

ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE CROMO DECORATIVO OBTIDO A PARTIR DE ELETRÓLITO À BASE DE SAIS DE CROMO TRIVALENTE¹

Célia Regina Tomachuk²
Wagner Izaltino Alves dos Santos³
Marcelo Oliveira⁴
Isolda Costa⁵

Resumo

A eletrodeposição de cromo decorativo tem sido utilizada com sucesso por mais de 80 anos e refere-se a um depósito de multi-camada, ou seja, uma fina camada de cromo é aplicada sobre um revestimento de cobre e/ou níquel. A função da camada de cromo é fornecer propriedades anti-manchas para o revestimento de níquel brilhante. Atualmente, o revestimento de cromo decorativo é utilizado na parte externa de componentes automotivos, rodas de ligas, peças e acessórios sanitários, móveis tubulares, equipamentos e bens de consumo eletrônicos. O depósito de cromo tradicional é obtido a partir de um eletrólito contendo íons de cromo hexavalente e tem uma agradável aparência branca azulada decorativa. Apesar de sua alta eficiência, estas soluções geram resíduos e poluentes cancerígenos e, conseqüentemente, estes devem ser banidos de uso industrial no futuro próximo. Neste trabalho, o comportamento da resistência à corrosão de revestimento de cromo decorativo, obtido a partir de eletrólitos contendo sais de cromo trivalente, e aplicado sobre depósitos de níquel, foi investigado como uma alternativa à camada decorativa obtida a partir de uma solução à base de sais de cromo hexavalente. A investigação da resistência à corrosão envolveu medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de cloreto. A análise e interpretação dos dados permitiu inferir que o revestimento de cromo decorativo trivalente pode ser considerado promissor para substituição de revestimentos de cromo decorativo obtidos a partir de sais de cromo hexavalente.

Palavras-chave: Cromo decorativo; Cromo trivalente; Eletrodeposição; Corrosão.

ELETRODEPOSITION OF DECORATIVE CHROMIUM COATING OBTAINED FROM TRIVALENT CHROMIUM SALTS BASED ELECTROLYTES

Abstract

Decorative chromium electroplating has been successfully used for more than 80 years and it refers to a multi-layer deposit. It consists of a thin layer of chromium applied over a copper and/or nickel coating. The purpose of the chromium layer is to provide a strong, powerful, and efficient anti-tarnish effect to the bright nickel coating. Today, chromium electroplating is used for many different and varied components, including automotive bright exterior trim and wheels, sanitary and bathroom fittings, tubular furniture and consumer electronic goods. The traditional chromium deposit is obtained from an electrolyte with hexavalent chromium ions. It presents a striking bluish white decorative appearance. Despite of its high efficiency, these solutions generate carcinogenic and pollutants residues and, consequently, they must be completely banished from industrial use in the near future. In this work, the corrosion behavior of decorative chromium obtained from trivalent electrolytes applied on nickel deposits was investigated as an alternative to decorative hexavalent chromium layer. The corrosion resistance was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy measurements in chloride solution. The analysis and interpretation of the data showed that trivalent chromium plating technology can be considered as a promising and environmentally friendly replacement for decorative hexavalent chromium plating.

Key words: Decorative chromium; Trivalent chromium; Electrodeposition; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutora na área de Materiais e Produção, Pesquisadora, IPEN, CCTM, SP, Brasil.

³ Mestre em Ciências, Bolsista RHA/CNPq, IPEN, CCTM, SP, Brasil.

⁴ Químico, Bolsista RHA/CNPq, IPEN, CCTM, SP, Brasil.

⁵ PhD em Ciências, Pesquisadora, IPEN, CCTM, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Cromo é um metal não-nobre, o que significa dizer que pode corroer facilmente se não for revestido por uma película protetora. Ressalta-se que o cromo exibe quase o mesmo potencial eletroquímico do zinco, todavia, corrói muito menos devido à formação natural (quando exposto ao ar) de uma película protetora de dióxido de cromo.⁽¹⁾

Nos revestimentos obtidos a partir de eletrólitos à base de sais de cromo hexavalente, a película protetora se forma imediatamente após a deposição devido ao elevado potencial de oxidação do ácido crômico.⁽²⁾ No entanto, esses eletrólitos devem ser eliminados a fim de cumprir normativas européias que tendem a restringir o seu uso e, além disso, apresentam efeitos tóxicos, carcinogênicos o que envolve altos custos no tratamento de efluentes.⁽³⁻⁷⁾

Os processos de deposição de cromo decorativo trivalente são conhecidos desde a década de 1970,⁽⁸⁾ mas não ganharam mercado devido à sua baixa velocidade de deposição, faixa de operação estreita, ajuste complicado dos parâmetros e custo de produção alto.⁽⁹⁾ Além disso, a aparência da camada de cromo é acinzentada e, o tempo útil, limitado à elevada sensibilidade contra contaminações.⁽¹⁰⁾

