

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Mecanismo de corrosão proposto a partir das análises eletroquímicas e por SVET para a folha de Flandres revestida com filmes híbridos

Marielen Longhi^a, Lucas Zini^b, Lilian Beltrami^c, Rosiana Boniatti^d, Célia Malfatti^e, Sandra Kunst^f

Abstract

The tinplates are widely used in many products such as electronic parts and foods, beverages and paints packaging. They are composed by steel sheets that are submitted to a superficial treatment, producing a thin layer of iron-tin alloy (FeSn₂), a tin layer and a tin oxide layer. However, the presence of excessive amounts of these oxides may change the appearance, the weldability of the metallic sheet and the capacity of receiving organic coatings. In this sense, the use of superficial pretreatments is necessary, and the use of hybrid coatings has been proposed to improve adherence and corrosion resistance. The aim of this work is to coat the tinplate with a hybrid film obtained from a sol-gel composed by the alkoxide precursors: 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS), with addition of cerium nitrate, in content of 0.01 M, and they were obtained through the dip-coating process. The electrochemical behavior of the coatings was characterized through immersion tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode technique (SVET), aiming to propose a corrosion mechanism of the coated tinplate. The results showed that the tinplate coated with the film based on the alkoxide precursors containing a cathodic corrosion inhibitor presented higher corrosion resistance than the uncoated tinplate. Moreover, due to the pores and defects in the tin layer, the iron present in the uncoated tinplate remained exposed to the electrolyte action, suffering corrosive attack.

Keywords: tinplate, corrosion, EIS, SVET.

Resumo

As folhas de Flandres são amplamente utilizadas em diversos produtos tais como peças eletrônicas e em embalagens para acondicionamento de alimentos, bebidas e tintas. São constituídas por chapas de aço submetidas a um tratamento de superfície, produzindo uma fina camada de liga ferro-estanho (FeSn₂), uma camada de estanho e uma camada de óxido de estanho. Entretanto, a presença de excessivas quantidades desses óxidos formados pode alterar a aparência, a soldabilidade da folha metálica e a capacidade de receber revestimentos orgânicos. Neste sentido, o emprego de pré-tratamentos superficiais se faz necessário, e o uso de revestimentos híbridos tem sido proposto para melhorar a aderência e a resistência à corrosão. O objetivo do presente trabalho é revestir a folha de Flandres com um filme híbrido

^a Pós-Graduada, Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

^b Graduando em Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

^c Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^d Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^e Doutora, Engenheira Metalúrgica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^f Doutora, Engenheira Industrial Química – Universidade de Caxias do Sul

obtido a partir de um sol-gel constituído pelos precursores alcoóxicos: 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M e foram obtidos pelo processo de *dip-coating*. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico por meio de ensaio de imersão, de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e técnica de varredura por eletrodo vibrante (SVET) com o intuito de propor um mecanismo de corrosão a folha de Flandres revestida. Os resultados mostraram que a folha de Flandres revestida com o filme à base de precursores alcoóxicos contendo um inibidor de corrosão catódico apresentou maior resistência à corrosão em comparação com a folha de Flandres sem revestimento. Além disso, devido aos poros e defeitos da camada de estanho, o ferro presente na folha de Flandres sem revestimento ficou exposto à ação do eletrólito, sofrendo ataque corrosivo.

Palavras-chave: folha de Flandres, corrosão, EIE, SVET.

Introdução

A folha de Flandres é uma fina folha de aço coberta em ambos os lados com estanho eletrolítico puro, aliando resistência e maleabilidade do aço com a resistência à corrosão e a soldabilidade do estanho (1,2). É amplamente utilizada como embalagem de alimentos, pois não é tóxica, tem pouco peso e é resistente à corrosão (3). Além disso, a proteção ainda pode ser melhorada incluindo um filme orgânico na superfície da folha.

Em relação à qualidade da folha de Flandres, merece destaque a presença de óxidos de estanho na superfície e a camada de passivação. As folhas de Flandres, normalmente, apresentam uma cobertura completa ou parcial de óxidos de estanho (SnO_x), incluindo suas formas hidratadas. A presença de grandes quantidades desses óxidos pode alterar a aparência, a soldabilidade da folha metálica e a capacidade de receber revestimentos orgânicos (1,4).

A taxa de corrosão de um metal protegido por um revestimento orgânico está relacionada ao transporte de espécies iônicas através do revestimento, processos de transferência de carga na interface metal-revestimento, à delaminação e alterações na composição da matriz orgânica. Atualmente, a embalagem é submetida a um tratamento de superfície baseado em cromo, pois oferece excelente resistência à corrosão. Entretanto, os íons de cromo representam um grande perigo para o meio ambiente (5-8). Dessa forma, pré-tratamentos atóxicos têm sido desenvolvidos para substituir o processo de cromatização (9-11).

Por essa razão, os filmes híbridos têm sido propostos. Uma vez que eles estão associados como parte de uma mesma matriz, os componentes orgânicos e inorgânicos combinam as propriedades mais importantes de cada constituinte (12,13). Por causa de sua compatibilidade com revestimentos orgânicos, os filmes derivados de sol-gel podem também obter uma boa adesão em superfícies metálicas através de ligações químicas. Além disso, a formação de cadeias de siloxano através da condensação de grupos silanóis em excesso pode produzir uma rede densa que atua como uma barreira efetiva contra espécies agressivas (14-16).

O objetivo deste trabalho é analisar a performance de um novo filme híbrido orgânico-inorgânico obtido a partir de um sol, que consiste em precursores alcoóxicos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com a adição de nitrato de cério, através da técnica de varredura por eletrodo vibrante (SVET), bem como as caracterizações eletroquímicas e morfológicas. Além disso, foi avaliada a evolução da corrosão do substrato a fim de propor um mecanismo de corrosão.

Metodologia

Preparação da superfície

Folhas de Flandres, com dimensões de 20 mm x 40 mm, obtidas de uma folha industrial, fornecida pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), foram lavadas com acetona e secadas. Então, as folhas de Flandres foram desengraxadas por 10 minutos em imersão em um detergente neutro, a 70 °C, lavadas e secadas. A Tabela 1 apresenta a composição da folha de Flandres utilizada neste trabalho.

Tabela 1 - Especificação obtida pelo fornecedor da chapa de aço antes de receber a eletrodeposição de estanho.

