



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Antonio Vitor de Castro Braga

Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por *dip coating* em sol-gel

Rio de Janeiro

2017

Antonio Vitor de Castro Braga

Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por *dip coating* em sol-gel

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.

Orientadoras: Prof^ª Dra. Lilian Ferreira de Senna

Prof^ª Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

B813 Braga, Antonio Vitor de Castro

Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por *dip coating* em sol-gel. /Antonio Vitor de Castro Braga. – 2017.

161 f.

Orientador: Lilian Ferreira de Senna

Co-orientador: Dalva Cristina Baptista do Lago

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Corrosão- Teses. 2. Alumina – Teses. I. Senna, Lilian Ferreira de II. Lago, Dalva Cristina Baptista do III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 620.193

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Antonio Vitor de Castro Braga

Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por *dip coating* em sol-gel

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.

Aprovada em 22 de novembro de 2017.

Banca examinadora:

Prof^a. Dra. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
Instituto de Química – UFRJ

Prof^a Dra. Simone Louise Delarue Cezar Brasil
Escola de Química – UFRJ

Prof. Dra. Deborah Vargas Cesar
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

Não posso começar meus agradecimentos com outra pessoa senão a minha mãe. Não só por ser a amiga para todas as horas que é, mas também por ter ouvido, a cada trinta minutos, uma lamentação minha, enquanto eu escrevia, e por responder sempre daquele jeito certo.

Agradeço também à Camila, você me ajudou, me ajuda e ainda vai me ajudar por um bom tempo, tenho certeza. Em todos os níveis. De todas as maneiras. Te devo mais essa.

Obrigado, Amanda e Renato, por todo o apoio sempre e por terem colocado na minha vida as duas delícias que são as minhas sobrinhas, pelas quais eu assisti Moana mais de duzentas vezes nesses dois anos.

Obrigado Helena e Laura, por terem me feito assistir Moana mais de duzentas vezes nesses dois anos.

Aos meus amigos Roberta (seus jantares!), Aninha, Pamela, Isadora, Nathalli, Camilla, Elaine e Felipe. Por terem me acompanhado em noites longas ou curtas durante esse tempo, mas todas elas foram divertidas e me deram saúde mental para continuar.

Obrigado, Thaís Guimarães (ainda não consigo te chamar de Rezende). Por ser meu fechamento no Marcelino, no AFM, no Planejamento, na medida de espessura, no LEC, no WhatsApp e na vida.

Obrigado, Karen e Samara. Por todos os minutos de distração nas tardes da fachada do Haroldinho (que papos!). Obrigado pela TG também, Samarita.

Obrigado, Priscilla Ruas. As risadas e conversas na volta de metrô eram ótimas. Vê se aparece para gente fazer mais isso.

Obrigado, Lilian. Pela paciência com os meus contratemplos e pela confiança no meu trabalho durante todo esse período. Nada me deixa mais feliz do que saber que tem alguém que acredita no meu potencial (pelo menos eu espero que você ainda acredite).

Obrigado, Dalva. Há muito tempo atrás, quando eu nem imaginava fazer tudo o que eu fiz nesses dois anos, foi com você que eu conversei pedindo uma chance de trabalho. E naquele dia, meu destino profissional foi refeito (ainda bem).

Obrigado Pri Santos (por ter me mantido hidratado), Thaís Machado, Julyana, Ana, Felipe, Gustavo, Mari, João, Leandro, Suleima, Oto, Ari, Amanda, Alene, Isabela, Rodrigo, Lucas, Nathalia, Raphaela e Luan. Por terem sido colegas de trabalho tão legais e terem feito

com que o dia-dia no laboratório e as aulas tivessem a energia boa que eu senti esse tempo todo.

Obrigado, Deborah. Pelas consultorias de DRX, de FTIR, de futuro profissional, de vida, de tudo. Agradeço também a estima e respeito que você demonstra pelo meu trabalho, significa muito para mim.

Obrigado, Mona. Pela companhia nas aulas, pela Nanoindentação, pelo DRX, pela bala de hortelã de outro dia e por qualquer coisa que eu nem me lembre, já que foram tantas vezes que você me ajudou.

Tenho que agradecer aos profissionais maravilhosos que me ajudaram nos experimentos que entraram e nos que não entraram: Diego do AAS, Daiane do DRX, Thiago, Isaque e Jéssica do MEV, Yordy e Fabiana do XPS (sobra mais um obrigado aqui pra Deborah e para o Pedro), Profa Renata Simão e Heleno do AFM. Se não fosse toda essa equipe, só teria eletroquímica nessa dissertação.

Agradeço a Sasol por ter cedido a boehmita para a realização do trabalho.

Agradeço à Inovuerj pela bolsa, ao CNPq e à Faperj pelas verbas para materiais e equipamentos, e à UERJ pela estrutura.

O Mestre deve ser meio sério, para dar autoridade à
lição e meio risonho, para obter o perdão da
correção.

Machado de Assis

RESUMO

BRAGA, Antonio Vitor de Castro. *Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por dip coating em sol-gel*. 2017. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Revestimentos cerâmicos de alumina, produzidos por *dip coating* em sol-gel, apresentam excelentes propriedades mecânicas, tais como resistência ao desgaste e dureza superficial, assim como elevada resistência à corrosão e baixa condutividade (térmica e elétrica). Quando usada para a produção desses filmes, a técnica de *dip coating* em sol-gel promove homogeneidade no revestimento, melhor controle da espessura e porosidade do filme, além de tornar possível o recobrimento de substratos com diferentes formatos e naturezas. No entanto, quando o substrato usado é o aço carbono, um óxido fracamente ligado e não protetor é formado na interface revestimento/metal durante a deposição, resultando em propriedades que comprometem a qualidade do revestimento. Dessa forma, revestimentos de conversão são aplicados sobre o substrato, seguido de tratamento térmico a temperaturas elevadas, uma etapa necessária para promover a densificação do filme, reduzindo sua porosidade. Outro efeito do tratamento térmico é a formação de estruturas amorfas ou cristalinas, dependendo da temperatura utilizada. Nesta dissertação, foram testados diferentes revestimentos de conversão (boehmita, sílica e duas combinações de sílica com boehmita), submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas, entre 200°C a 600°C. Essa faixa de temperatura foi determinada por Análise Termogravimétrica dos precursores utilizados para produzir as sóis. Posteriormente, os substratos de aço carbono AISI 1020, pré-tratados com os diferentes revestimentos de conversão, foram recobertos com filme de alumina, produzido também por *dip coating* em sol-gel. Com o objetivo de comparar estes sistemas com aqueles produzidos sobre revestimento de conversão de fosfato de zinco, tradicionalmente usado para essa finalidade, o filme de alumina também foi depositado sobre superfície de aço carbono fosfatada. As modificações estruturais e morfológicas das superfícies foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente, enquanto que a resistência à corrosão foi avaliada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Resistência à Polarização Linear (RPL) e Polarização Potenciodinâmica (PP), em solução de NaCl 3,5% m/v. Os resultados mostraram que todos os revestimentos de conversão estudados melhoraram a resistência à corrosão do aço carbono, quando comparados ao substrato sem recobrimento e mesmo ao filme produzido sobre camada de fosfato de zinco. Considerando o tipo de revestimento de conversão e o tratamento térmico utilizado, os sistemas que apresentaram a maior resistência à corrosão foram avaliados quanto à estabilidade por ensaios de EIE, após 240 horas de imersão no meio corrosivo, quanto à resistência mecânica e nanodureza, com ensaios de Nanoindentação, e quanto à rugosidade da camada intermediária, por Microscopia de Força Atômica (MFA). O sistema que apresentou o melhor comportamento anticorrosivo foi composto pelo filme de alumina produzido sobre revestimento de conversão de boehmita, tratado a 500°C. Esse sistema apresentou maior resistência à transferência de carga e à polarização (139,37 k Ω cm² e 77778 Ω , respectivamente) e os menores valores de capacitância da dupla camada elétrica, densidade de corrente de corrosão e porosidade (2,30 x 10⁻⁵ F cm⁻², 9,44 x 10⁻⁴ A m⁻² e 1,01 x 10⁻⁵%). Além disso, também apresentou os melhores resultados em termos de resistência mecânica e dureza.

Palavras-chave: Revestimento de conversão. *Dip coating* em sol-gel. Corrosão. Alumina.

Tratamento térmico.

ABSTRACT

BRAGA, Antonio Vitor de Castro. *Production of conversion coatings for alumina film by sol-gel dip coating*. 2017. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Alumina ceramic coatings, produced by sol-gel dip coating, present excellent mechanical properties, such as wear resistance and surface hardness, as well as high corrosion resistance and low thermal and electrical conductivity. When used to produce these coatings, the sol-gel dip coating technique promotes the homogeneity of the coating, a better control of the film thickness and porosity, and the possibility of coating substrates with different forms and natures. However, when the substrate is carbon steel, a weakly bonded and non-protective oxide is formed at the coating/metal interface during deposition, resulting in properties that compromise the quality of the coating. Thus, conversion coatings are applied to the substrate, followed by a heat treatment at high temperatures, which is a necessary step to promote the densification of the film, reducing its porosity. Another effect of the heat treatment is the formation of amorphous or crystalline structures, depending on the temperature. In this dissertation, different conversion coatings (boehmite, silica and two combinations of silica and boehmite) were tested under thermal treatment at different temperatures, between 200°C and 600°C. This temperature range was determined by Thermogravimetric Analysis of the precursors used to produce the sols. Further, the AISI 1020 carbon steel substrates, pre-treated with different conversion coatings, were coated with alumina film, which was also produced by sol-gel dip coating. In order to compare these systems with those produced on zinc phosphate conversion coating, traditionally used for this purpose, the alumina film was also deposited on phosphate treated carbon steel surface. The structural and morphological modifications of the surfaces were analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively, while the corrosion resistance was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Linear Polarization Resistance (LPR) and Potentiodynamic Polarization (PP) in 3.5% m/v NaCl solution. The results showed that all the conversion coatings studied improved the corrosion resistance of the carbon steel, when compared to the bare and even to the film produced on a conversion coating of zinc phosphate. Considering the type of conversion coating and the heat treatment used, the systems presenting higher resistance to corrosion, were evaluated by EIS for stability, after 240 hours of immersion in the corrosive medium, by Nanoindentation tests for mechanical strength and nanohardness, and by Atomic Force Microscopy (AFM) for the roughness of the intermediate layer. The system that presented the best anticorrosive behavior was composed by alumina film produced on boehmite conversion coating treated at 500°C. This system presented higher resistance to charge transfer and to polarization (139.37 k Ω cm² e 77778 Ω , respectively) and the lower values of capacitance of the electric double layer, corrosion current density and porosity (2.30 x 10⁻⁵ F cm⁻², 9.44 x 10⁻⁴ A m⁻² e 1.01 x 10⁻⁵%). Furthermore, also presented the best results, in terms of mechanical strength and hardness.

Keywords: Conversion coating. Sol-gel dip coating. Corrosion. Alumina. Heat treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	- Camadas de um revestimento funcional simples.....	22
Figura 2-	- Diagrama de transformação de fase de hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais.....	26
Figura 3-	- Aplicações da tecnologia sol-gel.....	33
Figura 4-	- Esquema das etapas do processo <i>de dip coating</i>	35
Figura 5-	- Descrição dos fluxos envolvidos na operação.....	36
Figura 6-	- Etapas do processo de formação do revestimento através da <i>técnica de dip coating</i>	38
Figura 7-	- Representação do corpo de prova de aço carbono 1020 utilizado (com cotas em mm).....	64
Figura 8-	- <i>Equipamento de dip coating</i>	67
Figura 9-	- Esquema das etapas de produção das camadas de conversão alternativas estudadas (continua).....	68
Figura 10-	- Esquema das etapas de produção do revestimento de alumina sobre substrato de aço carbono pré-tratado com as diferentes camadas de conversão.....	70
Figura 11-	- Termogravimetria e análise de diferencial térmico da boehmita usada na solução de boehmita.....	76
Figura 12-	- Termogravimetria e análise de diferencial térmico do xerogel de sílica....	77
Figura 13-	- Termogravimetria e análise de diferencial térmico da mistura entre o xerogel de sílica e o precursor para a solução de boehmita.....	78
Figura 14-	- Diagrama de Nyquist dos sistemas convencionais em solução de NaCl 3,5% m/v.....	80
Figura 15-	- Circuito elétrico equivalente.....	80
Figura 16-	- Curvas de polarização potenciodinâmica dos sistemas convencionais em solução de NaCl 3,5% m/v.....	82
Figura 17-	- Micrografia da superfície do aço carbono pré-tratada com fosfatização....	83

Figura 18-	- Padrão de DRX de revestimentos de conversão de boehmita sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas.....	85
Figura 19-	- Micrografia dos revestimentos de conversão de boehmita sobre aço carbono produzidos a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C (continua).....	87
	...	
Figura 20-	- Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v - A) imagem original; B) ampliação para melhor visualização.....	91
Figura 21-	- Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	94
Figura 22-	- Padrão de DRX de revestimentos de conversão de sílica sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas.....	96
Figura 23-	- Micrografia dos revestimentos de conversão de sílica sobre aço carbono produzidos a A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C e E) 600°C (continua).....	98
Figura 24-	- Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	101
Figura 25-	- Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	104
Figura 26-	- Padrão de DRX de revestimentos de conversão de sílica+boehmita sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas.....	107
Figura 27-	- Micrografia dos revestimentos de conversão de sílica+boehmita sobre aço carbono produzidos a A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C; E) 600°C (continua).....	109
	..	
Figura 28-	- Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica+boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	112
Figura 29-	- Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica+boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	115

