

CARACTERIZACIÓN Y DESARROLLO DE PELICULAS PASIVANTES LIBRES DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE RECUBRIMIENTOS GALVÁNICOS.

José D. Culcasi^a, Cecilia I. Elsner^b, Alejandro R. Di Sarli^b

(a) LIMF: Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física "Ing. Gregorio Cusminski"
Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de La Plata.

Calle 48 y 116. B1900TAG La Plata, Argentina.

(b) CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CIC-CONICET).
Av. 52 s/n, entre 121 y 122. CP. B1900AYB La Plata, Argentina

e-mail (autor de contacto): jculcasi@ing.unlp.edu.ar

Palabras clave: Recubrimientos de conversión, recubrimientos galvánicos, corrosión, XPS, EIS.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos metálicos que brindan protección anticorrosiva a las chapas de acero reciben una protección adicional mediante la aplicación de una película de conversión química. Desde hace más de 50 años se han utilizado industrialmente películas de conversión basadas en cromatos, compuestas por óxidos e hidróxidos de Cr(VI) y Cr(III), que actúan como pasivantes de la superficie y, además, proveen una acción auto-reparadora ("self-healing") de la misma. Tal tipo de tratamiento es ampliamente utilizado en acabados y en la protección anticorrosiva de superficies metálicas correspondientes a equipamientos eléctricos e industrias aeronáutica, alimenticia y automotriz, donde las chapas de acero galvanizado o electrocincado son tratadas con recubrimientos de conversión para conferirles buena adherencia al sistema de pintado aplicado posteriormente con fines de protección y estéticos. Este tratamiento, comenzó a ser utilizado durante la segunda guerra mundial para la protección de la hojalata destinada a la fabricación de envases para alimentos. La capa de pasivación es aplicada en la etapa final del proceso y da origen a un complejo de óxidos de cromo denominado capa de conversión.

En los galvanizados y electrocincados las principales funciones de la capa de conversión son: a) retardar el inicio de la corrosión del cinc; b) dar brillo y/o pulir química o electroquímicamente las capas de cinc recién depositadas; c) aumentar la adherencia de las películas de pintura aplicadas posteriormente, y d) conferir colores a la capa de cinc^[1].

Cualquiera de esos compuestos que contengan Cr(VI) es clasificado como cancerígeno, utiliza soluciones fuertemente ácidas que generan gases venenosos durante el proceso de producción y tiene características fuertemente oxidantes, lo cual dificulta los procesos de tratamiento de efluentes. Debido a esto, en particular en los últimos años, se han acentuado las presiones sobre la industria para eliminar su uso a través de regulaciones sobre las descargas de efluentes, la manipulación de piezas con tratamientos crómicos y la exposición de los operarios a los aerosoles generados por su aplicación en spray^[2, 3]. Una de las consecuencias de estas medidas es que debió darse comienzo a la investigación de nuevos procesos de pasivado para ser aplicados como sustitutos del Cr(VI)^[4]. Entre los productos alternativos han sido estudiados recubrimientos de conversión basados en cromo trivalente, elementos de transición tales como Mo, Zr, Ti^[5], recubrimientos orgánicos, y basados en tierras raras, especialmente formulaciones conteniendo cerio, tales como nitrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), perclorato ($\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$) y cloruro (CeCl_3)^[6-37].

Los recubrimientos de conversión basados en cerio eran obtenidos inicialmente por inmersión del metal en una solución de sal de cerio durante un tiempo prolongado^[6-17]. Posteriormente, el proceso se aceleró acidificando la solución y adicionando peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La adición de oxidante y acidificación de la solución permitió realizar el proceso en tiempos razonables (< 10 min)^[6, 18-25]. Otros métodos de pasivación base cerio

utilizados son: deposición electrolítica^[14, 17, 26-28], "spray"^[24, 29-31], proceso sol-gel^[32-35] y codeposición con un polímero^[36].

