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).

Estudo eletroquímico da influência da microstrutura e do tempo de permanência do substrato na solução de hidrólise de um sulfossilano em diferentes phs na proteção contra corrosão do aço carbono "galvannealed"

Vera R. Capelossi[1], Paulo R. de Souza [2], Idalina V. Aoki[3]

Abstract

Galvannealed coatings offer several advantages compared to the galvanized ones, such as better weldability, paintability, corrosion resistance, ductility and formability, depend on the morphology, composition and structure of the coating phases. In particular, the microstructure plays an important role in coating corrosion resistance. Currently a phosphatizing and/or chromatizing surface pre-treatment is used. In order to obtain lower costs and lower environmental damages arising from the disposal of such processes effluents, silane films appear as a promising alternative to replace phosphatation and/or chromation treatments for galvannealed steel. A good choice to replace phosphate pre-treatment is the bis-sulphur silane films. The sulphur chains also help to increase the film hydrophobicity and corrosion protection ability. In this work, the influence of the time of permanence in the hydrolyzed solution and the pH of hydrolysis of a bis-1,2-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide (BTESPTS)+50 ppm Ce^{4+} on corrosion behavior of coated galvannealed steel was studied. The corrosion resistance of dip coated samples in aerated NaCl solution 0.1 mol. L^{-1} was evaluated by electrochemical techniques and microscopy. The pH of silane hydrolysis 4, 5 and 6.5 and the influence of the time of permanence in the hydrolysis solution were evaluated. The modulus of impedance value (at 30 mHz) and the polarization resistance values showed that longer immersion times were needed to obtain homogeneous and continuous silane films which promote the increase of the galvannealed steel corrosion resistance. The need of a higher immersion time is necessary because the galvannealed steel surface presents porous (due to a mutant eta phase) which determines a poor wettability characteristics. Thus, a longer immersion time is needed in order to completely coat the entire metallic surface in the pores.

[1] Doutoranda - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP
[2] Doutorando - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP
[3] Professora Doutora – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

Resumo

O aço galvannealed oferece várias vantagens comparadas ao aço galvanizado, tais como melhor molhabilidade, aderência, resistência à corrosão, ductibilidade e conformabilidade, sendo tais características dependentes da morfologia, composição e estrutura das fases no revestimento. A microestrutura, em particular, tem um papel importante na resistência à corrosão. Atualmente utiliza-se a fosfatização e a cromatização como pré-tratamento de superfície do aço galvannealed. Os filmes de silanos aparecem como alternativa promissora de substituir a fosfatização e/ou cromatização no tratamento de superfície do aço galvannealed por serem menos agressivos ambientalmente e por apresentarem custos menores com o descarte de efluentes. Uma boa escolha para substituir a fosfatização como pré-tratamento são os filmes de bis-sulfo silano cuja cadeia de enxofre pode aumentar a hidrofobicidade do filme e a resistência à corrosão. Neste trabalho, estudou-se a influência do tempo de permanência na solução hidrolisada e o pH de hidrólise do bis-1,2-[trietoxisililpropil]tetrasulfo (BTESPTS)+50 ppm Ce^{4+} na resistência à corrosão do aço galvannealed revestido com o filme de silano. A resistência à corrosão das amostras revestidas foi avaliada por técnicas eletroquímicas em uma solução aerada de NaCl 0,1 mol L^{-1} e microscopia ótica. Foram avaliados os pHs 4; 5 e 6,5 e a influência do tempo de permanência na solução hidrolisada. O valor do módulo da impedância (em 30 mHz) e os valores de resistência de polarização linear mostraram que são necessários tempos mais longos de permanência na solução hidrolisada para se obter um filme de silano homogêneo e contínuo que promova o aumento da resistência à corrosão do aço galvannealed. A razão disto é que a superfície do aço galvannealed é porosa (conseqüência de uma fase mutável eta) de pouca molhabilidade necessitando de um longo tempo para que toda a superfície exposta dentro dos poros seja completamente revestida.

Palavras-chave: pré-tratamento, silanos, aço “galvannealed”, microestrutura.

Introdução

O aço galvannealed resulta do recozimento da chapa de aço revestida de zinco a (300-550) ºC, onde ocorre uma interdifusão do ferro e do zinco, convertendo o revestimento de zinco em quatro fases distintas de liga Fe-Zn que influenciam as propriedades mecânicas: fase gama – maior concentração de ferro e menos resistente à corrosão; fase eta – não apresenta boas propriedades de soldagem e pintura; fase zeta – apresenta uma maior concentração de zinco, porém promove trincamento do "galvanneald" e a fase delta – praticamente composta de zinco puro é mais dúctil e resistente à corrosão [1-5]. Atualmente utiliza-se a fosfatização e a cromatização como pré-tratamento de superfície do aço galvannealed. Os filmes de silanos aparecem como alternativa promissora de substituir a fosfatização e/ou cromatização no tratamento de superfície do aço galvannealed por serem menos agressivos ambientalmente e por apresentarem custos menores com o descarte de efluentes. Com o objetivo de fornecer proteção contra corrosão do aço galvannealed conferida pelos filmes de silanos, foram iniciados estudos visando à obtenção de filmes mais protetores, sendo variadas as condições de preparo e uso de agentes polimerizantes redox para facilitar a formação do filme. A pesquisa sobre a aplicação de silanos na proteção contra corrosão de metais tem sido intensamente desenvolvida. Silanos organofuncionais são híbridos de compostos organo-inorgânicos que podem ser usados como agentes de acoplamento de interfaces organo-inorgânica. Dois grupos de organosilanos podem ser diferenciados: mono-silanos que contêm somente um Si por molécula, ligado a 3 grupos OR e os bis-silanos que têm dois Si por molécula e 6 grupos OR no total, sendo o grupo OR hidrolisável. Outra classificação dos silanos é quanto à presença de um grupo funcional, como amina, vinila, metóxi, entre outras, inseridas na cadeia orgânica, assim classificando os silanos como não-funcionais e funcionais. [6-17]. Neste trabalho, foi estudado um filme de um de bis-silano funcional o bis-1,2-[(triethoxysilil) propil] tetrasulfeto (BTESPTS). Considerando-se a falta de informações sobre as condições de obtenção do filme sobre o aço galvannealed, buscaram-se encontrar as condições para obter os filmes de polissilanos modificados ou não para aumentar a resistência à corrosão de modo que o processo possa ser aplicado industrialmente, e substituir o atual processo de fosfatização que libera resíduos tóxicos ao meio ambiente. Na obtenção do filme polissilânico, utilizou-se uma solução composta de 3 % em massa do silano BTESPTS em 97 % de um solvente (50 % água/etanol) em diferentes pHs dopados com 50 ppm de íons Ce^{4+}. O desempenho dos filmes obtidos foi medido por técnicas eletroquímicas (pelo valor da impedância real a 30 mHz, a resistência à polarização linear e curvas de polarização). Foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a influência da temperatura de cura do filme na microestrutura do aço galvannealed.

