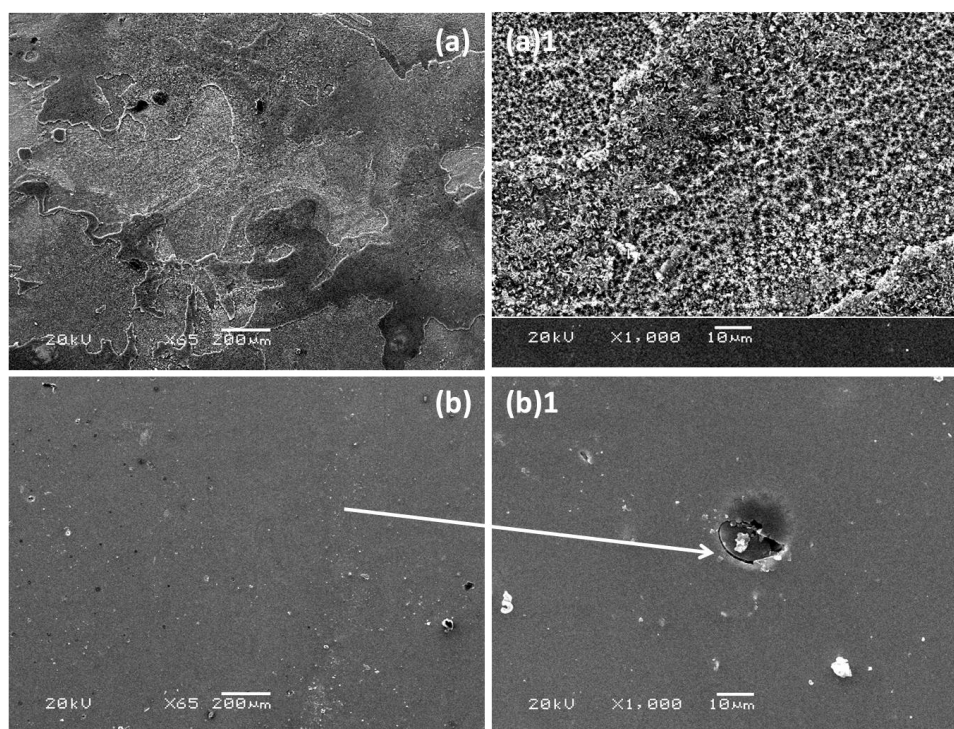


Figura 3 -Micrografias obtidas ao MEV após ensaio de polarização: (a) Revestimento de zinco; (a)1 ampliação de uma região atacada no zinco; (b) zinco/silano; (b)1 ampliação de uma região atacada no zinco/silano.

Na Figura 4 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância obtidos para o revestimento de zinco sem e com tratamento superficial com filme silano em função do tempo de imersão em solução 5 % NaCl. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

Modelos de circuitos elétricos equivalentes foram usados para explicar o comportamento eletroquímico obtido através dos ensaios de impedância eletroquímica. Estes modelos baseiam-se na combinação entre resistências, capacitâncias e outros elementos que

possuam um significado físico que possa ser relacionado com a resposta eletroquímica do sistema. A