Elemento (%)	C _{máx.}	Mn _{máx.}	P _{máx.}	S _{máx.}	Si _{máx.}	Al	N _{máx.}
	0,06	0,2	0,02	0,02	0,02	0,02-0,06	0,005

Elaboração dos filmes híbridos

Reações de hidrólise foram conduzidas com os precursores silanos TEOS (C₈H₂₀SiO₄) e TMSM (C₁₀H₂₀SiO₅), obtidos da Sigma Aldrich. As reações aconteceram em soluções de TEOS/TMSM/etanol/água na proporção molar (1/0,125/10,327/7,875) mol/L, respectivamente, com a adição de 0,01 mol/L de nitrato de cério. Após 24 horas de hidrólise, não houve diferenças significativas nos valores de pH (4,6 e 4,75).

As soluções híbridas hidrolisadas foram aplicadas por dip-coating com um tempo de imersão de 5 minutos e uma taxa de remoção de 10 cm/min. Após o processo de dip-coating, as amostras foram curadas a 60 °C por 20 minutos. A descrição das amostras utilizadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Descrição
TP-R	Folha de Flandres sem revestimento - referência
TP-HF	Folha de Flandres revestida com filme híbrido

Técnicas experimentais

A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento JEOL 6060, com uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram observadas em topo e seção transversal para determinação da espessura de camada.

O comportamento quanto à corrosão dos revestimentos foi avaliado pelo monitoramento de potencial de circuito aberto (E_{corr}) e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma solução de cloreto de sódio 0,05 mol/L. Essa concentração é suficientemente alta para ativar a corrosão em um tempo reduzido, mas baixa o bastante para permitir o efeito de ácidos a serem determinados. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para as análises eletroquímicas, com um fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. A área do eletrodo de trabalho é de 0,626 cm². Para as medidas de EIS, os sistemas foram previamente monitorados até 96 horas. A amplitude do sinal de perturbação foi de 10 mV, e a frequência empregada

encontra-se na faixa de 100 kHz a 10 mHz, utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, auxiliado pelo software NOVA.

Os ensaios de SVET foram realizados no departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmicos da Universidade de Aveiro, Portugal, usando um equipamento da Microprobes® Inc. (EUA), controlado pelo software de ASET ScienceWares (EUA).

O eletrodo vibratório foi feito de platina-irídio coberto com polímero, estando somente a ponta descoberta com um diâmetro de 10 μm a 20 μm . Vibrou-se o microeletrodo em duas direções, uma paralela (eixo x) e outro (eixo z) perpendicular à superfície da amostra, apenas os sinais a partir do campo normal foram considerados no presente estudo. A frequência foi de 162 Hz e a amplitude de vibração foi duas vezes o diâmetro da ponta. As diferenças de potencial medidos foram convertidos em correntes iônicas após uma rotina de calibração realizada com uma fonte de corrente ponto (microeletrodos com uma ponta de ~ 3 mm) conduzindo uma corrente de 60 nA a 150 μm a partir da sonda de vibração. A calibração é válida para uma nova solução, desde que o sistema é atualizado com a sua resistividade. Os mapas e linhas foram obtidos a um plano 100 μm acima da superfície da amostra.

Resultados e discussão

Caracterização morfológica

A Figura 1 apresenta as micrografias de MEV para o filme híbrido antes dos testes eletroquímicos, bem como a espessura da camada dos filmes híbridos, determinada por análise das micrografias do corte transversal. Como pode-se observar na micrografia de topo que a formação de acúmulos, estes podem ter ocorrido durante a reação de condensação do filme, devido a precipitação de aglomerados com maior concentração de Si devido a adição de TEOS que proporciona mais grupos silano ao filme. Além disso, foi observada uma maior densificação desse filme (17) por causa das ligações covalentes dos precursores orgânicos e inorgânicos. Isso demonstra a perfeita interação da presença dos precursores TMSM e TEOS no filme híbrido.

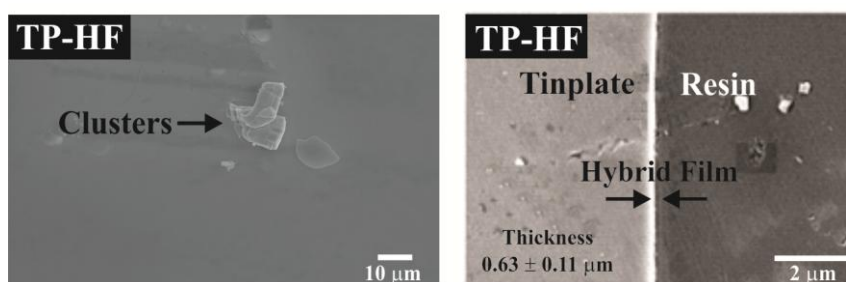


Figura 1 – Micrografias obtidas por MEV (topo e corte transversal) para o filme híbrido obtido.

A camada de espessura obtida para o filme híbrido apresentou-se de forma densa, compacta e homogênea. Assim, a presença de TEOS no filme aumenta os teores de grupos silanol e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de fase inorgânica (siloxano). Essa proporção de TEOS foi suficiente para produzir o efeito sinérgico da presença de precursores TMSM e TEOS no filme híbrido (18). Estudos anteriores efetuaram ressonância magnética nuclear (RMN - Si) para esses filmes e mostraram um aumento no grau de condensação como uma função do aumento da proporção TEOS/TMSM, obtendo valores entre 78% e 85%. Esse acréscimo é principalmente devido à heterocondensação entre o TEOS

e TMSM, que resulta em siloxano crosslinking e, conseqüentemente, na formação de uma rede densa híbrida, contribuindo para a espessura e adesão dos filmes (19).

Caracterização eletroquímica

Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto (OCP) foi conduzido em uma solução 0,05 mol/L de NaCl a fim de verificar a variação do potencial com o tempo. Os resultados do monitoramento OCP são mostrados na **Ошибка! Источник ссылки не найден.2**. Verificou-se que os filmes híbridos TP-0 tiveram seus potenciais deslocados no sentido de valores positivos, enquanto reduziram a densidade de corrente de corrosão em comparação com a folha de Flandres sem revestimento (TR). Este comportamento está relacionado à presença da camada de barreira (filme híbrido) entre o substrato e o eletrólito, indicando uma melhoria na resistência à corrosão (20). Resultados apresentados na literatura mostram que os revestimentos híbridos demonstram maior resistência anticorrosiva que os silanos (21).

Entretanto, esse valor tem uma pequena diminuição entre 1500 segundos e 2200 segundos de imersão na solução, indicando que Si-O-Si não é estável (22). Então, devido a essa instabilidade, as ligações Si-O-Si podem sofrer hidrólise, formando novamente grupos hidrofílicos Si-OH, sendo que o eletrólito e os íons podem penetrar e reagir com a interface (23).

