

## EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXIDANTE SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PELÍCULAS DE CONVERSIÓN BASE CERIO SOBRE ACEROS GALVANIZADOS

J.D. Culcasi<sup>(1)</sup>, L.E.M. Palomino<sup>(2)</sup>, C.R. Tomachuk<sup>(3)</sup>, A.R. Di Sarli<sup>(4)</sup>, I. Costa<sup>(3)</sup>, C.I. Elsner<sup>(1,4)</sup>

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. Calle 1 esq. 47, CP B19000TAG, La Plata, ARGENTINA.

(2) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia Química, Av. Prof. Lineu Prestes, 580, Caixa Postal 61548, CEP 05508-970, São Paulo-SP, BRASIL.

(3) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (IPEN-CCTM /CNEN-SP). Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000, São Paulo – SP, BRASIL.

(4) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT/CICPBA-CCT CONICET – La Plata). Av. 52 s/n entre 121 y 122, CP B1900AYB, La Plata, ARGENTINA.

E-mail : jculcasi@ing.unlp.edu.ar

### RESUMEN

*Las películas de conversión base Ce han sido evaluadas como alternativas a las películas de cromo hexavalente debido a las características tóxicas y cancerígenas de estas últimas. Sin embargo, la protección anticorrosiva asociada a las películas de cromato es difícil de lograr mediante otros tratamientos superficiales. Pese a esto, el uso de películas basadas en cromo hexavalente ha sido restringido para aplicaciones tales como la industria automotriz. Los resultados experimentales han mostrado que, para aproximarse a los altamente satisfactorios resultados aportados por los recubrimientos basados en cromatos, es necesario mejorar las propiedades anticorrosivas de los nuevos recubrimientos libres de cromo.*

*En este trabajo ha sido evaluado el efecto de la concentración de oxidante en los baños de conversión base cerio sobre la resistencia a la corrosión de las películas depositadas sobre aceros galvanizados. Muestras de acero electrogalvanizado fueron expuestas durante un minuto a baños basados en cloruro de cerio con diferentes concentraciones de oxidante. La superficie de las muestras tratadas fue analizada mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido con analizador de espectro de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDXS) en tanto que su resistencia a la corrosión fue investigada usando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los ensayos electroquímicos fueron efectuados en una solución 0,05 M NaCl y la evolución de los espectros de impedancia fue analizada en función del tiempo de exposición.*

*Los resultados mostraron una relación directa entre la cantidad de oxidante y la resistencia a la corrosión. El aumento de esta última en alrededor de cinco veces al elevar la concentración de oxidante de 2 mL/L a 12 mL/L fue atribuido al incremento de la relación  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  en la película de conversión.*

**Tópico 2:** Materiales Metálicos

**Palabras clave:** acero galvanizado, películas de conversión base Ce, corrosión, EIS.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de conversión son utilizados no sólo para impartir protección anticorrosiva sino también con el fin de mejorar la adhesión sistema de pinturas/superficie metálica. Los recubrimientos de conversión basados en cromatos, compuestos por óxidos e hidróxidos de Cr(VI) y Cr(III), son usados industrialmente desde hace más de 50 años. Sin embargo, los compuestos de Cr(VI) son contaminantes del medioambiente y tóxicos para los seres humanos. Particularmente en los últimos años, y apelando a regulaciones cada más restrictivas con respecto a 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”, se han acentuado las presiones sobre la

industria para eliminar su uso<sup>[1,2]</sup>. 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)<sup>[3]</sup>. Entre los productos alternativos han sido estudiados recubrimientos de conversión 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 ( $\text{CeCl}_3$ ), aplicados sobre diferentes metales: aleaciones de aluminio, de magnesio, estaño y cinc.

En los primeros trabajos, los recubrimientos de conversión eran obtenidos por inmersión del metal en una solución de sal de cerio durante un tiempo prolongado<sup>[4-16]</sup>. Posteriormente, el proceso se aceleró acidificando la solución y adicionando peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La adición de oxidante y acidificación de la solución permitió realizar el proceso en tiempos razonables ( $< 10$  min)<sup>[5, 17-24]</sup>. Otros métodos de pasivación base cerio utilizados son: deposición electrolítica<sup>[13, 16, 25-27]</sup>, "spray"<sup>[23, 28-30]</sup>, proceso sol-gel<sup>[31-34]</sup> y codeposición con un polímero<sup>[35]</sup>.