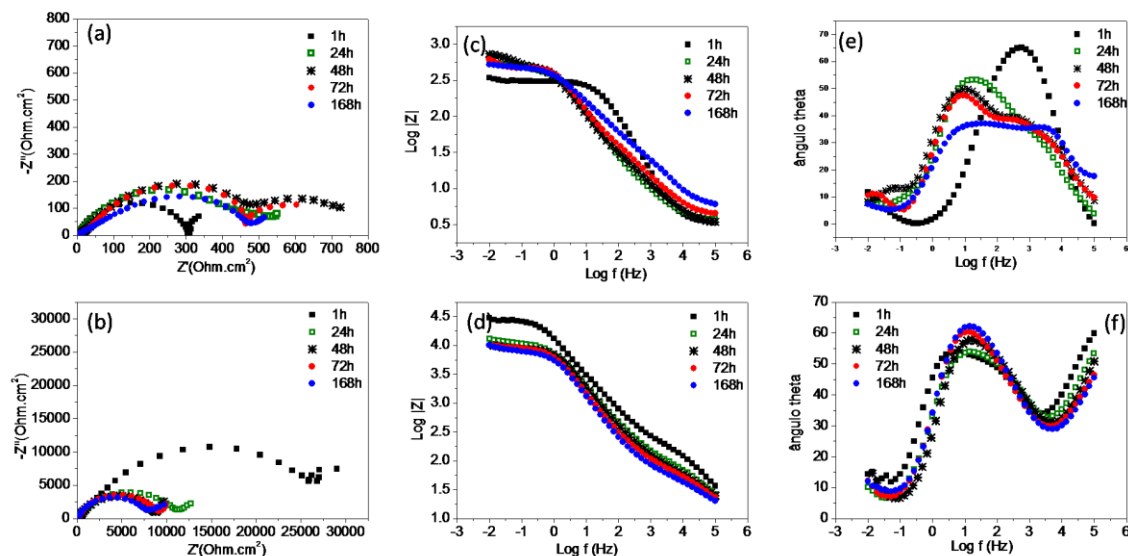


Figura 4 - Diagramas de impedância obtidos para o revestimento de zinco com e sem pós-tratamento com filme silano em função do tempo de exposição em solução NaCl 5 %: Diagramas de Nyquist para (a) revestimento de zinco e (b) revestimento de zinco com filme silano; Diagramas de Bode para (c) e (e) revestimento de zinco e (d) e (f) revestimento de zinco com filme silano.

Tabela 2 e a Tabela 3 mostram os valores dos parâmetros elétricos obtidos por meio do ajuste dos circuitos elétricos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância eletroquímica obtidos para os revestimentos de zinco com e sem pós- tratamento com filme de silano durante as 168 horas de imersão em solução 5 % de NaCl.

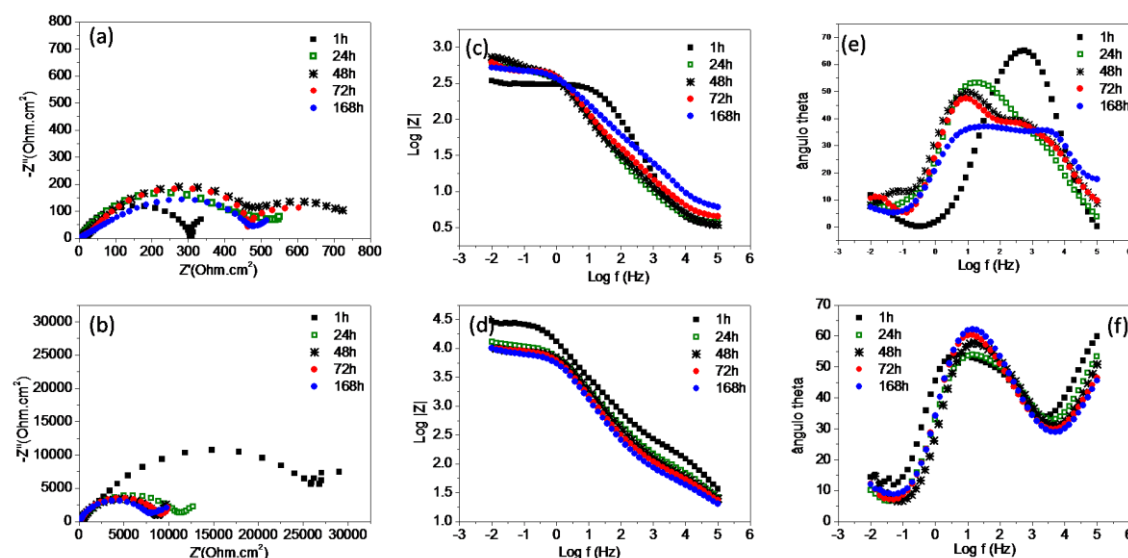


Figura 4 - Diagramas de impedância obtidos para o revestimento de zinco com e sem pós-tratamento com filme silano em função do tempo de exposição em solução NaCl 5 %: Diagramas de Nyquist para (a) revestimento de zinco e (b) revestimento de zinco com filme silano; Diagramas de Bode para (c) e (e) revestimento de zinco e (d) e (f) revestimento de zinco com filme silano.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos elétricos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para o revestimento de zinco sem o pós-tratamento com filme de silano durante 168 horas de imersão em solução de NaCl 5 %.