Figura 30-	- Padrão de DRX de revestimentos de conversão de boehmita+sílica sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas.....	118
Figura 31-	- Micrografia dos revestimentos de conversão de boehmita+sílica sobre aço carbono produzidos a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C (continua).....	119
Figura 32-	- Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita+sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	123
Figura 33-	- Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita+sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v.....	125
Figura 34-	- Diagramas de Nyquist das amostras com melhores resultados eletroquímicos ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v - A) BA-500; B) SA-500; C) SBA-600 e D) BSA-500 (continua).....	131
Figura 35-	- Variação de R_{tc} ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v.....	134
Figura 36-	- Variação de CDCE ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v.....	135
Figura 37-	- Perfil típico do carregamento do ensaio de nanoindentação contra profundidade indentada para as amostras selecionadas.....	136
Figura 38-	- Micrografias de MFA das superfícies recobertas com os revestimentos de conversão.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	- Técnicas de produção de revestimento de alumina (continua).....	28
Tabela 2-	- Composição química da solução fosfatizante.....	66
Tabela 3-	- Código das amostras de revestimentos de conversão.....	76
Tabela 4-	- Código das amostras de revestimentos convencionais e substrato não-recoberto.....	79
Tabela 5-	- Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para sistemas convencionais.....	81
Tabela 6-	- Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os sistemas convencionais.....	83
Tabela 7-	- Código das amostras de revestimento de conversão de boehmita produzidas a diferentes temperaturas.....	85
Tabela 8-	- Código das amostras de revestimento de conversão de boehmita, produzidas a diferentes temperaturas e recobertas com revestimento de alumina.....	90
Tabela 9-	- Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de solução de boehmita.....	93
Tabela 10-	- Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de boehmita.....	95
Tabela 11-	- Código das amostras de revestimento de conversão de sílica, produzidas a diferentes temperaturas.....	96
Tabela 12-	- Código das amostras de revestimentos de conversão de sílica produzidas a diferentes temperaturas recobertas com revestimento de alumina.....	100
Tabela 13-	- Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de sol-gel de sílica.....	103

Tabela 14-	- Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (Rp) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de sílica.....	105
Tabela 15-	- Código das amostras de revestimento de conversão mistos compostos por sílica e boehmita, produzidas a diferentes temperaturas.....	107
Tabela 16-	- Código das amostras de revestimentos de conversão de sílica+boehmita, produzidas a diferentes temperaturas e recobertas com revestimento de alumina.....	112
Tabela 17-	- Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de sol-gel de sílica+boehmita.....	114
Tabela 18-	- Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (Rp) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de sílica+boehmita.....	116
Tabela 19-	- Código das amostras de revestimento de conversão mistos compostos por boehmita e sílica, produzidas a diferentes temperaturas.....	117
Tabela 20-	- Código das amostras de revestimentos de conversão mistos compostos por boehmita e sílica produzidas a diferentes temperaturas.....	122
Tabela 21-	- Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de sol-gel de boehmita+sílica.....	124
Tabela 22-	- Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (Rp) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de boehmita+sílica.....	126
Tabela 23-	- Quadro comparativo de resultados eletroquímicos.....	128
Tabela 24-	- Dados experimentais da nanoindentação.....	138
Tabela 25-	- Dados de espessura das amostras selecionadas.....	140
Tabela 26-	- Rugosidades médias encontradas a partir da análise de MFA.....	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_c	Área projetada pela ponta indentadora
AD	Deposição via aerossol (<i>Aerossol deposition</i>)
MFA	Microscopia de força atômica
ALD	Deposição por camada atômica (<i>Atomic layer deposition</i>)
ATSB	Tri-sec-butóxido de alumínio (<i>Aluminum tri-sec-butoxide</i>)
B	Camada produzida sobre aço carbono a partir de solução de boehmita
BA	Aço carbono com revestimento de conversão de boehmita e posteriormente recoberto com alumina
$ba_{aço}$	Coefficiente angular anódico do substrato
BS	Camada produzida sobre aço carbono a partir de solução de boehmita seguida de sol de sílica
BSA	Aço carbono com revestimento de conversão de boehmita+sílica e posteriormente recoberto com alumina
C	Elemento capacitivo num circuito elétrico equivalente
c_1	Constante de proporcionalidade igual a 0,8 para fluidos Newtonianos
C_{DCE}	Capacitância da dupla camada elétrica
CVD	Deposição química em fase vapor (<i>Chemical vapour deposition</i>)
DRX	Difração de raios X
E	Módulo de Young
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EFC	Elemento de fase constante
E_i	Módulo de Young do indentador
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
E_r	Módulo de Young reduzido
EtOH	Etanol
FA	Aço carbono fosfatizado e recoberto com alumina
g	Aceleração da gravidade
γ_{LV}	Tensão superficial líquido-vapor

H	Nanodureza
h	Espessura
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
LLD	Equação de Landau-Levich-Derjaguin
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Grau de equivalência entre EFC e C
ν	Coefficiente de Poisson da amostra testada
ν_i	Coefficiente de Poisson do indentador
PCA	Potencial de circuito aberto
$P_{\text{máx}}$	Carregamento máximo
PP	Ensaio de polarização potenciodinâmica
PVD	Deposição física em fase vapor (<i>Physical vapour deposition</i>)
R	Elemento resistivo num circuito elétrico equivalente
ρ	Massa específica
R_a	Rugosidade média
R_p	Resistência à polarização
$R_{p_{\text{aço}}}$	Resistência à polarização do aço
RPL	Ensaio de resistência à polarização linear
$R_{p_{\text{rev}}}$	Resistência à polarização do revestimento
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência à transferência de carga
s	Derivada da curva de indentação
S	Região de ponto de estagnação, onde há divisão do fluxo ascendente e descendente em um sistema de deposição de <i>dip coating</i> em sol-gel
S	Camada produzida sobre aço carbono a partir de sol de sílica
SA	Aço carbono com revestimento de conversão de sílica e posteriormente recoberto com alumina
SB	Camada produzida sobre aço carbono a partir de sol de sílica seguida de solução de boehmita
SBA	Aço carbono com revestimento de conversão de sílica+boehmita e posteriormente recoberto com alumina
σ	Viscosidade
SEI	Detector de elétrons secundários (<i>Secondary electron imaging</i>)

TEOS	Tetraetoxissilano (<i>Tetraethoxysilane</i>)
U_0	Velocidade com que o substrato é retirado da sol-gel
x	Posição longitudinal em relação ao substrato
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Z'	Impedância real
$-Z''$	Impedância imaginária
$ Z $	Módulo de impedância

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1 OBJETIVOS	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Revestimentos funcionais	22
2.1.1 <u>Revestimentos cerâmicos</u>	23
2.2 Revestimento de alumina	24
2.3 Técnicas de produção de revestimentos de alumina	27
2.4 <i>Dip coating</i> em sol-gel	31
2.4.1 <u>Tecnologia sol-gel</u>	31
2.4.2 <u>Reações envolvidas no processo sol-gel</u>	33
2.4.3 <u>Formação do filme de xerogel</u>	35
2.4.4 <u>Propriedades da sol</u>	38
2.4.5 <u>Velocidade de retirada do substrato</u>	40
2.4.6 <u>Tratamento térmico</u>	41
2.4.7 <u>Substrato e adesão</u>	44
2.5 Revestimentos de conversão	45
2.5.1 <u>Fosfatização</u>	46
2.5.2 <u>Cromatização</u>	50
2.5.3 <u>Revestimentos de conversão alternativos</u>	52
2.6 Camada de sílica	57

2.7	Camada boehmita	de	61
3	MATERIAIS MÉTODOS	E	64
3.1	Preparo materiais	dos	64
3.1.1	<u>Substrato</u>		64
3.1.2	<u>Solução boehmita</u>	de	64
3.1.3	<u>Sol sílica</u>	de	65
3.1.4	<u>Sol alumina</u>	de	65
3.1.5	<u>Solução fosfatizante</u>		65
3.2	Análise termogravimétrica	dos	66
3.3	Produção e caracterização		67
3.3.1	<u>Produção dos revestimentos de conversão</u>		67
3.3.2	<u>Produção do revestimento de alumina</u>		69
3.3.3	<u>Caracterização eletroquímica</u>		70
3.3.4	<u>Caracterização dos revestimentos de conversão</u>		72
3.4	Seleção das melhores temperaturas de tratamento térmico e do melhor revestimento de conversão		72
3.4.1	<u>Estudo de estabilidade</u>		73
3.4.2	<u>Caracterização mecânica</u>		73
3.4.3	<u>Rugosidade</u>		73
4	Erro! Fonte de referência não encontrada	Erro! Indicador não definido.	

4.1	Análise termogravimétrica.....	75
4.2	Caracterização dos revestimentos.....	79
4.2.1	<u>Revestimento de conversão de fosfato de zinco.....</u>	79
4.2.2	Revestimento de conversão de boehmita.....	84
4.2.3	<u>Revestimento de conversão de sílica.....</u>	95
4.2.4	<u>Revestimento de conversão de sílica+boehmita.....</u>	106
4.2.5	<u>Revestimento de conversão de boehmita+sílica.....</u>	116
4.3	Seleção das melhores temperaturas de tratamento térmico e do melhor revestimento de conversão.....	127
4.3.1	<u>Quanto à resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v.....</u>	127
4.3.2	<u>Quanto à estabilidade química.....</u>	131
4.3.3	<u>Quanto à resistência mecânica.....</u>	136
4.3.4	<u>Quanto à rugosidade do revestimento de conversão.....</u>	141
	CONCLUSÕES.....	145
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
	REFERÊNCIAS.....	148

INTRODUÇÃO

Revestimentos cerâmicos são largamente usados na indústria eletrônica, como suporte de circuitos integrados, sensores e transdutores. Na indústria automobilística, têm aplicação como revestimentos de motores a diesel ou gasolina. Também são empregados em turbinas a gás, no setor aeroespacial, petroquímico, biomédico e de construção, além da indústria mecânica, como em ferramentas de corte e em peças de máquinas (ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009; PHILIP, 2011). Entre os revestimentos dessa natureza, aqueles com base em alumina apresentam especial destaque, devido a sua robustez e estabilidade frente a outros óxidos de metais do grupo III (BOUMAZA et al., 2009; LIANG, KING, WEIMER, 2013).

Entre as técnicas usadas para obtenção desse tipo de revestimento, está a técnica de *dip coating* em sol-gel, que consiste da retirada de um substrato de uma sol fluida, com a ocorrência de drenagem gravitacional e evaporação do solvente, acompanhadas por reações de condensação que permitem a deposição de um filme de espessura controlada (BRINKER et al., 1991). Frente a outras técnicas usadas para produção de filme de alumina, *dip coating* em sol-gel permite maior homogeneidade do revestimento formado, com custo reduzido de operação, além de maior controle da porosidade do filme (DISLICH, 1988).

A principal desvantagem dessa técnica é a dificuldade de assegurar a adesão do recobrimento ao substrato, o que depende de uma série de parâmetros de deposição. Os principais parâmetros, cujo papel é fundamental na adesão do filme produzido por *dip coating* em sol-gel, são: a composição da sol utilizada, a temperatura e o tempo de sinterização, a rugosidade da superfície do substrato, a microestrutura do revestimento e sua fractografia (LIU et al., 2008). Tantos são os fatores envolvidos que o estudo visando o aprimoramento das interações físicas e químicas na interface substrato/revestimento por etapas de pré-tratamento, tem sido estimulado (PETRUNIN, NAZAROV, MIKHAILOVSKI, 1996), de modo a garantir uma melhor adesão do recobrimento ao substrato, considerando a aspereza do substrato, a presença de contaminantes e a natureza das interações. É importante notar que o processo de pré-tratamento engloba desde a limpeza até a conversão da superfície a óxidos, hidróxidos ou sais metálicos, conhecidos como revestimentos de conversão (PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003).

Revestimentos de conversão são camadas inorgânicas finas, formadas na superfície do substrato metálico através de reações que ocorrem entre a superfície metálica e uma solução de determinada composição. São aplicados para conferir ao substrato metálico maior

resistência à corrosão e/ou para facilitar a adesão na produção de revestimentos inorgânicos, híbridos ou orgânicos, além daqueles aplicados como tintas (OGLE, BUCHHEIT, 2007). Os revestimentos de conversão mais conhecidos são aqueles produzidos a base de cromatos e fosfatos. O primeiro é mais utilizado para recobrir metais leves, como o alumínio, e em ligas metálicas usadas no setor aeroespacial para posterior recobrimento com tinta (OGLE, BUCHHEIT, 2007). As camadas de fosfato são mais usadas em ligas ferrosas, como o aço carbono, e tem se mostrado um agente potencializador da aderência de revestimentos formados por sol-gel (RUHI et al., 2006; ZHOU, YANG, TROCZYNSKI, 2006).

Apesar da conhecida propriedade de aprimorar a adesão desses revestimentos, há de ser ressaltada a ação carcinogênica e tóxica do crômio hexavalente (ZHU, VAN OOIJ, 2003; VIROULAUD et al., 2017). Por sua vez, a fosfatização está relacionada a um elevado volume de efluente líquido rico em metais pesados, em função das etapas de enxágue (BANCZEK, 2008; TAMILSELVI, M et al., 2015), além de uma elevada geração de resíduo sólido, composto por fosfato férrico (FePO_4), que é o principal responsável pelo fenômeno de eutrofização artificial de corpos d'água (REIS, BARITS, 2004). Esses fatores fazem com que seja necessário o desenvolvimento de novos materiais que atuem como revestimento de conversão com eficiência equivalente àquelas observadas por ação do cromato e do fosfato, com objetivo de substituí-los nessa aplicação.

O uso de sol-gel na produção de camadas de conversão para melhorar a adesão entre o substrato e o revestimento final tem se mostrado uma alternativa relativamente barata e eficiente. Há maior flexibilidade em relação ao substrato a ser recoberto e à natureza do recobrimento que se deseja aplicar (OGLE, BUCHHEIT, 2007), minimizando inconvenientes ambientais e de saúde (TIWARI, HIHARA, 2015). Uma série de sóis com diferentes composições vem sendo estudada para produção de diferentes revestimentos de conversão, como os silanos (TRABELSI et al., 2005), os revestimentos à base de óxido de cério (DABALÀ et al., 2001), revestimentos orgânicos com partículas cerâmicas nanométricas (DRONIOU, FRISTAD, LIANG, 2005) ou revestimentos cerâmicos de sílica (TIWARI et al., 2007) e oxi-hidróxido de alumínio (TIWARI, TRIPATHI, SINGH, 2012). No entanto, uma etapa de tratamento térmico é determinante para a qualidade do revestimento final produzido por *dip coating* em sol-gel, uma vez que processo de sinterização promove a densificação do filme de xerogel. Graças à energia cedida às partículas, a porosidade é eliminada e a área interfacial sólido-vapor é reduzida (BRINKER, SCHERER, 1990).

