

## O Estudo das condições de obtenção do filme de silano TEOS como pré-tratamento do aço *galvannealed* na proteção contra a corrosão

Iago M. F.C. R. e Silva<sup>1</sup>, Vera R. Capelossi<sup>2</sup>

### Resumo

Em 2015 no Brasil, foram gastos 236 bilhões de reais para investimentos como reposição de partes corroídas. Assim, tornam-se necessários estudos para mitigar o efeito da corrosão, a qual afeta vários setores, como o das indústrias automobilísticas que utiliza o aço *galvannealed*. Os processos de pré-tratamento mais utilizados são a fosfatização e cromatização, mas são nocivos ao meio ambiente e saúde humana, por isso, buscam-se métodos alternativos de pré-tratamento. Neste contexto, os filmes a base de silanos tornaram-se alvos de pesquisas, pois promovem boa resistência à corrosão e ancoragem a revestimentos orgânicos. Neste trabalho serão avaliadas as melhores condições de formação do filme de silano tetraetilortosilano (TEOS) no pré-tratamento do aço *galvannealed*. Os filmes foram preparados a partir de uma solução alcóolica, estudando diferentes concentrações de TEOS em variados tempos de hidrólise e de cura. O substrato foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura. A resistência à corrosão foi avaliada por técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A partir dos resultados, a condição de obtenção do filme TEOS que confere maior proteção ao aço *galvannealed* em meio de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> é: concentração de 4% de TEOS, 75min de hidrólise e 60min de cura em estufa a 150°C.

**Palavras-chave:** corrosão, EIE, *galvannealed*, pré-tratamento, silano.

### Introdução

Em países como Brasil e EUA são custeados cerca de 3% a 5% do produto interno bruto (PIB), que corresponde a bilhões de dólares, em resposta a ações da corrosão, como: reposição de partes corroídas; danos ambientais; entre outras formas. Nesse sentido, cofres públicos e privados, sentiram a necessidade da prevenção desse fenômeno o que acarretou em direcionar investimentos em pesquisas de modo a mitigar os efeitos da corrosão. (1-3)

O aço *galvannealed* é um dos aços mais utilizados no setor automobilístico brasileiro. O processo de produção se dá com a galvanização do aço, por imersão a quente em banho de zinco, e logo após por um tratamento térmico. Essa última etapa o diferencia do aço galvanizado, oferecendo ao *galvannealed* fases intermetálicas que podem melhorar as propriedades mecânicas, resistência à corrosão e aderência a revestimentos orgânicos. (4-6)

Cerca de 20% da produção de aço e ferro no mundo é consumido devido aos processos de corrosão. Ainda que o *galvannealed* tenha uma melhor resistência a corrosão em relação ao carbono, também lhes são empregues pré-tratamentos com propósito de melhorar as propriedades de aderência e prevenção contra esse fenômeno. Os processos efetivos e bastante utilizados como pré-tratamento de superfícies metálicas, são a fosfatização e cromatização, que agredem intensamente o meio ambiente com efluentes tóxicos e cancerígenos. (7-9)

<sup>1</sup> Graduando, Engenharia química – Universidade Estadual de Santa Cruz

<sup>2</sup> Doutora, Engenheira química – Universidade Estadual de Santa Cruz

O pré-tratamento a base de silanos organofuncionais surge como uma opção sustentável. Os silanos organofuncionais são moléculas híbridas a base de silício e alcanos, conhecidos por apresentarem propriedades químicas orgânicas e inorgânicas e destacados por promover adesão entre essas superfícies. Além de serem agentes retardadores da corrosão, também tem característica hidrolisável, permitindo o uso de soluções para obtenção de filmes. Sua característica hidrolisável contribui economicamente no processo para que na etapa de formação dos filmes a solução hidrolisada possua maior quantidade de água sem comprometer a qualidade da camada protetora. (10-13)

O objetivo desse estudo é avaliar a resistência a corrosão da superfície do aço *galvannealed* pré-tratado com o filme de organossilano, tetraetilortossilano (TEOS), exposto a solução de cloreto de sódio na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Essa análise foi feita através de técnicas eletroquímicas, tais como potencial de circuito aberto (EOC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curva de polarização potenciodinâmica (Tafel). O aço foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## Metodologia

As placas de aço *galvannealed* foram cortadas nas dimensões 25 mm x 25 mm com auxílio de uma guilhotina para formar os corpos de prova (CPs). Inicialmente o substrato passou por um processo de limpeza manual com algodão embebido em etanol, logo após foi imerso em acetona para banho ultrassônico por 10 min, garantindo melhor limpeza da superfície irregular do *galvannealed*, lavados com água e secos com um soprador térmico. Em seguida, passou por um processo de desengraxe através da imersão dos CPs em solução desengraxante Saloclean N667 aquecida a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 min e sob agitação, para melhor remoção de óleos e gorduras e ativação do oxigênio na superfície do aço devido ao meio alcalino. Depois disso foi feito enxágue com água, para remoção da solução desengraxante, e secagem por um soprador térmico.

Os filmes foram preparados em duplicatas utilizando o silano tetraetilortossilano (TEOS) na solução de água/etanol (50 % m/m). Essa solução alcoólica teve seu pH ajustado para 4 com ácido acético glacial, em seguida foi adicionado o silano nas diferentes concentrações (2 %, 3 % e 4 %) e levado à hidrólise sob agitação magnética, nos diferentes tempos de hidrólise (45 min, 60 min, e 75 min). Após o tempo de hidrólise o aço foi imerso por 25 min na solução de silano e levado para cura em estufa à temperatura fixa de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por diferentes tempos de cura (40 min, 60 min e 80 min). Os parâmetros fixos, pH da solução solvente e temperatura de cura, seguiram a metodologia de Capelossi (11).