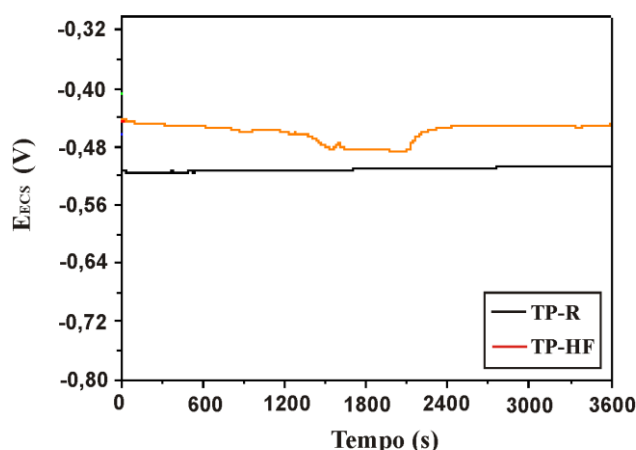


Figura 2. Curvas de potencial de circuito aberto para o substrato com filme híbrido e para a folha de Flandres sem o revestimento.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na **Ошибка! Источник ссылки не найден.3** e na Figura 414 são apresentados, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode para as amostras com e sem revestimento, em 24 h e 96 h de imersão em uma solução 0,05 mol/L de NaCl.

Observa-se que a amostra TP-HF apresentou os maiores valores de resistência, de ângulo fase e de módulo de impedância (Figura 414) ao longo de todo o tempo de imersão, em comparação a folha de Flandres sem revestimento. A amostra TP-HF apresentou valores de resistência 3 vezes mais altos em 24 h e 96 h de imersão, quando comparada ao o substrato não revestido (TP-R) (**Ошибка! Источник ссылки не найден.3**). Este comportamento demonstra a ação protetora do filme híbrido contra a corrosão e está relacionado a uma camada mais densa, uniforme e compacta. Esses resultados estão de acordo com outros

pesquisadores (24,25), em relação ao fato de que a camada de silano sem fissuras melhora as propriedades barreira pela reticulação densa, que forma uma camada menos porosa, assim melhorando a proteção anticorrosiva.

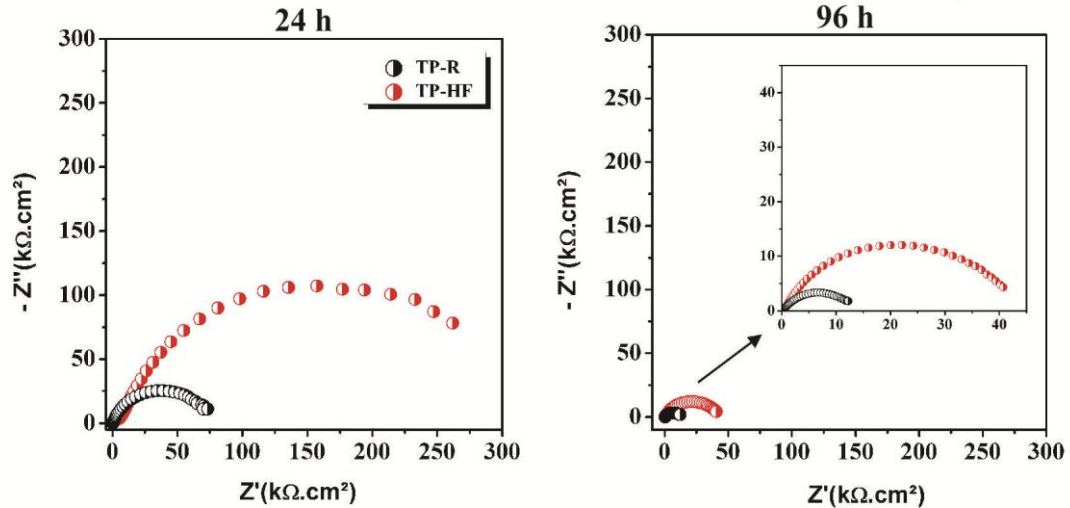


Figura 3 - Diagramas de Nyquist para a folha de Flandres não revestida e para a folha de Flandres revestida com os filmes híbridos para (a) 24 h e (b) 96 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

Contudo, a resistência do sistema de TP-HF diminuiu 6 vezes de 24 h para 96 h de imersão. Este comportamento indica que este sistema não resiste a longos tempos de imersão, isso é devido ao fato que durante o processo de cura, ligações de siloxano hidrofóbicas são formadas na rede do filme, que bloqueiam a penetração de água. No entanto, nem a hidrólise do precursor nem o cross-linking (policondensação) durante a cura é completa. Dessa forma, ésteres não hidrolisados e grupos hidrofílicos OH estão presentes nas estruturas dos filmes. Esses últimos grupos, éster e OH, favorecem a penetração de água, enquanto que os formadores, siloxanos, podem ser hidrolisados quando os filmes são expostos ao eletrólito (26).

A folha de Flandres sem revestimento (TP-R) também apresentou uma diminuição de 5 vezes de 24 h para 96 h de imersão, o que foi atribuído aos óxidos de passivação do estanho; no entanto, esse óxido não resiste a longos tempos de imersão e, em 96 h, indica uma aceleração do processo interfacial associado com os óxidos de estanho na superfície do substrato (27).

A Figura 4 mostra os diagramas de Bode obtidos em 24 h de imersão para os filmes híbridos (TP-HF) e para as folhas de Flandres. A constante de tempo observada para a folha de Flandres em 24 h foi transferida para médias frequências e foi atribuído aos óxidos de passivação de estanho (27). Os filmes híbridos mostraram uma constante de tempo em maiores frequências e uma constante de tempo na faixa de médias a baixas frequências (Figura 4). O fenômeno em alta frequência está associado às propriedades barreira do filme híbrido. Por outro lado, o fenômeno observado em médias e baixas frequências indica uma aceleração do processo interfacial, ligado aos óxidos de estanho na superfície do substrato.

Em 96 h de imersão (Figura 4), o filme híbrido apresenta uma constante de tempo em média frequência, associada à permeação do eletrólito através do filme híbrido e atingindo os óxidos de estanho. Isso pode ser explicado pela cura incompleta e, conseqüentemente, os

filmes não resistem a um longo tempo de imersão. Para a folha de Flandres, os resultados mostraram dois eventos sobrepostos, indicando a degradação dos óxidos de estanho. No fim do experimento, produtos de corrosão vermelha foram observados na superfície do eletrodo, indicando que durante o experimento, o ferro foi dissolvido e difundido na superfície, formando óxidos de ferro.