Experimental

Utilizou-se aço-carbono galvannealed produzido pela CSN em forma de chapas com recobrimento de zinco de 120 g m^{-2} e nas dimensões (3,2 x 5,1 x 0,8) cm^3 como substrato. Os corpos-de-prova (cdps) foram inicialmente limpos manualmente com auxílio de estopa com álcool e acetona, seguindo-se de limpeza e desengraxe com acetona em banho ultrasônico por 20 minutos e posterior enxágüe com água deionizada.

Em seguida, os substratos foram imersos por 10 minutos em um desengraxante alcalino comercial Max Fer ZNL 70 da Itamarati Metal Química aquecido (temperatura =

60 °C - 70 ºC) para a remoção de gorduras e óleos e simultâneo ataque alcalino do substrato (tratamento alcalino) para gerar grupos hidroxila em sua superfície. Foram lavados várias vezes com água deionizada para remover o desengraxante e feito o teste de quebra d'água. Os cdps foram considerados limpos se passavam nesse teste, ou seja, se não apresentavam o fenômeno de quebra d´água. Após etapa de desengraxe, os corpos-de-prova eram secos com jato de ar quente e armazenados em dessecador.

Utilizou-se o silano bis-1,2-[(trietoxisilil) propil] tetrasulfeto (BTESPTS). A solução solvente utilizada era composta de 50 % em massa de água e 50 % em massa de etanol (as condições de hidrólise estudadas diferem das encontradas na literatura, onde se utiliza solução alcoólica contendo somente 10 % de água), pois a proposta do grupo de pesquisa é de usar mais água para aplicar o processo de forma segura (solvente com alto ponto de fulgor na indústria. O pH de hidrólise foi variado (4,0; 5,0 e 6,5).

Na solução de hidrólise a ser utilizada para o silano BTESPTS formando uma solução 3/97 (%m/m BTESPTS /solução solvente), pH 4,0 ou pH 5,0 ou pH 6,5, foram adicionados 200 ppm do sal hexanitrato cerato (IV) de amônio ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) P.A. (CAN) o que resulta em 50 ppm de íons Ce(IV) e a solução foi levada ao ultra-som por 5 minutos. A presença de íons cério (IV) é fundamental para que se tenha a formação de um filme sobre o substrato metálico. A solução foi hidrolisada à temperatura ambiente por 135 minutos, sob agitação. O substrato foi revestido pela técnica de *dip-coating* com velocidade descendente e ascendente de 10 cm s^{-1} permanecendo imerso por 2 min, 5min, 15 min ou 30 min, ficando exposto ao ar por 2 minutos à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 40 min a 150 ºC, em estufa.

Os experimentos de monitoramento de potencial de circuito aberto foram realizados em solução naturalmente arejada e não-agitada de NaCl 0,1 mol L^{-1}, em temperatura ambiente, e as curvas de polarização de Tafel foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto, sendo a velocidade de varredura (vv)= 0,5 mV s^{-1}, e os intervalos de potenciais foram de $-0,250$ V $< \eta <$ +0,250 V/Ag|AgCl|KCl_{sat}, relativo ao potencial em circuito aberto. As medidas de resistência de polarização linear (R_p) foram obtidas após a estabilização do potencial de circuito aberto e os intervalos de potenciais foram de $-0,02$ V $< \eta <$ +0,02 V/Ag|AgCl|KCl_{sat}, sendo a velocidade de varredura (vv)= 0,167 mV s^{-1}. Estas medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato EG&G Princeton Apllied Research, Modelo 283 A, controlado pelo programa de software Power-Suite.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo por 180 minutos em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. O intervalo de freqüências foi de 50 kHz a 5 mHz com amplitude de pertubação do potencial de 10 mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de freqüência em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283A acoplado a um analisador de freqüência Solartron modelo 1255B, controlado pelo programa de hardware, Zplot.

O tempo para estabilização do potencial de circuito aberto (Eoc) para os corpos-de-prova revestidos com BTESPTS foi de 3 horas. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na seguinte seqüência: primeiro Eoc x tempo, depois medidas de EIS e Rp e por último as curvas de polarização.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas em um equipamento Philips XL-30 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X(EDS), utilizando a voltagem do feixe de 20 keV e corrente de 53 μA e 150 μA.

A caracterização da superfície após os ensaios eletroquímicos foi feita utilizando um Stereomicroscópio Óptico da Opton modelo TNE-1.

Resultados e Discussões

1. Ensaios Eletroquímicos

1.1. Medidas de Potencial de Circuito Aberto

As medidas de potencial de circuito aberto (Eoc) em função do tempo foram obtidas para todas as amostras, após 180 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} e os valores são apresentados na Tabela 1. Os valores de Eoc são mais positivos na presença dos filmes de silanos dopados com íons Ce^{4+} para os pHs 4,0; 5,0 e 6,5 do que para o aço galvannealed sem tratamento. A estabilização do potencial para as amostras com filme de BTESPTS dopado com íons de Ce^{4+} nos pHs 4,0; 5,0 e 6,5 sugerem a formação de uma camada mais compacta de silano com menos condutividade do eletrólito. Não há diferença notável entre os valores obtidos de Eoc para diferentes pHs de hidrólise nem para diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada.

Tabela 1

1.2. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

Os diagramas de impedância obtidos depois de 180 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} estão representados na **Fig 1**. A **Fig 1a** mostra que a amostra dopada com 50 ppm Ce^{4+} no pH 4,0 e 15 min de permanência na solução hidrolisada apresenta o maior módulo de impedância em baixas freqüências, aproximadamente 702,5 kΩ cm^2, enquanto as amostras para 2 min, 5 min e 30 min de permanência na solução hidrolisada apresentam aproximadamente 130,4 kΩ cm^2, 146,0 kΩ cm^2 e 187,2 kΩ cm^2, respectivamente. Estes resultados indicam um maior comportamento capacitivo e protetivo para o filme obtido com 15 min de permanência na solução hidrolisada. A **Fig 1b** mostra que todas as amostras revestidas com filme de silano apresentam maior módulo de impedância do que o aço galvannealed e o aço galvannealed fosfatizado, indicando o efeito barreira do filme de silano.

Para a maior parte de amostras revestidas com filme de silano, observa-se duas constantes de tempo bem definidas (**Fig 1c**), que podem ser atribuídas ao filme de silano (a altas freqüências) e a reações de transferência de carga associadas às diferentes fases intermetalicas de Fe-Zn presentes na superfície do substrato (1 Hz) e a terceira constante de tempo (a baixas freqüências) para o aço galvannealed não-tratado devido aos processos faradaicos na interface aço carbono/eletrólito.

Figura 1

As **Figs 2** e **3** mostram as medidas de EIS para cada tempo de permanência na solução hidrolisada para os pHs 5,0 e 6,5, respectivamente, após 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Os diagramas de Nyquist (**Figs 2a e 3a**) mostram arcos capacitivos achatados devido provavelmente à superposição de duas ou mais constantes de tempo. Comparando os diagramas de Bode para o pH 5,0 (**Fig 2b**) e para o pH 6,5 (**Fig 3b**), é possível observar que tanto para o pH 5,0 como para o pH 6,5 o maior valor do módulo de impedância foi obtido para 15 min de permanência na solução hidrolisada, no entanto, o maiores módulos de impedância foram obtidos para pH 6,5 se comparado ao pH 5,0. Os

diagramas de Bode (**Figs 3b e 3c**) mostram o melhor resultado para 15 min de permanência para o pH 6,5. Para o pH 5,0 (**Figs 2b e 2c**), o melhor resultado foi obtido para 15 min de permanência. Maiores ângulos de fase foram obtidos para as condições mais protetivas, tais como 15 min para os pHs 4,0; 5,0 e 6,5, indicando um caráter mais protetivo para os filmes obtidos com hidrólise em pH 4,0. Os valores do módulo da impedância para todos os tempos de permanência são certamente maiores para a hidrólise em pH 4,0, seguidos da hidrólise em pH 6,5 e em pH 5,0.