Todos os CPs, incluindo o branco (sem revestimento de silano), foram submetidos a ensaios eletroquímicos numa célula de três eletrodos para amostras planas a temperatura ambiente e sem agitação. Os eletrodos usados na célula eletroquímica são de referência, contra eletrodo e de trabalho, sendo, respectivamente, compostos de:  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$  (sat); titânio revestido com ródio; amostras (com/sem revestimento) com área circular de 1 cm de diâmetro exposta ao eletrólito, solução de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Através do potencióstato-galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N, e com auxílio do software NOVA 1.11, foi feito, primeiramente, o ensaio de monitoramento de potencial de circuito aberto durante 90 min para estabilização do potencial. A seguir foi obtido as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), num intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Depois disso, obteve-se as curvas de polarização potenciodinâmicas de Tafel, com a velocidade de varredura igual a  $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$  e intervalo de

sobretensão de -250 mV a +250 mV. Todos os dados obtidos e apresentados nesse relatório foram tratados por assistência do software Origin 8.0.

O corpo de prova branco (sem revestimento) foi caracterizado morfológicamente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC).

As imagens de MEV foram obtidas através de um equipamento modelo Quanta 250F, da FEI Company, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios x (EDX), com voltagem de feixe no valor de 15 kV.

A produção do filme de silano e os ensaios eletroquímicos seguiram o procedimento de um planejamento fatorial  $3^3$ , com três variáveis em três níveis, como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1 - Planejamento experimental  $3^3$  com as variáveis independentes: concentração de silano TEOS; tempo de hidrólise e tempo de cura.**

CP	[TEOS](%)	Hidrólise(min)	Cura(min)
1	2	60	40
2	2	60	60
3	2	60	80
4	2	45	40
5	2	45	60
6	2	45	80
7	2	75	40
8	2	75	60
9	2	75	80
10	3	45	40
11	3	45	60
12	3	45	80
13	3	75	40
14	3	75	60
15	3	75	80
16	3	60	40
17	3	60	60
18	3	60	80
19	4	60	40
20	4	60	60
21	4	60	80
22	4	45	40
23	4	45	60
24	4	45	80
25	4	75	40
26	4	75	60
27	4	75	80

## Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta uma imagem da secção transversal obtidas por MEV do CP branco referente ao aço *galvannealed*. Devido a difusão do ferro no revestimento de zinco observa-se a formação de três fases intermetálicas, a Eta referente a camada mais externa e rica em zinco,

a Gama a fina camada entre o substrato do aço e o revestimento zincado e a camada intermediária entre elas, referente à Zeta e a Delta, como reportado na literatura (5;8;11). A espessura da camada de Zinco é em média  $5,896 \mu\text{m} \pm 0,709 \mu\text{m}$  (Fig.1).

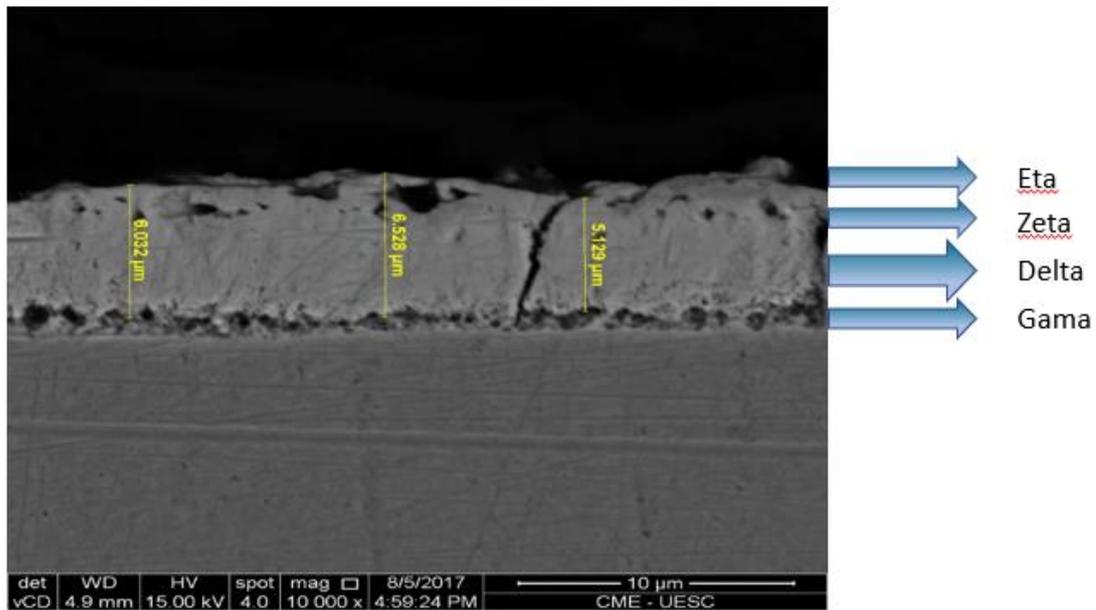
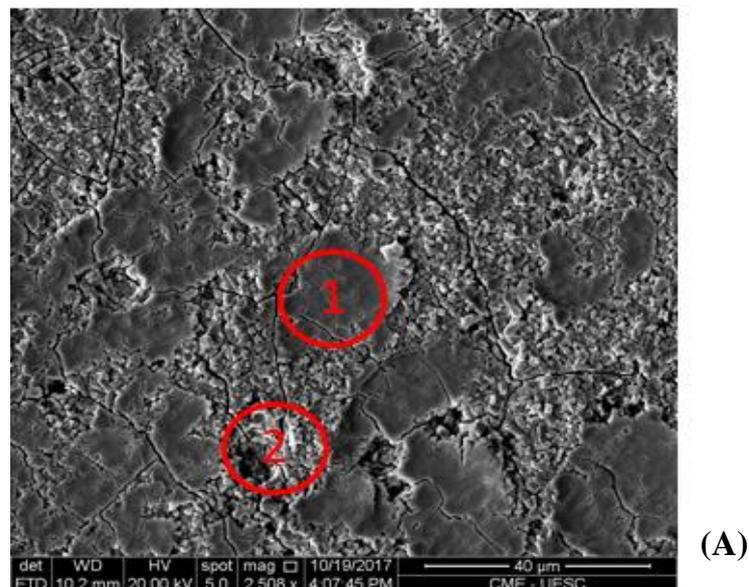
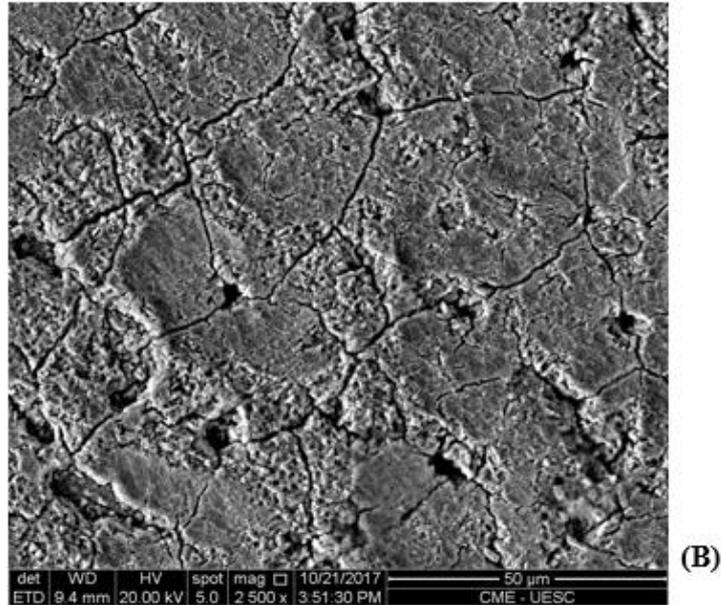