Aramaki realizó numerosos estudios de corrosión de Zn pasivado con películas conteniendo Ce y expuesto a soluciones 0,5 M NaCl<sup>[7, 9, 18, 35-37]</sup>. Estableció que durante la inmersión en una sal de Ce(III) (nitrato o cloruro) se forma sobre el Zn una película delgada ( $\sim 50$  nm) de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  hidratado. Según este autor, la absorción de iones  $\text{Ce}^{3+}$  sobre la superficie hidroxilada de cinc se produce según las siguientes reacciones:



La repetición de estas reacciones conduciría a la formación de la película de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (con contenidos mínimos de  $\text{Ce}^{4+}$ ). Esta película prevendría el proceso catódico de corrosión de cinc, actuando como barrera a la difusión de oxígeno. Sin embargo, para suprimir también el proceso anódico en una zona dañada (auto-reparación), es necesario modificar esta película mediante diferentes procedimientos. En este sentido, el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  genera una película, conteniendo mayor cantidad de iones  $\text{Ce}^{4+}$ , que mejora la capacidad protectora del óxido de cerio hidratado<sup>[18]</sup>.

Scholes et al<sup>[17]</sup> postulan que la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la solución forma complejos peroxo-cerio  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O}_2)^{3+}$ , que evolucionan por deprotonación y oxidación hacia especies insolubles como, por ejemplo,  $\text{Ce}^{(\text{IV})}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}_2)^{3+}$ , que precipitan formando nanocristales de  $\text{CeO}_2$  cuyo tamaño disminuye a medida que aumenta la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto anticorrosivo de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en soluciones de  $\text{CeCl}_3$  utilizadas en el tratamiento de pasivación de aceros electrocincados expuestos a la acción de una solución 0,05 M NaCl.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

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/dm<sup>2</sup>; 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 de 3,25 A/dm<sup>2</sup> y tensión de 3,5 V durante 45 min; 8) enjuague en agua corriente; 9) activación en solución 1%  $\text{HNO}_3$  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 espectroscopia de impedancia electroquímica 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 cm<sup>2</sup>. Los espectros de impedancia en función del tiempo de exposición fueron obtenidos, en modo potencioestático y al potencial de circuito abierto (PCA), usando un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1250 acoplado a un potencioestato EG&G

273A. La amplitud de la señal sinusoidal fue de 10mV y el intervalo de frecuencias barrido fue de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, con 6 puntos por década. 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 <sub>3</sub> [g/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mL/L]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [g/L]	pH
A	2,4	2,0	0,02	3,80
B	2,4	5,0	0,1	3,20
C	2,4	8,0	0,1	3,21
D	2,4	12,0	0,1	3,18

La superficie de las muestras, previa y posteriormente al análisis de impedancia electroquímica, fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. Dichos análisis fueron efectuados en un microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505, con Digitalizador de Imagen Soft Imaging Sistem ADDA II y capacidad analítica a través del Sistema de Microsonda EDAX DX PRIME 10 de ventana ultrafina (UTW), dispersivo en energías.

La composición de las películas de conversión fue analizada mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Los espectros fueron tomados excitando con radiación de 1253,6eV (Mg K $\alpha$ , 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<sup>+</sup> (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<sub>3/2</sub> del Ce utilizando las componentes indicadas en la Tabla 2<sup>[38]</sup>:

**Tabla 2.** Componentes del espectro XPS correspondientes a Ce3d

Ce 3d <sub>5/2</sub>	v <sub>0</sub> (Ce <sup>III</sup> )	v (Ce <sup>IV</sup> )	v' (Ce <sup>III</sup> )	v'' (Ce <sup>IV</sup> )	v''' (Ce <sup>IV</sup> )
Ce 3d <sub>3/2</sub>	u <sub>0</sub> (Ce <sup>III</sup> )	u (Ce <sup>IV</sup> )	u' (Ce <sup>III</sup> )	u'' (Ce <sup>IV</sup> )	u''' (Ce <sup>IV</sup> )

El porcentaje de Ce(III) fue calculado de la siguiente manera: %Ce(III) =  $(u_0 + u') / (u_0 + u + u' + u'' + u''')$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Impedancia electroquímica

Representados mediante diagramas de Nyquist, los espectros de impedancia electroquímica en función del tiempo de exposición, correspondientes a las muestras sin pasivar (testigo) o tratadas con los distintos baños pasivantes son mostrados en la Figura 1. En esta Figura, la muestra 2 corresponde al baño A, la 5 al B, la 6 al C, y la 7 al D.