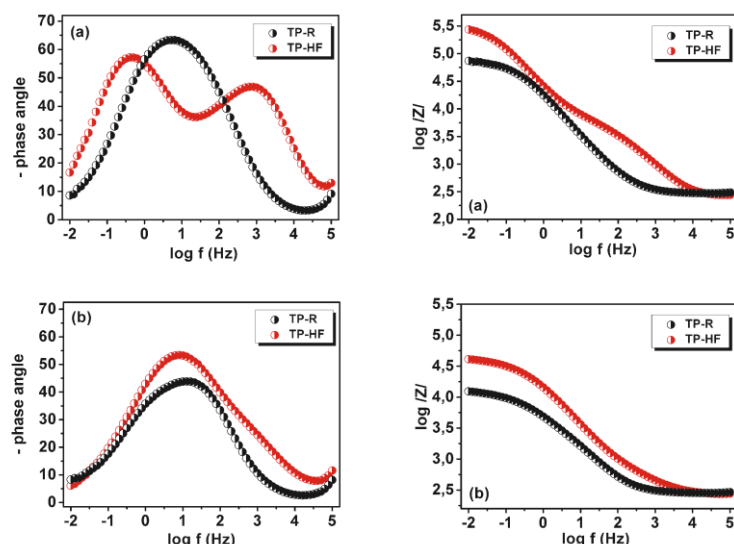


Figura 41 - Diagramas de Bode para a folha de Flandres não revestida e para a folha de Flandres revestida com os filmes híbridos para (a) 24 h e (b) 96 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os valores dos parâmetros elétricos obtidos pelo circuito elétrico equivalente ajustado a partir dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o filme híbrido TP-0 e para o substrato (TP-R) respectivamente, até 96 h de imersão em uma solução de 0,05 mol/L de NaCl. Os erros (%) são apresentados entre parênteses e foram menores do que 5% na maioria dos casos, o que demonstra a adequabilidade do circuito. Estes modelos utilizam uma combinação de resistências, capacitâncias e outros componentes elétricos, que têm um significado físico claro, relacionado com a resposta do sistema eletroquímico (28). Neste trabalho, foi utilizado apenas um modelo de circuito elétrico equivalente para a folha de Flandres revestida (TP-HF) e está apresentado na Figura 5.

O circuito correspondente à Figura 5 apresenta a melhor representação das amostras TP-HF para todos os tempos de imersão estudados. Nestes casos, foram observadas duas constantes de tempo. Uma constante de alta para média frequência (R_{MF} e CPE_{MF}) indica um fenômeno associado ao efeito barreira de filme híbrido. Esse comportamento também foi observado por outros autores (29,30), indicando que os filmes híbridos retardam o processo de corrosão do substrato metálico. A constante de tempo de baixa frequência (R_{BF} e CPE_{BF}) está relacionada à corrosão produzida por permeação de eletrólito através do filme.

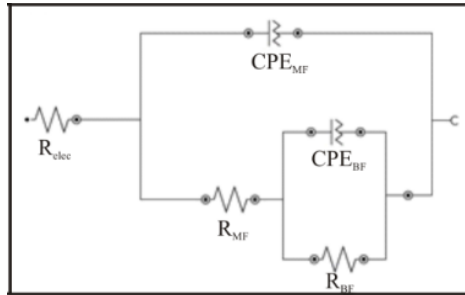


Figura 5 - Circuitos equivalentes que demonstram uma boa representação para o TP-HF ao longo de todo o experimento.

Tabela 3 - Circuitos equivalentes para a amostra TP-0. O percentual de erro está entre parênteses.

Tempo	$R_{ele} (\Omega.cm^2)$	$R_{MF} (k\Omega.cm^2)$	$CPE_{MF-Q} (\mu F.cm^2)$	CPE_{MF-n}	$R_{LF} (k\Omega.cm^2)$	$CPE_{LF-Q} (\mu F.cm^2)$	CPE_{LF-n}
1h	229 (2.2)	1114 (4.4)	6.28 (1.7)	0.74 (0.9)	6.69 (4.9)	1.62 (8.5)	0.72 (1.3)
24h	238 (1.35)	312 (1.9)	10 (0.9)	0.75 (0.75)	5.44 (3.3)	3.03 (5.5)	0.69 (0.9)
48h	220 (1.4)	115 (1.4)	11.3 (1.8)	0.73 (4.7)	2.58 (7.3)	9.31 (8.5)	0.62 (1.9)
72h	226 (4.8)	58.0 (5.1)	11.1 (1.4)	0.74 (0.9)	0.99 (7.7)	28.5 (7.1)	0.54 (7.9)
96h	218 (2.3)	44.8 (2.1)	16.0 (1.7)	0.69 (1.1)	0.51 (4.1)	36.8 (3.7)	0.69 (2.8)

Para a folha de Flandres não revestida (Tabela 4), apenas uma constante de tempo é observada para 1 h e 24 h de imersão, e essa constante de tempo foi atribuída aos óxidos de estanho. Após 48 h de imersão, a folha de Flandres exibiu duas constantes sobrepostas, um resultado similar foi observado por outros autores (31), indicando a degradação dos óxidos de estanho e provavelmente a corrosão do metal, como um novo processo governado pela difusão aparente, começa como indicado pelo baixo valor de n. Essa explicação é corroborada pelo fato de que inicialmente resistências altas e médias decrescem drasticamente e os produtos de corrosão vermelha foram notados na superfície do eletrodo ao fim do experimento.

Tabela 4 - Circuitos equivalentes para a folha de Flandres sem revestimento.