Figura 1 – Imagem obtida por MEV da secção transversal do aço *galvannealed* sem pré-tratamento

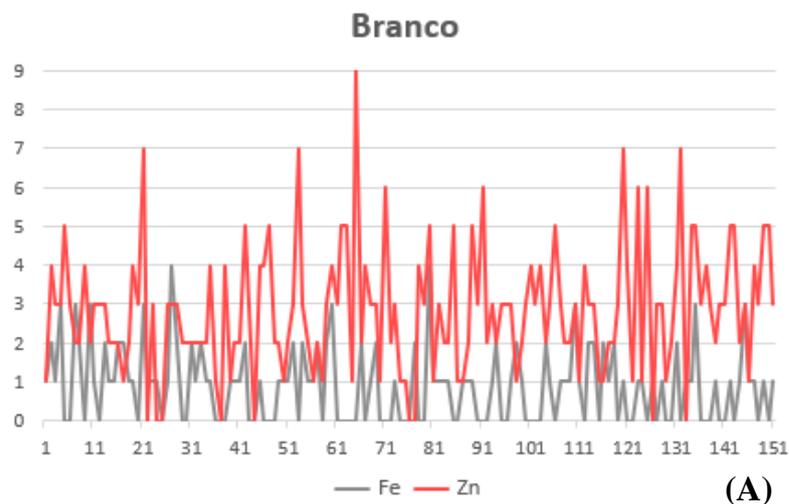
A Figura 2 mostra micrografias obtidas por MEV da superfície do aço *galvannealed* branco (Figura 2A) onde é destacado duas regiões em que se observa a rugosidade do aço, composta por regiões altas (1) e baixas (2). Já na Figura 2B é apresentada a superfície do aço *galvannealed* revestido com filme de silano observando-se que as regiões altas e baixas (Figura 2A) são minimizadas com a presença do filme na superfície, no entanto, nota-se que o filme não é formado de forma homogênea na superfície.

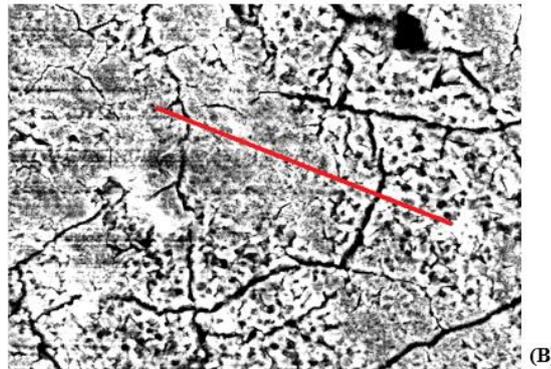
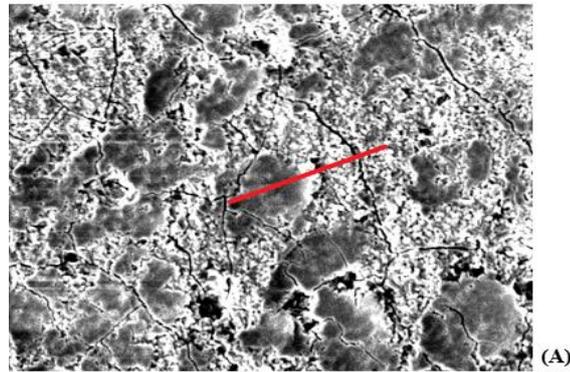




**Figura 2 –** Imagens obtidas por MEV da superfície do aço *galvannealed* sem (A) e com pré-tratamento à base de TEOS (B)

Observa-se, na Figura 3, imagens e gráficos derivados da espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) em varredura de linha na região superficial do aço *galvannealed* branco ( Figura 3A ) e com pré-tratamento de TEOS ( Figura 3B ). Na Figura 3A pode-se notar maior intensidade de zinco na primeira metade da varredura de linha, correspondente a região alta (Figura 2A, ponto 1), camada eta do revestimento *galvannealed*. Observa-se, na Figura 3B, resultados da varredura identificando a presença dos elementos oxigênio e silício, característicos da molécula de TEOS, que assumem a presença do filme nessa superfície.