Nos últimos anos, processos eletrolíticos de cromo decorativo trivalente de alto desempenho vêm sendo desenvolvidos em centros de pesquisas. Estes utilizam tecnologias avançadas de controle de processo e de reciclagem tornando-os altamente estáveis e economicamente viáveis, além de apresentarem alta qualidade.^(2,11) Esses processos podem ser à base de cloretos (cloreto de cromo trivalente e cloreto de potássio) ou à base de sulfatos (sulfato de cromo trivalente e sulfato de sódio).^(11,12) A faixa de pH de trabalho é ligeiramente ácida o que não impõe riscos ao operador e nem ao meio ambiente.⁽¹³⁾ As principais vantagens em relação ao de cromo hexavalente são: a menor toxicidade, uma vez que utiliza baixa concentração de metal, menores custos operacionais, maior poder de cobertura e penetração, tolerância a interrupções de corrente durante o processo, redução da quantidade do lodo, maior facilidade de controle e manutenção.^(8,11,14,15) A desvantagem é que esse banho é sensível a impurezas como: ferro, zinco, níquel para serem removidos seletivamente é aconselhável um sistema de troca iônica.^(8,11) Entretanto, vale ressaltar que nos revestimentos obtidos a partir de eletrólitos à base de sais de cromo trivalente, a formação dessa película à temperatura ambiente, ocorre de forma lenta, podendo levar uma semana e durante este período a superfície da camada de cromo pode estar sujeita a qualquer tipo de ataque corrosivo.⁽¹¹⁾ Este trabalho tem como objetivo ativar a superfície do revestimento de cromo decorativo trivalente de forma que a película protetora de autoproteção se forme no menor tempo possível, obtendo uma resistência à corrosão similar aos revestimentos à base de sais de cromo hexavalente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas chapas de aço AISI 1010 nas dimensões de 70 mm x 40 mm x 0,1 mm, como substrato. O tratamento da superfície foi realizado à temperatura ambiente e consistiu nas seguintes etapas: desengraxe alcalino à base de silicato (2 A/dm^2 , 5 minutos); decapagem em solução de HCl 1:1 com adição de um inibidor para ferro (1 minuto); neutralização em solução de bifluoreto de amônio a 5% (20 s). Após cada etapa as chapas foram enxaguadas em água destilada evitando contaminação da etapa seguinte.

As chapas de aço foram revestidas com uma camada de níquel brilhante, seguida de uma camada de cromo decorativo. O banho de níquel é composto por 240 g/L de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 70 g/L NiCl_2 , 45 g/L H_3BO_3 e aditivos industriais para obter nivelamento e brilho. O banho de cromo decorativo é composto por 18 g/L de sal de cromo trivalente, 50 g/L H_3BO_3 , sal de condutividade e aditivos industriais para obter boa distribuição da camada e brilho. Os parâmetros utilizados estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação dos eletrólitos utilizados para obtenção dos revestimentos

Parâmetros	Eletrólito de cromo decorativo à base de sais de cromo trivalente	Eletrólito de níquel brilhante
temperatura	32°C	55°C
densidade de corrente	14 A/dm ²	4 A/dm ²
pH	2,8	4,2
tempo de deposição	3 minutos	10 minutos
velocidade de deposição	0,1 µm/min	0,4 µm/min
anodo	grafite com ganchos de titânio	níquel
relação entre anodo catodo	2,5:1	1,5:1
agitação	agitação à ar	agitação à ar
filtração	contínua	contínua
material do tanque	PVC	PP

Sob a camada de cromo decorativo obtida em eletrólitos à base de sais de cromo trivalente foi aplicado tratamento de passivação isento de sais de cromo hexavalente. Os tratamentos de passivação são: (i) à base de sais de cério; (ii) com adição de um agente oxidante; (iii) com adição de um agente oxidante e nitrato de potássio; e (iv) sem passivação (como referência). Os parâmetros operacionais estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de operação dos tratamentos de passivação aplicados sobre revestimento de cromo decorativo trivalente

Parâmetros	Passivação em eletrólito à base de sais de cério	Passivação em eletrólito contendo agente oxidante	Passivação em eletrólito contendo oxidante e Na_2NO_3
concentração	5 g/L	3 g/L	3 g/L oxidante + 5 g/L Na_2NO_3
pH	3	3	3
tempo de imersão	2 min	2 min	2 min
temperatura	(22 ± 2)°C	(22 ± 2)°C	(22 ± 2)°C
agitação	mecânica da peça	mecânica da peça	mecânica da peça

A Tabela 3 mostra a descrição das amostras e a Figura 1 representa esquematicamente o substrato com camadas de níquel, cromo e de passivação sobre este.