Folha de Flandres	1h	24h	48h	72h	96h
Simulação do circuito					
$R_e (\Omega.cm^2)$	168,4 (0,9)	1586 (0,7)	159,4 (0,3)	158,7(0,4)	157,9 (0,6)
$CPE_{HF} (Fcm^{-2})$					
n					
$R_{HF} (\Omega.cm^2)$					
$CPE_{MF} (Fcm^{-2})$	$1,50 \times 10^{-5} (0,9)$	$1,86 \times 10^{-6}(1,3)$	$2,17 \times 10^{-5}(1,3)$	$2,69 \times 10^{-5}(4,4)$	$2,86 \times 10^{-5}(7,2)$
n	0,84 (0,3)	0,83 (0,3)	0,81 (0,3)	0,78 (0,8)	0,78 (1,6)
$R_{MF} (\Omega.cm^2)$	$2,14 \times 10^5(1,9)$	$2,85 \times 10^5(1,5)$	$1,25 \times 10^4(6,8)$	$1,22 \times 10^3(7,3)$	$3,91 \times 10^2(6,7)$
$CPE_{LF} (Fcm^{-2})$			$2,38 \times 10^{-4}(6,9)$	$1,66 \times 10^{-4}(1,8)$	$3,02 \times 10^{-4}(0,6)$
n			0,38 (5,2)	0,43 (1,8)	0,49 (0,9)
$R_{LF}(\Omega.cm^2)$			$1,04 \times 10^4(4,7)$	$1,16 \times 10^4(2,5)$	$7,28 \times 10^3(1,6)$

A amostra TP-HF teve um bom desempenho eletroquímico, devido à sua estrutura compacta, conforme observado nas micrografias de MEV na Figura 1. Para este sistema, a permeação do eletrólito foi impedida pela presença de filme sobre o substrato isso vem de acordo com os resultados obtidos de potencial de circuito aberto (Figura 2).

Ensaio de imersão

Corrosão da folha de Flandres revestida com filme híbrido

Para fazer uma análise mais aprofundado teste de imersão e verificarmos o mecanismo de corrosão da folha de Flandres revestida com filme híbrido (TP-HF), pois a mesma forma de ataque é observada na amostra com revestimento sol-gel. A única diferença é que o processo é mais lento. E esta diferença já foi observada nos ensaios eletroquímicos de impedância eletroquímica.

A Figura 6 mostra as imagens após 6 dias de imersão em NaCl 0,05 mol/L da amostra TP-HF. Como podemos observar na amostra há a formação de produtos de corrosão, mas de forma isolada, ou seja, o produto de corrosão foi gerado através de pontos e/ou regiões individualizadas que irão corroer preferencialmente, relacionadas a rugosidade do substrato da folha de Flandres.

As regiões mais rugosas irão corroer preferencialmente, estes defeitos foram observados na folha de Flandres sem revestimento, e esta forma de corrosão também surge com a aplicação do filme híbrido, tendo em vista que a coloração avermelhada que surge é devido a corrosão do ferro proveniente da folha de Flandres; há muitos defeitos e irregularidades na camada de estanho, como pode ser observado no aumento das imagens e após a lavagem dos produtos de corrosão ilustrados na Figura 6.

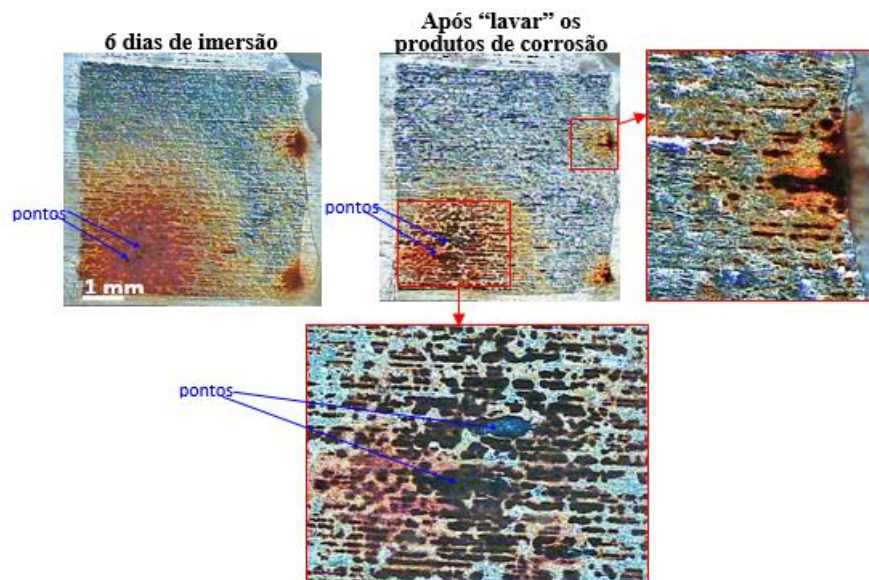


Figura 6 - Imagens obtidas da amostra TP-HF após 6 dias de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV antes e depois do ensaio de imersão em NaCl 0,05 mol/L por 6 dias da amostra TP-HF. Como podemos observar há o surgimento de discontinuidades no filme híbrido antes do ensaio de imersão (Figura 7-a e Figura 7-c). Entretanto, após 6 dias no ensaio de imersão essas irregularidades

ficam mais evidentes (Figura 7-b e Figura 7-d), indicando que a corrosão ocorre pelas irregularidades, onde há uma degradação do filme híbrido formando aglomerados e embaixo desses aglomerados há produtos de corrosão oriundos dos defeitos no substrato como pode ser observado na micrografia obtida por MEV (Figura 7-e). Além disso, a imagem do microscópio apresenta produtos de corrosão escuros e abundantes, indicando a degradação dos óxidos de estanho.