Desse modo, faz-se necessário um estudo para a avaliação de revestimentos de conversão ecologicamente amigáveis produzidos por *dip coating* em sol-gel, que possam ser

empregados como alternativas aos processos de fosfatização ou cromatização. Adicionalmente, é necessário determinar as condições de tratamento térmico ideais na produção desses revestimentos. Por isso, nessa dissertação será avaliado o efeito de diferentes revestimentos de conversão produzidos por *dip coating* em sol-gel na melhoria da adesão de recobrimento final do substrato de aço carbono AISI 1020 com filme de alumina, produzido pela mesma técnica. Além disso, foram estudadas diferentes temperaturas de tratamento térmico para a produção desses revestimentos de conversão, a fim de determinar a condição térmica para a produção da camada intermediária que possibilita a deposição de um filme de alumina mais aderente e com melhores propriedades anticorrosivas.

1 OBJETIVOS

Objetivos gerais

Avaliar a influência das condições de produção dos revestimentos de conversão alternativos ao fosfato de zinco na proteção à corrosão do substrato de aço carbono AISI 1020 revestido com filme de alumina produzido por *dip coating* em sol-gel.

Objetivos específicos

- Determinar a melhor composição para a sol utilizada na produção do revestimento de conversão, de modo a garantir o melhor desempenho anticorrosivo do filme de alumina depositado posteriormente;
- Avaliar o efeito da temperatura aplicada no tratamento térmico do xerogel, na produção de diferentes revestimentos de conversão, sobre a qualidade anticorrosiva do filme de alumina depositado posteriormente;
- Comparar a resistência à corrosão em meio salino de filmes de alumina depositados sobre revestimentos de conversão alternativos, produzidos por *dip coating* em sol-gel, com a aplicação de uma camada intermediária de fosfato de zinco produzida pela técnica convencional de fosfatização;
- Avaliar a resistência mecânica do filme de alumina, sua estabilidade em meio salino, o efeito do tempo de imersão em suas propriedades anticorrosivas. Relacionar essas características com a aplicação dos diferentes revestimentos de conversão testados nas melhores condições térmicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

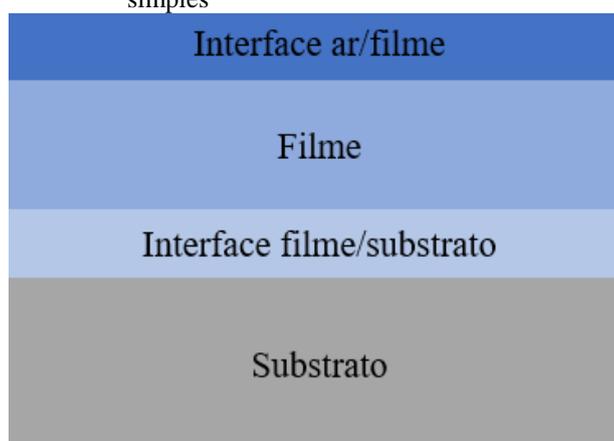
2.1 Revestimentos funcionais

Várias aplicações tecnológicas demandam materiais com propriedades superficiais bem definidas, o que pode agregar valor ao material e tornar a tecnologia aplicada mais avançada. Para desenvolver materiais que atendam a essas necessidades técnicas e econômicas, a funcionalização de superfícies tem sido uma área de pesquisa estudada (MONTEMOR, 2014).

Revestimentos funcionais são revestimentos cujo objetivo principal é conferir, a um material-base, propriedades particulares que podem ser de natureza óptica, eletrônica, magnética ou nuclear. Desse modo, utilizando o mesmo material estrutural, a presença de um revestimento funcional acrescenta a esse substrato uma ou mais funções de superfície distintas, tais como o transporte de eletricidade ou de informação, o armazenamento ou conversão de energia, imantação, proteção à corrosão, resistência ao desgaste por abrasão, isolamento térmico ou elétrico, e catálise de reações químicas, dentre outras (KAW, 2005; ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009; STENZEL, REHFELD, 2011).

Um sistema formado pela aplicação de um revestimento funcional normalmente é definido por um conjunto de camadas, mostradas na Figura 1.

Figura 1 - Camadas de um revestimento funcional simples



Fonte: O autor, 2017

Cada camada tem uma função específica e sua atividade sofre influência das outras camadas presentes no sistema, através das interações entre as diferentes camadas e dos fenômenos interfaciais. Cada parte do sistema multicamada pode ser associado a uma

propriedade específica (GHOSH, 2006). A interface entre o substrato e o filme normalmente tem o papel de assegurar a durabilidade, a adesão e as propriedades anticorrosivas do revestimento, uma vez que é através da interação entre essa interface e o filme que é possível que o sistema permaneça estável. O filme normalmente confere propriedades óticas como opacidade e cor, além de propriedades de natureza físico-química, como resistência química, hidrofobicidade e isolamento contra difusão. A interface ar/filme pode fornecer propriedades mecânicas como resistência à erosão e dureza e propriedades óticas como reflexão da luz (VERKHOLANTSEV, 2003).

Os revestimentos funcionais podem ser de diferentes naturezas: revestimentos poliméricos, revestimentos metálicos, revestimentos compósitos e revestimentos cerâmicos, cada um deles apresenta propriedades que o torna ideal para diferentes aplicações (ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009; STENZEL, REHFELD, 2011). O interesse do presente do trabalho é se concentrar nas particularidades dos revestimentos cerâmicos, o que justifica o enfoque a partir desse ponto.

2.1.1 Revestimentos cerâmicos

Revestimentos cerâmicos são compostos, principalmente, por óxidos, nitretos e carbetos. Geralmente apresentam estrutura cristalina mais complexa que a dos metais (ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009).

As principais características desse tipo de revestimento são elevados valores de dureza e maior resistência à compressão, se comparado a materiais poliméricos e metálicos. Apesar de suportar elevadas cargas de tensão, revestimentos cerâmicos não apresentam grande tenacidade, o que é a principal causa das falhas desse tipo de material (EDWARDS et al., 1998).

Os filmes cerâmicos podem ser depositados em substratos de diferentes naturezas (metais, polímeros e vidros) de modo a conferir aos mesmos propriedades que não são facilmente obtidas, por motivos financeiros ou de escassez, com a modificação do material maciço (LIANG, KING, WEIMER, 2013). A aplicação de um filme se apresenta como uma alternativa menos dispendiosa em casos em que o substrato tem menor custo do que típicos materiais cerâmicos (ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009).

Os revestimentos cerâmicos têm seu uso destacado, principalmente no setor industrial, graças às propriedades como resistência ao desgaste, resistência mecânica às altas temperaturas, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica e elétrica e dureza de superfície (ARGYRIS et al., 1994; ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009).

Devido a tais propriedades, esse tipo de revestimento é largamente usado na indústria eletrônica, como suporte de circuitos integrados, sensores e transdutores; na indústria automobilística, como revestimentos de motores a diesel ou gasolina; em turbinas a gás; no setor aeroespacial, petroquímico, biomédico e de construção; e na indústria mecânica, como em ferramentas de corte e em peças de máquinas (ADAMIAN, MEDINA, WEISZ, 2009; PHILIP, 2011).

Os principais revestimentos cerâmicos são os revestimentos compostos por óxidos, com destaque para os óxidos de zircônio, titânio, magnésio, silício e alumínio, os dois últimos serão os principais abordados neste trabalho (VENTURA, 2009).

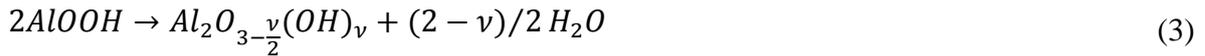
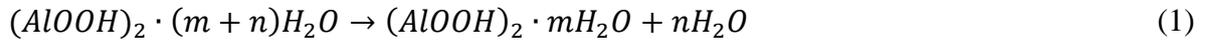
2.2 Revestimento de alumina

Um dos revestimentos cerâmicos mais estudados e utilizados na indústria são os revestimentos de óxido de alumínio, também conhecido genericamente como alumina, devido a sua robustez e estabilidade frente a outros óxidos do grupo III. A alumina apresenta adesão razoável em uma grande quantidade de substratos, o que a torna um material atraente para a produção de revestimentos (BOUMAZA et al., 2009; LIANG, KING, WEIMER, 2013). Estes óxidos encontram aplicação, principalmente, para a indústria de microeletrônica (PHILIP, 2011).

Além disso, devido à elevada resistência ao desgaste e à corrosão, materiais revestidos com filme de alumina podem ser usados em ambientes agressivos (meios ácidos e meios contendo sais de cloreto e sulfato), com aumento da vida útil do material estruturado usado como substrato. (BOUMAZA et al., 2009; LIANG, KING, WEIMER, 2013).

O óxido de alumínio é obtido a partir de hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio. Eles podem ser encontrados em diferentes fases. Os hidróxidos existem como diásporo (α -AlOOH) ou como boehmita (γ -AlOOH). Já os tri-hidróxidos existem em três fases, como bayerita (α -Al(OH)₃), a gipsita (γ -Al(OH)₃) e como a nordstrandita (Al(OH)₃) (FERREIRA, 2001; ALVES, 2005).

O processo mais comum de obtenção de alumina é através de uma reação de oxidação térmica da boehmita, mostrada por um conjunto complexo de quatro reações (Reações 1 a 4) (ALPHONSE, COURTY, 2005; KUNDE, YADAV, 2016).

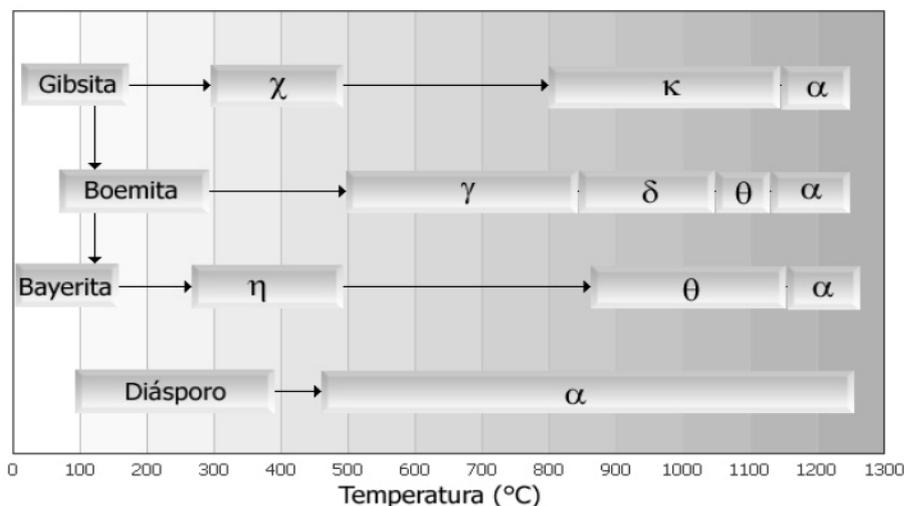


A Reação 1 apresenta a dessorção de água fisissorvida, enquanto que a dessorção de água quimissorvida é observada na Reação 2. Essas reações ocorrem em temperaturas mais baixas, entre 100°C e 300°C (ALVES, 2005). A terceira reação (Reação 3) envolve a conversão da boehmita em alumina transitória e a última é a reação de desidratação da alumina transitória (Reação 4). Quando a obtenção da alumina parte da boehmita, a temperatura mínima das reações 3 e 4 é de 500°C (ALVES, 2005). Nessas reações, m e n são, respectivamente, o número de moléculas de água quimissorvidas e fisissorvidas na superfície da boehmita, enquanto ν é o número de hidroxilas residuais na alumina transitória.

A alumina pode ser encontrada em quinze diferentes formas cristalográficas metaestáveis, como por exemplo, a θ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 . Essa última é considerada a mais estável e mais adequada para aplicações mecânicas e como material refratário (PARK et al., 2002; LI et al., 2004; ADRAIDER et al., 2012).

A literatura relata estudos que evidenciaram a formação de outras fases metaestáveis de alumina (θ , δ , γ e η) a partir da decomposição térmica da boehmita em α - Al_2O_3 e de fases de transição menos conhecidas (χ , ρ e κ) (MANI et al., 1994; PRADHAN et al., 2000). Além da temperatura usada para a decomposição térmica, a rota utilizada para promover esse processo e o mineral precursor, também têm influência na fase estrutural de alumina obtida, como é ilustrado na Figura 2 (MACKENZIE et al., 2000).

Figura 2 - Diagrama de transformação de fase de hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais



Fonte: Alves, 2005.

Revestimentos de alumina são usados em diferentes aplicações devido às suas excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e boa resistência contra abrasão e corrosão. Tais propriedades estão diretamente relacionadas com o processo de deposição, com a temperatura empregada, conseqüentemente, com as características da alumina depositada. (ADRAIDER et al., 2012; LIANG, KING, WEIMER, 2013).

Balakrishnan e colaboradores (2013) observaram que a cristalinidade do revestimento de alumina produzido por Deposição por Laser Pulsado (PLD) sobre substrato de silício (100) era fortemente influenciada pela temperatura do substrato, encontrando filmes de natureza amorfa em temperaturas menores que 773 K. Contudo, em temperaturas maiores que essa, até 973 K, foi evidenciada a presença da fase γ -Al₂O₃.

Em concordância com estes resultados, Ruhi e colaboradores (2008) mostraram que a temperatura a qual o revestimento de alumina, produzido em aço doce pré-fosfatado, era exposto não só influenciava a estrutura, como também causava efeito sobre sua resistência mecânica e sobre sua resistência à corrosão. Assim, o revestimento tratado na menor temperatura estudada (300 °C) não apresentou picos de alumina no difratograma de raios X. Como conseqüência da falta de cristalinidade, este revestimento não apresentou boa resistência à corrosão, se comparado ao revestimento tratado a 400 °C, onde foi observado um melhor arranjo das partículas e crescimento de grãos organizado.