Figura 2

Figura 3

1.3. Medidas de Resistência de Polarização Linear (Rp)

As medidas de resistência de polarização linear (Rp) foram obtidas depois das medidas de EIS e os valores são apresentados na **Tabela 2**. A resistência de polarização linear foi obtida para todas as amostras, depois de 200 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Os maiores valores de Rp foram obtidos para a amostra que permaneceu 15 min na solução hidrolisada de pH 4,0. É possível observar que todas as amostras revestidas com filme de silano apresentam maiores valores de Rp do que os obtidos para o aço galvannealed e aço galvannealed fosfatizado.

Tabela 2

1.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização para todas as amostras foram obtidas em solução aerada de NaCl 0,1 mol L^{-1}após 210 min de imersão e estão representadas nas **Figs 4, 5 e 6**. As curvas de polarização foram obtidas após as medidas de EIS e de resistência à polarização linear, após 210 min de imersão. Para um potencial aplicado fixo de –0,75 Vvs. Ag/AgCl , as densidades de correntes obtidas são apresentadas na **Tabela 3**, verificando-se que todas as densidades de correntes são menores que as densidades de correntes obtidas para o aço galvannealed ($1{,}5.10^{-4}$ A cm^{-2}) não-tratado e aço galvannealed fosfatizado ($1.7.10^{-5}$ A cm^{-2}). É possível observar que a parte catódica das curvas apresenta uma densidade de corrente limite devido à redução do oxigênio dissolvido. A parte anódica das curvas mostra a atividade de dissolução da camada Fe-Zn. A presença dos filmes de silano polariza de forma acentuada as curvas anódicas das amostras com filmes de silano obtidas com 15 min e 30 min de permanência nas soluções hidrolisadas em pH 4,0 (**Fig 4**) e pH 5,0 (**Fig 5**) e com 5 min e 15 min de permanência na solução hidrolisada de pH 6,5 (**Fig 6**). As amostras obtidas com 15 min de permanência mostram uma maior polarização catódica para todos os pHs de hidrólise. A melhor resistência à corrosão pode ser atribuída para a amostra obtida com 15 min de permanência em solução hidrolisada em pH 4,0.

Tabela 3

Figura 4

Figura 5

Figura 6

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas eletroquímicas estão em pleno acordo entre si. De uma forma geral, o pH 4,0 é o melhor para a hidrólise do sulfo-silano e o tempo de permanência na solução hidrolisada deve ser de no mínimo 15 min.

1.5. Caracterização Morfológica da Superfície

A caracterização morfológica da superfície do aço galvannealed foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, MEV. A natureza porosa do aço galvannealed se deve ao desaparecimento da fase eta e da formação de bastonetes da fase zeta os quais podem ser observadas na **Fig 7**. Wienströer et al. [3] registrou uma estrutura porosa similar para um aço galvannealed. A presença de bastões de fase zeta que emergem (**Figs 7a e 7b**) realça a necessidade da superfície ser bem molhada no processo de *dip coating*, necessitando de longos tempos de permanência na solução hidrolisada para se obter um filme continuo e homogêneo. A imagem da seção transversal (**Fig 7c**) do galvannealed mostra a presença de algumas trincas que não são passantes, o que é uma garantia de proteção do substrato.

Figura 7

1.6. Microscopia Óptica

As micrografias ópticas de todas as amostras foram obtidas no Stereomicroscópio após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}, como apresentado na **Fig 8**. Este procedimento foi usado para acompanhar a degradação causada pelo ataque do eletrólito da superfície com e sem filme de silano obtido em diferentes pHs com 15 min de permanência na solução hidrolisada. A **Fig 8b** mostra o menor ataque para a amostra obtida em pH 4,0. Na **Fig 8d,** é possível observar que a degradação da amostra revestida no pH 6,5 é maior depois de 72 horas. Portanto, o pH 6,5 é a pior condição para se obter o filme de silano. No entanto, a degradação do filme da amostra obtida no pH 5,0 (**Fig 8c**) foi maior que a degradação da amostra obtida no pH 4,0 (**Fig 8b**). O aspecto da superfície degradada do aço galvannealed pode ser observada na **Fig 8a**. Estes resultados indicam que a melhor proteção do galvannealed após 72 horas de imersão se deve ao filme de silano obtido por 15 min de permanência na solução hidrolisada de pH 4,0. Esta é a melhor condição para se obter o filme de silano homogêneo, protetivo e com boa molhabilidade na superfície quando se usa o tratamento da solução hidrolisada com ultrassom por 5 min.

Figura 8

1.7. Influência do tratamento da solução hidrolisada com ultrassom

A solução hidrolisada é composta por solução solvente, silano e íons de Ce^{4+}. No entanto, estudou-se o comportamento da solução hidrolisada levando-se a solução solvente contendo íons de Ce^{4+} ao ultrassom para dissolução dos íons de Ce^{4+} e posterior adição de silano (**Fig 10)**. Também foi estudado o comportamento da solução hidrolisada sem colocá-la no ultrassom (**Fig 9**).

As **Figs 9** e **10** mostram as medidas de EIS para cada tempo de permanência na solução hidrolisada sem ultrassom e com ultrassom, respectivamente, para o pH 4,0 após 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Os diagramas de Nyquist (**Figs 9a e 10a**) mostram arcos capacitivos achatados devido provavelmente à superposição de duas ou

mais constantes de tempo. Comparando os diagramas de Bode sem ultrassom (**Fig 9b**) e com ultrassom (**Fig 10b**), é possível observar que para as amostras tratadas com ultrassom o valor do módulo de impedância é sempre maior do que o valor obtido para as amostras sem tratamento em banho de ultrassom. Os diagramas de Bode (**Figs 9b e 10c**) também mostram os melhores resultados para as amostras tratadas com ultrassom. Maiores ângulos de fase foram obtidos para a condição mais protetiva, como aquela em que as amostras permaneceram por 15 min na solução hidrolisada tratada com ultrassom. Os valores do módulo da impedância para todos os tempos de permanência testados são significativamente maiores para as soluções de hidrólise tratadas com ultrassom.

Figura 9

Figura 10

Conclusões

Os resultados de EIS e de resistência de polarização linear mostraram que o aço galvannealed pré-tratado com filme de silano obtido com 15 min de permanência na solução hidrolisada em pH 4,0 é mais resistente à corrosão do que as amostras obtidas no pH 5,0 e pH 6,5 para o mesmo tempo de permanência. As curvas de polarização corroboraram esses resultados.

