

## Avaliação por EIE do filme contendo o silano $\gamma$ -UPS como revestimento de passivação para as ligas ZnFe e ZnCo eletrodepositadas

Evaluation by EIE of film containing  $\gamma$ -UPS as passivation coating to electroplated ZnFe and ZnCo alloys

Márcia Cristina Gonçalves dos Santos, Célia, M. A. Freire

Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, C.P. 6122, 13083-970 Campinas – SP  
e-mail: [msantos22@zipmail.com.br](mailto:msantos22@zipmail.com.br); [celia@fem.unicamp.br](mailto:celia@fem.unicamp.br)

---

### RESUMO

Pré-tratamentos a base de Cr(VI), têm sido usados há muito tempo em diversos materiais, como eletrodepósitos e ligas de zinco; entretanto, por serem tóxicos para o homem e ao meio ambiente, estão sendo definitivamente banidos, segundo diretrizes européias [2000/53/EC]. Nesse contexto, novas tecnologias alternativas têm sido estudadas e desenvolvidas. A deposição de filmes finos contendo silanos surge como uma dessas alternativas para aumentar a resistência à corrosão dos eletrodepósitos de zinco sobre aço. Nesse artigo, filmes contendo o silano  $\gamma$ -UPS (ureidopropiltrióxissilano) foram aplicados sobre as ligas ZnFe e ZnCo eletrodepositadas. Os diferentes sistemas silano/substratos obtidos, foram então avaliados através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em solução de NaCl 0,1M a fim de verificar as características eletroquímicas dos mesmos. A Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raios-X (XPS) foi utilizada para quantificar o silício (Si) existente nos filmes. Os resultados indicam que os sistemas estudados dependem do tipo de substrato metálico. O sistema UPS/ZnFe mostrou maior eficiência por barreira contra corrosão e a resposta eletroquímica de seu comportamento frente à corrosão, foi investigada de forma temporal. Os dados obtidos por EIE foram modelados através de um circuito elétrico equivalente, permitindo a obtenção dos parâmetros eletroquímicos.

**Palavras-chave:**  $\gamma$ -UPS, EIE, liga de ZnFe, corrosão

---

### ABSTRACT

Pretreatment using Cr (VI), has been used for a long time to protect materials such as electroplated zinc and zinc alloy coatings; however, the Cr (VI) passivation method is toxic to the environment and to human beings and is being eliminated according to European Directives [2000/53/EC]. In this context, new alternative technologies have been studied and developed. The deposition of thin films containing silanes appears as one of these alternatives to increase the corrosion resistance of zinc alloys. In this article, films containing the  $\gamma$ -UPS silane (ureidopropyltriethoxysilane) were applied on these substrates with zinc. The different systems silane/substrates were then evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in 0,1M NaCl solution to verify the electrochemical characteristics of them. Photoelectric Emission Spectroscopy of X-rays (XPS) was used to quantify the silicon (Si) existent in the films. The results indicate that the systems studied depend on the metallic substrate. The UPS / ZnFe showed higher efficiency for barrier against corrosion. Data obtained from EIS were modeled by an equivalent electric circuit, allowing the determination of electrochemical parameters.

**Keywords:**  $\gamma$ -UPS, EIS, zinc-iron alloy, corrosion

---

### 1 INTRODUÇÃO

O zinco é muito utilizado como revestimento de aços devido a sua facilidade de aplicação e baixo custo. Uma das grandes vantagens dos revestimentos de zinco sobre aços está no fato desse ser menos nobre que o ele, ou seja, possuir tendência a se oxidar primeiro. Dessa forma, o aço é protegido à custa da dissolução eletrolítica

do zinco. Além disso, os produtos de corrosão do zinco são menos solúveis em água que os do ferro; assim, esses produtos ficam um tempo maior na superfície da peça, dificultando sua desintegração [1].