2.3 Técnicas de produção de revestimentos de alumina

Revestimentos de alumina podem ser produzidos por uma série de técnicas: Deposição física de fase vapor (PVD), Deposição química de fase vapor (CVD), Deposição por camada atômica (ALD) (LIANG, KING, WEIMER, 2013), Pulverização a frio ou Deposição via aerossol (AD) (EXNER et al., 2015) e Dip-coating em sol-gel (MASALSKI et al., 1999; HAWTHORNE et al., 2004; RUHI et al., 2008).

Revestimentos de alumina podem ser obtidos em diferentes estados polimórficos e, para cada estado, existem diferentes aplicações nas quais o uso do revestimento de alumina pode ser adequado. Dessa maneira, uma série de estudos foram desenvolvidos com o objetivo de esclarecer a relação entre a técnica de deposição e as características do filme formado, uma vez que a forma com que o revestimento é produzido e os parâmetros usados na produção influenciam a qualidade do revestimento (ZHAO et al., 2010; HOUSKA et al., 2012; ADRAIDER et al., 2013).

Na Tabela 1 são mostradas algumas técnicas usadas para deposição de revestimento de alumina.

Tabela 1 - Técnicas de produção de revestimento de alumina (continua)

Técnica de produção	Substrato	Condições experimentais	Conclusões	Referência
<i>Deposição física de fase vapor (PVD)</i>	Silício	<i>Sputtering</i> com mistura de Ar-O ₂ com corrente contínua de 3 A temperatura do substrato de 500°C e pressão do reator de 1,5 Pa.	Diferentes temperaturas do substrato onde os filmes foram produzidos via <i>sputtering</i> produziram revestimentos de alumina com composição de fase diferente, sendo que temperaturas menores produziram filmes de alumina amorfa e temperaturas mais elevadas produziram filmes de alumina cristalina.	(MUSIL et al., 2010; HOUSKA et al., 2012)
<i>Deposição química de fase vapor (CVD)</i>	Aço inoxidável	Reator de tubo horizontal de quartzo, com tri-sec-butóxido de alumínio (ATSB) como precursor e nitrogênio como gás de arraste, em temperatura variada e pressão do reator de 0,17 kPa.	Revestimentos de alumina com espessura de 0,5 µm foram depositados sobre o substrato e apresentaram melhores resultados nos testes mecânicos, no que concerne a adesão do mesmo, quando produzido com baixas taxas de crescimento e elevadas temperaturas.	(HAANAPPEL et al., 1994; HAANAPPEL et al., 1995)

Tabela 1 - Técnicas de produção de revestimento de alumina (conclusão)

<i>Deposição por camada atômica (ALD)</i>	Diamante	Gás de fluidização foi o Nitrogênio; distribuidor de gás com porosidade de 0,5 μm ; temperatura da reação foi de 177°C e pressão do reator de 50 mTorr.	A técnica foi capaz de produzir revestimentos de alumina nanoestruturados sem regiões de aglomerados, com crescimento por ciclo, produzindo um filme de 0,12 nm de espessura para modificar a superfície das partículas de modo a elevar o tempo de vida de elementos de corte em brocas.	(LIANG et al., 2008)
<i>Pulverização a frio (AD)</i>	Alumina e vidro	Velocidade de jateamento de 150 ms^{-1} ; 14 tipos de alumina em pó, de diferentes fornecedores.	A propriedade anticorrosiva do filme produzido, ou seja, sua adesão e tendência à formação de rachaduras e trincas, depende não só dos parâmetros usados na produção, como da velocidade com que as partículas são pulverizadas, mas também da natureza do substrato e do próprio pó de alumina usado como precursor.	(EXNER et al., 2015)

Apesar da existência das técnicas anteriormente mencionadas e do aumento da produção científica que contribui para o desenvolvimento das mesmas, esta dissertação se concentrará na produção de revestimento de alumina por *dip coating* em sol-gel.

2.4 *Dip coating* em sol-gel

A técnica de recobrimento usando *dip-coating* em sol-gel consiste da retirada de um substrato de uma sol fluida, com a ocorrência de drenagem gravitacional e evaporação do solvente, acompanhadas por reações de condensação que permitem a deposição de um filme de espessura controlada (BRINKER et al., 1991).

As principais vantagens da utilização dessa técnica, em comparação com outras mais convencionais, são a homogeneidade do revestimento formado, além do maior controle da espessura do filme e da sua porosidade (DISLICH, 1988). Além disso, a técnica possibilita a oportunidade de recobrimento de substratos com diferentes formatos e tamanhos (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012) e diferentes naturezas, como vidros, plásticos, metais e cerâmicas (JING, ZHAO, ZHANG, 2007).

O sucesso da produção de um revestimento através da técnica de *dip coating* em sol-gel e, conseqüentemente, seu desempenho na proteção à corrosão e ao desgaste, depende de alguns fatores, tais como a composição e as condições da sol-gel, a velocidade de retirada do substrato, o tratamento térmico aplicado no substrato revestido com o filme de xerogel e, conseqüentemente a espessura do filme formado (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012).

Na produção de revestimentos de alumina por *dip coating* em sol-gel, outro fator importante é a adesão do revestimento ao substrato, que depende das interações entre o filme formado e o substrato. Essa adesão pode ser muitas vezes melhorada com a aplicação de um revestimento de conversão produzido através de pré-tratamentos como a cromatização e a fosfatização (ZHOU, YANG, TROCZYNSKI, 2006).

2.4.1 Tecnologia sol-gel

O primeiro relato que se tem do uso da técnica de sol-gel para a produção de revestimentos data do fim década de 1930, com a produção de um revestimento de óxido. Somente em 1953 a técnica alcançou a escala industrial, com a produção de espelhos retrovisores e revestimentos antirreflexos para a indústria automotiva (DISLICH, HINZ, 1982). O princípio teórico básico da técnica foi publicado pela primeira vez e patenteadado

somente em 1971 (DISLICH, 1971), produzindo óxidos multicomponentes e já estabelecia as etapas que ainda hoje são mantidas como as principais etapas da tecnologia sol-gel.

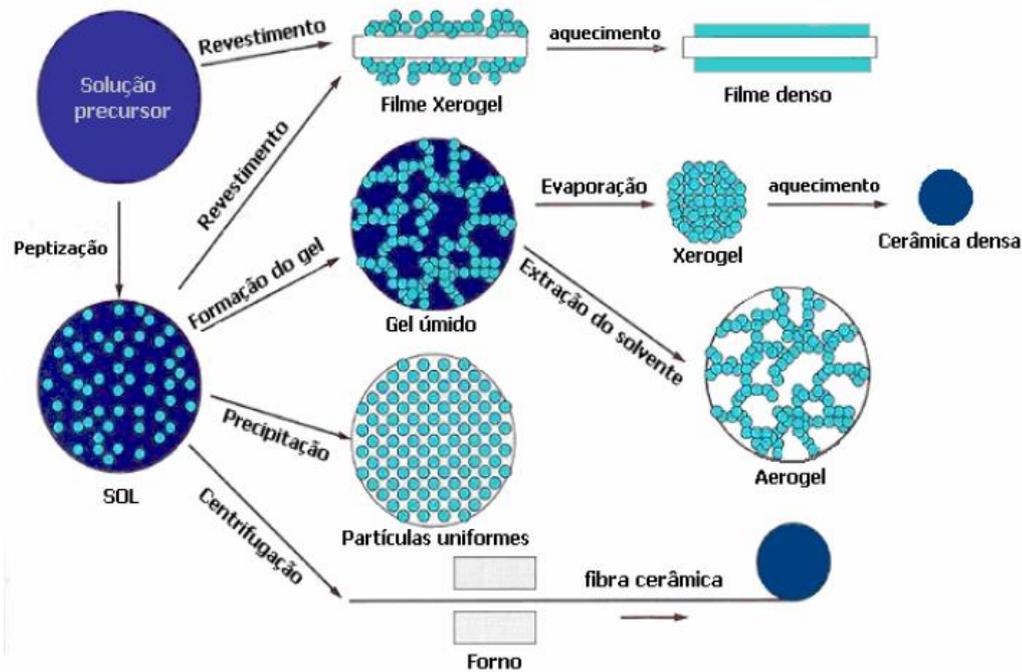
Desde então, o uso de sol-gel tem sido estudado e aperfeiçoado para a produção, principalmente, de vidros e cerâmicas em temperaturas mais baixas do que as que são usadas convencionalmente. A princípio, a sol-gel formada foi submetida a diferentes operações: gelificação, secagem, fundição e prensagem, o que resultou em transformações de fase e estrutura e permitiu a produção de fibras, revestimentos, pós, produtos monolíticos a granel e outros (DIMITRIEV, IVANOVA, IORDANOVA, 2008).

O processo parte da solução do precursor, que deve sofrer uma série de reações de hidrólise e condensação, formando uma suspensão coloidal onde a fase dispersa está no estado sólido e o dispersante no estado líquido, denominada *sol* (BONEKAMP, 1996). O processo de concentração da sol faz com que as partículas se aproximem, levando à agregação das mesmas e à formação de uma estrutura conectada, conhecida como o *gel*, um sistema coloidal onde a fase sólida é predominante e contém a fase líquida em seus interstícios (HIRATSUKA, SANTILLI, PULCINELLI, 1995).

A formação do gel ocorre também devido às reações de polimerização que podem acontecer com as partículas da sol, formando uma rede polimérica. Essa rede é justamente o que diferencia o gel polimérico do gel coloidal. As interações físico-químicas, envolvidas na formação de géis coloidais e poliméricos são influenciadas pelo grau de homogeneidade dos precursores e pela formação de intermediários, tendo efeito na temperatura necessária para a obtenção do produto final em processos que requerem tratamento térmico (DE LIMA, BERTRAN, THIM, 1998).

A partir da sol (ou, em alguns casos, da solução do precursor) é possível formar diferentes materiais. Como mostra a Figura 3, a partir da precipitação da sol, que pode ocorrer devido à desestabilização do sistema coloidal pelo processo de crescimento e agregação das partículas, é possível a formação de partículas uniformes. Para a produção de aerogéis, a sol deve passar por um processo de gelificação, com posterior extração do solvente através de secagem hipercrítica. Quando o objetivo é a produção de uma cerâmica densa na forma de pó, a sol deve ser submetida à gelificação, seguida de um processo de evaporação com obtenção de um xerogel, o qual é tratado termicamente para ser transformado em cerâmica (SAKKA, 2003; ALVES, 2005).

Figura 3 - Aplicações da tecnologia sol-gel



Fonte: Alves, 2005.

Os revestimentos produzidos a partir da tecnologia sol-gel podem ter seu processo de produção iniciado não só na sol, mas também na solução do precursor (Figura 3). Em ambos os casos, a formação do revestimento por imersão do substrato na sol, ou na solução precursora, forma um filme de xerogel, o qual é densificado e transformado em um filme compacto, depois de uma etapa de tratamento térmico (BRINKER, CLARK, ULRICH, 1986).

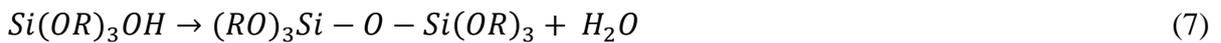
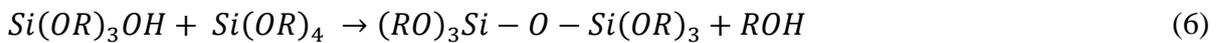
2.4.2 Reações envolvidas no processo sol-gel

Os reagentes usados no processo de produção da sol-gel são agentes inorgânicos ou organometálicos (AIROLDI, DE FARIAS, 2004) que, quando dissolvidos em água e/ou solventes orgânicos, sofrem reações de hidrólise e condensação, formando estruturas inorgânicas poliméricas. Para compostos inorgânicos, a hidrólise é responsável pela retirada de um próton de um aqua-íon $[MO_NH_{2N}]^{2+}$, formando os ligantes oxo ($M=O$) ou hidroxilo ($M-O$), os quais, através da reação de condensação, formam o polímero inorgânico desejado (DE LIMA, BERTRAN, THIM, 1998).

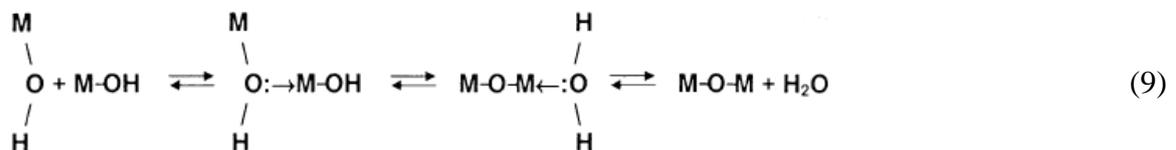
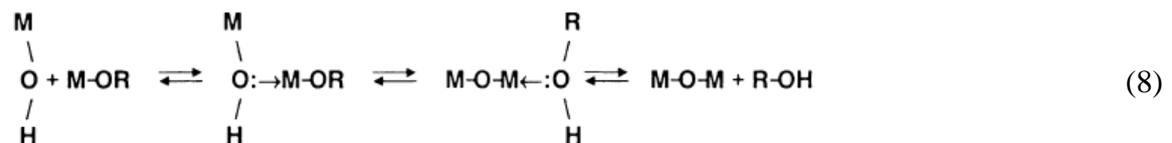
Os compostos organometálicos mais usados para a produção de sol-gel são os alcóxidos. Tais compostos são dissolvidos em solvente orgânico e sofrem hidrólise com a adição de água em condições ácidas, quando são normalmente substituídos pelo ligante hidroxila, como na Reação 5 (BRINKER, SCHERER, 1990).



As reações de condensação que envolvem os ligantes hidroxilo e produzem ligações M–O–M ou M–OH–M são demonstradas nas Reações 6 e 7 para silicatos, como exemplo expositivo.