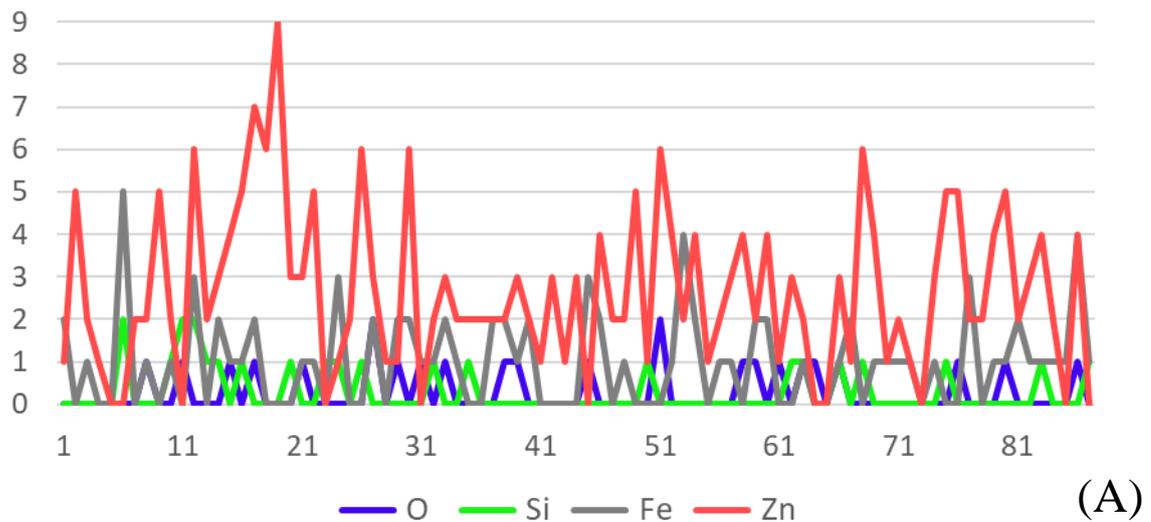




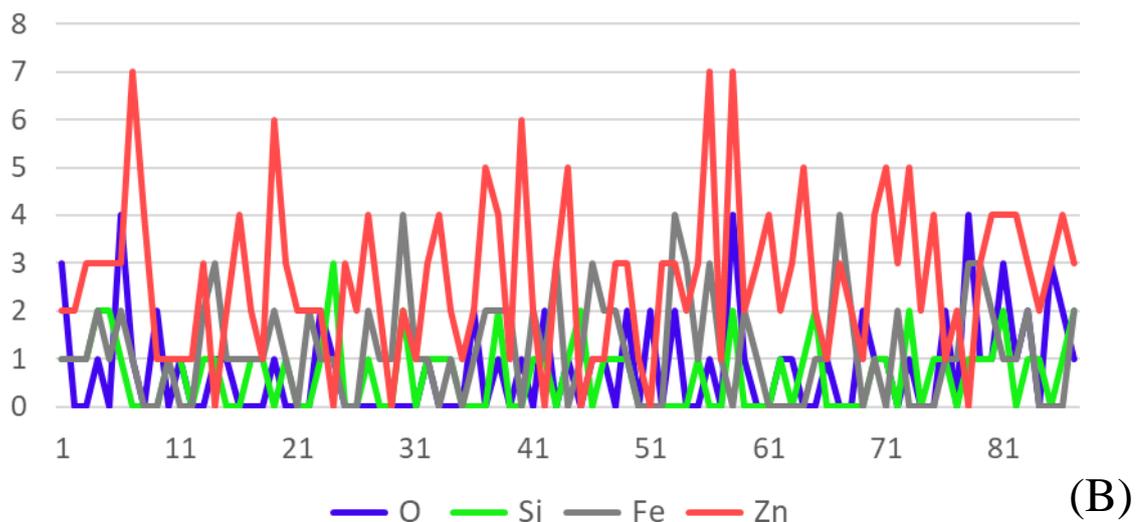
**Figura 3 – Gráficos em conjunto com imagens de raios X correspondente a EDX em varredura de linha da região superficial do aço *galvannealed* branco (A) e após pré tratamento com TEOS (B)**

Na Figura 4 observa-se os resultados da EDX em varredura de linha da superfície do aço *galvannealed* pré tratado, como apontado na Figura 3B, entretanto dividido em duas partes. Estimando que a primeira parte da Figura 3B corresponde a região alta ( Figura 4B ) e a segunda parte é correspondente a região baixa ( Figura 4A ), pode-se observar a intensidade de silício e oxigênio presentes nas regiões baixa ( Figura 4A ) e alta ( Figura 4B ), ainda nota-se maior frequência de picos na região alta, presume-se então que o filme de silano possui maior ancoragem nessa região.