Os valores do módulo da impedância para todos os tempos de permanência são maiores para o pH 4,0, indicando que este pH de hidrólise é o mais indicado.

As imagens obtidas por MEV revelam que a superfície do aço galvannealed apresenta poros como conseqüência da fase mutável eta e do aspecto de bastonetes da fase zeta de difícil molhabilidade, necessitando assim de longos tempos de permanência na solução hidrolisada para que a superfície fique completamente revestida com o filme de silano. Os resultados mostraram que a natureza porosa da superfície do aço galvannealed é responsável pela incompleta molhabilidade na superfície do substrato para curtos tempos de permanência na solução hidrolisada de silano.

As imagens por microscopia óptica mostraram que as amostras revestidas com filmes de silano obtidos em pH 4,0 são mais resistentes à corrosão do que as obtidas em pHs 5,0 e 6,5, após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

A condição ideal para se obter o filme de silano mais protetivo é a solução hidrolisada em pH 4,0 e 15 min de permanência nela.

O tratamento da solução hidrolisada com ultrassom por 5 min aumenta acentuadamente a proteção conferida pelo filme de silano obtido.

Referências bibliográficas

1. LEE, H., JUN, C.-H., SONG, J., HONG, J.-W.; The estimation of phase fractions in a galvannealed steel sheet using independent component analysis, **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 87, 2007, p. 81-87.

2. GARZA. L. G.; VAN TYNE. C. J.; Friction and formability of galvannealed interstitial free sheet steel**, Journal of Materials Processing Technology**, v. 187-188, 2007, p. 164-168.

3. Wienströer S., Fransen M., Mittelstädt H., Nazikkol C., Völker M.; Zinc/Iron phase transformation studies on galvannealed steel coatings by x-ray diffraction, **International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis**, v. 46, 2003, p. 291-296

4. Hertveldt I., De Cooman B.C., Meseure K., Xhoffer C.: The Shear Strength of Galvannealed Coatings on IF Steels, **ISIJ International**, v.39, 1999, p. 1280-1288.

5. BANDYOPADHYAY, N., JHA, G., SINGH, A.K., ROUT, T.K., RANI, N.; Corrosion behaviour of galvannealed steel sheet, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, 2006, p. 4312-4319.

6. ZHU, D., van OOIJ, W. J., Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine, **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p.1113-1125.

7. CABRAL, A., DUARTE, R. G., MONTEMOR, M. F., ZHEDKEVICH, M. L., FERREIRA, M. G. S., Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3**, Corrosion Science**, v.47, 2005, p. 869-881.

8. Cabral A.M., Trabelsi W., Serra R., Montemor M.F., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., the corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $Ce(NO_3)_3$, Corrosion Science, v. 48, 2006, p. 3740-3758.

9. PALANIVEL, V., HUANG, Y., van OOIJ, W. J., Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution **Progress in Organic Coatings**, v. 53, 2005, p.153-168.

10. HANSEN, J., KUMAGAI, M., ISHIDA, H., Silane-modified poly(vinylimidazole) corrosion inhibitors for copper, **Polymer**, v. 35, 1994, p. 4780- 4786.

11. PALOMINO, L. E.M., SUEGAMA, P. H., AOKI, I. V., PÁSZTI, Z., MELO, H. G., Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl**, Electrochimica Acta**, v. 52, 2007, p. 7496-7505.

12. MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M.G.S., Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy, **Electrochimica Acta**, v. 52, 2007, p. 7486-7495.

13. TRABELSI, W., CECILIO, P., FERREIRA, M.G.S., YASAKAU, K., ZHELUDKEVICH, M. L., MONTEMOR, M.F., Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates, **Progress in Organic Coatings**, v. 59, 2007, p. 214-223.

14. TRABELSI, W., TRIKI, E., DHOUIBI, L., FERREIRA, M.G.S., ZHELUDKEVICH, M. L., MONTEMOR, M.F., The use of pre-treatments based on

doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, 2006, p. 4240-4250.

15. SUEGAMA, P. H., MELO, H. G., BENEDETTI, A.V., AOKI, I. V.; Infuence of Cerium (IV) Ammoniun Nitrate added to an organosilane film on carbon steel eletrochemical behaviour, **Electrochimica Acta,** v. 54, 2009, p. 2655-2662.

16. YAGCI, C., ILDIS, U., Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO_3 redox system **European Polymer Journal**, v. 41, 2005, p.177-184.

17. ARSLAN, H.,EROGLU, M.S., HAZER, B., Ceric ion initiation of methyl methacrylate from poly(glycidyl azide)-diol**, European Polymer Journal**, v.37, 2001, p. 581-585.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Proc. N.º 142820/2007-5).

Ilustrações e Tabelas

Tabela 1: Valores de potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed com filme de BTESPTS + 50 ppm Ce^{4+} depois de 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

Amostras	E_{OC}/(V vs. Ag/AgCl /$KCl_{sat.}$)
Aço galvannealed	-0,87
Aço galvannealed fosfatizado	-0,85
2 min na solução hidrolisada pH 4,0	-0,82
5 min na solução hidrolisada pH 4,0	-0,81
15 min na solução hidrolisada pH 4,0	-0,83
30min na solução hidrolisada pH 4,0	-0,80
2 min na solução hidrolisada pH 5,0	-0,83
5 min na solução hidrolisada pH 5,0	-0,82
15 min na solução hidrolisada pH 5,0	-0,81
30min na solução hidrolisada pH 5,0	-0,82
2 min na solução hidrolisada pH 6,5	-0,84
5 min na solução hidrolisada pH 6,5	-0,81
15 min na solução hidrolisada pH 6,5	-0,83
30 min na solução hidrolisada pH 6,5	-0,83