Tabela 3. Descrição das amostras investigadas

Identificação	Descrição
Amostra A	camada de níquel/camada de cromo trivalente
Amostra B	camada de níquel/camada de cromo trivalente/passivação em eletrólito à base de sais de cério
Amostra C	camada de níquel/camada de cromo trivalente/passivação em eletrólito contendo agente oxidante
Amostra D	camada de níquel/camada de cromo trivalente/passivação em eletrólito contendo agente oxidante e nitrato de potássio

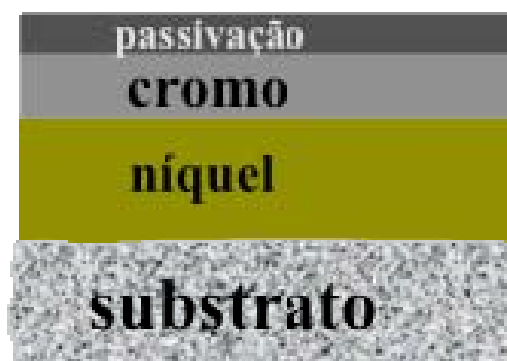


Figura 1. Figura representativa das amostras investigadas.

As medidas de espessura das camadas eletrodepositadas sobre o aço foram realizadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X conforme norma ASTM B 568-98 (2009)⁽¹⁶⁾ utilizando o equipamento Fischercope X-ray XDL-B da marca Helmut-Fischer.

Medidas de potencial a circuito aberto com o tempo foram obtidas em solução de NaCl 0,1 mol/L por um período de 30 minutos utilizando uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado, um fio de platina de área geométrica de aproximadamente 3 cm² como eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho, amostras em estudo. A área de análise do eletrodo de trabalho foi de 1 cm².

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potencial de circuito aberto a temperatura ambiente, com taxa de aquisição de 10 pontos por década no intervalo de frequência de 10⁻² Hz a 10⁵ Hz e 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 0,1 mol/L de NaCl.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday minimizando assim qualquer interferência externa.

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina foram realizados em triplicata de acordo com a norma ASTM B117-11 (50 g/L NaCl, 35°C).⁽¹⁷⁾ Todas as amostras tiveram suas bordas protegidas com resina acrílica de modo a evitar a ocorrência de corrosão preferencial nestas zonas. Após o período de exposição das chapas, as amostras foram retiradas e enxaguadas em água corrente para remoção dos depósitos de sal em sua superfície. Em seguida, foram secas com ar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As camadas de cromo decorativo com e sem passivação apresentaram-se brilhantes com coloração acinzentada.

A Tabela 4 mostra as espessuras das camadas de níquel e de cromo decorativo trivalente medidas segundo a norma ASTM B 568-98(2009).⁽¹⁶⁾ Observa-se que a espessura da camada de níquel é de aproximadamente 4,5 μm e a de cromo decorativo, 0,4 μm . O baixo valor do desvio-médio sugere que as camadas são homogêneas em toda a sua extensão. Com essa técnica não foi possível obter informações sobre a espessura da camada de passivação por esta ser muito fina.

Tabela 4. Espessura dos revestimentos investigados

Identificação	Espessura da camada de níquel brilhante (μm)	Espessura da camada de cromo decorativo trivalente (μm)
Amostra A	$4,92 \pm 0,15$	$0,37 \pm 0,19$
Amostra B	$3,64 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,05$
Amostra C	$4,58 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,02$
Amostra D	$4,44 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,07$

A Figura 2 mostra a variação de potencial a circuito aberto para as amostras em estudo, durante 30 minutos, obtida em solução de NaCl 0,1 mol/L após um dia de imersão. Observa-se que as superfícies tratadas apresentam potenciais estáveis após 1 dia de imersão. A amostra C, obtida em presença de oxidante, apresentou potencial mais positivo em relação às demais. Esse comportamento pode estar relacionado à polarização anódica causada pela precipitação de cromatos insolúveis em consequência da atividade eletroquímica deste revestimento.