### Região Baixa – Ponto 2 da Figura 2A



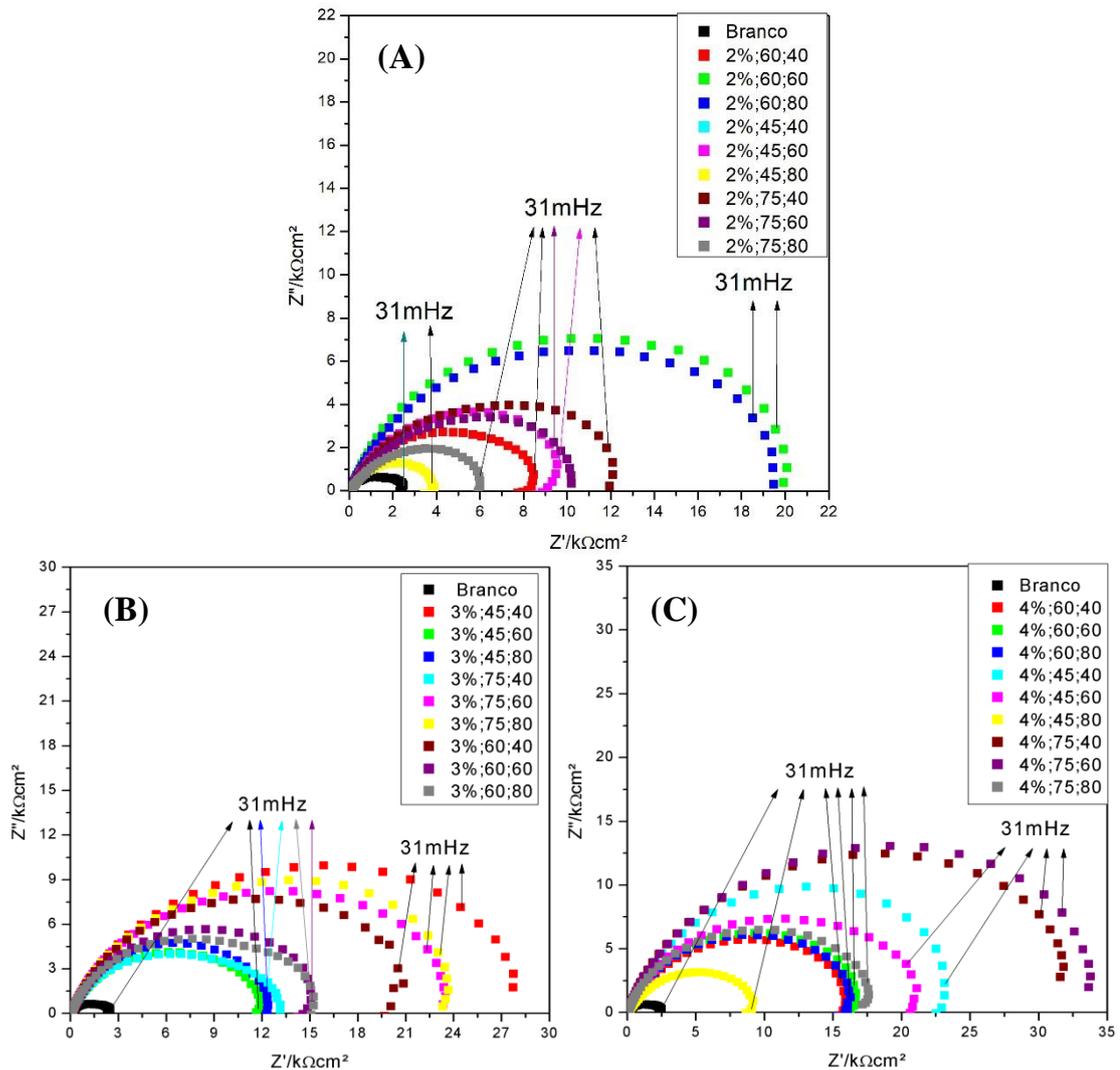
### Região Alta – Ponto 1 da Figura 2A



**Figura 4 – Gráficos correspondentes a EDX em varredura de linha das regiões baixa (A) e alta (B) da superfície do aço *galvannealed* pré-tratado com silano**