Entretanto, a resistência à corrosão dos revestimentos de zinco puro nem sempre é satisfatória sob muitas circunstâncias, particularmente em atmosferas muito úmidas e com temperaturas superiores a 110°C [2]. Consequentemente, nas últimas décadas, muitas indústrias, especialmente automobilísticas e de construção civil, começaram a procurar um processo alternativo. O resultado foi o desenvolvimento de sistemas de ligas de zinco com metais do oitavo grupo, tais como ZnNi, ZnCo e ZnFe [3]. Esses sistemas de ligas apresentam propriedades superiores no que diz respeito à resistência a corrosão, resistência mecânica e propriedades elétricas [1]. Os aços revestidos com ligas de zinco são utilizados na construção civil, em dutos para distribuição de água, em equipamentos de refrigeração, em estruturas metálicas e em uma série de componentes existentes nos carros [4].

Esses eletrodepósitos de zinco, entretanto, necessitam de um pré-tratamento comumente realizado à base de cromatos, conhecido por processo de passivação.

A passivação para os eletrodepósitos de liga ZnFe e ZnCo baseada em soluções contendo cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) é altamente eficiente para promover a proteção a corrosão e melhorar a adesão de tintas orgânicas. Por outro lado, uma vez que os compostos que contêm cromo hexavalente são alergênicos, muito tóxicos e carcinogênicos, eles representam um risco à saúde nos ambientes de trabalho onde são manuseados. Além do mais, os íons  $\text{Cr}^{+6}$  apresentam forte toxidez para o meio ambiente. Assim, pesquisas com o objetivo de desenvolver novos pré-tratamentos superficiais que possam substituir os processos com cromo hexavalente por outros menos nocivos e ambientalmente corretos têm tido alta prioridade em muitos países [5].

É nesse contexto que os silanos surgem como alternativas a passivação desses substratos, pois são moléculas que podem atuar como agentes de acoplamento, promotores de adesão e como protetores de superfícies [6].

Os silanos organofuncionais possuem numa terminação de cadeia um grupo hidrolisável Si-OR e, em outra terminação, um grupo orgânico funcional. O grupo alcoxido Si-OR produz silanol (Si-OH) na hidrólise, que tipicamente se liga à superfície do metal por condensação, através do grupo hidroxila presente na mesma, formando a ligação Si-O-Metal, que, dependendo da natureza do metal, pode ser muito estável. A outra terminação da cadeia consiste em grupos orgânicos específicos, como por exemplo, os grupos epóxi e amino que podem se ligar com a matriz da pintura ou borracha [7].

Na última década, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nesse tema, os quais comprovam que os silanos podem proteger superfícies metálicas, especialmente o alumínio e suas ligas [8,9], ligas de magnésio [10], o aço [11], o cobre [12,13] e o zinco [14] de todas as formas de corrosão, tais como: atmosférica, uniforme, galvânica e intersticial.

O foco deste artigo está na caracterização das superfícies tratadas com silano. Para isto, os eletrodepósitos de liga ZnFe e ZnCo sobre aço foram tratados com soluções contendo  $\gamma$ -ureidopropiltrimetoxissilano ( $\gamma$ -UPS). Esses sistemas foram avaliados através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) a fim de verificar as características eletroquímicas dos mesmos. A técnica de XPS também foi utilizada para quantificar o Silício (Si) presente no filme contendo o silano.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi dividido em quatro etapas: a primeira etapa consistiu da preparação do substrato metálico (ZnFe e ZnCo eletrodepositados); a segunda etapa consistiu da preparação e aplicação da solução contendo o silano  $\gamma$ -UPS sobre a superfície das ligas ZnFe e ZnCo; a terceira etapa consistiu da caracterização eletroquímica dos sistemas e a quarta etapa, da quantificação do Si presente nas amostras pela técnica de XPS.

O substrato metálico utilizado para deposição das camadas de silanos é o aço carbono revestido com ligas ZnFe e ZnCo. As camadas eletrodepositadas foram obtidas através do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. Para a deposição foi utilizado um banho comercial fornecido pela Tecnorevest®. A área de deposição em todos os casos foi de 49,4 cm<sup>2</sup>.