En este trabajo se analiza el efecto protector de diversas películas pasivantes comerciales (basadas en Cr⁶⁺ convencional, en circonatos y recubrimiento orgánico sin iones metálicos) aplicadas sobre chapas recubiertas con aleación 55% Al-Zn. También se estudia el efecto anticorrosivo de la concentración de H₂O₂ en soluciones de CeCl₃ utilizadas en el tratamiento de pasivación de aceros electrocincados expuestos a la acción de una solución 0,05 M NaCl.

PARTE EXPERIMENTAL

Se analizó el comportamiento a la corrosión de muestras con recubrimientos galvánicos, tratadas con diferentes películas de conversión. El análisis comprendió muestras de Cincalum® (acero recubierto con aleación 55% Al-Zn) procesadas en planta con baños comerciales y muestras electrocincadas procesadas en laboratorio con baños experimentales.

Muestras de Cincalum® tratadas en planta con diferentes baños pasivantes: Cr⁶⁺ convencional (muestra A), libre de Cr y otros iones metálicos (muestra B) y basada en circonatos (muestra C), fueron caracterizadas superficialmente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con analizador EDS (espectroscopia por dispersión de energía de rayos X) y mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS), mientras que su comportamiento a la corrosión fue analizado mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en soluciones acuosas 0,5M de NaCl y de Na₂SO₄.

Paneles de acero electrocincado fueron pasivados mediante películas de conversión base Ce obtenidas a partir de las soluciones indicadas en la Tabla 1 y de acuerdo al siguiente procedimiento: 1) eliminación del recubrimiento de cinc original mediante inmersión consecutiva en tres cubas conteniendo solución 1:1 de HCl; 2) enjuague con agua corriente; 3) desengrase anódico a temperatura ambiente usando una solución 20% ST 190® + 10% ST 091® durante 5 min, densidad de corriente 3 A/dm²; 4) enjuague en agua corriente; 5) Activación en 5% Prepalloy® durante 30 s; 6) enjuague en agua corriente; 7) electrocincado en baño SurTec 704® (base KOH), densidad de corriente 3,25 A/dm² y tensión 3,5 V durante 45 min; 8) enjuague en agua corriente; 9) activación en solución 1% HNO₃ durante 15 s; 10) enjuague en agua corriente; 11) activación en solución de NaHO (pH = 12,85) durante 15 s; 12) enjuague en agua corriente; 13) inmersión en baño de conversión durante 1 min; 14) enjuague en agua corriente; 15) secado con aire caliente.

La resistencia a la corrosión de muestras tratadas con los diferentes baños fue investigada mediante EIS en solución 0,05M NaCl. La celda electroquímica fue conformada de acuerdo a la clásica distribución de tres electrodos en la cual, el contraelectrodo era un alambre de Pt, el de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS = +0.244V vs. ENH) y el electrodo de trabajo cada muestra de chapa electrocincada pasivada con Ce; área geométrica expuesta 1,77 cm². Los espectros de impedancia en función del tiempo de exposición fueron obtenidos, en modo potencioestático y al potencial de circuito abierto (PCA). La amplitud de la señal sinusoidal fue de 10mV y el intervalo de frecuencias barrido fue de 10⁵ a 10⁻² Hz. El comportamiento de las muestras fue monitoreado durante 4 días, a intervalos de 1 h durante las primeras 8 h y posteriormente a las 12, 18, 24, 48, 72 y 96 h de exposición a la solución salina.

Tabla 1. Concentración de los baños de conversión

Baño	CeCl ₃ [g/L]	H ₂ O ₂ [mL/L]	H ₃ BO ₃ [g/L]	pH
I	2,4	2,0	0,02	3,80
II	2,4	5,0	0,1	3,20
III	2,4	8,0	0,1	3,21
IV	2,4	12,0	0,1	3,18

La superficie de las muestras, previa y posteriormente al análisis de impedancia electroquímica, fue analizada mediante MEB-EDS.