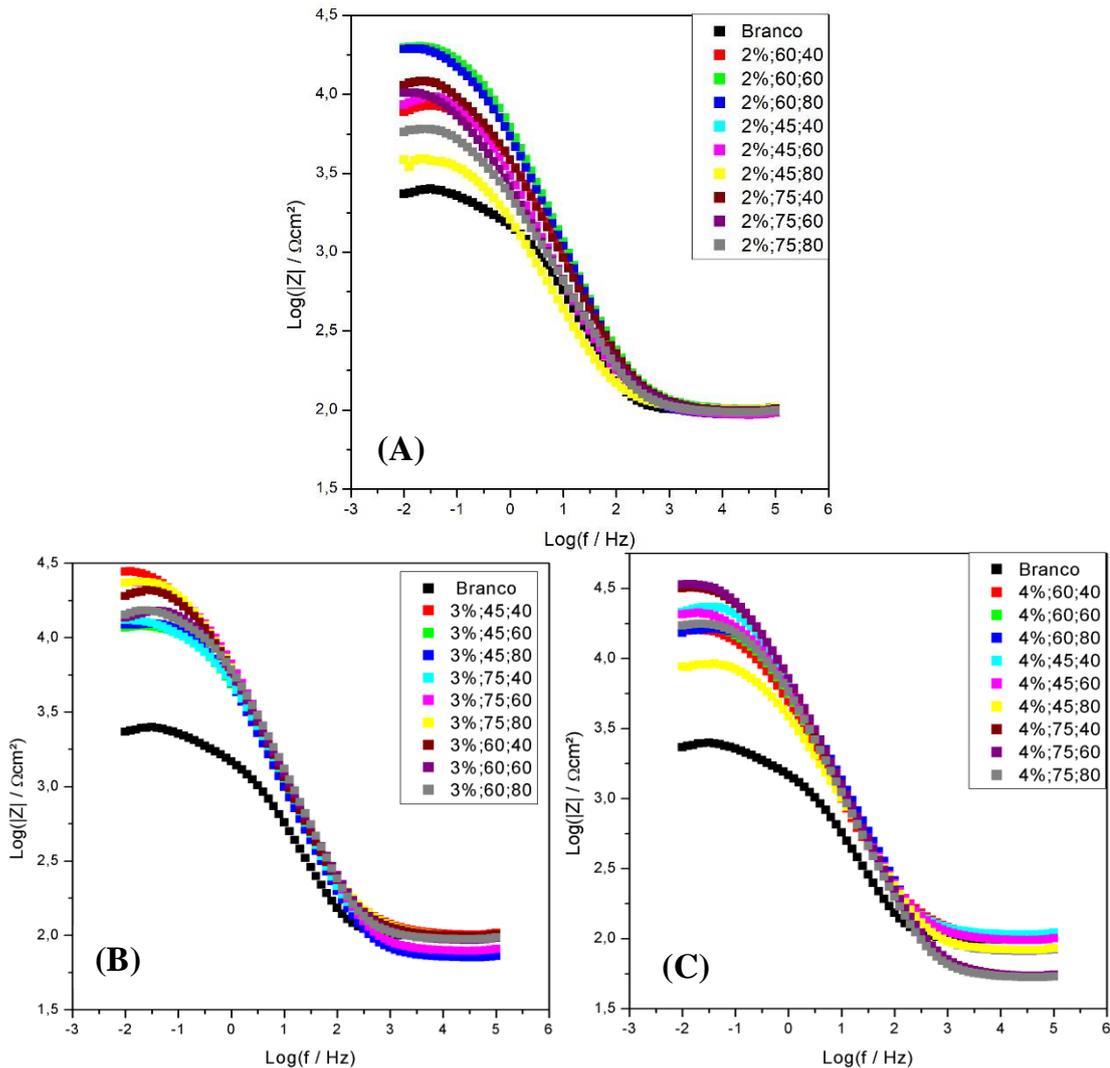
Os ensaios referentes a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram obtidos após 90 min de imersão dos CPs em solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

A Figura 5 apresenta os diagramas de nyquist para o *galvannealed* sem o filme de silano e com o filme nas concentrações de TEOS em 2% ( Figura 5A), 3% ( Figura 5B) e 4% ( Figura 5C) com variação do tempo de hidrólise e tempo de cura. Nesse diagrama observa-se que conforme aumenta a concentração de silano o filme resiste mais a corrosão, maior valor da impedância real ( $Z'$ ). Comparando os diagramas das Figuras 5A, 5B e 5C, observa-se que o CP com maior resistência a corrosão foi a 4% de TEOS, 75 min de hidrólise e 60 min de cura em estufa à 150°C (Figura 5C).



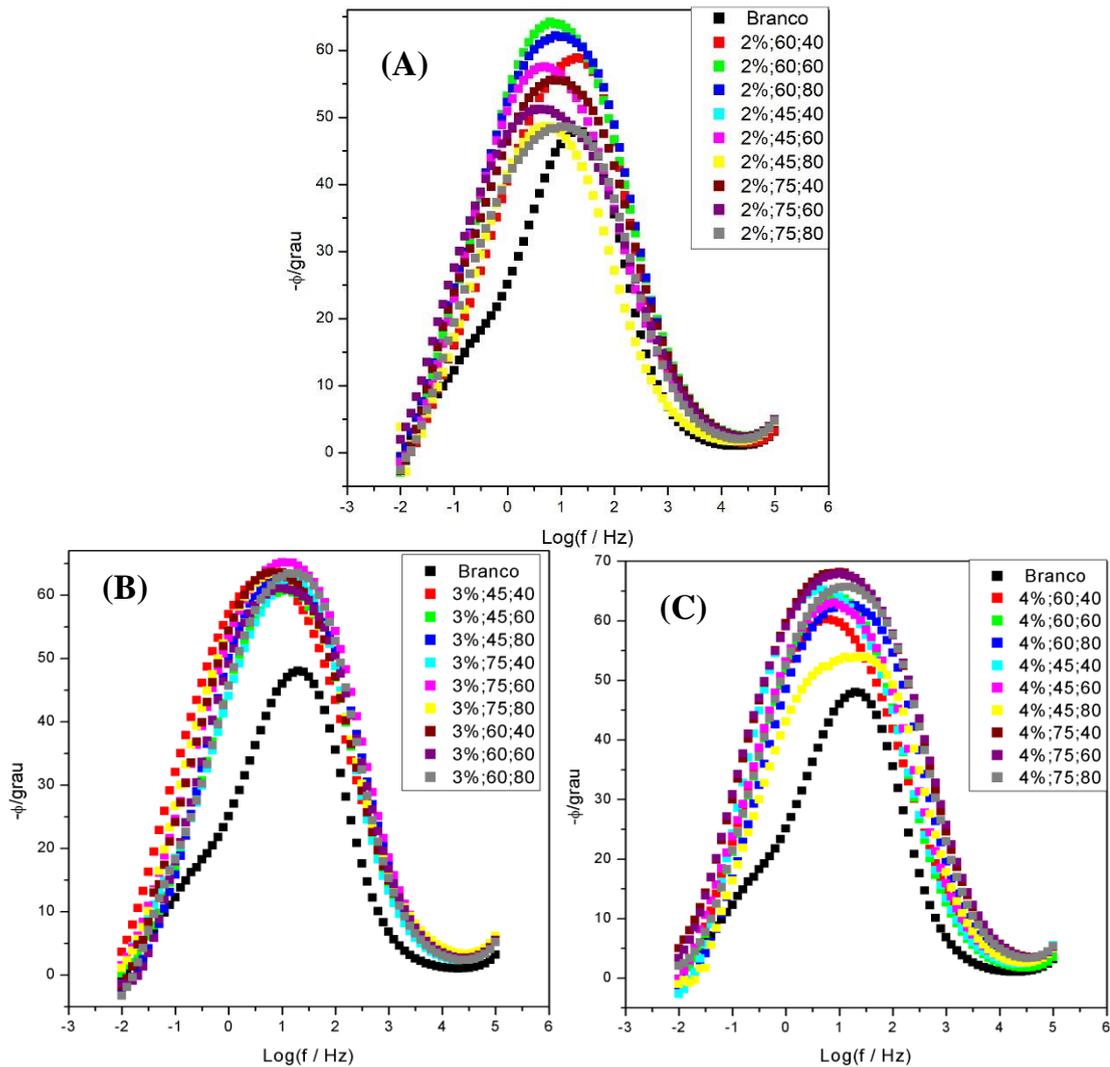
**Figura 5 – Diagramas de Nyquist para o aço *galvannealed* sem e com filme de silano TEOS a 2% (A), 3% (B) e 4% (C), para os tempos de hidrólise 45 min, 60 min e 75 min e tempos de cura em estufa a 40 min, 60 min e 80 min à 150°C**