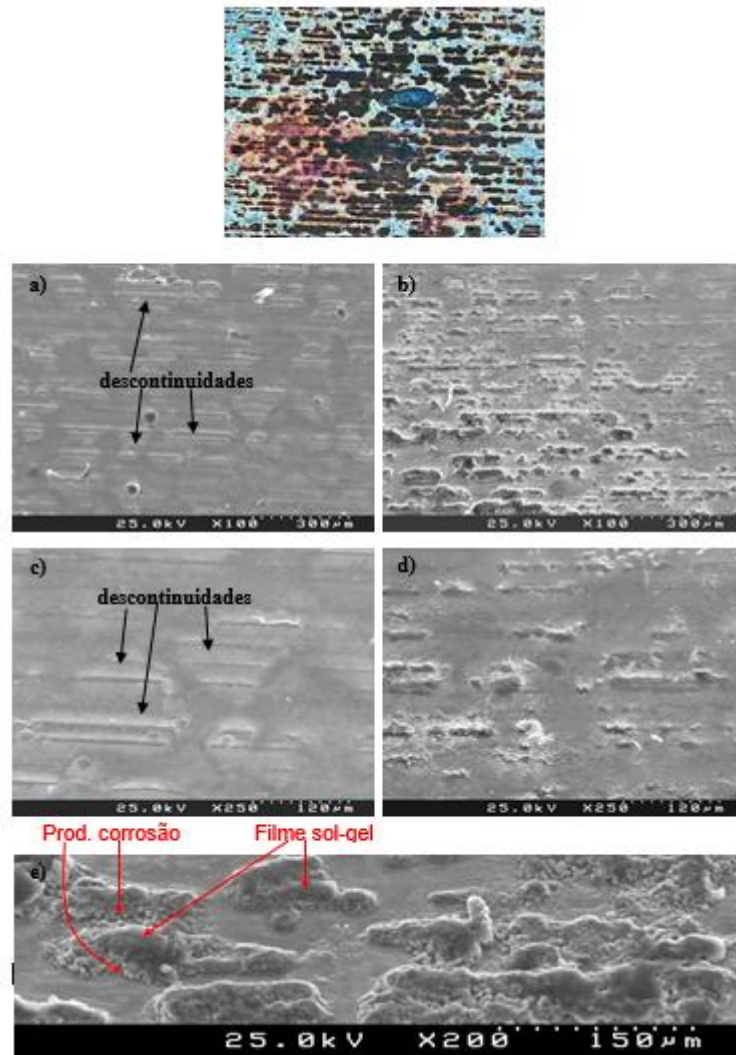


Figura 7 - Micrografias obtidas por MEV antes (a e c) e depois do ensaio de imersão (b e d) em NaCl 0,05 mol/L por 6 dias da amostra TP-HF, e uma micrografia com maior amplitude dos produtos de corrosão (e).

Na Figura 8 são mostradas as micrografias obtidas por MEV depois do ensaio de imersão (a e b) em NaCl 0,05 mol/L por 6 dias da amostra TP-HF. E a micrografia após a raspagem dos “produtos de corrosão” (c). Como pode-se observar na Figura 8-a os produtos de corrosão acumulam-se debaixo do filme híbrido, ou seja, a corrosão inicia devido a falha ou descontinuidades no revestimentos e começa a corrosão e depois ela se espalha e se acumula embaixo do filme híbrido até chegar um momento em que a quantidade de produtos de corrosão é grande o suficiente para quebrar o revestimento de sol-gel. Os produtos

começam a aparecer por cima do revestimento, como pode ser observado na Figura 8-b em que há um pedaço de sol-gel quebrado por cima dos produtos de corrosão.

A Figura 8-c, apresenta a micrografia obtida por MEV após remover (raspar) os produtos de corrosão e o filme de sol-gel da superfície da folha de Flandres, ficando apenas o substrato metálico. Nota-se que há buracos na camada de estanho deixando exposta a base ferrosa onde a corrosão ocorreu.

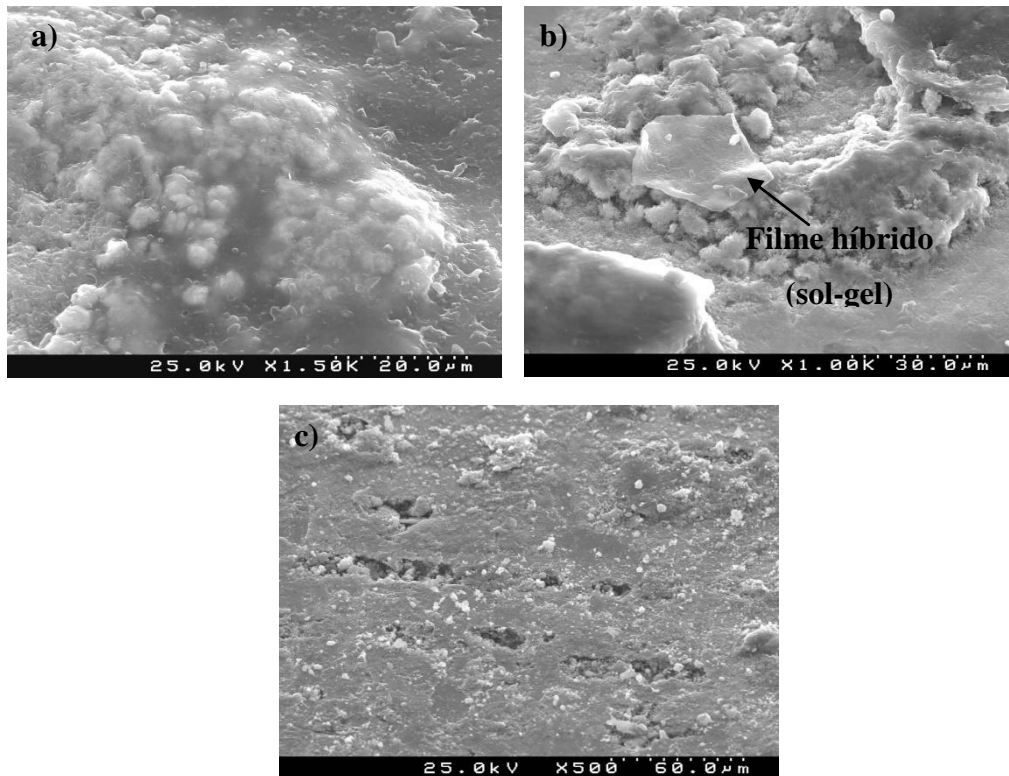
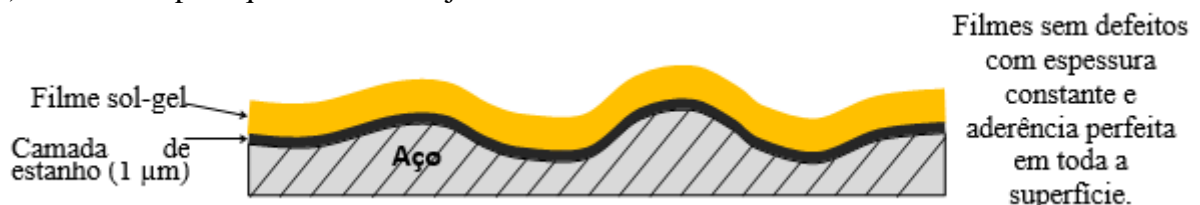


Figura 8 - Micrografias obtidas por MEV depois do ensaio de imersão (a e b) em NaCl 0,05 mol/L por 6 dias da amostra TP-HF. E a micrografia após a raspagem dos “produtos de corrosão” (c).

A Figura 9 apresenta o mecanismo de corrosão para o filme híbrido sobre a folha de Flandres. Neste esquema vamos omitir a corrosão pontual, ou seja, a corrosão localizada. Neste caso, vai ser destacado a outra forma de corrosão que também foi observada.

a) Como se espera que o sistema seja.



b) Como pode ser na realidade.



c) Corrosão preferencial nas regiões menos resistentes.