Zinco	1 h	24 h	48 h	72 h	168 h
$R_s [\Omega.cm^2]$	3,37	3,92	2,87	3,69	4,70
$CPE_{dpc} [F.cm^{-2}.s^{(n-1)}]$	-	0,100E-4	0,7058E-3	0,5839E-3	0,1700E-3
N	-	1,0	0,57	0,56	0,6159
$R_{dpc} [\Omega.cm^2]$		6,26	32,2	62,7	70,9
$CPE_{tc} [F.cm^{-2}.s^{(n-1)}]$	0,3770E-4	0,3871E-3	0,3886E-3	0,42860E-3	0,2748E-3
N	0,85	0,71	0,81	0,89	0,66
$R_{tc} [\Omega.cm^2]$	304,6	506	495	415	443
$CPE_{pc} [F.cm^{-2}.s^{(n-1)}]$	0,249E-02	0,73E-1	0,228E-1	0,69E-1	***
N	1,0	1,0	1,0	1,0	***
$R_{pc} [\Omega.cm^2]$	250	77,3	234,6	225,2	***

(*) dados experimentais não-simulados

Tabela 3 - Valores dos parâmetros elétricos obtidos com o ajuste dos circuitos elétricos equivalentes aos diagramas experimentais de impedância obtidos para o revestimento de zinco com o pós-tratamento com filme de silano durante 168 horas de imersão em solução de NaCl 5 %.

Zinco/silano	1 h	24 h	48 h	72 h	168 h
$R_s [\Omega.cm^2]$	8,63	8,75	4,98	6,56	4,71
$CPE_{af} [F.cm^{-2}.s^{(n-1)}]$	0,4541E-5	0,1421E-4	71,1E-9	77,1E-9	82,5E-9
N	0,64	0,57	1,0	1,0	1,0
$R_{af} [\Omega.cm^2]$	272,2	136,0	36,9	30,97	24,61
$CPE_{ozc} [F.cm^{-2}.s^{(n-1)}]$	0,2208E-4	0,4059E-4	0,1077E-3	0,1779E-3	0,2414E-3
N	0,65	0,62	0,53	0,49	0,48
$R_{ozc} [\Omega.cm^2]$	2990	1839	5390	6070	6700
$CPE_{si} [F.cm^{-2}.s^{(n-1)}]$	0,1070E-4	0,10E-4	0,1972E-4	0,1848E-4	0,1939E-4
N	0,89	0,94	1,0	1,0	1,0
$R_{si} [\Omega.cm^2]$	26170	9970	4800	5340	4810

Os diagramas experimentais de impedância eletroquímica indicaram para a amostra de zinco puro a presença de dois arcos capacitivos durante a primeira hora de imersão. Esses arcos foram associados a dois fenômenos distintos: à formação de um produto de corrosão sobre o zinco e à transferência de carga do zinco com o meio. Para as horas de imersão seguintes (entre 24 h e 168 h), há o surgimento de um terceiro arco capacitivo na região de alta frequência referente à difusão através do produto de corrosão formado sobre a superfície do zinco. O circuito da Figura 5 (a) representa um modelo para a explicação do fenômeno de corrosão do zinco para 24 horas de imersão, onde R_s representa a resistência do eletrólito, R_{dpc} e CPE_{dpc} representam a resistência e um elemento de fase constante associado à capacitância referente à difusão através do produto de corrosão formado na superfície do zinco; R_{tc} e CPE_{tc} representam a resistência de transferência de carga e um elemento de fase constante associado à capacitância do fenômeno de transferência de carga do zinco e R_{pc} e CPE_{pc} representam a resistência e um elemento de fase constante associado à capacitância do produto de corrosão, respectivamente.

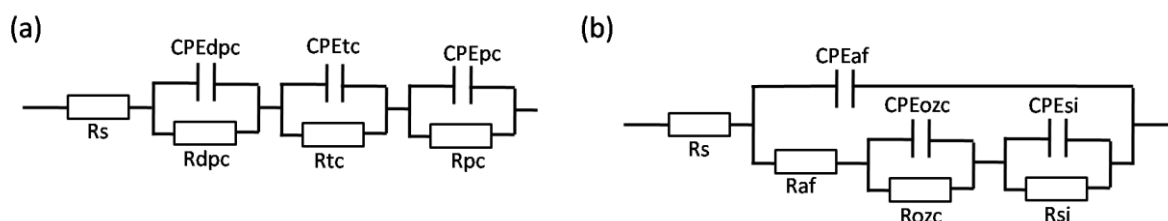


Figura 5 - Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com o revestimento de zinco imerso em solução 5 % NaCl: (a) sem pós-tratamento a partir de 24 horas de imersão; (b) tratado com silano a partir de 48 horas de imersão.