Na Figura 6 pode-se observar os valores do módulo de Z para os CPs branco e revestidos com filme de silano TEOS a 2% ( Figura 6A ), 3% (Figura 6B) e 4% (Figura 6C) para variados tempos de hidrólise e cura. Nota-se em baixas frequências, que todas as condições estudadas apresentam maior valor de módulo de Z se comparado à condição do aço *galvannealed* sem filme, sendo que o mais resistivo é o CP a 4% de TEOS, 75 min de hidrólise em 60 min de cura em estufa à 150 °C ( Figura 6C ).



**Figura 6 – Diagramas de Bode, módulo de Z, para os CPs sem e com filme de silano TEOS a 2% (A), 3% (B) e 4% (C), para os tempos de hidrólise 45 min, 60 min e 75 min e tempos de cura em estufa a 40 min, 60 min e 80 min à 150°C**

A Figura 7 exhibe os diagramas de Bode, ângulo de fase por frequência, para os CPs branco e revestidos com TEOS a 2% ( Figura 7A ), 3% ( Figura 7B ) e 4% ( Figura 7C ) para alguns tempos de hidrólise e cura em estufa. Observa-se valores menores de ângulo de fase na Figuras 7A e Figura 7B. Maiores valores de ângulo de fase são observados para as condições, 40 min e 60 min de cura em estufa à 150 °C, sendo 75 min de hidrólise (Figura 7C), indicando um maior efeito barreira.



**Figura 7 – Diagramas de Bode, ângulo de fase por frequência, para o CPs sem e com filme de silano TEOS a 2% (A), 3% (B) e 4% (C), para os tempos de hidrólise 45 min, 60 min e 75 min e tempos de cura em estufa a 40 min, 60 min e 80 min à 150°C**

As curvas de polarização potenciodinâmicas de Tafel foram obtidas após 110 min de imersão em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Observa-se na Figura 8 as curvas de Tafel obtidas para os CPs sem e com revestimento de TEOS a 2% ( Figura 8A ), 3% ( Figura 8B ) e 4% ( Figura 8C ) para variados tempos de hidrólise e cura em estufa à 150 °C. Dessa forma, pode-se observar que a densidade de corrente de corrosão para os CPs revestidos com TEOS são menores se comparado com o *galvannealed* sem filme, indicando uma resistência à penetração do eletrólito ao substrato, mitigando a corrosão. Nota-se ainda que há diminuição da densidade de corrente anódica e catódica conforme aumenta-se a concentração de silano.