De maneira geral, essas reações de condensação podem acontecer de maneiras diferentes (Reações 8 a 11) e influenciam diretamente na estrutura do produto final. As principais influências para a cinética das possíveis reações de condensação são as condições de pH e razão de água e precursor usado na sol para o material que se deseja usar como revestimento (LOMBARDI, KLEIN, 1988; BRINKER, SCHERER, 1990)

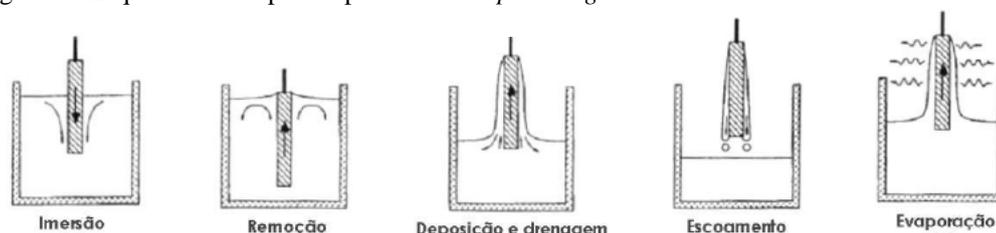


Quando a razão de água para o precursor é baixa, menor que 8, a taxa de hidrólise (Reação 5) também é baixa, o que promove um excesso de precursor no solvente e favorece a alcooxidação (Reação 8), com formação de cadeias do tipo M–O–M. Para uma razão de água:precursor média, entre 9 e 10, a taxa da reação de hidrólise aumenta e favorece a formação de $M(OH)_n$, reduzindo a contribuição da alcooxidação. Além disso, o excesso de água suprime a produção de cadeias de M–O–M por oxidação (Reação 9) e o produto final tem em sua composição uma quantidade significativa da espécie M–OH, porque o equilíbrio químico favorece a formação dessa espécie. Quando a razão é alta, maior que 11, o excesso de água favorece a formação de espécies do tipo $M(OH)_nO^+H_2$, em função do fenômeno de solvatação. Isso resulta nas espécies reativas $M-OH^+-M$, contribuindo para a formação de cadeias poliméricas de M–O–M, pela reação de oxidação, e a formação de mais água ou de álcool (Reações 10 e 11) (DUMEIGNIL et al., 2003).

2.4.3 Formação do filme de xerogel

No processo *dip coating*, o substrato é imerso e retirado da sol que contém o material que dará origem ao revestimento. Na Figura 4, são mostradas esquematicamente as etapas para a produção do filme: imersão, remoção, deposição do filme e drenagem da sol, escoamento do revestimento em excesso e a evaporação do solvente (SÁNCHEZ, 2009).

Figura 4 - Esquema das etapas do processo de *dip coating*



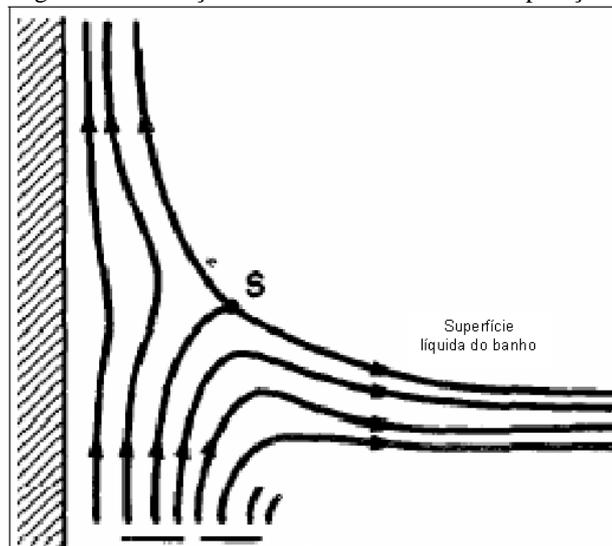
Fonte: Adaptado de Brinker & Scherer, 1990.

O movimento de entrada e saída da sol promove o arraste do fluido e o movimento fluidodinâmico carrega parte do líquido até a região da superfície do substrato onde ocorre a divisão em duas frentes de fluxo. O substrato é retirado da solução com uma velocidade U_0 . Nesse momento, o substrato arrasta o líquido, formando uma camada limite fluidodinâmica

que se divide em duas acima da superfície líquida do banho. A camada limite interna (mais próxima da superfície do substrato) tem um movimento ascendente e a camada limite externa (mais distante da superfície do substrato) apresenta um movimento descendente, que retorna à superfície do líquido (BRINKER et al., 1991).

A formação da camada limite fluidodinâmica e sua divisão são mostradas na Figura 5 e a região S é o ponto onde há a divisão dos fluxos de líquido, ascendente e descendente. A espessura do filme formado vai depender da posição em relação ao substrato onde se encontram as linhas de corrente que dividem a camada que se move para cima e a que se move para baixo (BRINKER, SCHERER, 1990).

Figura 5 - Descrição dos fluxos envolvidos na operação



Fonte: Adaptado de Brinker & Scherer, 1990.

Quando a velocidade de retrocesso da camada limite mais externa se iguala a velocidade U_0 , o sistema entra em estado estacionário, em relação à superfície líquida do banho, e o filme líquido toma a forma definida do substrato que está sendo revestido na linha de secagem, que é a linha que delimita a camada limite, nesse ponto da operação. A evaporação do solvente se dá por uma taxa variável na vizinhança da linha de secagem e, por uma questão geométrica que afeta a difusão do solvente na forma de vapor, resulta em um perfil parabólico de espessura do filme de xerogel (Equação 1), onde $h(x)$ é a espessura do filme como função da posição longitudinal x , em relação ao substrato (BRINKER, CLARK, ULRICH, 1986; BRINKER et al., 1991).

$$h(x) \propto x^{1/2} \quad (1)$$

Na região onde o filme é formado, existem seis forças competindo para controlar a espessura do revestimento e a posição da linha de secagem: o arraste ascendente do líquido, promovido pela retirada perpendicular do substrato; a força da gravidade; a força resultante da tensão superficial na concavidade do menisco curvo; a força inercial do líquido da camada limite que chega na região de deposição; o gradiente de tensão superficial e a pressão de disjunção (BRINKER, CLARK, ULRICH, 1986; BRINKER et al., 1991), que é a diferença entre a pressão de uma região de uma fase adjacente a uma superfície que a confina, e a pressão no volume principal desta fase (ADAMSON, GAST, 1967).

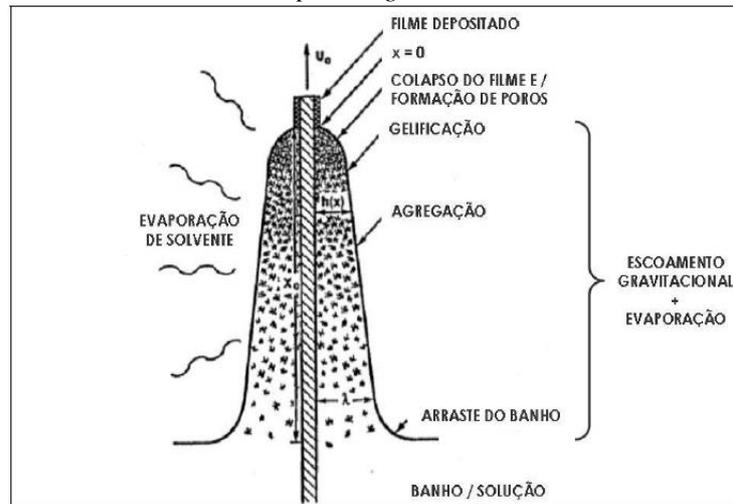
No momento da emersão e formação do filme, graças ao escoamento promovido pela gravidade e à intensa evaporação do solvente, muitas vezes acompanhada de reações de condensação, a suspensão ou solução usada é concentrada no substrato. O aumento da concentração de partículas do precursor força a proximidade das mesmas, o que faz com que espécies reativas sofram agregação e gelificação (transformação em gel) (BRINKER et al., 1991).

Por outro lado, espécies repulsivas são responsáveis pela organização das partículas em estruturas enrijecidas, dependendo da velocidade de retirada do substrato. Para velocidades mais altas, a espessura do filme de xerogel é maior, o que faz com que seja possível um tempo maior para a organização das partículas, pelas espécies repulsivas, devido ao fato de o filme formado apresentar uma maior quantidade de solvente a ser evaporado (BRINKER et al., 1991; KUZNETSOV, XIONG, 2002).

Isso acontece porque as partículas reativas passam a participar de uma competição entre a evaporação do solvente, que é responsável por tornar a estrutura do filme compacta; e as reações de condensação contínuas, que enrijecem a estrutura nos estágios iniciais da secagem e dificultam a compactação da mesma. Como se trata da formação de um filme e não da formação de um gel úmido, a etapa de evaporação avança mais rapidamente do que as etapas de agregação/gelificação. Isso faz com que haja um tempo muito curto (minutos ou segundos) para a ocorrência das reações de condensação na superfície do substrato, o que resulta normalmente em estruturas secas mais compactas e livres de poros (BRINKER, SCHERER, 1990).

Quanto mais longa é a evaporação do solvente, maiores as chances de ocorrer um colapso do filme e a formação de poros, devido à pressão parcial do solvente, normalmente volátil, nos capilares formados no interior do filme nas etapas finais do processo de secagem. Um esquema ilustrativo desses fenômenos é mostrado na Figura 6 (BRINKER et al., 1991).

Figura 6 - Etapas do processo de formação do revestimento através da técnica de *dip coating*



Fonte: Adaptado de Brinker et al., 1991.

2.4.4 Propriedades da sol

O colóide sol é um sistema que possui características particulares que fazem dele um material ideal para a formação de revestimentos a partir de líquidos. A possibilidade de transformação de estado físico, de sol fluida para gel, e com isso a mudança de propriedades físico-químicas devem ser acompanhadas de perto, pois influenciam diretamente na qualidade do filme (DE LIMA, BERTRAN, THIM, 1998).

A estabilidade da sol pode durar vários meses, mas suas propriedades são lentamente alteradas devido à evaporação do solvente, que em vários casos são álcoois de baixo ponto de ebulição. A quantidade de solvente afeta na viscosidade, densidade e na estabilização das partículas em suspensão, por isso sua evaporação deve ser compensada com adição do mesmo, de tempos em tempos (SCHROEDER, 1962).

Além de ser importante para as propriedades da sol, que se alteram com o tempo, como função da quantidade de solvente, o mesmo também tem efeito importante nas reações de hidrólise e condensação, onde ocorre a formação das partículas que vão dar origem aos polímeros inorgânicos de interesse. O grau de agregação das partículas também tem importância fundamental na formação do filme. Normalmente, quanto mais dispersas as partículas na sol, mais lentamente se dá a etapa de evaporação e, por consequência, menos compacto é o filme formado (BRINKER, SCHERER, 1990).

Como a agregação das partículas muda com o tempo em um sistema complexo como a sol, se faz muitas vezes necessária a aplicação da peptização. O processo de peptização pode ser definido como a redispersão da sol coagulada pela adição de um agente químico. Nesse processo, os agregados de partículas formados durante as reações contínuas de condensação são destruídos, o que diminui o estado de agregação das mesmas (LEE, KALE, 2008; VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012).

O estado de agregação das partículas da sol já foi um parâmetro estudado na literatura para determinar a densidade de ligações do tipo Al–O presentes nos revestimentos de alumina produzidos por *dip coating* em sol-gel. Os resultados mostraram que filmes formados a partir de sol peptizada apresentaram maior densidade dessas ligações do que aqueles formados a partir de sol sem peptização (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012).

Essa informação, apesar de ter utilidade para os autores, carece de especificações. A partir do resultado encontrado não é possível avaliar a qualidade do revestimento, uma vez que o trabalho desenvolvido não contempla nenhuma informação sobre a porosidade do mesmo. Isso seria importante, uma vez que se sabe que sóis com partículas dispersas e filmes mais espessos podem apresentar estruturas porosas com frequência (BRINKER, SCHERER, 1990).

A viscosidade da sol também têm efeito positivo sobre a espessura do revestimento, uma vez que quanto maior a viscosidade da sol, maior também a espessura do filme (BRINKER, SCHERER, 1990). Entretanto, a influência da viscosidade na espessura do filme é afetada em grande extensão pelo efeito da velocidade usada na emersão do substrato e pelo tratamento térmico aplicado ao filme posteriormente.

Quando o filme é formado sob velocidades mais baixas da ordem de 100 mm min^{-1} , o aumento da viscosidade tem efeito linear e positivo bem definido, sobre a espessura do revestimento. Conforme a velocidade aplicada na remoção do substrato da sol é aumentada até 1000 mm min^{-1} , a viscosidade da sol passar a causar um efeito aleatório na espessura do revestimento. Para sóis com alta viscosidade, da ordem de 5,14 cP, o intervalo ideal de velocidade de retirada e de tratamento térmico diminui (STRAWBRIDGE, JAMES, 1986).

A velocidade de retirada ideal passa a ser de no máximo 300 mm min^{-1} enquanto o tratamento térmico ideal fica limitado a 500°C . Acima desses valores, frequentemente se observa a formação de rachaduras e falhas que ocorrem devido à espessura maior do filme de xerogel, como explicado anteriormente (STRAWBRIDGE, JAMES, 1986).

De maneira resumida, o aumento da viscosidade dificulta o controle das propriedades do revestimento. A tendência entre velocidade de retirada e viscosidade não é bem definida e

a viscosidade e a velocidade aumentam a espessura do filme de xerogel, o que prejudica a etapa de evaporação do solvente. Enquanto isso, para o tratamento térmico, o problema do uso de sol com elevada viscosidade reside só no fato de que o filme de xerogel se torna mais espesso, pois a relação entre a temperatura do tratamento térmico e a espessura é bem mais significativa do que a relação da espessura com a viscosidade da sol.

Outra propriedade da sol de grande importância é a escolha do precursor, uma vez que as reações que são as responsáveis pela produção das espécies que irão compor o filme de xerogel, após a gelificação, dependem das propriedades dos reagentes usados. É de conhecimento geral que alcóxidos metálicos são excelentes precursores para revestimentos de TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 , pois os mesmos oferecem vários atrativos como o fato de poderem ser purificados a um alto grau de pureza e por conterem mais oxigênios do que o necessário para a formação dos óxidos de interesse, dentre outros (HAANAPPEL et al., 1993).