O silano  $\gamma$ -UPS foi fornecido pela Momentive Performance Materials Indústria de Silicones Ltda®.

### 2.1 Preparação da superfície metálica

As superfícies dos substratos de ZnFe e ZnCo foram imersas em solução detergente comercial neutra durante dois minutos e, a seguir, lavadas com água deionizada por 30 segundos. Após a lavagem, as superfícies das ligas de zinco foram ativadas com solução alcalina de NaOH (pH~10) sob agitação em ultrassom por 10 minutos, seguida por lavagem dupla com água deionizada por 30 segundos. Todas as etapas envolvendo

limpeza, ativação e aplicação da solução de silano nos substratos metálicos, foram realizadas à temperatura ambiente de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Preparo da solução e aplicação do silano

A reação de hidrólise do silano  $\gamma$ -UPS foi conduzida em solução silano/água/etanol na concentração de (50/425/425 em volume) e pH 8,5. A alíquota correspondente à concentração desejada em volume do silano foi adicionada na solução alcoólica, que após 1 hora de hidrólise resultou no valor de pH igual 8,5.

A aplicação da solução contendo o silano hidrolisado foi realizada em escala laboratorial por imersão dos substratos após o preparo e ativação das superfícies dos eletrodepósitos de ZnFe e ZnCo. Após o processo de imersão, os substratos contendo os filmes foram curados a  $80^\circ\text{C} \pm 2$  por 20 minutos, em estufa.

As amostras foram nomeadas em função das soluções que continham o silano, como:

5% UPS: 5% em volume do silano ureidopropiltrimetoxissilano em solução 50/50 de água/etanol.

## 2.3 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE foi utilizada a fim de verificar as características eletroquímicas dos sistemas silano/substratos estudado.

Os ensaios de EIE foram realizados em potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10-2 Hz a 105 Hz usando um Potenciostato EG&G Princeton Applied Research 273A, em conjunto com um analisador de frequência Solartron SI 1255 HF, gerenciados pelo software m398. A amplitude da função senoidal de tensão usada foi de 5mV.

Utilizou-se uma célula de três eletrodos para amostras planas contendo como eletrodo de Referência calomelano saturado (SCE), contra-eletrodo de platina e, como eletrodo de trabalho, os substratos de eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnCo revestidos pelos filmes de silano. Uma solução eletrolítica 0,1M de NaCl foi utilizada como meio corrosivo.

## 2.4 Ensaio de XPS

Visando obter informações químicas, ou seja, os elementos presentes na superfície das amostras e quantificação elementar e quantidade atômica relativa a cada elemento foi realizada a análise de XPS.