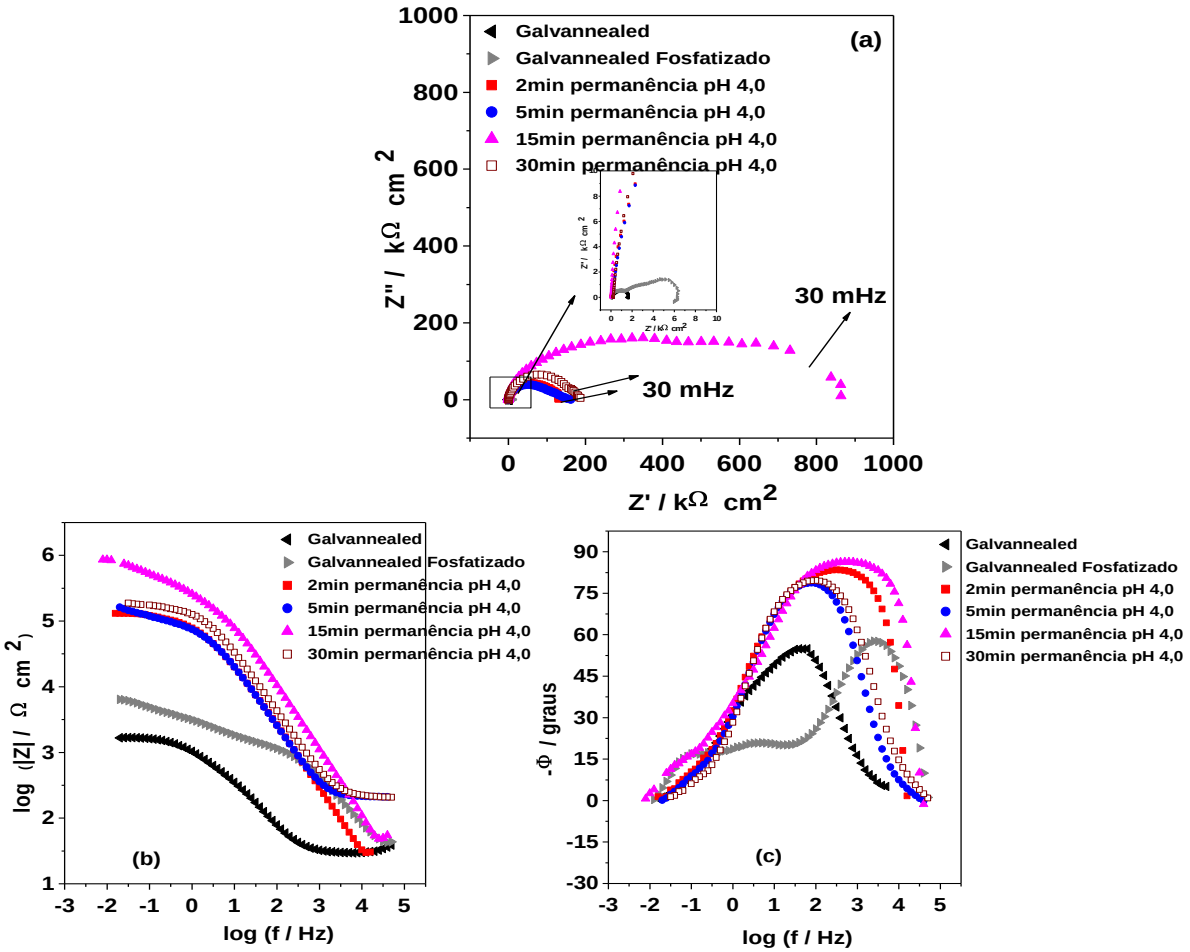

Figura 1: EIS diagramas: (a) Nyquist, (b) log |Z| vs. log(f) e (c) -ϕ vs. log(f) Bode para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 4,0 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada obtidos depois de 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

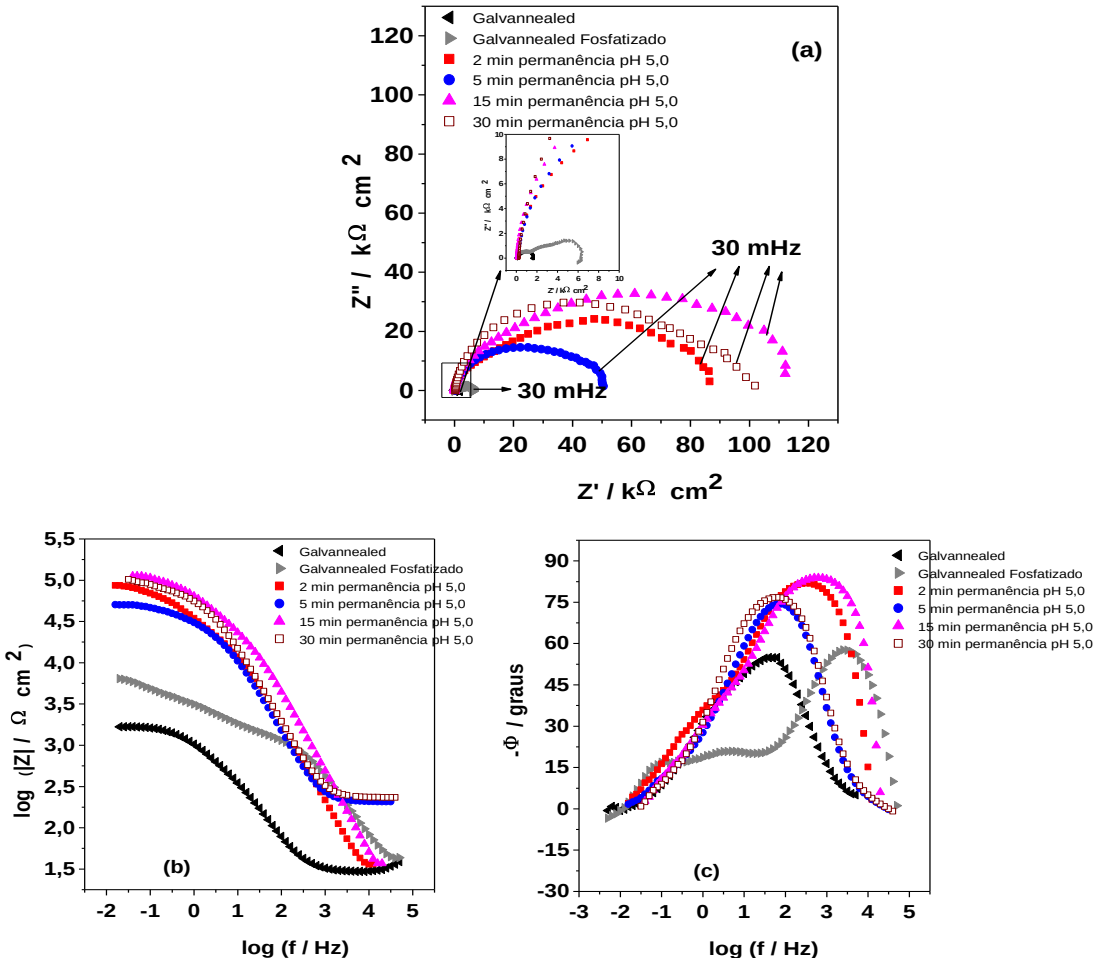

Figura 2: EIS diagramas: (a) Nyquist, (b) log |Z| vs. log(f) e (c) -ϕ vs. log(f) Bode para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 5,0 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada obtidos depois de 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