2.4.5 Velocidade de retirada do substrato

Como as propriedades de diversos revestimentos são diretamente influenciadas pela sua espessura, há a necessidade de que esse parâmetro seja controlado (JING, ZHAO, TAO, 2006). Além da quantidade de solvente usada na sol, do estado de agregação das partículas da sol e da viscosidade da sol, discutidos no item anterior, a velocidade com que o substrato é removido da sol exerce papel importante no controle da espessura do filme de xerogel.

A relação entre a espessura do filme de xerogel e a velocidade de retirada do substrato é largamente discutida na literatura (STRAWBRIDGE, JAMES, 1986; BRINKER et al., 1991; BERTELOOT et al., 2013; ADELKHANI, NASOODI, JAFARI, 2014). Quando a viscosidade da sol (σ) e a velocidade com que o substrato é retirado (U_0) são grandes o suficiente para diminuir a curvatura do menisco formado no araste fluidodinâmico, a espessura é aquela que equilibra o arraste viscoso (proporcional a $\sigma U_0/h$) e a força da gravidade (ρgh) e é dada pela Equação 2.

$$h = c_1 \left(\frac{\sigma U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Onde h é a espessura do filme de xerogel, U_0 é a velocidade de emersão do substrato, σ é a viscosidade da sol, ρ é a massa específica da sol, g é a aceleração da gravidade e c_1 é uma constante de proporcionalidade igual a 0,8 para fluidos Newtonianos (BRINKER, SCHERER, 1990).

Quando a velocidade e a viscosidade são pequenas, o que é comum no processo de formação de filmes por *dip coating* em sol-gel, o raio do arraste viscoso pode ser modulado pela tensão superficial líquido-vapor (γ_{LV}), conforme a Equação 3 (BRINKER et al., 1991), conhecida como modelo de Landau-Levich-Derjaguin (LLD).

$$h = 0,94 \frac{(\sigma \cdot U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (3)$$

Dessa maneira, o aumento da viscosidade e/ou da velocidade de retirada do substrato causa o aumento da espessura do filme de xerogel, enquanto o aumento da tensão superficial e da massa específica causa diminuição da espessura.

Vasconcelos e colaboradores (2012) comparam a quantidade de ligações Al–O no revestimento de alumina, produzido por *dip coating* em sol-gel em aço inoxidável AISI 304, utilizando diferentes velocidades de retirada, entre 90 mm min⁻¹ e 400 mm min⁻¹. Bem como previsto no modelo de LLD, estes autores observaram que o aumento da velocidade de retirada ocasionou um aumento na quantidade dessas ligações, sendo relacionado ao fato da espessura do filme ser maior nessas condições.

O modelo de LLD também foi utilizado por Babaluo e colaboradores (2004) que, realizando experimentos de forma univariada, chegaram à conclusão de que a velocidade de retirada do substrato da sol-gel tem influência estatística significativa com $\alpha < 0,001$ na espessura e qualidade do filme.

2.4.6 Tratamento térmico

A discussão referente ao tratamento térmico, aplicado em uma etapa posterior à formação do filme de xerogel, é determinante para a qualidade do revestimento final. O processo de sinterização promove a densificação do filme de xerogel, graças à energia cedida

às partículas. Desse modo, a porosidade é eliminada e a área interfacial sólido-vapor é reduzida (BRINKER, SCHERER, 1990).

Quando a espessura do filme de xerogel é grande, devido às condições mencionadas nos tópicos anteriores, a etapa de evaporação do solvente demanda mais tempo, tornando possível a realização de reações de condensação com maior extensão. As estruturas poliméricas em rede, formadas por essas reações, aprisionam solvente não-evaporado nos seus interstícios, o que pode levar a formação de poros maiores no revestimento final, durante o tratamento térmico (BRINKER et al., 1991). A presença de poros compromete a qualidade anticorrosiva do revestimento, permitindo o acesso do eletrólito ao substrato (RUHI et al., 2008).

A sinterização de géis é largamente estudada e muito se conhece sobre a sua complexidade, devido aos fenômenos concorrentes de desidroxilação e de relaxação estrutural. Para filmes produzidos via *dip coating* em sol-gel, a etapa de densificação se dá de maneira mais acelerada, se comparada com a de géis e ainda sofre a influência dos fenômenos de crescimento dos grãos e de transformação de fase (BRINKER, MUKHERJEE, 1981; BRINKER, SCHERER, 1990).

Diversos processos podem ocorrer durante o aquecimento de filmes sol-gel. Dentre estes, destacam-se: a evaporação do solvente e a continuidade das reações de policondensação, ocorrendo em temperaturas entre 100°C a 200°C; a decomposição, por oxidação, dos compostos orgânicos provenientes do precursor e o colapso de poros pequenos, entre 300°C e 500°C; e o colapso de poros maiores, por volta de 700°C a 900°C (ZHELUDKEVICH, SALVADO, FERREIRA, 2005).

Entretanto, apesar de aquecimentos a elevadas temperaturas garantirem revestimentos com melhores desempenhos anticorrosivos, com remoção inclusive de poros maiores nas condições ideais de deposição do filme, um aumento excessivo na temperatura usada para tratamento térmico pode causar redução na proteção à corrosão, devido às rachaduras causadas por tensões mecânicas a elevadas temperaturas durante o processo de contração da estrutura do filme (GALLARDO et al., 2003).

O processo de sinterização também é responsável pela eliminação de compostos orgânicos provenientes do precursor e pela formação de estruturas amorfas ou cristalinas de óxido. Dependendo da temperatura aplicada no tratamento térmico, a estrutura do filme varia. O uso de temperaturas mais elevadas possibilita a transformação de fase dos compostos depositados, conseqüentemente a mudança na orientação das partículas e no tamanho dos

cristais. Normalmente a transição de fase ocorre de formas menos estáveis para mais estáveis (JAYARAMAN, GNANASEKARAN, PERIASWAMI, 1997; HU et al., 2013).

Kim e colaboradores (2002) mostraram que o tratamento térmico foi o responsável pelas transformações de fase observadas no revestimento de titânia sobre substrato de silício e também por mudanças em sua morfologia. O grau de arranjo das partículas do revestimento aumentou, com o aumento da temperatura aplicada. Na mesma extensão, a morfologia das partículas passou de esferas, quando tratadas a 400°C, para estruturas densas na forma de retângulos unidos, quando tratadas a 900°C, o que definitivamente reduziu a porosidade do filme.

A temperatura de tratamento térmico tem impacto não só nos fenômenos de transformação estrutural e de fase, bem como na redução da porosidade com a densificação do filme, mas também na difusão de espécies da superfície do filme para o interior do substrato e vice-versa. Para revestimento de alumina sobre aço inoxidável AISI 304L, usando uma sol com razão molar de H₂O:Al igual a 30, foi observado que o aumento da temperatura de 80°C para 600°C possibilitou a formação de um revestimento mais complexo, em relação à composição. Enquanto o revestimento produzido a 80°C era composto por uma camada de aproximadamente 90 nm apenas com a presença de alumínio sobre uma camada de 10 nm com mistura de ferro e alumínio, a amostra tratada a 600°C apresentou composição com ferro difundido do substrato a partir de 40 nm de profundidade e de cromo a partir de aproximadamente 80 nm. (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012).

A formação de um revestimento com composição mais complexa, com presença de óxidos de ferro proveniente do substrato, para os filmes de alumina tem importância devido a presença do íon Fe³⁺. A espécie Fe³⁺, proveniente do α -Fe₂O₃, forma um composto como (Fe_xAl_{1-x})₂O₃, entrando na matrix Al-O. Esse fenômeno pode ser o responsável pela diminuição da temperatura de formação de uma alumina aderente e estável, elevando a proteção à corrosão do substrato revestido (STÖBER et al., 2006).

Outro fator que também é de extrema importância, ao se esclarecer os efeitos que o tratamento térmico tem sobre a qualidade de um filme produzido via *dip coating* em sol-gel, é o fato de existir a possibilidade de incompatibilidade térmica. Nos casos em que o substrato apresenta comportamento muito diferente daquele apresentado pelo material do revestimento, no que tange à dilatação térmica, quando o conjunto é exposto a elevadas temperaturas, é possível que ocorra a formação de falhas e trincas (OLDING, SAYER, BARROW, 2001). Normalmente, a questão da elasticidade térmica do filme cerâmico é resolvida com a presença de resíduos orgânicos provenientes do precursor da sol-gel. Entretanto, é justamente o

tratamento térmico o mais provável responsável pela decomposição dessas espécies de natureza orgânica (TIWARI et al., 2011).

2.4.7 Substrato e adesão

Um dos fatores mais importantes no desenvolvimento de novas tecnologias de proteção à corrosão por aplicação de recobrimentos é a adesão entre o revestimento e o substrato. Essa adesão pode ser influenciada, não só pelos parâmetros de deposição, mas também pelas condições de exposição no meio corrosivo, como o tempo em que o sistema substrato/revestimento está em contato com o meio corrosivo e sua corrosividade (BAJAT et al., 2008). Os principais parâmetros de deposição, que têm papel fundamental na adesão do filme produzido por *dip coating* em sol-gel, são: a composição da sol utilizada, a temperatura e o tempo de sinterização, a rugosidade da superfície do substrato, a microestrutura do revestimento e sua fractografia (o estudo das fraturas nas superfícies dos materiais) (LIU et al., 2008).

Apesar do controle de todos os parâmetros pertinentes, a qualidade dos revestimentos reside, principalmente, na etapa de pré-tratamento do substrato, que é realizada com a finalidade de fornecer proteção à corrosão ao substrato sem recobrimento e aumentar a força das ligações entre o material usado como revestimento e o substrato, alcançando a melhor adesão entre substrato e a primeira camada de revestimento. Sem adesão, as camadas adicionadas posteriormente podem sofrer delaminação, quando expostas a ambientes corrosivos (MANSFELD, PEREZ, 1995). Desse modo, o aprimoramento das interações físicas e químicas na interface substrato/revestimento pelo pré-tratamento dificulta a delaminação do revestimento sob exposição à ambientes agressivos por longos períodos de tempo, prolongando a vida útil do material (PETRUNIN, NAZAROV, MIKHAILOVSKI, 1996).

Para esse fim, uma série de etapas de pré-tratamentos de superfície foi desenvolvida, de modo a favorecer uma melhor adesão do recobrimento ao substrato, considerando a aspereza do substrato, a presença de contaminantes e a natureza das interações. Isso faz com que o processo de pré-tratamento englobe desde a limpeza até a conversão da superfície a óxidos, hidróxidos ou sais metálicos, conhecidos como revestimentos de conversão. Esse revestimento de conversão age diretamente na melhoria da adesão, dando origem a

propriedades interfaciais essenciais, que incluem um local de ligação eficaz e contínua durante a vida útil do material, insolubilidade, impermeabilidade e flexibilidade (PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003).

2.5 Revestimentos de conversão

Revestimentos de conversão são camadas inorgânicas finas formadas na superfície do substrato metálico através de reações que ocorrem entre a superfície metálica e uma solução de determinada composição. São aplicados para conferir ao substrato metálico maior resistência à corrosão ou para facilitar a produção de revestimentos inorgânicos, híbridos ou orgânicos e aplicação de tintas (OGLE, BUCHHEIT, 2007).

Durante a produção de revestimentos cerâmicos pela técnica de *dip coating* em sol-gel, usando como substrato um metal que sofre corrosão facilmente, tal como aço carbono ou o aço doce, um óxido fracamente ligado e não protetor é formado na interface revestimento/metal, durante a deposição. Esse óxido, pouco aderente, favorece a delaminação do revestimento final formado, durante a etapa posterior de tratamento térmico a temperaturas mais elevadas, o que resulta em propriedades anticorrosivas não-satisfatórias do filme (PERDOMO et al., 1998). Uma maneira de prevenir esse efeito é a aplicação de um revestimento de conversão antes do recobrimento do substrato com o revestimento final. A conversão da superfície ativa (substrato sem recobrimento) em superfície inativa pelo uso de um pré-tratamento que origina um revestimento de conversão, é capaz de formar mais pontos de ancoragem na superfície através da mudança de composição química da mesma e da rugosidade formada (BAJAT et al., 2008). Esses pontos de ancoragem são formados através da transformação de uma parte superficial do material estruturado em um dos componentes do filme protetor resultante, conferindo à superfície do metal um único potencial e neutralizando os sítios anódico e catódico de corrosão galvânica (NARAYANAN, 2005).

Os revestimentos de conversão mais conhecidos são aqueles produzidos a base de cromatos e fosfatos. O primeiro, é mais utilizado para metais leves, como o alumínio, e em ligas metálicas usadas no setor aeroespacial para posterior recobrimento com tinta (OGLE, BUCHHEIT, 2007). As camadas de fosfato são mais usadas em ligas ferrosas, como o aço e tem se mostrado um agente potencializador da aderência de revestimentos formados por sol-gel (RUHI et al., 2006; ZHOU, YANG, TROCZYNSKI, 2006). Estudos têm sido relatados na

literatura utilizando camadas de fosfato de zinco como camada intermediária entre o substrato metálico e o revestimento formado por sol-gel (RUHI et al., 2006; ZHOU, YANG, TROCZYNSKI, 2006; RUHI et al., 2008).

Outros estudos propõem o uso de cério ou de silanos para promover uma superfície inerte, resultando em melhor adesão não só de revestimentos cerâmicos, mas também para tintas e revestimentos orgânicos à base de resina epóxi (PETRUNIN, NAZAROV, MIKHAILOVSKI, 1996; PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003; CUI et al., 2012; YI et al., 2012; VALDEZ et al., 2014).

Segundo Tiwari e seu grupo de estudo (2011), o revestimento de conversão de fosfato de zinco pode ser substituído por revestimento de conversão misto de sílica e de oxi-hidróxido de alumínio, formando um revestimento compósito de materiais nanocerâmicos contendo Al_2O_3 , SiO_2 , $\alpha-Fe_2O_3$ e Fe_3O_4 . Esse revestimento forma uma camada de barreira eficiente e aumentando a proteção à corrosão do filme de alumina.