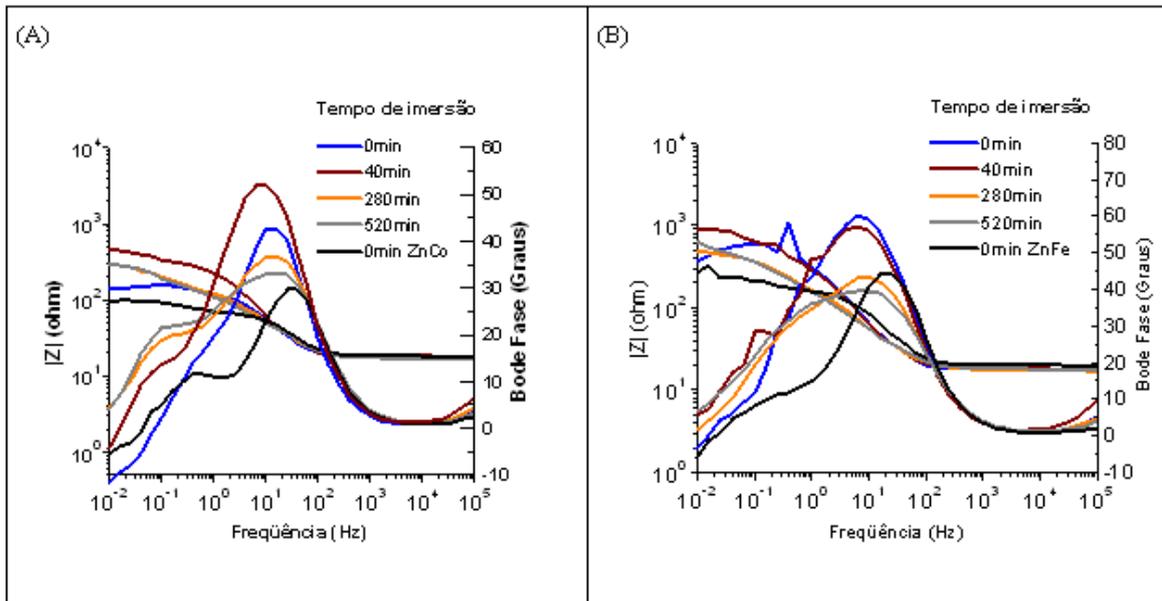
Os espectros de XPS para as amostras analisadas foram obtidos com o equipamento HA100 VSW, operado com um analisador hemisférico, em modo de transmissão fixo, com resolução de 1,6eV para Au 4f7/2. Para excitação dos elétrons foi utilizada radiação Al-K $\alpha$ , 1486,6eV. A pressão durante as medidas foi sempre menor que  $2 \times 10^{-8}$  mBar. Efeitos de carregamento foram corrigidos através do ajuste de pico de C1s, com banda de energia de 284,6 eV. O ângulo de escape para detecção de elétrons foi de  $40^\circ$ .

Apenas duas amostras foram analisadas por esta técnica. Uma com o substrato de ZnFe contendo filme de UPS e outra com o substrato de ZnCo contendo filme de UPS obtidos em soluções contendo 5% em volume dos silanos, pH 8,5 e hidrolisadas por 1 hora.

## 3 Resultados

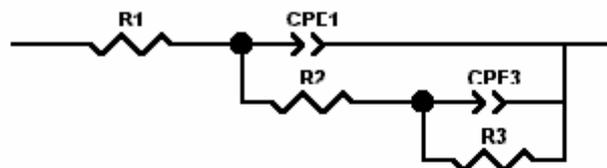
### *Ensaio Eletroquímico e XPS*

A Figura 1 apresenta os diagramas de Bode para as amostras de 5%UPS sobre ZnCo e 5%UPS sobre ZnFe. Na Figura 1A, nota-se para a amostra 5%UPS sobre ZnCo valores de impedância inferiores aos obtidos para a amostra 5%UPS sobre ZnFe (Figura 1B); além disso, no diagrama de Fase (Fig. 3A) com o tempo de imersão há o surgimento de uma segunda constante de tempo em baixas frequências, o que indica encontro da solução eletrolítica com o substrato de ZnCo.



**Figura 1:** Diagramas de Bode  $|Z|$  para as amostras de 5%UPS sobre ZnCo(A) e 5%UPS sobre ZnFe(B) em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1M.

A dependência temporal dos valores de impedância para as amostras revestidas e imersas em solução salina permite avaliar as propriedades do filme frente à corrosão. O modelo de circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 2 foi usado para explicar o comportamento eletroquímico obtido através de testes de EIE.