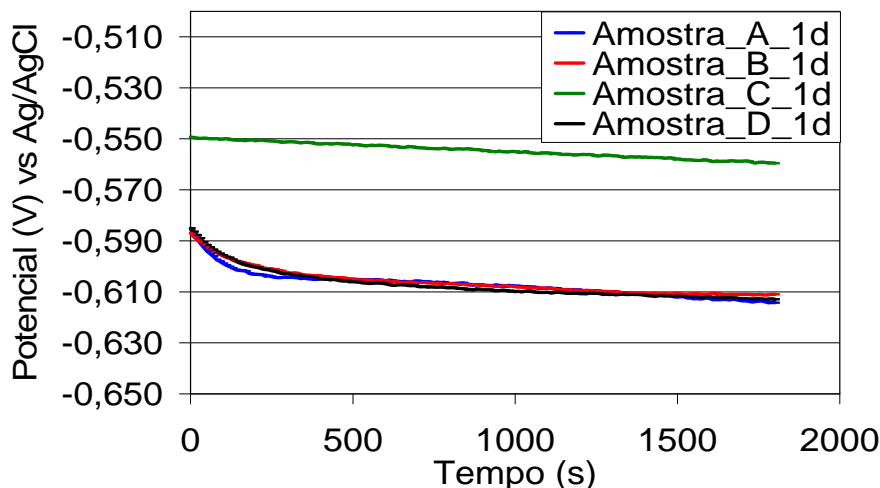


Figura 2. Potencial a circuito aberto em função do tempo para as amostras em estudo após um dia de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L.

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 das camadas mais externas podem ser obtidas com informações a altas frequências, enquanto que, informações relacionadas à interface substrato/solução são obtidas a baixas frequências.⁽¹⁸⁾

A Figura 3 mostra a evolução do comportamento eletroquímico da superfície em função do tempo em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra A (sem passivação), na forma de diagramas de Nyquist. O aumento de impedância observado entre 1 e 8 dias de imersão deve-se à formação de produtos de corrosão precipitados na superfície da amostra.

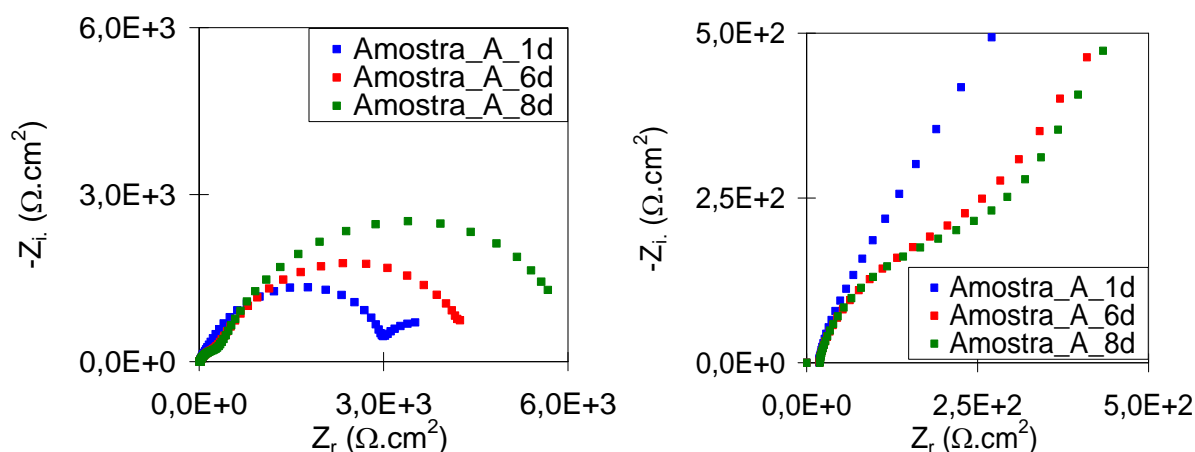


Figura 3. Gráficos de Nyquist obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra A.

A formação de produto de corrosão é também indicada na Figura 4 que mostra a separação de uma segunda constante de tempo, devido à contribuição crescente deste produto.

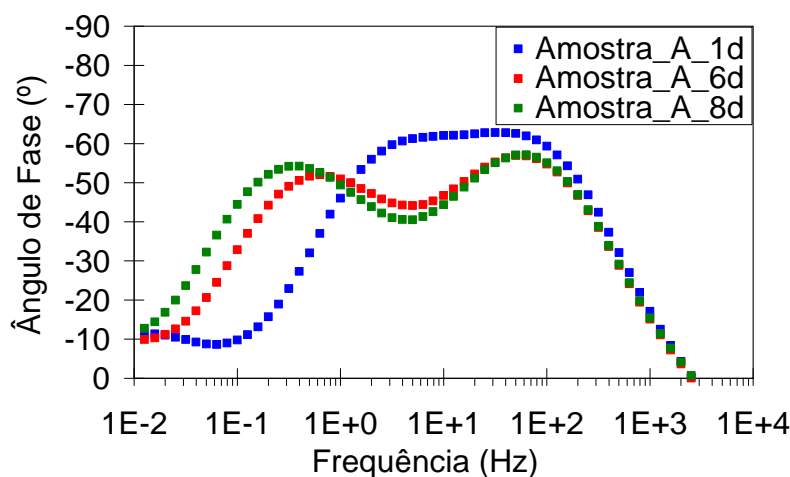


Figura 4. Gráficos de ângulo de fase de Bode para a amostra A obtidos em vários tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L.