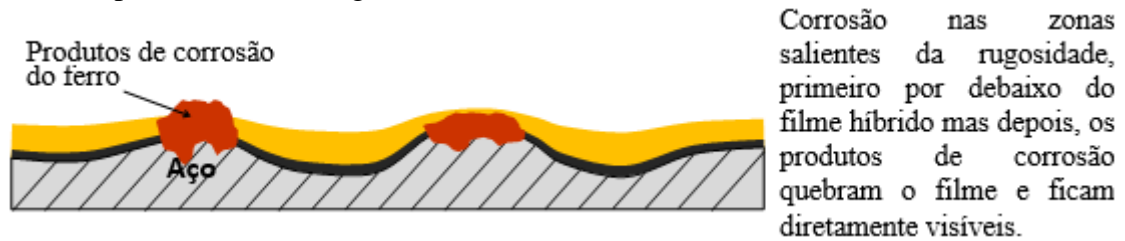


Figura 9 – Mecanismo de corrosão para o filme híbrido sobre a folha de Flandres no eletrólito de NaCl.

Análise de SVET

A corrosão antes de ser analisada por SVET foi também avaliada por uma análise visual de 10 amostras de cada sistema imersos em 0,05 mol/L de NaCl durante 5 dias (Figura 10). O substrato sem revestimento (TP-R) mostrou sinais de ataque do eletrólito já nas primeiras horas de imersão. Produtos de corrosão de ferro apareceram em vários pontos, mais provavelmente coincidente com poros e defeitos do revestimento de estanho, conforme visto e relatado no ensaio de imersão. Com o tempo de imersão esses pontos cresceram em tamanho e profundidade, surgindo novas regiões corroídas. A área atacada e a acumulação de produtos de corrosão aumentaram com o tempo de imersão.

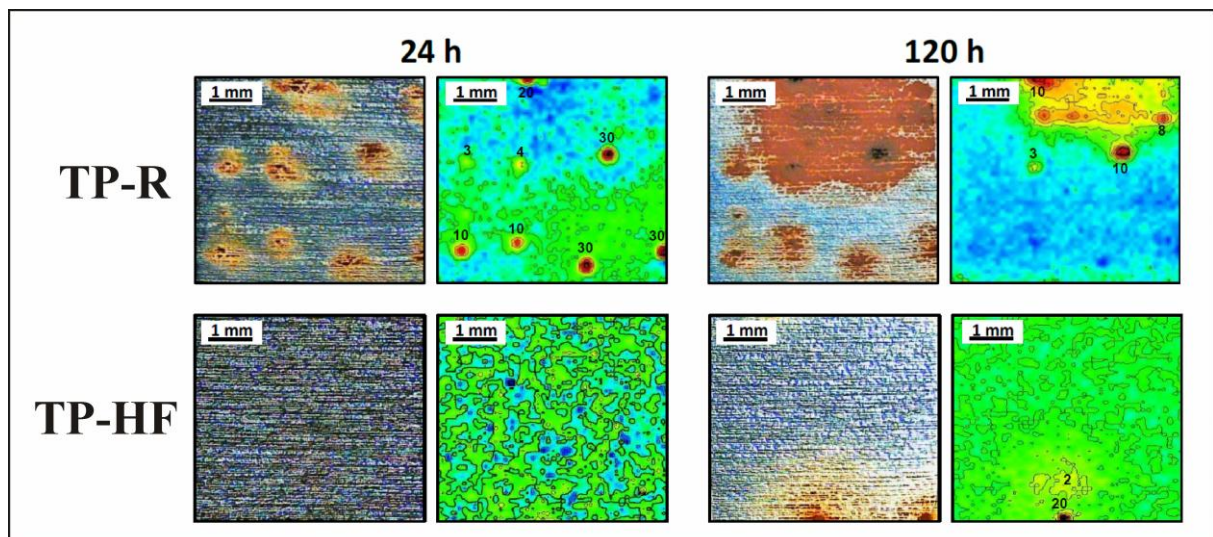


Figura 10 – Resultados de SVET para 24 h e 120 de imersão.

A corrosão da folha de Flandres revestida com o filme híbrido seguiu a mesma tendência de corrosão que a folha de Flandres sem revestimento, mas numa taxa e ou velocidade de corrosão mais lenta.

Uma análise mais aprofundada com lente de aumento permitiu detectar as manchas mais corroídas do que quando observados a olho nu. A origem da corrosão localizada foi analisada pelo SVET. Esta técnica utiliza um eletrodo de vibração para medir as diferenças potenciais locais em solução relacionados com as correntes que fluem entre os ânodos e os cátodos da superfície. Além disso, é possível mapear a atividade de corrosão em termos de distribuição de regiões anódica e catódica e sua evolução no tempo e no espaço.

A Figura 10 mostra as imagens da superfície e mapas de SVET da folha de Flandres sem revestimento (TR). A cor verde corresponde a corrente zero, a cor azul com correntes negativas (catódica) e coloração vermelha para as correntes positivas (anódica).

A corrosão de folha de Flandres foi detectada desde o início da imersão, com manchas anódicas localizadas e a área restante sendo catódica. Em 24 h de imersão foram observadas 8 pites em uma área de 16 mm².

Após 120 horas, alguns pites originais haviam desaparecido e a corrosão migrou para outras regiões da amostra. A atividade anódica foi localizada em uma região de forma significativa com a acumulação abundante de produtos de corrosão. O resto da superfície apresentou atividade catódica com correntes em torno $-2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Curiosamente, um ligeiro aumento da atividade catódica foi medida acima dos pites inativos. Isto pode ser devido à deposição de produtos de corrosão provenientes do ferro, que pode aumentar a atividade catódica através de uma maior área de superfície local ou uma melhoria da reação catalítica de redução do oxigênio.

Conclusões

Os resultados mostraram que houve acoplamento galvânico entre o revestimento de Sn/SnO₂ (cátodo) e a base de ferro exposta nos defeitos (ânodo). O filme híbrido orgânico/inorgânico contendo um inibidor de corrosão pôde retardar a corrosão da folha de Flandres.

Além disso, os produtos de corrosão dos filmes híbridos mostraram que a corrosão ocorre pelas irregularidades oriundas dos defeitos no substrato. Primeiramente, a corrosão ocorre nas zonas salientes da rugosidade, primeiro por debaixo do filme híbrido, mas, depois, os produtos de corrosão quebram o filme e ficam diretamente visíveis. Da mesma forma ocorre com a folha de Flandres sem revestimento, porém com uma velocidade maior no início. Ocorrem depósitos de corrosão que, na verdade, são regiões individualizadas que irão corroer, relacionadas à rugosidade da amostra. As regiões mais rugosas irão corroer preferencialmente.