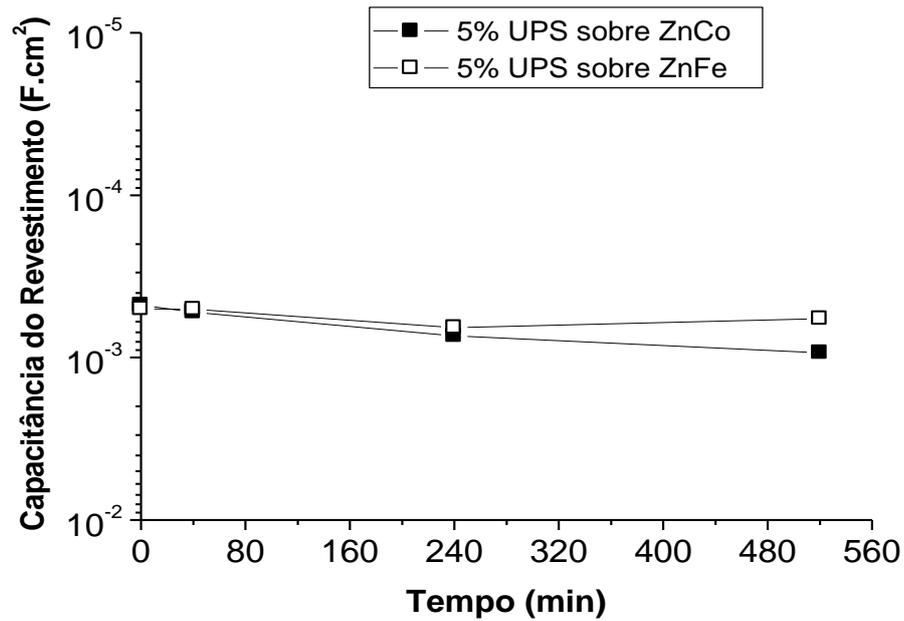


**Legenda**

- R<sub>1</sub>- Resistência do eletrólito
- R<sub>2</sub>- Resistência de poro
- R<sub>3</sub>- Resistência à transferência de carga
- CPE<sub>1</sub>- Capacitância do revestimento
- CPE<sub>3</sub>- Capacitância da dupla camada

**Figura 2** – Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos diagramas

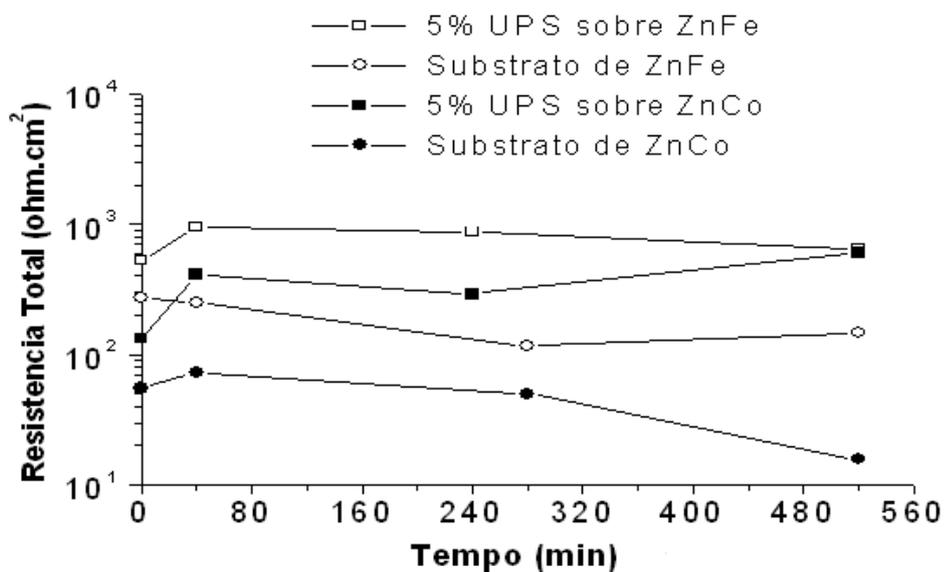
Todas as capacitâncias apresentadas nos circuitos foram matematicamente modeladas usando o elemento de fase constante (CPE); este elemento representa todos os fenômenos eletroquímicos dependentes da frequência.



**Figura 3:** Evolução da Capacitância dos revestimentos ( $C_c$ ) em função do tempo para as amostras de 5% UPS% sobre ZnCo e UPS% sobre ZnFe.