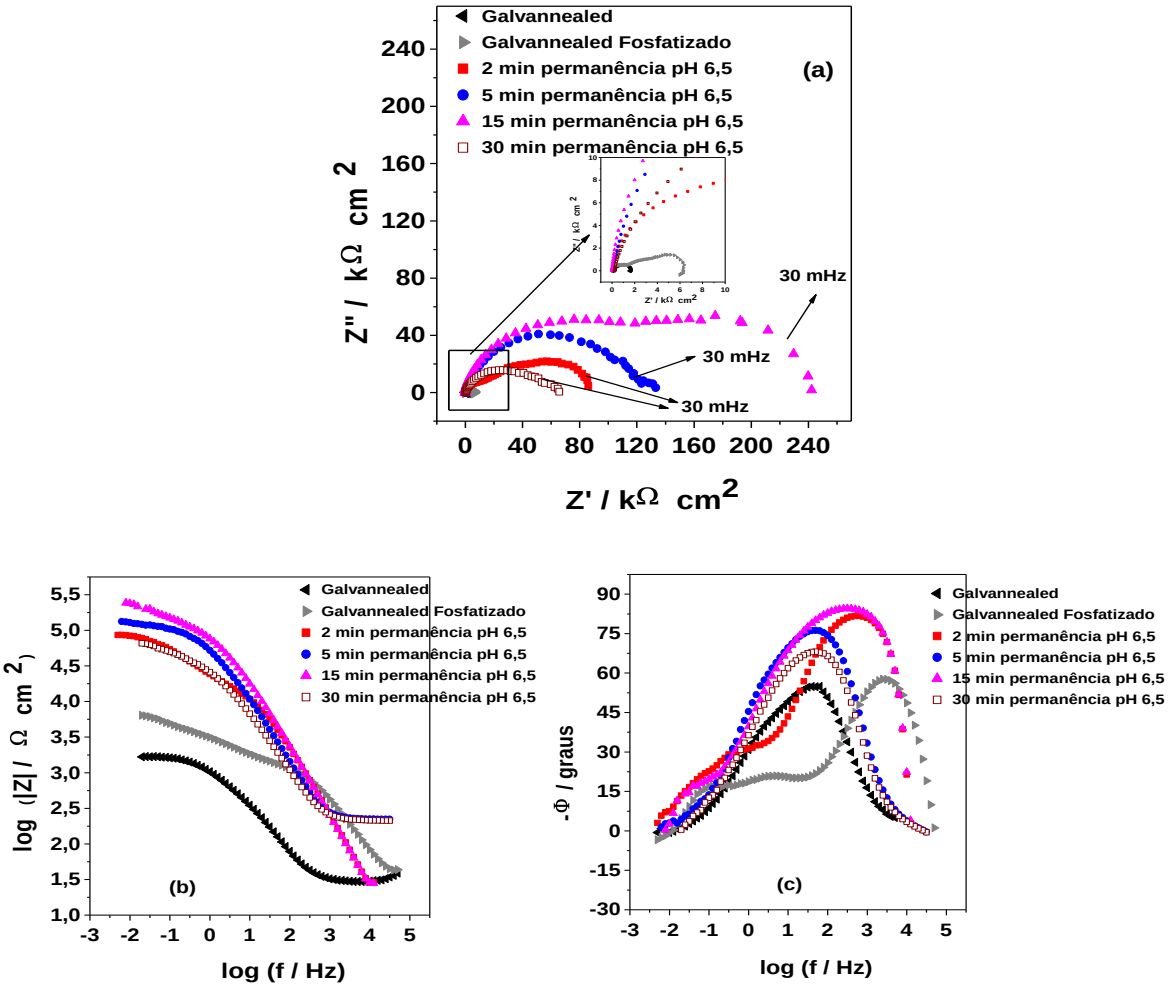

Figura 3: EIS diagramas: (a) Nyquist, (b) log |Z| vs. log(f) e (c) -ϕ vs. log(f) Bode para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 6,5 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada obtidos depois de 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

Tabela 2: Valores de EIS (|Z|) obtidos a 30 mHz e valores de Resistência a Polarização Linear (R_p) obtidos depois de180 min e 200 min, respectivamente, de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

Amostra	R_p(kΩ cm²)	|Z| at 30 mHz(kΩ cm²)
Aço galvannealed	1,6	1,6
Aço galvannealed fosfatizado	25,3	6,3
2 min na solução hidrolisada pH 4,0	162,9	130,4
5 min na solução hidrolisada pH 4,0	168,0	146,0
15 min na solução hidrolisada pH 4,0	749,5	702,5
30 min na solução hidrolisada pH 4,0	215,0	187,2
2 min na solução hidrolisada pH 5,0	65,0	83,5
5 min na solução hidrolisada pH5,0	45,8	50,2
15 min na solução hidrolisada pH 5,0	132,2	112,3
30 min na solução hidrolisada pH 5,0	93,2	101,9
2 min na solução hidrolisada pH 6,5	71,4	70,5
5 min na solução hidrolisada pH 6,5	125,5	118,6
15 min na solução hidrolisada pH 6,5	201,0	198,6
30 min na solução hidrolisada pH 6,5	67,5	62,5

Tabela 3: Valores obtidos de densidade de corrente para um potencial fixo de –0,75 Vvs. Ag/AgCl.

Amostras	Densidade de corrente (A cm^{-2})		
	pH 4,0 (Fig 4)	pH 5,0 (Fig 5)	pH 6,5 (Fig 6)
2 min permanência solução hidrolisada	$8,1.10^{-7}$	$3,2.10^{-6}$	$3,2.10^{-6}$
5 min permanência solução hidrolisada	$2,6.10^{-7}$	$4,3.10^{-6}$	$2,4.10^{-7}$
15 min permanencia solução hidrolisada	$2,0.10^{-7}$	$3,7.10^{-6}$	$9,7.10^{-7}$
30 min permanência solução hidrolisada	$1,7.10^{-7}$	$3,5.10^{-6}$	$3,7.10^{-6}$

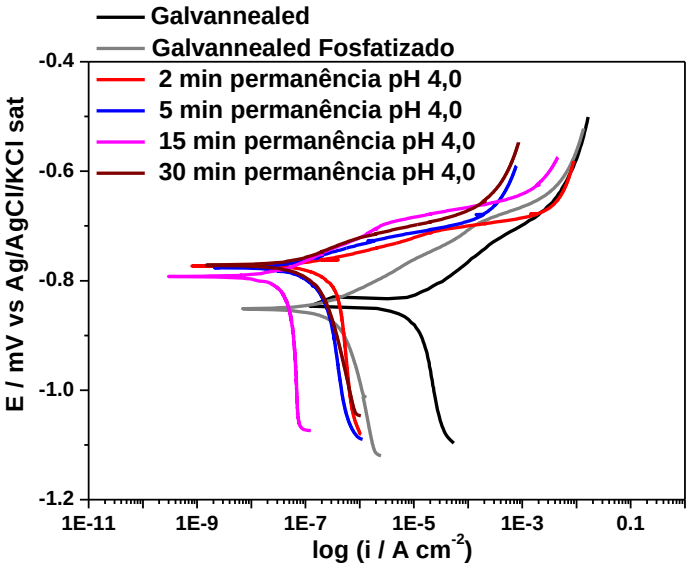

Figura 4: Curvas de polarização para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 4,0 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada obtidos depois de 210 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

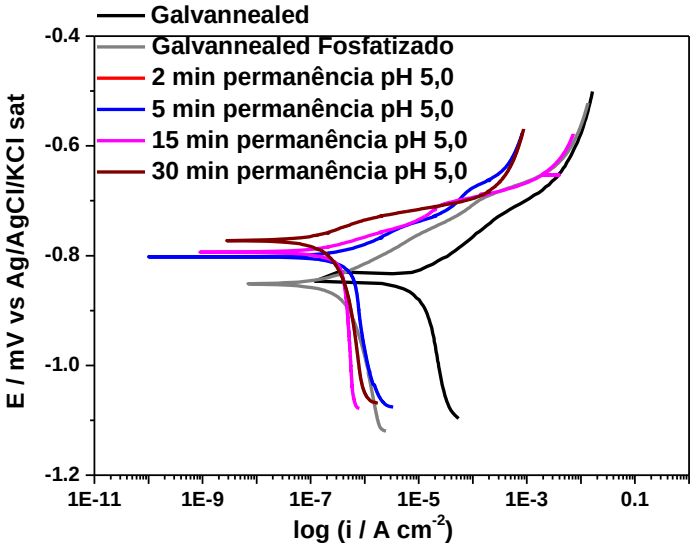

Figura 5: Curvas de polarização para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 5,0 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada obtidos depois de 210 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