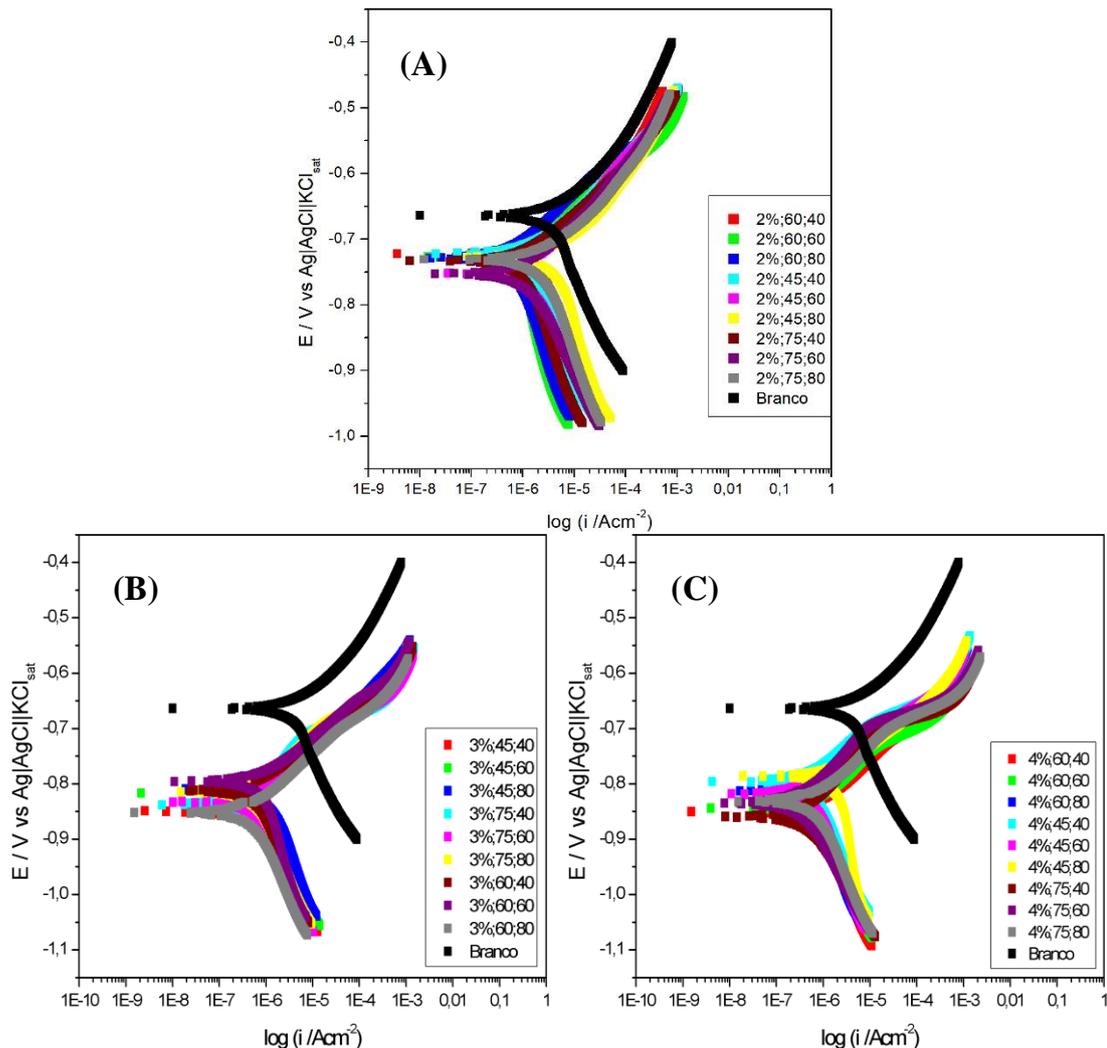


Figura 8 – Curvas de polarização de Tafel obtidas dos CPs sem e com filme de silano TEOS nas concentrações 2% (A), 3% (B) e 4% (C), para os tempos de hidrólise 45 min, 60 min e 75 min e tempos de cura em estufa a 40 min, 60 min e 80 min à 150°C

## Conclusões

O filme de silano TEOS possui maior ancoragem nas regiões altas do aço, conforme observado pelas imagens de MEV.

Os ensaios eletroquímicos mostram que o filme oferece maior resistência a corrosão ao aço *galvannealed* em todas as condições estudadas. O efeito barreira promovido pelo filme na penetração do eletrólito ao substrato tende a densidade de corrente de corrosão menores conforme há maior concentração de TEOS na formação do filme.

A melhor condição de obtenção do filme de silano (TEOS) como pré-tratamento do aço *galvannealed* foi em 4% de concentração de TEOS, 75 min de hidrólise e 60 min de cura em estufa à 150°C.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) COELHO, J.F.P. A nova ABRACO. **ABRACO: Palestras**, Rio de Janeiro. Disponível em < <http://abraco.org.br/NAbracoP/slide8.htm#MARCA> >. Acesso em 20 Fev. 2018.
- (2) Disponível em < [http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver\\_noticia.php?not=334281](http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281) >. Acesso em 20 Fev. 2018.
- (3) Disponível em < <http://abgalva.org.br/preco-de-metais/dados-do-setor/> >. Acesso em 29 Fev. 2018.
- (4) PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- (5) SCHMID, P. et al. X-ray diffraction and scanning electron microscopy of galvanized coatings on steel. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 39, p.1863-1870, Jan. 2009.
- (6) Disponível em < [http://vega.arcelormittal.com/produtos\\_mercados/galvanizados/galvanizados\\_galvannealed/galvanizados\\_galvannealed.asp](http://vega.arcelormittal.com/produtos_mercados/galvanizados/galvanizados_galvannealed/galvanizados_galvannealed.asp) >. Acesso em 03 de Fev. 2018.
- (7) Disponível em < [http://www.icz.org.br/site/pdf/galvanizacao/GalvInfoNote\\_1\\_3.pdf](http://www.icz.org.br/site/pdf/galvanizacao/GalvInfoNote_1_3.pdf) >. Acesso em 03 de Fev. 2018.
- (8) CAPELOSSI, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço galvannealed**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- (9) FRANCISCO, J. S.; CAPELOSSI, V. R.; AOKI, I. V. Evaluation of a sulfursilane anticorrosive pretreatment on galvanized steel compared to phosphate under a waterborne epoxy coating. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 128-136, 2014.
- (10) FRANCISCO, J.S. **Avaliação do pré-tratamento a a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- (11) SOUZA, K. G. S. **Estudo do filme híbrido dos silanos APTES/GPTMS modificados com sais de cério para a proteção do aço galvannealed**. 2017. Dissertação (Mestrado em ciência, inovação e modelagem em materiais) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2017.
- (12) CAPELOSSI V. R.; AOKI I. V. Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film dopped with Ce (IV) on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 812-820, Mar. 2013.
- (13) FERNANDES, B. S.; SOUZA, K.G.S. ; AOKI, I. V. ; AMADO, F. D. R. Analysis of the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel using electrochemical techniques. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 60, p. 251-258, 2013.