De acordo com alguns autores [15, 16], a evolução da capacitância do revestimento ( $C_c$ ) pode estar associada com a penetração do eletrólito no filme. Na Figura 3, esse comportamento é confirmado pelo aumento dos valores de  $C_c$  com o tempo de imersão para a amostra 5%UPS sobre ZnCo.

As características dos sistemas silano/substratos em questão são confirmadas pela evolução dos valores de  $R_t$  (Resistência total) para as duas amostras, em comparação aos substratos sem o revestimento de silano (Figura 4). Para o caso das amostras 5%UPS sobre ZnFe e 5%UPS sobre ZnCo, os valores de  $R_1$  são obtidos pela soma de  $R_2$  e  $R_3$ . Como pode ser observada na Figura 4, a aplicação do filme contendo silano sobre os dois substratos conferem uma proteção à corrosão por barreira e nota-se que a resistência total para a amostra 5%UPS sob ZnFe é superior ao da amostra de 5%UPS sobre ZnCo.



**Figura 4:** Evolução da resistência total ( $R_p$ ) em função do tempo em solução salina para as amostras 5%UPS sobre Zn/Co e 5%UPS sobre Zn/Fe e para os respectivos substratos.

As análises de XPS (Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raios-X) apresentadas na Tabela 2 confirmam as indicações dos resultados de EIE sobre o melhor desempenho de proteção à corrosão por

barreira do filme 5%UPS aplicado sobre ZnFe em relação ao filme com 5%UPS aplicado sobre ZnCo, visto que o maior teor de Silício (Si) detectado sobre esse sistema silano/substrato, revela maior interação química com este silano.

**Tabela 2:** Composição em Porcentagem Atômica dos Elementos presentes nos sistemas silano/substratos.

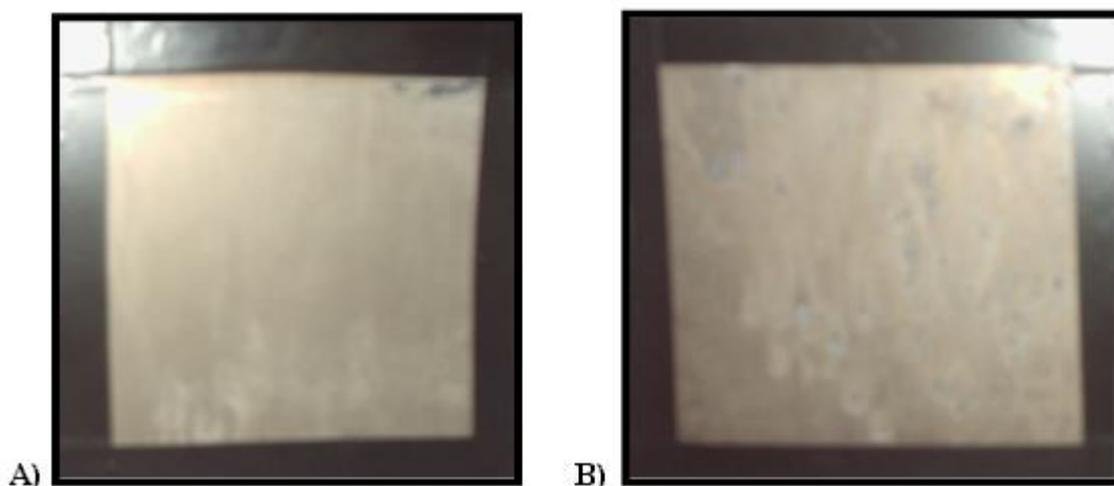
<i>5%UPS ZnFe</i>	<i>5%UPS ZnCo</i>
<i>C 1s 70.40502</i>	<i>C 1s 80.35282</i>
<i>Zn 2p 6.101128E-2</i>	<i>Zn 2p 0.281425</i>
<i>Si 2p 9.72222</i>	<i>Si 2p 5.90683</i>
<i>O 1s 13.47663</i>	<i>O 1s 11.77619</i>
<i>N 1s 6.23119</i>	<i>N 1s 1.68274</i>