A Figura 5 mostra a evolução dos diagramas de Nyquist para a amostra B, a qual corresponde a superfície passivada com sais de cério, obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L. Estes diagramas mostram que, ao contrário do que foi observado para amostra sem passivação, a impedância diminui entre 1 e 6 dias de imersão e aumenta entre 6 e 8 dias. Estes resultados indicam que a interface apresenta alta atividade eletroquímica e que em consequência desta, há formação de produtos precipitados que aumentam a resistência da superfície. Isto é esperado, uma vez que hidróxido de cério precipita em consequência de atividade eletroquímica,

especificamente nas regiões catódicas, sendo esta associada com efeito de auto-proteção da superfície.

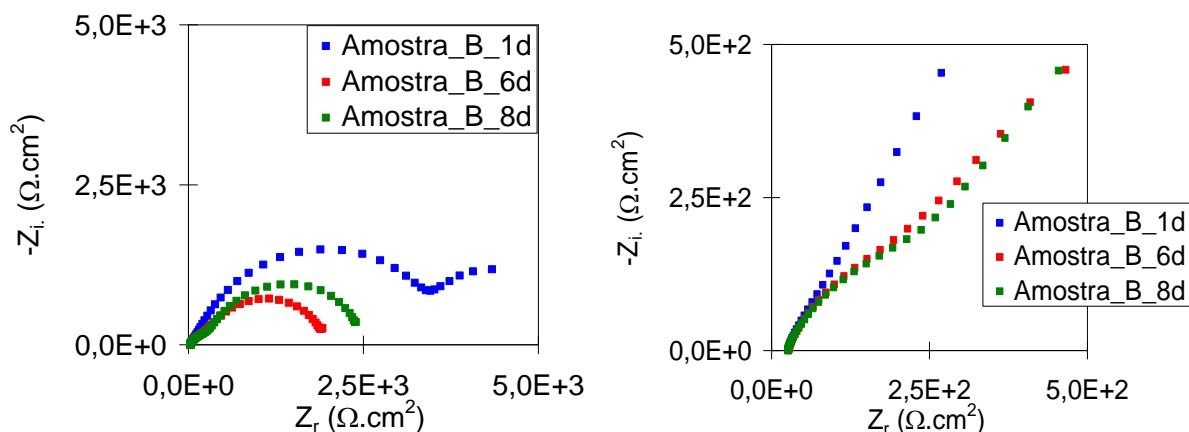


Figura 5. Gráficos de Nyquist para a amostra B obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L.

A Figura 6 ilustra a evolução do comportamento eletroquímico da superfície por meio de diagramas de Nyquist e de Bode, para a amostra C (com adição de agente oxidante), obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L. Os resultados mostram a degradação da superfície entre 1 e 6 dias de imersão, e a estabilização desta após este período.

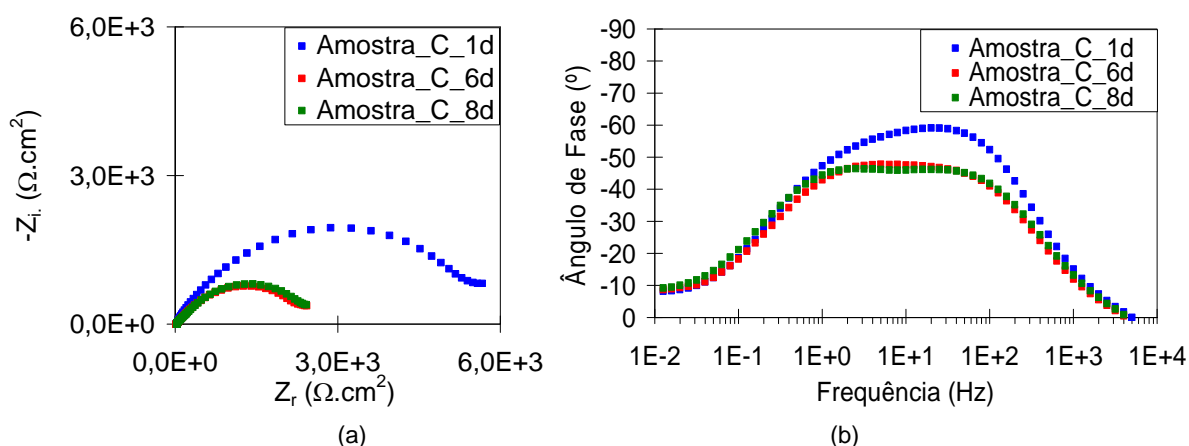


Figura 6. Gráficos de (a) Nyquist; e (b) ângulo de fase de Bode obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra C.

A Figura 7 mostra os diagramas de Nyquist obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra D (com adição de um agente oxidante + nitrato de potássio). Estes resultados indicam maior estabilidade desta superfície em comparação às demais, com pequeno aumento da impedância entre 1 e 8 dias de imersão. Estes resultados são confirmados pelos diagramas de Bode (Figura 8).