A análise de SVET foi capaz de prever a corrosão das folhas de Flandres imersas em solução de NaCl 0,05 mol/L. Entretanto, a corrosão de pequenos defeitos não foi elucidada, sendo mascarada pela atividade de pits maiores. O novo filme orgânico-inorgânico contendo inibidor de corrosão catódico foi capaz de retardar a corrosão das folhas de Flandres.

Referências bibliográficas

- (1) XIA DH, WANG JH, SONG SZ, et al. The Corrosion Behavior of Lacquered Tinplate in Functional Beverage. **Advanced Materials Research**, v. 233-235, p. 1747–1751, 2011.
- (2) ZUMELZU E, CABEZAS C. Observations on the influence of microstructure on electrolytic tinplate corrosion. **Materials Characterization**, v. 34, p. 143–148, 1995.
- (3) CHEN S, XIE L, XUE F. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of commercial passivated tinplate surface layer. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 454–457, 2013.
- (4) D. ÁLVAREZ, A. COLLAZO, X. R. NÓVOA, C. PÉREZ. Electrochemical behavior of organic/inorganic films applied on tinplate in different aggressive media, **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 2066-2075, 2014.
- (5) F. BELLUCCI, P. CARBONINI, T. MONETTA, L. NICODEMU, B. SCATTEIA. Electrochemical characterization of multilayer organic coatings, **Progress in Organic Coatings**, v. 29, p. 13-20, 1996.

- (6) MURILLO-GUTIÉ; F. ANSART; JEAN-PIERRE BONINO, S. R. KUNST, C. F. MALFATTI. Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Mg-Nd-Gd-Zr-Zn alloy. **Applied Surface Science**, v. 309, p. 62-73, 2014.
- (7) ROSALBINO F, SCAVINO G, MORTARINO G, ANGELINI E, LUNAZZI G. EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p. 703–709, 2010.
- (8) HUANG X, LI N, WANG H, SUN H, SUN S, ZHENG J. Electrodeposited cerium film as chromate replacement for tinplate. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1037–1043, 2008.
- (9) NINCEVIĆ GRASSINO A, GRABARIĆ Z, PEZZANI A, FASANARO G, LO VOI A. Influence of essential onion oil on tin and chromium dissolution from tinplate. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, p. 1556–1561, 2009.
- (10) DALMORO V, SANTOS JHZ, AZAMBUJA DS. Corrosion behavior of AA2024-t3 alloy treated with phosphonate-containing TEOS. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 403–414, 2011.
- (11) HU H, LI N, CHENG J, CHEN L. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 219–224, 2009.
- (12) PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; FATIMA MONTEMOR, M.; DE MELO, H. G. Electrochemical Study of Modified Non-Functional Bis-Silane Layers on Al Alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1258, 2008.
- (13) NADERI, R.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; POELMAN, M.; OLIVIER, M. Synergistic Effect of Clay Nanoparticles and Cerium Component on the Corrosion Behavior of Eco-Friendly Silane Sol-gel Layer Applied on Pure Aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 224, p. 93, 2013.
- (14) SALAZAR-BANDA, G. R.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J.; MACHADO, S. A. S. Anticorrosive Cerium-Based Coatings Prepared by the Sol-gel Method. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 52, p. 415, 2009.
- (15) DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; FEDEL, M. Integrated Electrochemical Approach for the Investigation of Silane Pre-Treatments for Painting Copper. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 338, 2008.
- (16) MALFATTI, C. F.; MENEZES, T. L.; RADTKE, C.; ESTEBAN, J.; ANSART, F.; BONINO, J. P. The Influence of Cerium Ion Concentrations on the Characteristics of Hybrid Films Obtained on AA2024-T3 Aluminum Alloy. **Materials and Corrosion**, v. 63, p. 819, 2012.
- (17) M. WANG, D. HE, H. XIE, L. FU. Characterization of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide layers on aluminum based on water-based silanization solution. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 5610, 2012.
- (18) SAKAI RT, CRUZ FMDL, MELO HG, BENEDETTI AV, SANTILLI CV AND SUEGAMA PH. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tincoated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 288-301, 2012.
- (19) SARMENTO VH, SCHIAVETTO MG, HAMMER P, BENEDETTI AV, FUGIVARA CS, SUEGAMA PH ET AL. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2689-2701, 2010.

- (20) C. R. TOMACHUK, C. I. ELSNER, A. R. D. SARLI, O. B. FERRAZ. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel, **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 7, p. 493-502, 2010.
- (21) M. BEHZADNASAB, S.M. MIRABEDINI, K. KABIRI, S. JAMALI. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 89–98, 2011.
- (22) J. FLIS, M. KANOZA. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2338–2345, 2006.
- (23) W.J. VAN OOIJ, D. ZHU, M. STACY, A. SETH, T. MUGADA, J. GANDHI, ET AL. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview, **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, p. 639–664, 2005.
- (24) VAN OOIJ WJ, ZHU D. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates. **Corrosion**, v. 57, p. 413–427, 2001.
- (25) FRANQUET A, TERRY H, VEREECKEN J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 441, p. 76–84, 2003.
- (26) D. ZHU, V. OOIJ, D. WIM. Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment. **University of Cincinnati**, 2005.
- (27) P.H. SUEGAMA, V.H.V. SARMENTO, M.F. MONTEMOR, A.V. BENEDETTI, H.G. DE MELO, I.V. AOKI, ET AL. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5100–5109, 2010.
- (28) M. E. P. SOUZA, E. ARIZA, M. BALLESTER, I. V. P. YOSHIDA, L. A. ROCHA, C. M. A. FREIRE. Characterization of organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe steel. **Materials Research**, v. 9, p. 59–64, 2006.
- (29) J. B. BAJAT, I. MILOŠEV, Ž. JOVANOVIĆ, R. M. JANČIĆ-HEINEMANN, M. DIMITRIJEVIĆ, V. B. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ. Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1060–1069, 2010.
- (30) P. C. R. VARMA, J. COLREAVY, J. CASSIDY, M. OUBAHA, C. MCDONAGH, B. DUFFY. Corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloys using 3, 4-diaminobenzoic acid chelated zirconium–silane hybrid sol–gels. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5753–5761, 2010.
- (31) XIA D, SONG S, WANG J, BI H, JIANG Y AND HAN Z. Corrosion behavior of tinplate in NaCl solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p. 717-724, 2012.