No presente tópico, serão apresentadas brevemente as principais metodologias de produção de revestimentos de conversão já estabelecidos na literatura e/ou aplicados industrialmente, enfatizando suas vantagens e desvantagens. Em seguida, maior ênfase será dada às formas de produção de revestimentos de conversão por metodologias alternativas.

2.5.1 Fosfatização

Camadas de fosfatos terciários, normalmente ligados a cátions metálicos divalentes de um ou dois elementos diferentes, são formadas pela exposição e contato do substrato a um banho chamado fosfatizante. O fosfato metálico insolúvel deposita-se na superfície do metal de base, modificando suas propriedades. Essas camadas podem ser amorfas ou cristalinas, cada uma com diferentes funções (OGLE, WOLPERS, 2003).

Camadas amorfas de fosfato normalmente conferem apenas proteção à corrosão temporária e são formados por fosfatização alcalina ou fosfatização sem enxágue, onde a solução é aplicada diretamente na peça que se deseja converter e a mesma é seca naturalmente, sem lavagem (BANCZEK, 2008).

Já as camadas cristalinas de fosfato agem na proteção à corrosão devido a sua natureza não condutora. Os vazios entre os cristais de fosfato também têm importância, fornecendo

ancoragem para revestimentos que podem ser colocadas sobre a camada de conversão, aumentando a aderência desses ao substrato (BANCZEK, 2008).

Os revestimentos de conversão de fosfato dependem dos aditivos contidos no banho fosfatizante, como os íons divalentes de níquel, zinco e manganês, e do substrato onde serão depositados. Os substratos mais comumente submetidos à fosfatização são os substratos ferrosos (aços e ferro fundido), alumínio e suas ligas, zinco e suas ligas e cádmio e suas ligas. Outro fator importante para a formação dos revestimentos de fosfato é a composição do banho fosfatizante. O banho mais comum é formado por fosfato primário de zinco, ácido fosfórico e aceleradores (nitratos e cloratos). Os aceleradores têm duas principais funções: despolarizar a superfície do metal, em particular nas áreas de densidade eletrônica elevada (catódicas), e oxidar os metais dissolvidos nas regiões de ataque (anódicas), causando a precipitação de sais insolúveis de fosfato (BANCZEK, 2008).

Verifica-se que o uso desse pré-tratamento superficial é muito agressivo ambientalmente, devido aos metais pesados presentes (BANCZEK, 2008) e da geração de um elevado volume de efluente líquido, em função das etapas de enxágue (TAMILSELVI, M et al., 2015). Além disso, a aplicação da fosfatização em escala industrial também carrega consigo um outro desafio: a elevada geração de resíduo sólido. Em média há a geração de 2 g/m² a 4 g/m² de uma lama constituída basicamente por fosfato férrico (FePO₄), que deve ser destinado como resíduo industrial, ou serão os principais responsáveis pelo fenômeno de eutrofização artificial de corpos d'água (REIS, BARITS, 2004).

Apesar desses inconvenientes, contudo, o processo de fosfatização tem se mantido, desde 1869, quando foi desenvolvido, como o mais robusto e o mais utilizado na indústria automotiva, de eletrodomésticos e de deformação a frio para a produção de revestimentos de conversão. Todos os estudos que se seguiram ao longo de todos esses anos ainda não conseguiram solucionar suas desvantagens (SOBRINHO, 2006; KAMARAJ, 2016).

De maneira categórica, a camada formada por fosfatização não age na proteção a corrosão, principalmente devido a sua elevada porosidade. Entretanto, é conhecido o poder sinérgico do revestimento de conversão de fosfato com aplicação de diferentes tipos de recobrimentos (tintas, cerâmicos, entre outros) (MONTEMEZZO, 2003; TAMILSELVI, M. et al., 2015). Enquanto substratos de aço doce fosfatizados apresentaram 60% de sua área corroída após apenas dois ciclos de 16 horas de exposição à névoa salina, os pós-selados com solução de silicato de sódio por diferentes períodos de tempos, apresentaram área corroída entre 5 e 10% após dois ciclos de mesmo tempo (LIN, LU, KONG, 2008).

As principais finalidades da camada de fosfato são (ANDRADE, OLIVEIRA, 2001; MONTEMEZZO, 2003; KAMARAJ, 2016):

- preparar a superfície metálica para receber um recobrimento de natureza metálica, cerâmica ou polimérica;
- preparar o metal para sofrer deformações e minimizar qualquer fricção causada pelo uso, agindo como base de aderência para óleos lubrificantes e graxas;
- melhorar a resistência de peças metálicas ao facilitar a impregnação de óleos e ceras;
- proteger temporariamente peças a serem recobertas;
- aumentar sensivelmente a ancoragem para aplicação de tintas e revestimentos cerâmicos ao substrato.

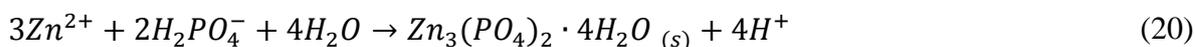
A camada do sal de fosfato metálico é formada, inicialmente, por uma reação de corrosão da superfície do metal, onde se pode admitir as reações anódica (Reação 12) e catódica (Reação 13). A reação global é mostrada na Reação 14 (NARAYANAN, 2005).



Nesse caso, o ácido fosfórico age como agente corrosivo, formando o fosfato primário (fosfato monobásico) do metal predominante no substrato, que é solúvel. Já os fosfatos secundários e terciários, também formados a partir da reação com o metal do substrato, são, respectivamente, fracamente solúveis e insolúveis, podendo se depositar na superfície do substrato. Dessa maneira, é estabelecido então o seguinte equilíbrio (Reações 15 e 16) (NARAYANAN, 2005).

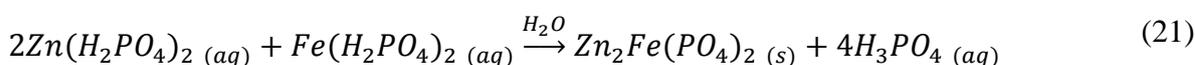


Os casos mais comuns de fosfatização são aqueles nos quais os banhos utilizados são à base de zinco e os substratos são ferrosos. Dessa maneira as principais reações que acontecem são as mostradas nas Reações 17-20.



A Reação 18, mostra a ação do íon hidrônio (Reação 17) sobre o substrato de ferro, formando o íon Fe^{2+} . Já na Reação 19, tem-se a formação do fosfato de ferro primário (fosfato de ferro II diácido), que é solúvel. Por sua vez, a Reação 20 apresenta a formação do fosfato de zinco terciário tetrahidratado (hopeíta), que é insolúvel e é um dos principais componentes da camada de fosfato de zinco (SATO, 1987).

Na reação que ocorre entre o fosfato de ferro primário e a espécie hopeíta (Reação 21), forma-se outro componente da camada de fosfato de zinco, a fosfofilita (SATO, 1987). Em banhos fosfatizantes por imersão e sem agitação, haverá uma relação de 95% de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) para 5% de hopeíta ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) na camada de conversão de fosfato final.



Camadas de conversão de fosfato de zinco têm sido estudadas para aplicação em próteses cirúrgicas de ligas de Mg-Mn-Zn (XU, ZHANG, YANG, 2009), com resultados satisfatórios, no que tange à redução da corrosão em meio de fluido corporal simulado, ainda que não a tenha extinguido por completo. Também se observou uma melhor biocompatibilidade das peças fosfatadas, em relação à liga estudada sem o pré-tratamento, devido à formação de uma fase hidroxiapatita.

A camada de fosfato também foi utilizada para melhorar a aderência de revestimento híbrido de alumina, produzido por *dip coating* em sol-gel sobre aço doce. Verificou-se que esse efeito deveu-se à formação de uma camada de fosfato porosa e sem trincas, o que possibilitou uma penetração mais eficiente do revestimento de alumina nos poros formados (ZHOU, YANG, TROCZYNSKI, 2006). Resultado semelhante foi encontrado com aço galvanizado revestido com resina epóxi, submetido à aplicação de camada intermediária de fosfato. Houve um aumento significativo da resistência à transferência de carga em NaCl 3% m/v, devido às transformações morfológicas promovidas na superfície do substrato com a

fosfatização, o que ocasionou um efeito positivo na adesão do revestimento de epóxi (BAJAT et al., 2008).

2.5.2 Cromatização

O uso de cromatos no tratamento de superfícies data do início do século XX, inicialmente combinado com outros sais, como o carbonato, bicarbonato e o fosfato. Mas o reconhecimento em larga escala desse tipo de processo, para favorecer a resistência à corrosão de superfícies metálicas em diversos meios, começou na década de 1950. É largamente conhecida como uma prática convencional para proteção à corrosão de peças de alumínio usadas em projetos aeroespaciais (OGLE, BUCHHEIT, 2007; VIROULAUD et al., 2017)

O processo de cromatização é uma técnica em que o revestimento é obtido a partir de soluções de cromatos aplicadas sobre superfície metálica, principalmente de magnésio e alumínio, para melhorar a resistência à corrosão e aumentar a aderência de tintas (EPPENSTEINER, JENNKIND, 2007). Também pode ser usado sobre superfície de óxidos ou superfícies previamente tratadas com fosfatização, para agir como selante dos poros numa ação finalizadora, melhorando o desempenho anticorrosivo do sistema em meio atmosférico (PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003; OGLE, BUCHHEIT, 2007).

As camadas de conversão à base de cromato são filmes inorgânicos, finos e amorfos, compostos por uma mistura de óxidos e hidróxidos derivados da oxidação química do substrato e da redução, hidrólise, precipitação e condensação de espécies presentes na solução (EPPENSTEINER, JENNKIND, 2007).

Quando a camada se forma, o íon crômio (VI) é parcialmente reduzido a íon crômio (III). Os íons crômio (VI) não-reduzidos ficam aprisionados sob a camada na forma de crômio hexavalente, o que confere ao processo uma característica desejada: a produção de um filme autorregenerador. Uma vez que a camada é formada por óxidos de crômio trivalentes, em uma mistura complexa de compostos de crômio, e contém a espécie hexavalente em seu interior, com a deterioração do óxido na camada ao longo do tempo, o íon crômio (VI) presente regenera a camada de conversão, sendo reduzido a óxido trivalente (GRAY, LUAN, 2002; EPPENSTEINER, JENNKIND, 2007).

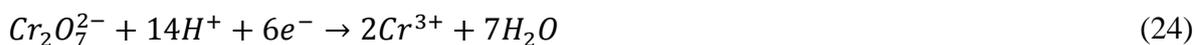
Com a reação de redução dos íons crômio, há a elevação do pH, o que faz com que haja a formação de várias espécies de óxidos de crômio no filme. A dificuldade de determinar

a composição do revestimento de conversão está justamente nesse fato, já que se espera que ocorra reações que produzam espécies básicas hidratadas de Cr(III)-Cr(VI) e oxi-hidróxidos de crômio e do metal base (EPPENSTEINER, JENNKIND, 2007).

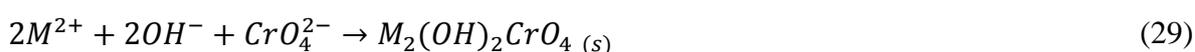
Alguns autores sugerem algumas reações, começando pela dissolução do metal e a redução dos íons H^+ da água (Reações 22 e 23) (GENTIL, 2003; VASQUES, 2016).



A redução do crômio (VI) a crômio (III) pode acontecer de três maneiras, dependendo do pH da solução original (Reações 24-26).



E a precipitação das espécies de crômio com a formação do filme pode ser dada pelas Reações 27-29, onde M representa o metal da superfície.



Existem poucos estudos nas últimas décadas apontando o uso da cromatização para melhorar a proteção à corrosão e a adesão de outros recobrimentos, mesmo para o alumínio, substrato em que ela já é largamente utilizada. O motivo é a preocupação em torno da ação carcinogênica e tóxica do crômio hexavalente, evidenciada a partir da década de 1980. Esse fato fez com que o uso de cromato e compostos contendo esse íon fosse limitado por diversas normas da Agência de Proteção Ambiental (EPA), em 1982. Os estudos atuais têm sido concentrados para o desenvolvimento de técnicas que substituam a cromatização (ZHU, VAN OOIJ, 2003; VIROULAUD et al., 2017).

2.5.3 Revestimentos de conversão alternativos

Recentemente, em função dos danos ambientais e à saúde relacionados ao uso da fosfatização e da cromatização, novos estudos propõem o uso de revestimentos de conversão alternativos a aqueles produzidos com estes processos. Assim, são propostos revestimentos de conversão a base de cério ou de silanos, para promover uma superfície inerte e com melhor adesão, não só de revestimentos cerâmicos, mas também para tintas e revestimentos orgânicos à base de resina epóxi (PETRUNIN, NAZAROV, MIKHAILOVSKI, 1996; PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003; CUI et al., 2012; YI et al., 2012; VALDEZ et al., 2014). Tiwari e seu grupo de estudos (2011) propõem a substituição do revestimento de conversão de fosfato de zinco por um revestimento de conversão misto de sílica e de oxi-hidróxido de alumínio, formando um revestimento compósito de materiais nanocerâmicos contendo Al_2O_3 , SiO_2 , $\alpha-Fe_2O_3$ e Fe_3O_4 . Segundo os autores, essa camada de barreira seria eficiente e aumentaria a proteção à corrosão de filmes de alumina.

Alguns desses processos alternativos serão apresentados a seguir.

2.5.3.1 *Camadas à base de cério*

Novos esforços se concentram em obter uma alternativa para proteção à corrosão de ligas de alumínio para a indústria aeroespacial, promovida principalmente pela aplicação de compostos de cromo. Nesse caso, tem se destacado o desempenho de solução de sais de cério, relatados pela primeira vez como uma opção ao processo de cromatização em meados da década de 1980 (HINTON, ARNOTT, RYAN, 1984).