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<sup>-</sup>) 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.

En la muestra tratada con el baño A, 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.

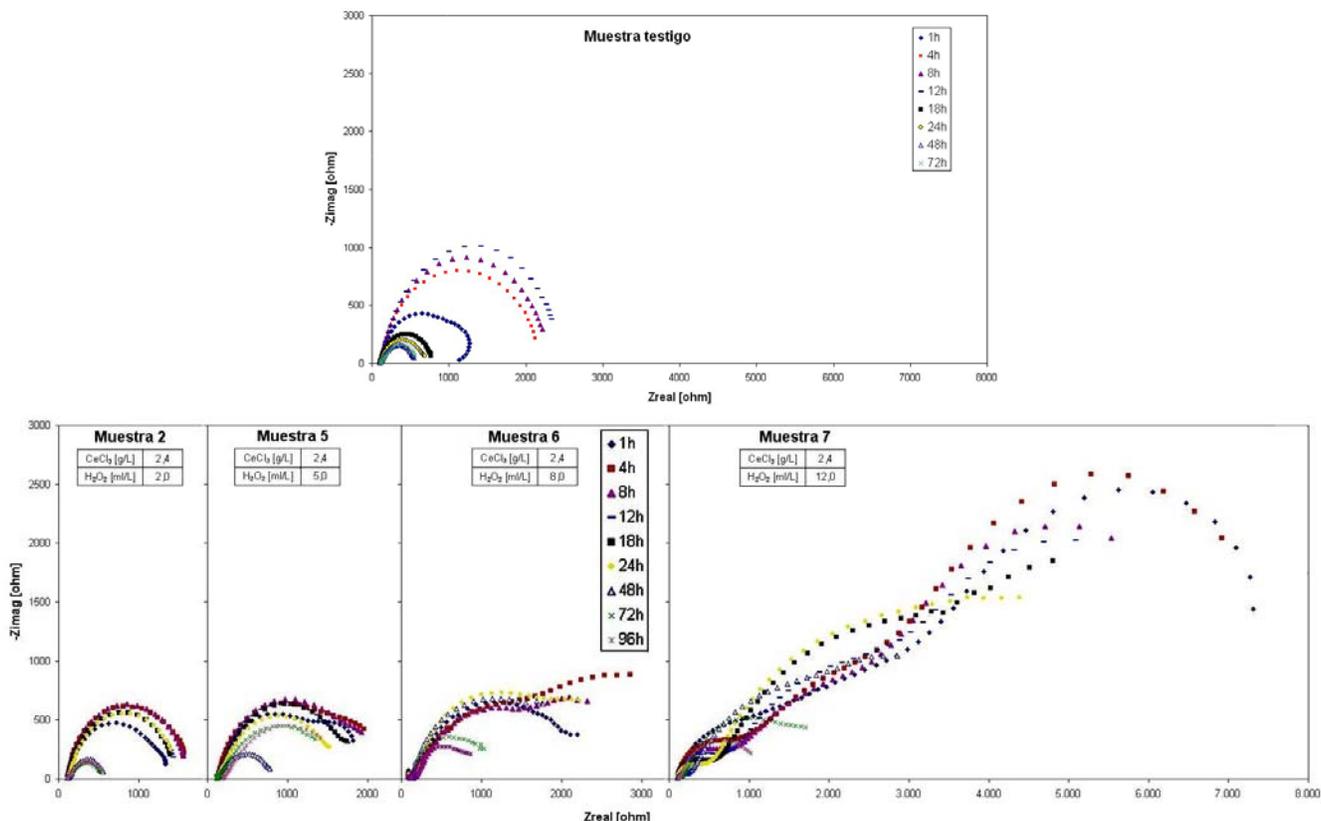


Figura 1. Espectros de impedancia electroquímica.

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el baño, llegando a ser cinco veces mayor en la muestra tratada con la solución D que en la tratada con la solución A. 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<sup>4+</sup> 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.