La composición de las películas de conversión fue analizada mediante XPS. Los espectros fueron tomados excitando con radiación de 1253,6eV (Mg K α , no monocromático), voltaje de ánodo 13kV, y una potencia de 300 W, mediante un analizador de energías Hemisférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS, operando con una energía de paso de 40eV para los espectros amplios y regiones utilizadas para la cuantificación y 10eV para la región del Ce 3d de alta resolución utilizada para deconvolución y cálculo de las proporciones de Ce(III) y Ce(IV). Los espectros fueron obtenidos en el estado inicial y después de decapar con Ar⁺ (3keV) durante 15 y 30 min. cada muestra. La cuantificación fue realizada suponiendo que los elementos presentes están distribuidos homogéneamente en la muestra. El cálculo de las proporciones de Ce(III) y Ce(IV) fue realizado a partir de la deconvolución de la transición 3d_{3/2} del Ce utilizando las componentes indicadas en la Tabla 2 [39].

Tabla 2. Componentes del espectro XPS correspondientes a Ce3d

Ce 3d _{5/2}	v ₀ (Ce ^{III})	v (Ce ^{IV})	v' (Ce ^{III})	v'' (Ce ^{IV})	v''' (Ce ^{IV})
Ce 3d _{3/2}	u ₀ (Ce ^{III})	u (Ce ^{IV})	u' (Ce ^{III})	u'' (Ce ^{IV})	u''' (Ce ^{IV})

El porcentaje de Ce(III) fue calculado de la siguiente manera: %Ce(III)=(u₀+u')/(u₀+u+u'+u''+u''').

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Fig. 1 a 3 muestran las imágenes MEB y espectros EDS de las muestras de Cincalum® tratadas con los diferentes baños pasivantes (muestras A, B y C). La Fig. 4 corresponde a los espectros XPS de la muestra A, mientras que en las tablas 3 a 5 se indican las concentraciones superficiales determinadas mediante XPS en las muestras A, B y C.

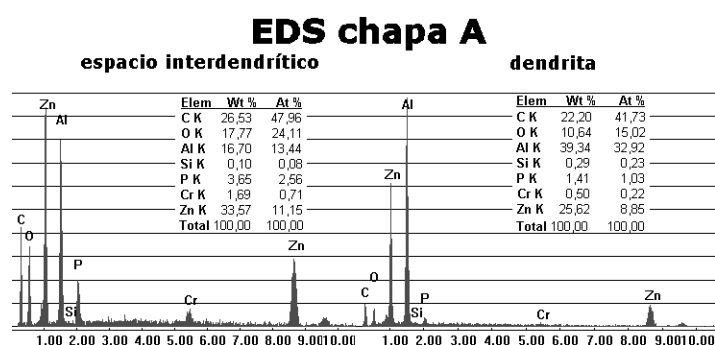


Figura 1. Espectros EDS de las fases de la chapa A.

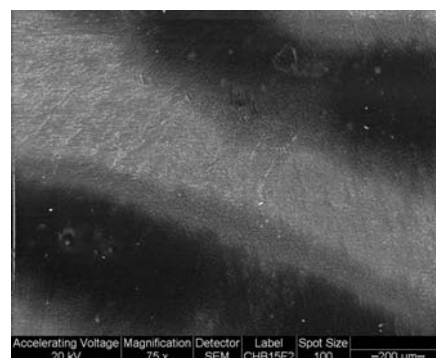


Figura 2. Imagen MEB de la chapa B.