Após o tratamento com filme de silano, é possível visualizar a existência de três arcos capacitivos depois de 168 horas de imersão. Os arcos capacitivos em média e baixa frequência estão associados à difusão através de um do produto de corrosão de zinco e cério e ao filme de silano. Os fenômenos relacionados com a formação de um produto de corrosão de cério/zinco e com filme de silano atuam de forma conjunta para a proteção do revestimento de zinco, inserindo uma resistência ao processo corrosivo, R_t , cujo somatório permanece similar ao longo do tempo de imersão. A Figura 6 mostra os valores de R_t indicando a eficiência do filme de silano e do inibidor de corrosão ao longo do tempo de imersão. Os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza dos obtidos para R_p a partir das curvas de polarização. Para as primeiras 24 horas de imersão, o arco capacitivo em alta frequência está associado à resistência de transferência de carga do zinco, indicando que o filme de silano possui descontinuidades e que, portanto, não desempenhou o papel de uma efetiva barreira entre revestimento de zinco e o meio, o que já foi demonstrado pelos resultados de OCP e MEV. Para as seguintes horas de imersão (entre 48 e 168 horas), há o aparecimento de um novo fenômeno em alta frequência, que surge após a diminuição da resistência do filme de silano e aumento da resistência do filme de óxido de zinco/cério. O circuito da Figura 5 (b) representa um modelo para a explicação do fenômeno de corrosão do zinco com pós-tratamento com o filme de silano a partir de 48 horas de imersão, onde R_s representa a resistência do eletrólito, R_{af} e CPE_{af} representam a resistência e um elemento de fase constante associado à capacitância do fenômeno em alta frequência; R_{ozc} e CPE_{ozc} representam a resistência e um elemento de fase constante associado à difusão através de um do produto de corrosão de zinco e cério formado durante o processo corrosivo e, R_{si} e CPE_{si}

representam a resistência e um elemento de fase constante associado à capacitância do filme de silano, respectivamente.

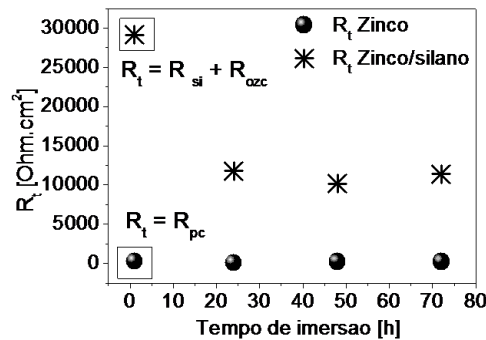


Figura 6: Valores de R_t x tempo de imersão.

Na Figura 7 (a) e (b), são mostrados os diagramas de impedância experimentais obtidos no presente trabalho para os revestimentos de zinco sem e com pós-tratamento com filme silano após 48 horas de imersão em solução NaCl 5 % e os resultantes de ajuste ao circuito equivalente proposto. Na Figura 8, são mostradas imagens de MEV dos revestimentos de zinco (a) sem e (b) com pós-tratamento com filme silano após os ensaios de impedância (168 horas de imersão).

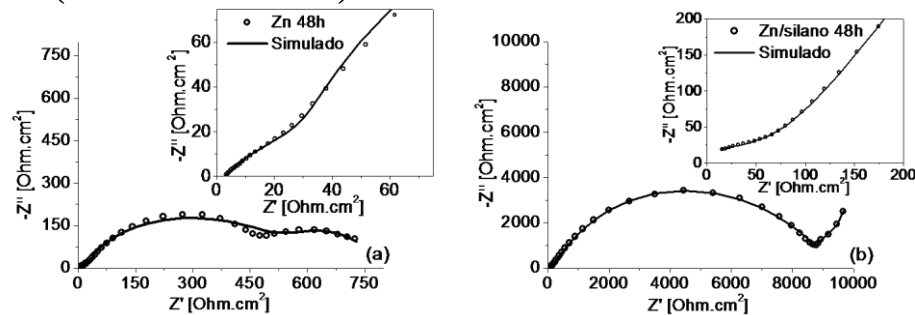


Figura 7 - Diagramas de impedância experimentais obtidos para os revestimentos de zinco sem e com pós-tratamento com filme silano após 48 horas de imersão em solução NaCl 5 % e os resultantes de ajuste ao circuito equivalente proposto.