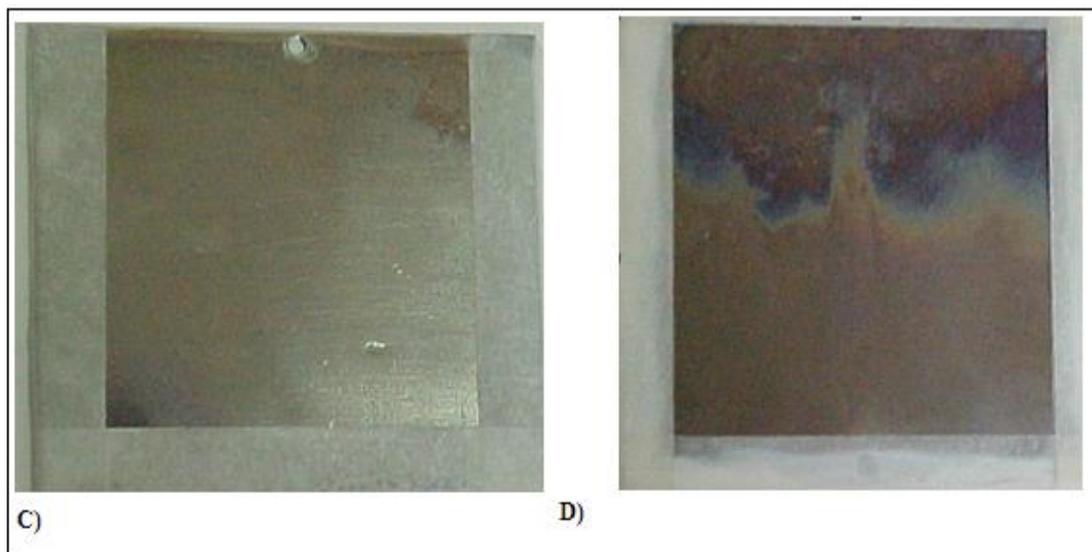
De acordo com a composição em porcentagem atômica dos elementos da Tabela 3, tem-se para o substrato ZnCo com 5%UPS uma relação Si/Zn de 20,99 e para o substrato de ZnFe com 5%UPS, uma relação de 159,35, indicando uma maior afinidade química do sistema 5%UPS sobre Zn/Fe.

**Tabela 3:** Razão Si/Zn de acordo com os valores da Tabela 2.

<i>amostras</i>	<i>razão Si/Zn</i>
<i>Zn/Co com 5%UPS</i>	20,99
<i>Zn/Fe com 5%UPS</i>	159,35

As Figuras 5B e 5D mostram as imagens da amostra 5%UPS sobre ZnFe e 5%UPS sobre ZnCo após 24 horas de imersão em NaCl 3,5%, respectivamente. Neste ensaio de imersão meramente qualitativo, verifica-se que, após 24 horas de imersão da amostra 5%UPS sobre ZnFe e 5%UPS sobre ZnCo na solução salina, o aspecto físico da Figura 5B (5%UPS sobre ZnFe) apresenta-se com uma área bem menos degradada pela corrosão que a figura 5D (5%UPS sobre ZnCo). Este aspecto visual apresentado corrobora com as indicações dos resultados de EIE e XPS anteriormente apresentados.





**Figura 5:** Fotografias das amostras após 24 horas de imersão em NaCl 3,5% (A) 5%UPS sobre ZnFe (B) apenas ZnFe (C) 5%UPS sobre ZnCo (D) apenas ZnCo.

#### 4 CONCLUSÕES

No que se refere à passivação, pode-se afirmar que o tratamento de conversão alternativo estudado é viável, pois a aplicação de um filme contendo o silano  $\gamma$ -UPS sobre os substratos apresentou maior resistência à corrosão por barreira em solução de NaCl 0,1M do que os substratos sem o filme.