Na Figura 8a observa-se que o valor de $|z|$ a baixa frequência é menor em relação as demais amostras investigadas e se mantém constante durante o tempo de imersão investigado. O valor de $|z|$ em altas frequências é maior em relação as demais amostras sugerindo que as mudanças ocorridas na superfície influenciaram positivamente na ação protetiva do revestimento. Na Figura 8b observa-se um ângulo de fase com máximo a 53° que tende a aumentar e se deslocar em direção a baixas frequências sugerindo aumento da ação protetiva com o passar do tempo. Essa amostra, em relação as demais investigadas, apresenta menor velocidade de

degradação e, portanto espera-se melhor desempenho frente a resistência à corrosão.

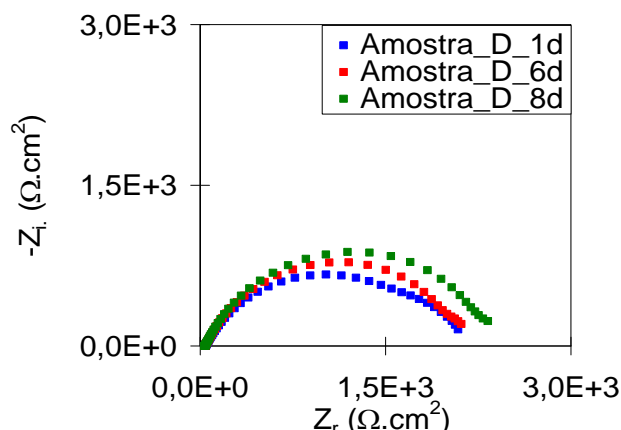


Figura 7. Gráficos de Nyquist obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra D.

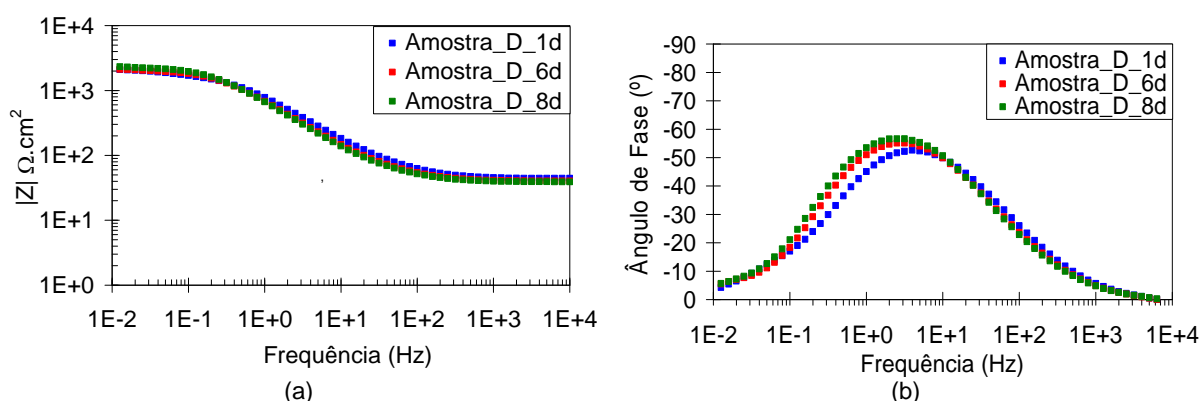


Figura 8. Gráficos de Bode (a) módulo de impedância; e (b) ângulo de fase obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para a amostra D.

Analisando qualitativamente os revestimentos passivados pode-se afirmar dentre as alternativas investigadas, o tratamento D com agente oxidante e nitrato de potássio em sua formulação apresentou-se mais estável, porém com menores impedâncias em comparação aos demais tratamentos, observando-se apenas uma constante de tempo relacionada com a camada de cromo (Figuras 9 e 10).

A Figura 11 mostra que, enquanto as impedâncias relativas às superfícies com tratamento de passivação variados são muito próximas, para a amostra sem passivação, esta aumenta ainda entre 6 e 8 dias. Estes resultados, embora sugiram maior resistência para as amostras sem passivação, o que ocorre é a maior atividade da superfície resultando na formação de maior quantidade de produtos de corrosão, os quais são responsáveis pelo aumento de impedância observado, mas também pelo consumo da camada de proteção de cromo. Os tratamentos de passivação evitam este consumo acelerado e ao mesmo tempo acelera a formação do óxido de cromo para proteção da superfície por períodos de exposição mais longos.