### 3.2 Análisis SEM-EDXS

Los espectros EDXS de las muestras, previos a los ensayos de impedancia electroquímica, son mostrados en la Figura 2. Ellos evidencian que el contenido de cerio aumenta ligeramente a medida que se incrementa la concentración de oxidante del baño.

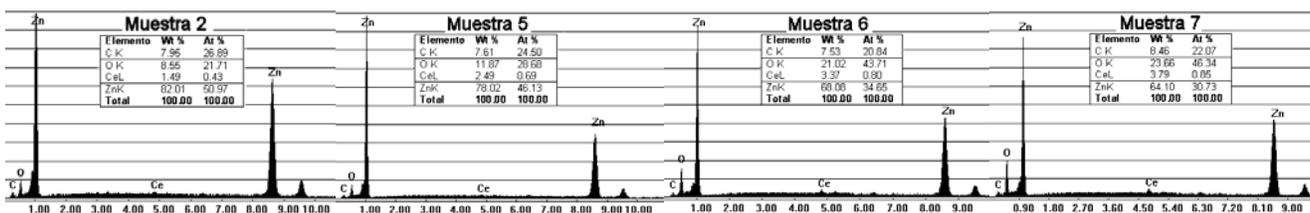


Figura 2. Espectros EDXS de muestras pasivadas

La Figura 3 exhibe imágenes obtenidas con SEM 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.

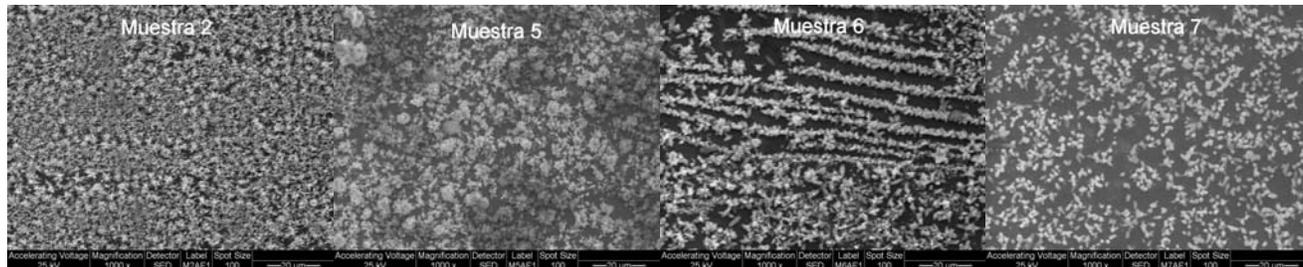


Figura 3. Imágenes SEM de muestras pasivadas luego de 120 h de contacto con solución 0,05M NaCl.

### 3.3 Análisis XPS

El análisis con XPS de todas las muestras 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<sup>+</sup>, disminuía el contenido de carbono y se hacían más nítidas las componentes correspondientes a cerio, cinc y oxígeno. Este hecho es ejemplificado en la Figura 4, donde se muestran los espectros correspondientes a la muestra 2, las restantes presentaron espectros parecidos.

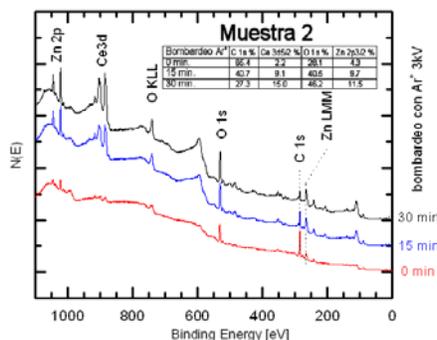


Figura 4. Espectros XPS de la muestra 2.

La Figura 5 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<sup>3+</sup>. Puede apreciarse que, a medida que aumenta el contenido de oxidante, también lo hacen las componentes u, u'' y u''' (correspondientes a Ce<sup>4+</sup>) con relación a las u<sub>0</sub> y u' del Ce<sup>3+</sup>.