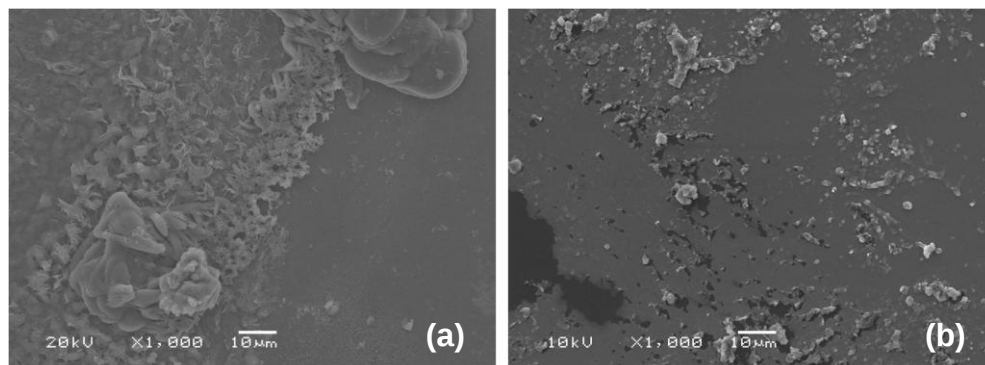


Figura 8 - Micrografias obtidas ao MEV imagens de MEV dos revestimentos de zinco (a) sem e (b) com pós-tratamento com filme silano após os ensaios de impedância (168 horas de imersão).

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o filme de silano apresentou uma cobertura regular sobre o revestimento de zinco tendo sido verificadas, no entanto, descontinuidades (poros) na superfície do filme silano que podem ter comprometido o mecanismo de proteção por barreira desse filme. Ainda assim, a aplicação do filme de silano promoveu o aumento da resistência de polarização e a diminuição da corrente de corrosão comparativamente ao revestimento de zinco sem tratamento. Também foi possível verificar um efeito nivelador do filme de silano sobre o revestimento de zinco. Os resultados de EIE mostraram que o pós-tratamento com filmes silanos com sais de cério aumenta as características protetoras do revestimento de zinco sendo uma alternativa bastante eficiente e promissora para a substituição do uso de camadas de conversão química baseadas em banhos contendo Cr^{+6} .

Referências bibliográficas

- 1 E.W. BROOMAN. Corrosion performance off environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Chromium—Part I. **Metal Finishing**, *Volume 98, Issue 8, August 2000, Pages 39-45.*
- 2 L. JARUP, A. AKESSON. Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology** **238** (2009) 201–208.
- 3 A. EL HAJJAMI, M.P. GIGANDET, M. DE PETRIS-WERY, J.C. CATONNE, J.J. DUPRAT, L. THIERY, F. RAULIN, N. POMMIER, B. STARCK, P. REMY. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. **Applied Surface Science** **254** (2007) 480–489.
- 4 PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. IPT, 1993. 2º vol.
- 5 F. DEFLORIAN, S. ROSSI, L. FEDRIZZI, P.L. BONOR. EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. **Progress in Organic Coatings** **52** (2005) 271–279.
- 6 COUSTURE, A.; LENORMAND, P.; MANOV, S.; ANSART, F. MATERIAUX 2006, Dijon, France, 13-17 Novembre, 2006.
- 7 GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL,B.; GALVAN, J.C.; RADZK, S. I, M.A. VILLEGAS, **J. Alloys & Compounds**, **380**, p 219-224, 2004.
- 8 MORAIS, F.; GRECCO, J. C. Tratamento de Superfície. n. 140, p. 30-33, 2006.
- 9 TRABELSI, W. et al. **Surface and Coatings Technology**, n.192, p. 284-290, 2005.
- 10 S. MANOV, A. M. LAMAZOUÈRE AND L. ARIÈS, **Corrosion Science**, **42**, 1235-1248, 2000.
- 11 J.H. OSBORNE, **Progress in Organic Coatings** **41** (2001) 280-286.

- 12 L.D. LANDAU, B.G. LEVICH, **Acta Physiochim.**, U.R.S.S, 17 (1942) 42-54.
- 13 ARAMAKI, K. The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl. **Corros. Sci.** 43 (2001) 1573.
- 14 ARENAS M.A.; DE DAMBORENEA, J.J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. **Electrochimica Acta** 48 (2003) 3693-3698.
- 15 PENG Tianlan, MAN Ruilin. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, Vol. 27, No. 1, Feb. 2009, p. 159.
- 16 KONG Gang, LU Jintang, WU Haijiang. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, Vol. 27, No. 1, Feb. 2009, p. 164.