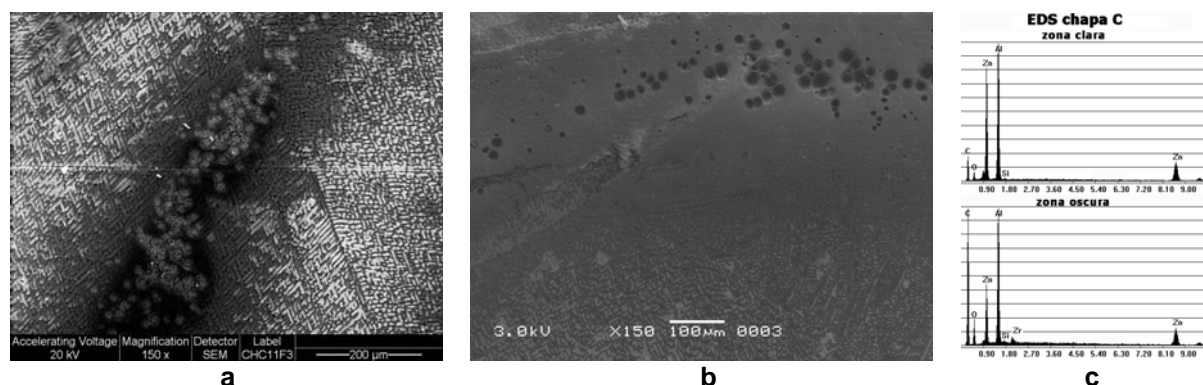


Figura 3. a) y b) Imágenes MEB del plano de la chapa C. c) Espectros EDS de zonas clara y oscura

En las tres muestras se detectó mayor concentración de elementos componentes de la película pasivante en el espacio interdendrítico (fase rica en Zn) que en las dendritas (fase rica en Al). Este hecho, ilustrado en la Fig. 1, es indicativo de que la película pasivante tiende a depositarse preferentemente sobre la fase rica en Zn. En las imagen MEB de las muestras

B y C se distinguen claramente bandas claras y oscuras (Fig. 2 y 3). En los espectros EDS de dichas zonas (Fig. 3-c) puede apreciarse que la concentración de C y O es mayor en la zona oscura debido a que la película pasivante se depositó preferentemente en aquella. Se presume que las zonas oscuras corresponderían a depresiones de la superficie dado el menor número de cuentas de EDS que presenta esta zona en relación con la clara. En la zona oscura de la muestra C la película presenta perforaciones (Fig. 3-b).

La película pasivante de la muestra A presenta Cr y P como elementos activos, mientras que C y O son componentes de la resina acrílica usada como sellante. En el espectro EDS de la muestra B sólo se detectó C y O como componentes de la película pasivante, mientras que en la muestra C, los espectros EDS detectaron la presencia de C, O y Zr, este último elemento sólo se detectó en la zona oscura.

El espectro amplio de XPS de la superficie de la muestra A expone picos de Zn, Al, Si, O, C, P, Cr y N y picos Auger de C y O. Tras el bombardeo iónico se detectó además un pico de Na. La disminución de la concentración de C tras el barrido iónico con Ar⁺ (Tabla 3) se atribuyó particularmente a la proveniente de la contaminación superficial. Los cambios en la concentración de los distintos compuestos de Cr y la aparición de Cr⁰, podrían ser debidos a que el bombardeo iónico provocó la foto-reducción del Cr⁶⁺. Ésta puede alcanzar ≈ 17% de Cr⁶⁺ luego de 45 minutos de irradiación con rayos X^[40].

El espectro amplio de la muestra B mostró la presencia de C y O, y pequeñas señales de N y Ca, Zn, Al y Si. Tras el barrido iónico creció el contenido de Ca y se detectó una pequeña señal de Cl (Tabla 4). En la muestra C aparecieron picos de C, O, Zn, N, Si y Al. Luego del barrido iónico se detectó, además, Ca, Na y Zr (Tabla 5).

Tabla 3. Concentración de elementos en la muestra A, detectados mediante XPS

Elemento	C	O	Zn	Al	P	Cr	Si	N	Na
% at. en superficie	63,9	30,0	0,4	0,6	1,8	0,5	0,7	1,8	----
después del barrido con Ar ⁺	38,7	37,7	6,6	2,3	5,5	4,4	1,1	1,1	1,8
Concentración de compuestos de Cr	en superficie					después del barrido con Ar ⁺			
	37% Cr ⁶⁺ , 51% Cr(OH) ₃ ; 12% Cr ₂ O ₃					21% Cr ⁶⁺ , 39% Cr(OH) ₃ , 28% Cr ₂ O ₃ , 12% Cr ⁰			

Tabla 4. Concentración de elementos en la muestra B, detectados mediante XPS

Elemento	C	O	Zn	Al	Si	N	Ca	Cl
% at. en superficie	78,2	18,7	0,2	0,7	0,7	1,1	0,1	----
% at. después del barrido con Ar ⁺	77,5	14,3	0,5	1,8	2,2	1,0	1,0	0,2