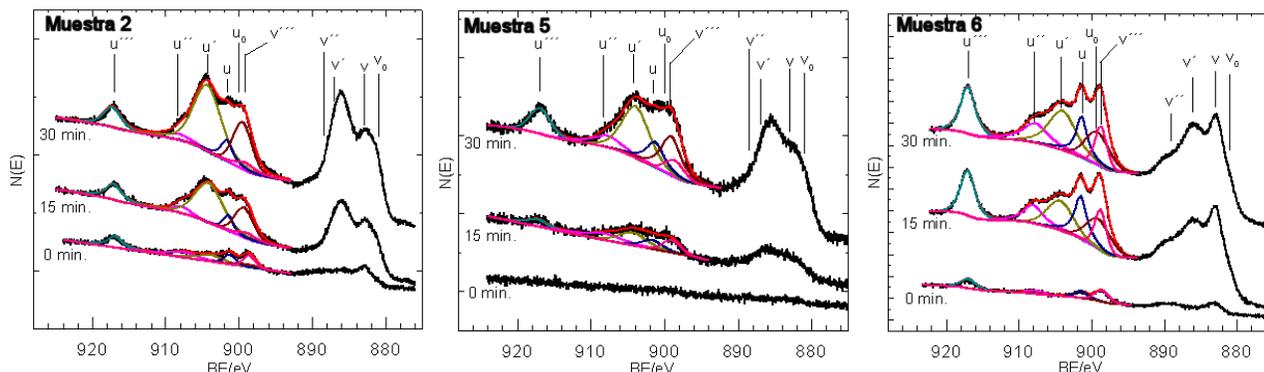


Figura 5. Espectros XPS de la componente Ce3d.

En la Tabla 3 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 3. 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

#### 4. CONCLUSIONES

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

- 1- La resistencia a la corrosión, determinada a partir del valor de impedancia, aumentó considerablemente a medida que lo hizo el contenido de oxidante.
- 2- El contenido de cerio, determinado mediante EDXS, aumentó ligeramente a medida que lo hacía el de oxidante en el baño.
- 3- La cantidad de productos de corrosión formados luego de 120 h de permanencia en la solución salina disminuyó a medida que se incrementaba el contenido de oxidante.
- 4- La relación  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  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.
- 5- La mayor relación  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  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  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ .

#### Agradecimientos

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

#### REFERENCIAS

- [1] "Chromium (VI) Used in the Coil Coating Industry/Situation Regarding Health, Safety And Environmental Aspects", ECCA TC 11 Project Team, Chrome Coverage, 2004.
- [2] 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.
- [3] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys"; Prog. Org. Coat. 33 (1998) 91–100.
- [4] D.R. Arnott, N.E. Ryan, B.R.W. Hinton, B.A. Sexton, A.E. Hughes, "Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy"; Appl. Surf. Sci. 22–23 (1985) 236.
- [5] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, "Cerium-based conversion layers on aluminum alloys"; Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 312–322.

- [6] S. Böhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, “*Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry*”; J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3286–3293.
- [7] K. Aramaki, “*Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate*”; Corros. Sci. 46 (2004) 1565–1579.
- [8] Mirghasem Hosseini, Habib Ashassi-Sorkhabi, Heshmat Allah Yaghobkhani Ghiasvand, “*Corrosion protection of electro-galvanized steel by green conversion coatings*”; J. Rare Earths 25 (2007) 537–543.
- [9] K. Aramaki, “*A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a  $Ce(NO_3)_3$  solution and modification with  $Ce(NO_3)_3$* ”; Corros. Sci. 47 (2005) 1285–1298.
- [10] G. Bikulčius, A. Ručinskienė, A. Sudavičius, V. Burokas, A. Grigučevičienė, “*Cerium–Permanganate conversion coatings for a Zn–Co alloy*”; Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 115–120.
- [11] Gaohui Wu, Chunyu Wang, Qiang Zhang, Pengchao Kang, “*Characterization of Ce conversion coating on Gr-f/6061 Al composite surface for corrosion protection*”; J. Alloys and Compounds 461 (2008) 389–394.
- [12] W.G. Fahrenholtz, M.J. O’Keefe, H. Zhou, J.T. Grant, “*Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys*”; Surf. Coat. Technol. 155 (2002) 208–213.
- [13] Sheila Natalia Lump, “*Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas*”; Tesis doctoral Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.
- [14] Márcia Cristina Gonçalves dos Santos, “*Avaliação do desempenho de filmes contendo silanos e sais de terras raras para proteção contra corrosão de camadas de ZnFe eletrodepositadas*”; Tesis doctoral Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009.
- [15] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, “*Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion*”; Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 1806–1814.
- [16] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, “*Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium*”; Mater. Forum 9 (1986) 162-173.
- [17] F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin, P.R. Curtis, “*The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings*”; Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1770–1780.
- [18] K. Aramaki, “*The effect of modification with hydrogen peroxide on a hydrated cerium(III) oxide layer for protection of zinc against corrosion in 0.5 M NaCl*”; Corros. Sci. 48 (2006) 766–782.
- [19] B.E. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O’Keefe, W.G. Fahrenholtz, “*Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6*”; Surf. Coat. Technol. 176 (2004) 349–356.
- [20] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, “*Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024 relationship with the microstructure*”; Surf. Coat. Technol. 176 (2004) 365–381.
- [21] Luis Enrique M. Palomino, João Fábio W. de Castro, Idalina V. Aoki and Hercílio G. de Melo, “*Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys*”; J. Braz. Chem. Soc., Vol. 14, No. 4, 651-659, 2003.
- [22] Yu Xingwen, Cao Chunan, Yao Zhiming, Zhou Derui, Yin Zhongda, “*Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12*”; Corros. Sci. 43 (2001) 1283–1294.
- [23] Daimon K Heller, William G. Fahrenholtz, Matthew J. O’Keefe, “*The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3*”; Corros. Sci. 52 (2010) 360–368.
- [24] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, “*A method of forming a corrosion resistant coating*”; Int. Cl.4 C23C 22/48. WO 88/06639. September 7, 1988.