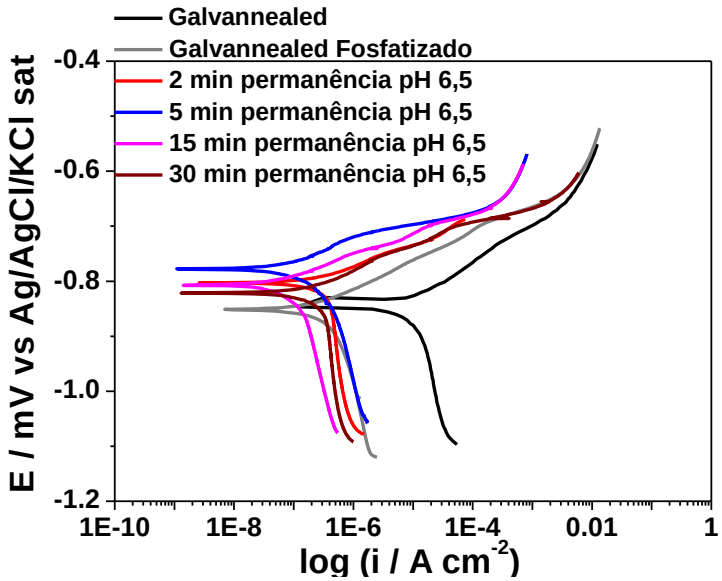

Figura 6: Curvas de polarização para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 6,5 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada obtidos depois de 210 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

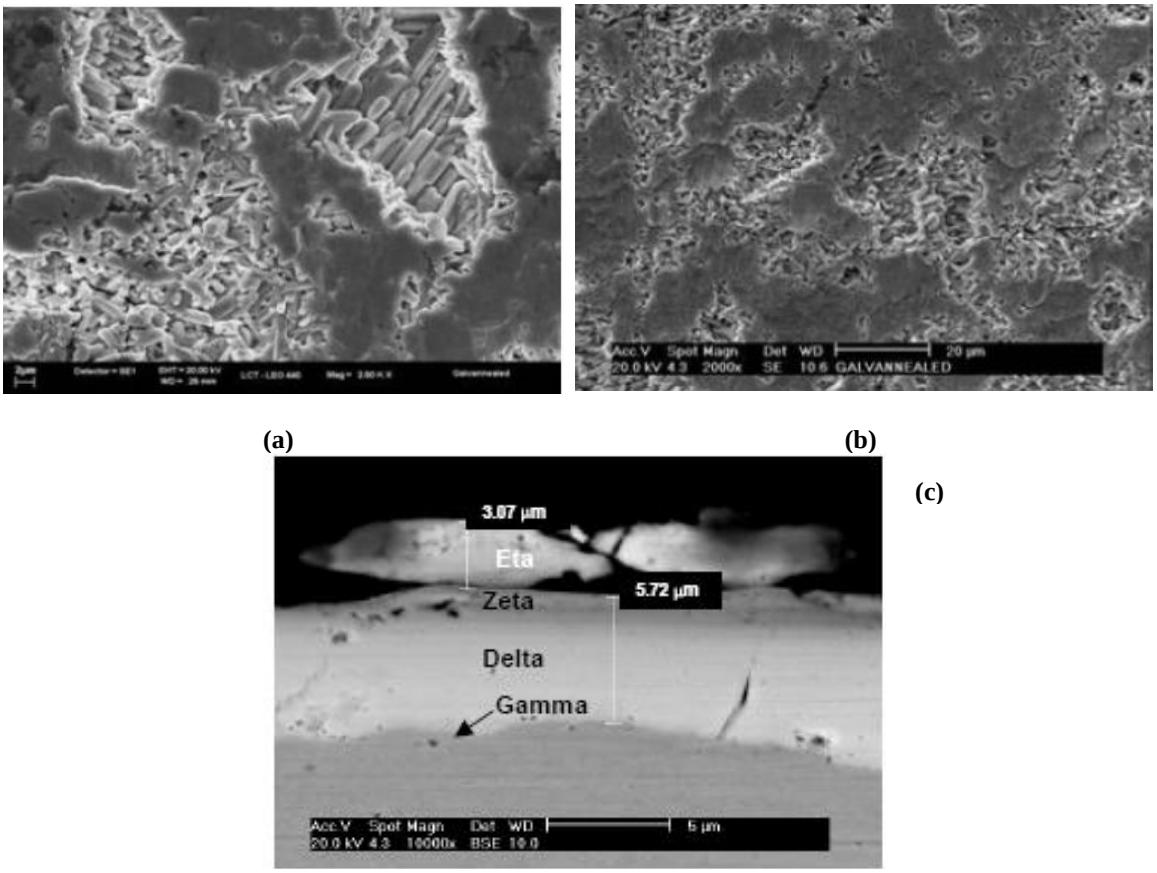

Figura 7: Micrografias de MEV da superfície do aço galvannealed: vista superior (a) e (b) e seção transversal (c).

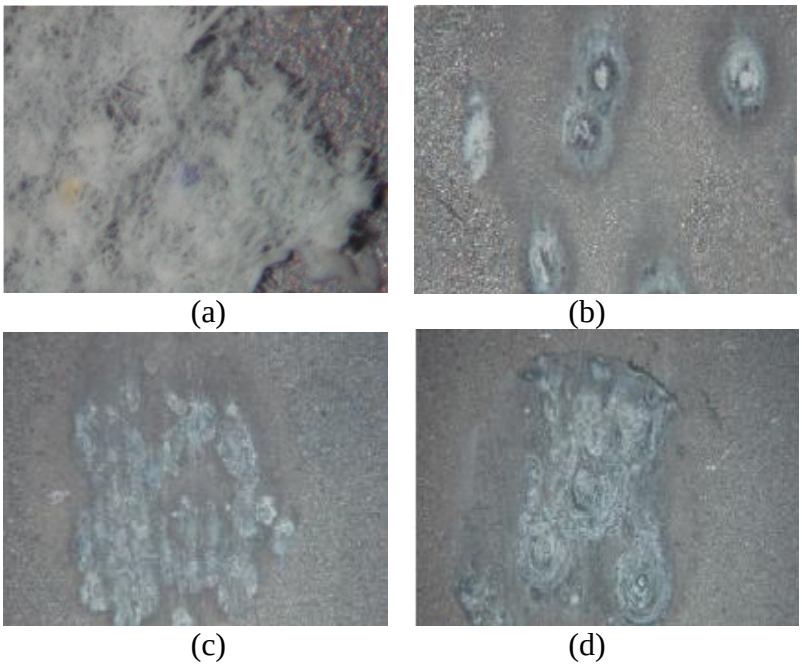

Figura 8: Fotos no Stereomicroscópio para o aço galvannealed (a) e aço galvannealed revestido com filme de silano obtido em 15 min de permanência na solução hidrolisada de pHs 4,0 (b), 5,0 (c) e 6,5 (d), após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