Tabla 5. Concentración de elementos en la muestra C, detectados mediante XPS

Elemento	C	O	Zn	Al	Si	N	Ca	Na	Zr
% at. en superficie	71,3	25,8	0,6	0,3	0,6	1,3	----	----	----
después del barrido con Ar ⁺	66,8	19,4	2,2	4,4	1,7	1,2	1,5	0,9	0,4

El análisis mediante impedancia electroquímica, en soluciones 0,5M de NaCl o Na₂SO₄, de las muestras de Cincalum® mostró que el comportamiento de las muestra pasivadas con Cr(VI) resultó más satisfactorio que el de las muestra pasivadas con Zr y las muestras sin pasivantes metálicos, ya que mostraron un mayor valor inicial de impedancia, y una menor disminución del módulo de impedancia con el tiempo.

En la Fig. 4 se muestran los espectros de impedancia electroquímica en función del tiempo de exposición, representados mediante diagramas de Nyquist, correspondientes a las muestras electrocincadas sin pasivar (testigo) y tratadas con los distintos baños pasivantes base Ce indicados en la Tabla 1. En esta Figura, la muestra 2 corresponde al baño I, la 5 al II, la 6 al III, y la 7 al IV.

En la muestra sin pasivar puede apreciarse un incremento de la impedancia con el tiempo de exposición hasta las 12 h, luego de lo cual cae considerablemente. El incremento inicial de la impedancia fue atribuido a la formación y crecimiento de una película relativamente estable de óxido de cinc capaz de mejorar en esta etapa la resistencia a la corrosión al actuar como barrera a la difusión de los agentes agresivos (particularmente iones Cl^-) desde el seno del electrolito hasta la superficie metálica; sin embargo, la continua disolución del cinc hizo que una vez alcanzada una concentración crítica mínima, la velocidad de formación de la película de óxido fuese menor a la de disolución provocando una disminución en el espesor de la misma y, por ende, de su capacidad protectora.

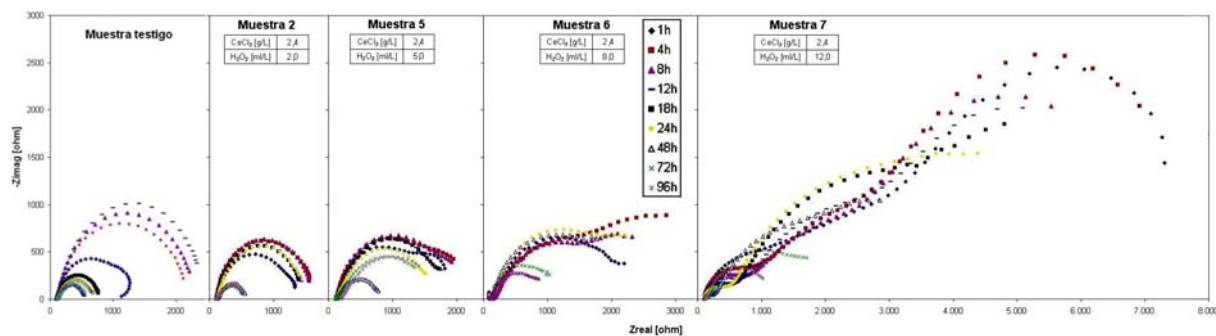


Figura 4. Espectros de impedancia electroquímica de muestras pasivadas con Ce.

En la muestra tratada con el baño I, si bien luego de 1 h de exposición el valor de la impedancia es similar al de la muestra testigo, el incremento posterior es mucho menor pero la caída se produce recién después de 48 h de exposición. Este diferente comportamiento fue atribuido a que siendo la cinética de oxidación del cinc más lenta debido al efecto pasivante del cerio, el crecimiento y la capacidad protectora de la película de óxido de cinc así como también la velocidad de disolución del cinc son algo menores, pero su efecto protector más prolongado en el tiempo.