- [25] N. Mora, E. Cano, J.L. Polo, J.M. Puente, J.M. Bastidas, “*Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate*”; Corros. Sci. 46 (2004) 563–578.
- [26] Xingqiao Huang, Ning Li, Huiyong Wang, Hanxiao Sun, Shanshan Sun, Jian Zheng, “*Electrodeposited cerium film as chromate replacement for tinplate*”; Thin Solid Films 516 (2008) 1037–1043.
- [27] Haibing Zhang, Yu Zuo, “*The improvement of corrosion resistance of ce conversion films on aluminum alloy by phosphate post-treatment*”; Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4930–4935.
- [28] W. Pinc, P. Yu, M. O’Keefe, W. Fahrenholtz, “*Effect of gelatin additions on the corrosion resistance of cerium based conversion coatings spray deposited on Al 2024-T3*”; Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3533–3540.
- [29] W. Pinc, S. Geng, M. O’Keefe, W. Fahrenholtz, T. O’Keefe, “*Effects of acid and alkaline based surface preparations on spray deposited cerium based conversion coatings on Al 2024-T3*”; Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4061–4065.
- [30] Shaoxin You, Philip Jones, Ajay Padwal, Paul Yu, Matthew O’Keefe, William Fahrenholtz, Thomas O’Keefe, “*Response of nanocrystalline cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3 to chloride environments*”; Mater. Letters 61 (2007) 3778–3782.
- [31] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré, “*Recubrimientos sol gel dopados con iones Ce depositados sobre metales de aplicación industrial*”; Anales CONAMET/SAM 2004.
- [32] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré, “*Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate*”; J. Sol-Gel Sci. Technol. 39 (2006) 131–138.
- [33] A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré, A. Durán, “*Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates*”; J. Non-Cryst. Solids. 348 (2004) 162–171.
- [34] N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, M. Aparicio, “*Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the protection of AA2024*”; Corros. Sci. 50 (2008) 1283–1291.
- [35] K. Aramaki, “*Self-healing mechanism of an organosiloxane polymer film containing sodium silicate and cerium(III) nitrate for corrosion of scratched zinc surface in 0.5 M NaCl*”; Corros. Sci. 44 (2002) 1621–1632.
- [36] K. Aramaki, “*Cerium(III) chloride and sodium octylthiopropionate as an effective inhibitor mixture for zinc corrosion in 0.5 M NaCl*”; Corros. Sci. 44 (2002) 1361–1374.
- [37] K. Aramaki, “*Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium(III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl*”; Corros. Sci. 44 (2002) 1375–1389.
- [38] E. J. Preisler, O. J. Marsh, R. A. Beach, T. C. Mc Gill, “*Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy*”; J. Vac. Sci. Technol. B, 19 (2001) 1611.