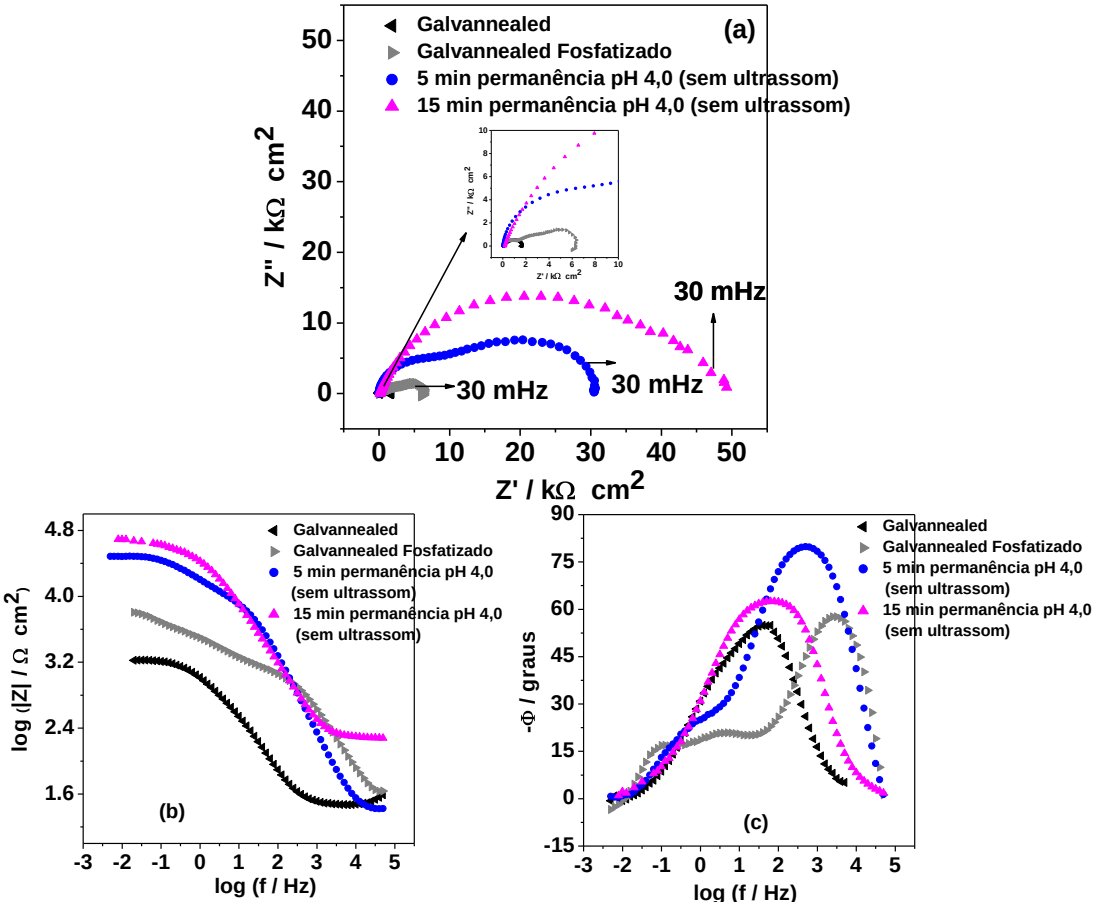

Figura 9: EIS diagramas: (a) Nyquist, (b) log |Z| vs. log(f) e (c) -ϕ vs. log(f) Bode para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 4,0 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada sem ultrassom obtidos depois de 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

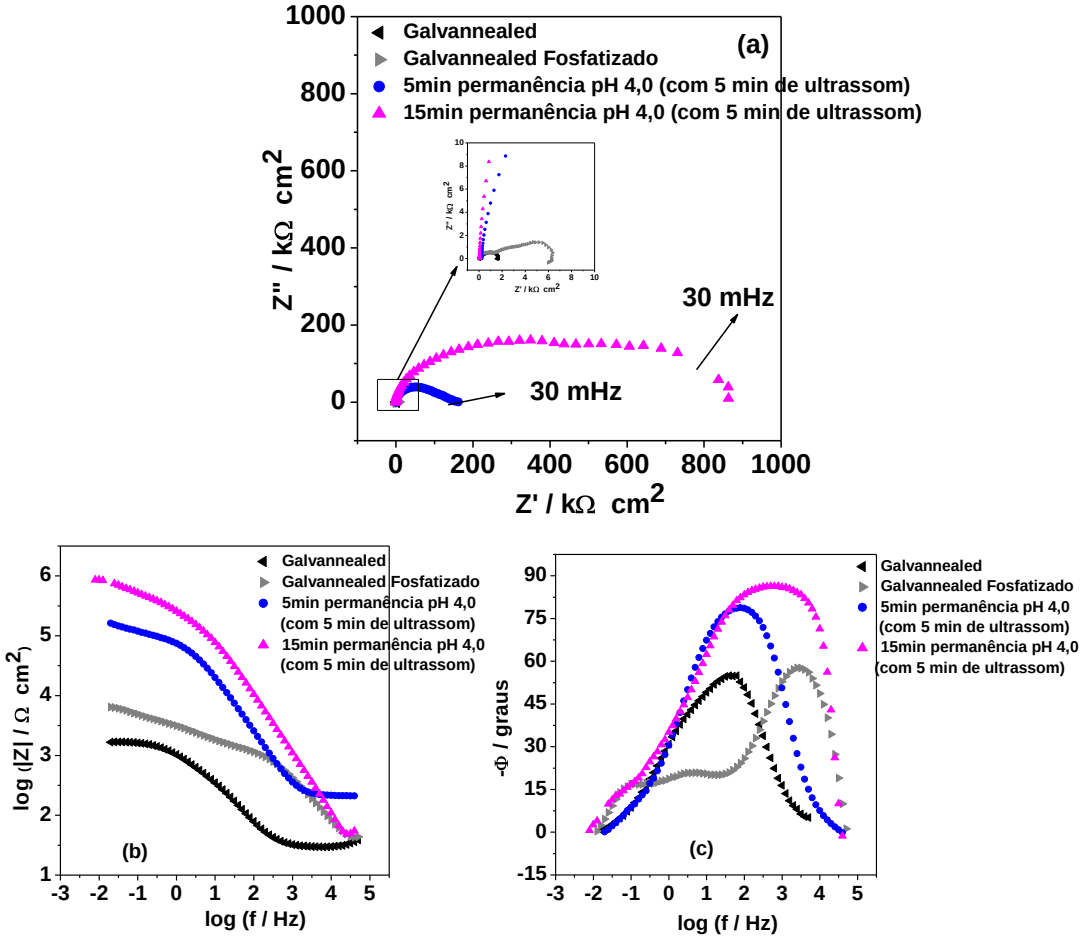

Figura 10: EIS diagramas: (a) Nyquist, (b) log |Z| vs. log(f) e (c) -ϕ vs. log(f) Bode para aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com silano em pH 4,0 para diferentes tempos de permanência em solução hidrolisada com ultrassom obtidos depois de 180 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.