En todas las muestras tratadas con las soluciones pasivantes puede apreciarse que el valor de la impedancia crece a medida que lo hace la concentración de H_2O_2 en el baño, llegando a ser cinco veces mayor en la muestra tratada con la solución IV que en la tratada con la solución I. Este significativo incremento de impedancia es atribuible a la suma de efectos tales como un mayor espesor de la película pasivante e incremento de la proporción de Ce^{4+} en la película depositada sobre la capa de cinc. Por otra parte, a medida que aumenta la concentración de oxidante en el baño, puede observarse la aparición de un mayor número de constantes de tiempo, lo cual es indicativo de que, por ser electroquímicamente reactiva, la superficie metálica en contacto con el electrolito está sujeta a permanentes cambios en la cinética y/o mecanismos de los procesos fisicoquímicos que la afectan.

Los espectros EDS de las muestras tratadas con los baños de Ce, previo a los ensayos de impedancia electroquímica evidencian que el contenido de cerio aumenta ligeramente a medida que se incrementa la concentración de oxidante del baño.

La Fig. 5 exhibe imágenes obtenidas con MEB de la superficie de muestras analizadas luego de estar en contacto con solución 0,05M NaCl durante 120 h. Puede verse que la cantidad de productos de corrosión formados disminuyó a medida que aumentaba la concentración de oxidante del baño pasivante. Esto, en concordancia con el incremento de la impedancia, es indicativo de una menor reactividad superficial.

El análisis con XPS de todas las muestras tratadas con los baños de Ce indica que el elemento predominante en la superficie era el carbono proveniente de la contaminación. A medida que se fueron eliminando las capas más superficiales mediante bombardeo con Ar^+ , disminuía el contenido de carbono y se hacían más nítidas las componentes correspondientes a cerio, cinc y oxígeno. Este hecho es ejemplificado en la Fig. 6, donde se

muestran los espectros correspondientes a la muestra 2, las restantes presentaron espectros parecidos.

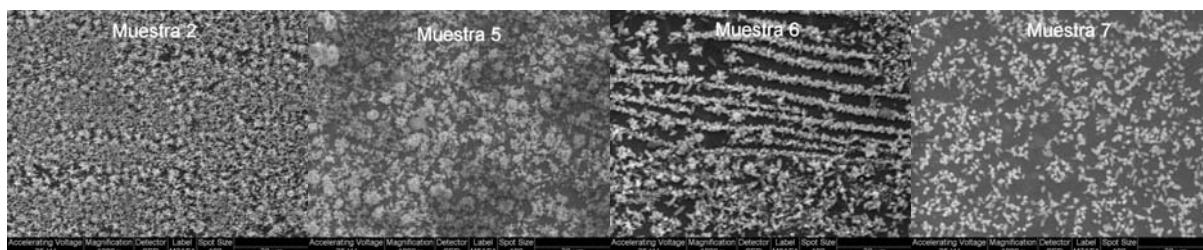


Figura 5. Imágenes MEB de muestras pasivadas luego de 120 h de contacto con solución 0,05M NaCl.

La Fig. 7 exhibe los espectros estrechos correspondientes a las componentes Ce3d de las muestras 2, 5 y 6. En ella son señaladas las componentes utilizadas para el cálculo del porcentaje de Ce^{3+} . Puede apreciarse que, a medida que aumenta el contenido de oxidante, también lo hacen las componentes u , u'' y u''' (correspondientes a Ce^{4+}) con relación a las u_0 y u' del Ce^{3+} .

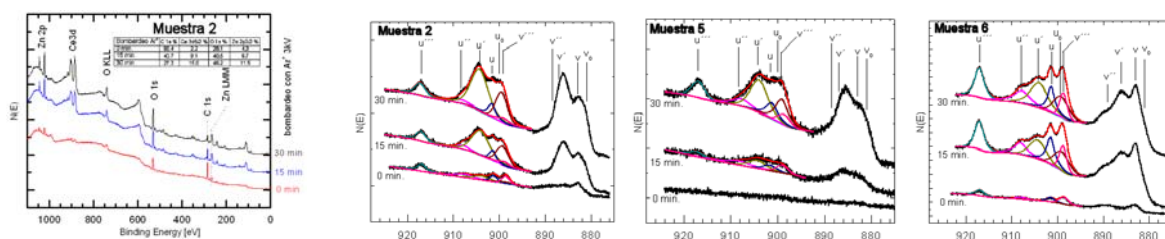


Figura 6. Espectros XPS de la muestra 2.