O resultado de EIE para 5%UPS aplicado sobre ZnFe com pH 8,5 e 1 hora de hidrólise, indicou ser o sistema de proteção à corrosão por barreira silano/substrato mais promissor. Os resultados de XPS corroboram com esta afirmação, apresentando para este sistema uma relação Si/Zn de 159,35.

O sistema 5%UPS sobre ZnFe apresentou resultados superiores se comparado ao sistema 5%UPS sobre ZnCo corroborando com todas as análises apresentadas nesse artigo.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro, e as empresas Tecnorevest e a Momentive pela doação do banho de ZnFe e da amostra do silano respectivamente.

#### 6 BIBLIOGRAFIA

[1] SOUZA, M.E.P., *Avaliação de Revestimento Híbrido Organo-inorgânico e de Resinas Polissiloxanas Aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre Camadas de Zn-Fe*, Tese de D.Sc., Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

[2] GHARAHCHESHMEH, M. H., SOHI, M. H., “Study of the corrosion behavior of zinc and Zn–Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 117, n.2-3, pp. 414–421, 2009.

[3] ROSSO, M., *Electrochim. Acta*, vol.53, pp. 250, 2007.

[4] RAMANAUSKAS, R., GUDAVIČIŪTĖ, L., JUŠKĖNAS, R., “Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn–Co and Zn–Fe alloy coatings”, *Chemija*, v. 19, n.1, pp. 7–13, 2008.

[5] FEDEL, M., OLIVIER, M., POELMAN, M., “Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel”, *Progress in Organic Coatings*, v. 66, n.2, pp. 118–12, 2009

[6] PLUEDDEMANN, E.P., “Silane Coupling Agents”, 2 ed., New York, Plenum Press, 1991.

- [7] SANTOS, M.C.G., *Estudo de Filmes Poliméricos contendo Silanos  $\alpha$ -UPS e VS como Revestimentos Promotores de Adesão em Superfícies Galvanizadas e Eletrodepósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co*, Dissertação de M.Sc, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Brasil, 2005.
- [8] SCIENZA, L.C., “Aspectos morfológicos e comportamento eletroquímico de diferentes ligas de alumínio tratadas com viniltrióxissilano (VTES) em solução de NaCl, Evento da UFRJ”, In: *Salão de Iniciação Científica*, Rio de Janeiro, RJ, out. , 2012.
- [9] AZAMBUJA, D.S.I, *Revestimentos anticorrosivos à base de silanos sobre a liga de alumínio 2024-T3*, Tese de D.Sc., Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [10] AZAMBUJA, D.S.I, *Comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ91 revestida com filmes de metiltrióxido silano e íons cério*, Tese de M.Sc., Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2008.
- [11] SADEQ, H. Z., MAHMOOD P., DAVOOD Z., et al., “Electrochemical effects of silane pretreatments containing cerium nitrate on cathodic disbonding properties of epoxy coated steel”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 27, n. 22, pp. 2411–2420, 2013.
- [12] DEFLORIAN, F., ROSSI, S., FEDRIZZI, L., “Silane pre-treatments on copper and aluminium”, *Electrochim. Acta.*, v. 51, n.27, pp. 6097- 6103, 2006.
- [13] HO, Li-Ngee., NISHIKAWA, Hiroshi., “Influence of post-curing and coupling agents on polyurethane based copper filled electrically conductive adhesives”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 24, n. 6, pp.2077, 2013.
- [14] CAPELOSSI, V.R., AOKI, I. V., “Influence of sonication on anticorrosion properties of a silane film doped with Ce (IV) on galvanized steel”, *Progress in Organic Coatings* , v. 76, n. 5, pp. 812– 820, 2013.
- [15] MURRAY, J. MC., in: *Organic Chemistry*, 4 th edn, p. 201. Pacific Grove, CA Brooks/Cole Publishing Company, 1996.
- [16] Zview Program Impedance Software Versão 2.1b, Scribner Associates, 1999.