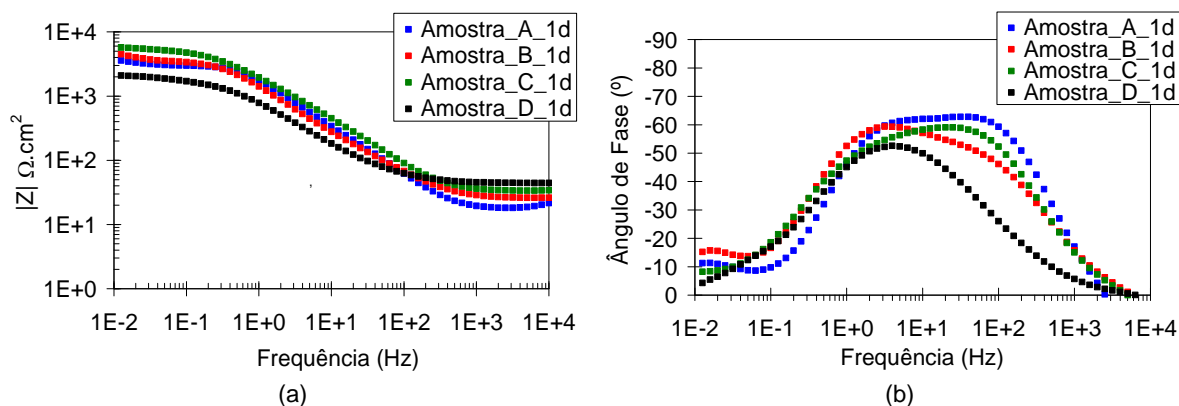


Figura 9. Gráficos de Bode (a) módulo de impedância; e (b) ângulo de fase obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para as amostras investigadas após 1 dia de imersão.

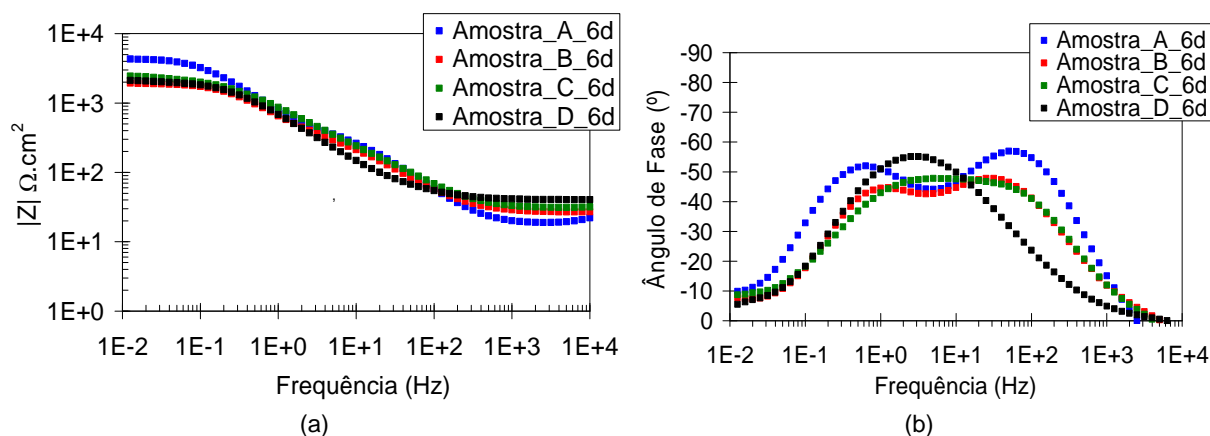


Figura 10. Gráficos de Bode (a) módulo de impedância; e (b) ângulo de fase obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para as amostras investigadas após 6 dias de imersão.

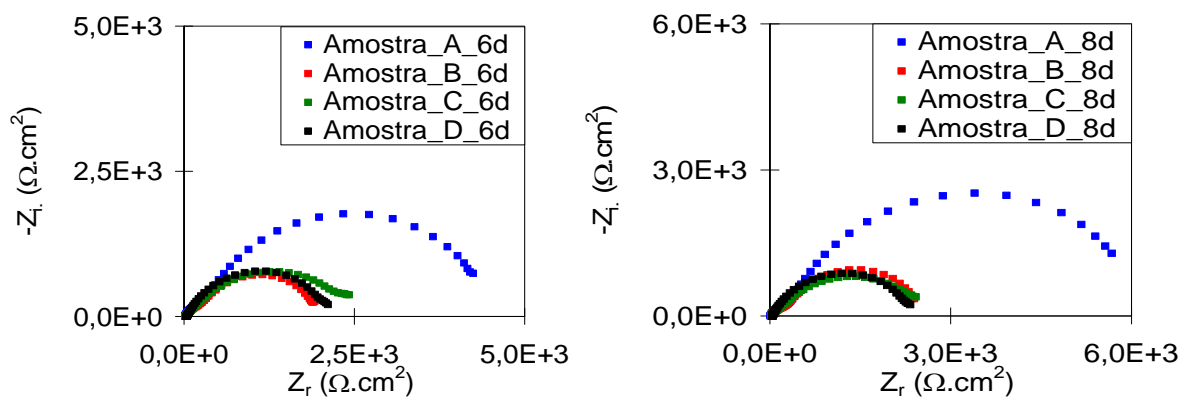


Figura 11. Gráficos de Nyquist obtidos em solução de NaCl 0,1 mol/L para os vários tipos de superfícies testados.