Figura 7. Espectros XPS de la componente Ce3d.

En la Tabla 6 son indicados los porcentajes de Ce^{4+} y Ce^{3+} calculados para las muestras mencionadas luego de 0, 15 y 30 min de bombardeo con Ar^+ . Puede verse que la relación Ce^{4+}/Ce^{3+} es mayor en la superficie y disminuye hacia el interior de la muestra. Además, dicha relación se incrementa con el aumento de oxidante en la solución pasivante.

Tabla 6. Proporción de Ce(IV) y Ce(III)

Tiempo de bombardeo con Ar^+	Muestra 2		Muestra 5		Muestra 6	
	% Ce(III)	% Ce(IV)	% Ce(III)	% Ce(IV)	% Ce(III)	% Ce(IV)
0 min	31,5	68,5	-----	-----	0	100
15 min	72,6	27,4	52,8	47,2	44,9	55,1
30 min	74,6	25,4	61,2	38,8	46,9	53,1

CONCLUSIONES

Del análisis de la totalidad de los resultados experimentales puede inferirse que:

- 1- Pre-tratamientos para el sistema acero/aleación Al-Zn realizados en baños conteniendo zirconio permiten obtener un recubrimiento de conversión superficial claramente demostrado por EDS y XPS. También establecer que existe una distribución de espesores de la capa pasivante formada por zonas oscuras (mayor espesor de película pasivante) con mayor concentración de carbono, oxígeno y zirconio que en las zonas claras.
- 2- Los espectros EDS de las muestras de Cincalum® indican una mayor concentración de elementos de la película pasivante en los espacios interdendríticos (fase rica en Zn) que en las dendritas (fase rica en Al).

- 3- Las medidas de impedancia electroquímica en soluciones 0,5M de NaCl y de Na₂SO₄ muestran que el tratamiento pasivante basado en zirconio y libre de cromo mejora globalmente la protección del sistema acero/aleación Al-Zn aunque las muestras pasivadas con cromo presentaron el mejor comportamiento.
- 4- En las muestras electrocincadas pasivadas con Ce la resistencia a la corrosión, determinada a partir del valor de impedancia, aumentó considerablemente a medida que lo hizo el contenido de oxidante.
- 5- El contenido de cerio, determinado mediante EDXS, aumentó ligeramente a medida que lo hacía el de oxidante en el baño.
- 6- La cantidad de productos de corrosión formados luego de 120 h de permanencia en solución 0,05M de NaCl en las muestras electrocincadas pasivadas con Ce, disminuyó a medida que se incrementaba el contenido de oxidante.
- 7- La relación Ce⁴⁺/Ce³⁺ en la película de conversión aumentó con el contenido de oxidante en la solución de tratamiento. Esta proporción fue mayor en la superficie que en el interior de la muestra.
- 8- La mayor relación Ce⁴⁺/Ce³⁺ sería la responsable del incremento de la resistencia a la corrosión ya que el análisis XPS no indicó que el contenido total de Ce variara considerablemente de una muestra a otra como sí lo hacía la relación Ce⁴⁺/Ce³⁺.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a CAPES/MINCyT (Proyecto 158/09 de Brasil y BR/08/04 de Argentina) por el apoyo económico brindado a esta investigación.