A Tabela 5 mostra os resultados do ensaio de exposição em câmara de névoa salina das amostras estudadas. Observa-se que o tratamento de passivação aumentou a resistência à corrosão da camada de cromo decorativo trivalente. O aparecimento de corrosão vermelha na superfície ocorreu após 144 h, enquanto que para a amostra A (sem passivação) este ocorreu após 72 h. Este ensaio, todavia, não possibilitou definir qual tratamento de passivação teve melhor desempenho.

Tabela 5. Ensaio de exposição em câmara de névoa salina

Identificação	Aparecimento de corrosão vermelha na superfície (h)
Amostra A	72
Amostra B	144
Amostra C	144
Amostra D	144

4 CONCLUSÕES

É possível concluir que:

- Baseado nos ensaios de exposição em câmara de névoa salina, as camadas de cromo decorativo trivalente com tratamentos de passivação, apresentaram maior resistência à corrosão, o que foi evidenciado pelo maior tempo para aparecimento de corrosão vermelha, em comparação à camada sem passivação (amostra A) (Tabela 5);
- o tratamento de passivação em meio contendo agente oxidante (amostra C) acelerou a formação da camada passiva, no entanto, a camada formada não se foi estável na solução em estudo;
- a camada de cromo decorativo trivalente é ecologicamente correta, isento de elementos agressivos ao meio ambiente, atende a legislação vigente, as novas diretrizes europeias e as normas internacionais, o que torna um substituto em potencial às camadas decorativas à base de cromo hexavalente; e
- a técnica de impedância eletroquímica mostrou menores impedâncias associadas às amostras passivadas em comparação à sem passivação, o que ocorre devido à maior atividade do cromo com formação de maior quantidade de produtos de corrosão, os quais são responsáveis pelo aumento de impedância observado. Os tratamentos de passivação evitam este consumo acelerado preservando a camada de cromo para proteção da superfície por períodos de exposição mais longos.

REFERÊNCIAS

- 1 GIOVANARDI, R., ORLANDO, G. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surface & Coatings Technology*, v. 205, p. 3947-3955, 2011.
- 2 HANDY, S.L., ODUOZA, C.F., PEARSON, T. Theoretical aspects of electrodeposition of decorative chromium from trivalent electrolytes and corrosion rate study of different nickel/chromium coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 84, n. 6, p. 300-308, 2006.
- 3 BIBBER, J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings- Part II: Zinc. *Metal Finishing*, v. 100, p. 98-102, 2002.
- 4 LAY, D.E.; ECKLES, W.E. The Fundamentals of zinc/cobalt. *Plating and Surface Finishing*, v. 77, p. 10-14. 1990.
- 5 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, p. 1307-1311, 2005.
- 6 TOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, p. 19-29. 2010.

- 7 TOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel. *Journal Coating Technology Research*, v. 7, p. 493-502. 2010.
- 8 SYNDER, D. Desempenho e propriedades do cromo trivalente. *Tratamento de Superfícies*, v. 85, p. 18-21, 1998.
- 9 ZENG, Z. A review of recent patents on trivalent chromium plating. *Recent Patents on Materials Science*, v. 2, p. 50-57, 2009.
- 10 HEMPELMNN, S. Metalização direta de plásticos. *Tratamento de Superfície*, v. 87, n. 1, p. 24-29, 1998.
- 11 JANSEN, R. New high performance process decorative trivalent chromium plating. In: 16^o Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia de Mobilidade SAE BRASIL, 2007-01-25/29, 2007, São Paulo. Anais... São Paulo: SAE, 1997. 1CD.
- 12 SCHARIO, M. Decorative trivalent chromium plating. *Metal Finishing*, v. 106, n. 6, p. 66-68, 2009.
- 13 GARDNER, A. Decorative trivalent chromium plating. *Metal Finishing*, v. 103, n. 11, p. 41-45, 2006.
- 14 SONG, Y.B., CHIN, D.T. Current efficient and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 349-356, 2002.
- 15 BARNSTEAD, M. Trivalent chromium for a new generation. *Metal Finishing*, v. 107, n. 1, p. 27-33, 2009.
- 16 ASTM B 568-98(2009). Standard test method for measurement of coating thickness by X-Ray spectrometry. 2009, 8p.
- 17 ASTM B 117-11, Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. 2011, 10p.
- 18 MANSFED, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 187-201, 1995.