Bibliografía

- [1] J. Bibber: *Metal Finishing*, **100** (2002). P. 98
- [2] "Chromium (VI) Used in the Coil Coating Industry/Situation Regarding Health, Safety And Environmental Aspects", ECCA TC 11 Project Team, Chrome Coverage, 2004.
- [3] EPA Federal Register, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants For Source Categories: Aerospace Manufacturing And Rework Facilities, Vol. 60 (170), September 1995, p. 45947.
- [4] R.L. Twite, G.P. Bierwagen. *Prog. Org. Coat.* 33 (1998) 91–100.
- [5] D. Fousse, P.Malle, P. Seurin: *Anales de la 7th Intern. Tinplate Conference*, Amsterdam, Holanda, 2000.
- [6] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari. *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 312–322.
- [7] S. Böhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3286–3293.
- [8] K. Aramaki. *Corros. Sci.* 46 (2004) 1565–1579.
- [9] Mirghasem Hosseini, Habib Ashassi-Sorkhabi, Heshmat Allah Yaghoobkhani Ghiasvand. *J. Rare Earths* 25 (2007) 537–543.
- [10] K. Aramaki. *Corros. Sci.* 47 (2005) 1285–1298.
- [11] G. Bikulčius, A. Ručinskienė, A. Sudavičius, V. Burokas, A. Grigucevičienė. *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 115–120.
- [12] Gaohui Wu, Chunyu Wang, Qiang Zhang, Pengchao Kang. *J. Alloys and Compounds* 461 (2008) 389–394.

- [13] W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grant. *Surf. Coat. Technol.* 155 (2002) 208–213.
- [14] Sheila Natalia Lumpp. Tesis doctoral Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.
- [15] Márcia Cristina Gonçalves dos Santos. Tesis doctoral Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009.
- [16] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1806–1814.
- [17] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan. *Mater. Forum* 9 (1986) 162-173.
- [18] F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin, P.R. Curtis. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1770–1780.
- [19] K. Aramaki. *Corros. Sci.* 48 (2006) 766–782.
- [20] B.E. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz. *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 349–356.
- [21] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit. *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 365–381.
- [22] Luis Enrique M. Palomino, João Fábio W. de Castro, Idalina V. Aoki and Hercílio G. de Melo. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 4, 651-659, 2003.
- [23] Yu Xingwen, Cao Chunan, Yao Zhiming, Zhou Derui, Yin Zhongda. *Corros. Sci.* 43 (2001) 1283–1294.
- [24] D. K Heller, W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe. *Corros. Sci.* 52 (2010) 360–368.
- [25] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan. *Int. Cl.4 C23C 22/48*. WO 88/06639. September 7, 1988.
- [26] N. Mora, E. Cano, J.L. Polo, J.M. Puente, J.M. Bastidas. *Corros. Sci.* 46 (2004) 563.
- [27] Xingqiao Huang, Ning Li, Huiyong Wang, Hanxiao Sun, Shanshan Sun, Jian Zheng. *Thin Solid Films* 516 (2008) 1037–1043.
- [28] Haibing Zhang, Yu Zuo. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4930–4935.
- [29] W. Pinc, P. Yu, M. O'Keefe, W. Fahrenholtz. *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3533.
- [30] W. Pinc, S. Geng, M. O'Keefe, W. Fahrenholtz, T. O'Keefe. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4061–4065.
- [31] Shaoxin You, Philip Jones, Ajay Padwal, Paul Yu, Matthew O'Keefe, William Fahrenholtz, Thomas O'Keefe. *Mater. Letters* 61 (2007) 3778–3782.
- [32] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré. *Anales CONAMET/SAM* 2004.
- [33] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39 (2006) 131–138.
- [34] A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré, A. Durán. *J. Non-Cryst. Solids.* 348 (2004) 162–171.
- [35] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Durán, M. Aparicio. *Corros. Sci.* 50 (2008) 1283.
- [36] K. Aramaki. *Corros. Sci.* 44 (2002) 1621–1632.
- [37] K. Aramaki. *Corros. Sci.* 44 (2002) 1361–1374.
- [38] K. Aramaki. *Corros. Sci.* 44 (2002) 1375–1389.
- [39] E.J. Preisler, O.J. Marsh, R.A. Beach, T.C. Mc Gill. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19 (2001) 1611.
- [40] X. Zhang, W.G. Sloof, A. Hovestad, E.P.M. van Westing, H. Terryn, J.H.W. de Wit. *Surface & Coatings Technology* 197 (2005), pp. 168-176.