A solução que dá origem ao revestimento de conversão à base de cério é composto, principalmente, por um sal de cério em pouca quantidade (geralmente, $CeCl_3$) e peróxido de hidrogênio, o qual atua como um agente melhorador da performance do cério, reduzindo o tempo necessário para a formação da camada (WILSON, HINTON, 1988).

A presença do peróxido de hidrogênio provoca a formação de complexos de peróxido de cério trivalente, como o $Ce(H_2O_2)^{3+}$. Esses complexos são então desprotonados, oxidados e precipitados na superfície da liga de alumínio na forma de uma camada insolúvel, composta por peróxidos da espécie Ce(VI), como o $Ce^{(VI)}(O_2)(OH)_2$ (SCHOLES et al., 2006). O

revestimento propriamente dito forma-se devido à atividade galvânica entre a matriz da liga de alumínio e os intermetálicos dispersos em sua microestrutura. Com o aumento do pH na solução, nos sítios catódicos e em suas vizinhanças; ocorre a precipitação da camada, composta por uma mistura complexa de óxidos e hidróxidos de cério (DABALÀ et al., 2001).

Dabalà e colaboradores (2001) avaliaram qual era o melhor sal de cério a ser utilizado, comparando os resultados de proteção à corrosão obtidos pelas camadas produzidas nos dois casos estudados (sais a base de cloreto e de nitrato), com a camada produzida por cromatização. Os autores observaram que o revestimento de conversão produzido pela solução de nitrato de cério era mais homogêneo e livre de defeitos, se comparado com aquele produzido a partir da solução de cloreto de cério. Os mesmos autores ainda observaram que a composição da liga de alumínio usada como substrato também apresentava influência na espessura e qualidade do revestimento, uma vez que maiores espessuras foram obtidas sobre a liga estudada que continha partículas intermetálicas com características catódicas mais dispersas na matriz de alumínio. Ainda que os valores de resistência do revestimento para as camadas à base de cério tenham se mostrado satisfatórios, em todas as condições de substrato e solução estudadas, as performances anticorrosivas das camadas de cério foram inferiores às obtidas com as camadas de cromato.

Entre os parâmetros importantes para a deposição dessa camada, o grupo de estudos de Johnson (2003) mostrou que a temperatura usada na limpeza alcalina do substrato (no trabalho citado, a liga de alumínio 7075-T6), apresentou grande influência na microestrutura da camada de conversão produzida. Os cupons limpos a 43°C apresentaram camada com trincas em maior extensão do que aqueles limpos a 55°C. Além disso, também foi observada uma intensa relação entre a microestrutura do revestimento e seu desempenho anticorrosivo em névoa salina.

2.5.3.2 *Silanos*

Outra alternativa ao uso de revestimentos de conversão à base de cromo é a aplicação de filmes de silano. Inicialmente, na década de 1990, estes filmes eram usados para aumentar a adesão em substratos de vidro. Porém, estudos mais recentes mostram que podem ser aplicados a uma variedade maior de substratos. Os filmes de silano agem promovendo maior adesão de revestimentos orgânicos, como tintas e polímeros. Podem ser usados também para

proteção à corrosão de materiais metálicos por curtos períodos de tempo (normalmente, até receber pintura ou recobrimento) (TRABELSI et al., 2005).

O uso destes revestimentos de conversão é de maior interesse, não apenas pelo fato de não apresentar caráter nocivo ao meio ambiente, como é o caso dos cromatos, mas principalmente por sua característica híbrida orgânico-inorgânica, o que os torna a opção ideal para camada intermediária entre substratos metálicos e recobrimentos orgânicos. Os grupamentos orgânicos presentes em sua estrutura conferem ao silano características de materiais poliméricos, tais como maior flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional com camadas de tintas. Os grupamentos inorgânicos, por outro lado, são responsáveis pelas características cerâmicas que o filme apresenta, como resistência à corrosão e ao desgaste, durabilidade e adesão a substratos metálicos (VAN OOIJ et al., 2005).

Silanos apresentam a fórmula geral $X_3Si(CH_2)_nY$, onde X normalmente é um grupo alcóxi hidrolisável, como etóxi ($-OCH_2CH_3$) ou metóxi ($-OCH_3$), e Y pode ser um grupamento metila, originando um silano não-funcional, um grupo organofuncional, produzindo um silano funcional, ou ainda um grupo X_3Si , formando um bis-silano. Esse último tipo parece ter desempenho superior no que tange a proteção à corrosão (SUBRAMANIAN, VAN OOIJ, 1999; PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003; ZHU, VAN OOIJ, 2004).

Para pintura industrial, a camada de silano é aplicada entre o substrato e uma camada de primer, usado convencionalmente antes da tinta que fica na camada mais externa do sistema. Revestimentos de bis-silano, sobre o metal base, e posterior camada de silano funcional antes da camada de tinta são também relatadas na literatura (SUBRAMANIAN, VAN OOIJ, 1999).

A deposição de filmes de silano é feita através da técnica de *dip coating* em sol-gel, uma vez que a solução usada passa por uma etapa de hidrólise e condensação, de maneira análoga à já descrita na seção 2.4.2, sendo utilizado todo o aparato convencionalmente empregado para os filmes produzidos por *dip coating* (PLUEDDEMANN, 1983; ZHU, 2005). Em seguida, aplica-se um tratamento térmico a baixa temperatura (entre 100°C e 200°C) para densificação do filme formado, sem alterar a composição química do mesmo, ou seja, evitando a decomposição dos grupamentos orgânicos (DEFLORIAN, ROSSI, FEDRIZZI, 2006).

Os silanos não são usados com frequência como camada protetora, pois a reação de hidrólise que forma a ligação Si-O-M (onde M é o metal de base) é uma reação reversível, especialmente em casos em que o hidróxido do metal de base é solúvel no meio corrosivo. A

tentativa de se desenvolver um revestimento de silano em multicamadas, para aumentar sua proteção à corrosão, também não foi satisfatória, pois camadas muito espessas se apresentaram com mais falhas e maior fragilidade (ZHU, VAN OOIJ, 2004).

Outro problema decorre do fato de apenas uma pequena parcela dos silanos ser solúvel em água, o que faz com que a variedade de composição da sol-gel precursora seja limitada. Além disso, as soluções apresentam pouca estabilidade e podem causar ataques altamente corrosivos aos materiais estruturados. Tem-se tentado solucionar esse problema com a adição de aditivos estabilizantes e de inibidores de corrosão (VAN OOIJ et al., 2005).

2.5.3.3 *Nanocerâmicos*

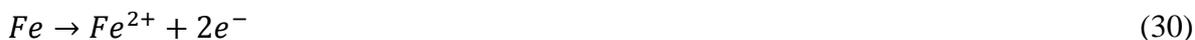
Várias tecnologias têm sido estudadas com o objetivo de se substituir o uso das técnicas de fosfatização na indústria para obter melhor aderência entre o substrato e os recobrimentos aplicados, como tintas e revestimentos cerâmicos (OGLE, BUCHHEIT, 2007). A geração de processos de tratamentos superficiais que foram alcançados com o crescimento da nanotecnologia, apresenta-se como uma possível alternativa para esse fim (BOSSARDI, 2007).

A produção de filmes nanocerâmicos é feita a partir da combinação da nanoestrutura de óxidos metálicos e de metais, como o zircônio e/ou titânio. A camada de conversão formada assume características nanocerâmicas, com espessura mínima e uniforme na faixa entre 20 nm a 50 nm, o que confere ao substrato propriedades ideais para o recobrimento com tinta, como aderência, flexibilidade, ausência de efeito revelador de fundo e resistência à corrosão (DRONIOU, FRISTAD, LIANG, 2005; TEPE, GUNAY, 2008).

Para a produção dessas camadas, são usadas sóis dopadas com partículas nanométricas dos metais mencionados, que conferem ao filme formado uma maior resistência à corrosão. O revestimento é produzido em um tempo reduzido (20 a 30 segundos) e estudos mostram que ao longo desse tempo a taxa de deposição do óxido metálico atinge um patamar de estabilidade, enquanto a incorporação das partículas nanométricas continua sempre aumentando, selando os espaços vazios formados na camada porosa de óxido (DRONIOU, FRISTAD, LIANG, 2005).

Usando como exemplo o zircônio, sabe-se que o processo químico para obtenção da camada nanocerâmica se inicia com a ativação da superfície metálica. É importante ressaltar

que os metais de base mais indicados para esse uso são o ferro (Reação 30) e o zinco. A ativação ocorre de maneira concomitante aos processos de redução do oxigênio ou de evolução do hidrogênio (Reações 31 e 32).



A Reação 31 mostra que há um aumento no pH da interface próximo aos sítios ativos, o que irá favorecer as reações (Reação 33 e Reação 34) que levam à precipitação de ZrO_2 .



O processo proposto é capaz de produzir uma camada resistente à corrosão, sem geração de resíduos orgânicos ou contendo metais pesados. Além disso, o processo de produção de filmes nanocerâmicos ocorre em temperatura ambiente, o que representa uma economia significativa. A principal desvantagem é a possibilidade da produção de camadas com defeitos superficiais e uma alta porosidade, uma vez que este processo não compreende uma etapa de densificação do filme e sofre com maior intensidade efeitos de uma possível contaminação, seja da solução ou do substrato (BOSSARDI, 2007).

2.5.3.4 Sol-gel

O uso de sol-gel na produção de camadas de conversão para melhorar a adesão entre o substrato e o revestimento final tem se mostrado uma alternativa relativamente barata e eficiente, em substituição principalmente à fosfatização, com maior flexibilidade no que diz respeito ao substrato a ser recoberto e à natureza do recobrimento que se deseja aplicar (OGLE, BUCHHEIT, 2007). Os processos alternativos mencionados anteriormente têm sua utilização direcionadas para aplicações mais específicas: as camadas a base de cromato e de cério são ideais para ligas de alumínio; as partículas nanométricas são incorporadas em sóis orgânicos, para melhorar a adesão visando a aplicação de tintas; e as camadas de silanos são

usados para filmes orgânicos. Com exceção das camadas a base de fosfato, poucos processos se mostram como uma alternativa para revestimentos de diferentes naturezas: cerâmicas, orgânicas e híbridas (orgânica-inorgânica).

As camadas de conversão produzidas através do processo sol-gel oferece essa dinâmica desejável para diferentes substratos e recobrimentos finais e podem ser usadas para substituir o revestimento de fosfato de zinco, uma vez que não geram resíduos ambientalmente agressivos, como ocorre com a fosfatização (ZHELUDKEVICH, SALVADO, FERREIRA, 2005).

Em se tratando de revestimentos de alumina produzidos a partir de sol-gel, destaca-se o uso de dois revestimentos de conversão produzidos por sol-gel: sílica (TIWARI et al., 2007; VASCONCELOS, OREFICE, VASCONCELOS, 2007; MARSAL et al., 2013) e de oxihidróxido de alumínio (TIWARI et al., 2011). Estes serão os revestimentos de conversão avaliados no presente estudo.

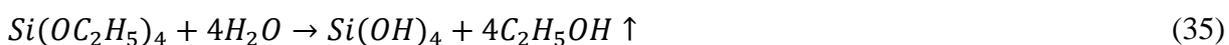
2.6 Camada de sílica

A produção de sílica por sol-gel é um dos assuntos mais discutidos na literatura, seja na forma de fibras, pó, xerogel ou filme. O estudo da sílica como um filme produzido por sol-gel se desenvolveu principalmente pelo fato da sílica fazer parte de uma classe de materiais que têm a característica de fornecer proteção aos substratos ferrosos como o aço, não sendo ambientalmente agressivo e exibindo excelentes propriedades anticorrosivas (ALBERT et al., 2015). Devido a sua durabilidade térmica e química, filmes de sílica são objeto de interesse real para proteção contra oxidação e corrosão ácida em elevadas temperaturas (> 300°C) (MENNING et al., 1998; THIM et al., 2000), principalmente com os problemas relacionados ao uso da cromatização (GUGLIELMI, CARTURAN, 1988).

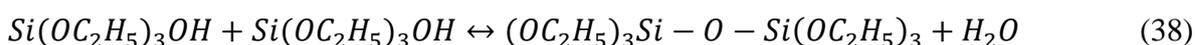
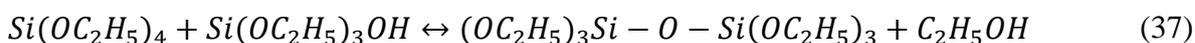
As camadas de sílica por *dip coating* em sol-gel são obtidas de maneira semelhante às aquelas descritas para os silanos, na sessão 2.5.3.2. A produção da sol geralmente usa como precursor alcóxidos de silício, dentre os quais destaca-se o tetraetoxisilano (TEOS), com fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2)_4$ (CHEN, TSUCHIYA, MACKENZIE, 1986). A seleção das substâncias escolhidas como precursor e solvente tem efeito sobre a taxa de hidrólise e de condensação, essenciais para o sucesso do processo sol-gel. O uso do TEOS, aliado ao etanol como solvente, tem se mostrado uma boa opção, uma vez que ambos não possuem toxicidade

elevada e fornecem um gel com boa quantidade de óxido (aproximadamente $0,2 \text{ g cm}^{-3}$), com constante de hidrólise alta (em torno de $3 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e tempo de gelificação dentro da média (210 h) (CHEN, TSUCHIYA, MACKENZIE, 1986).

A taxa da reação de hidrólise (Reação 35) do TEOS (DISLICH, HINZ, 1982) é de difícil determinação, devido à mudança espontânea de ligante entre o precursor e o solvente durante a reação (Reação 36), que pode ocorrer em concomitância com a reação de hidrólise. Isso não tem significado, no entanto, quando tanto o solvente quanto o precursor contêm o mesmo ligante (CHEN, TSUCHIYA, MACKENZIE, 1986).



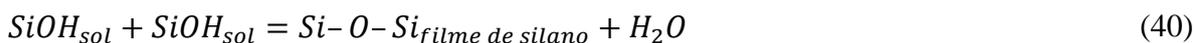
A reação de condensação, de maneira geral, não ocorre somente depois de a hidrólise estar completa. A partir do momento que há a hidrólise de um grupamento alcóxi, a condensação começa e também ocorre em concomitância com a hidrólise, formando espécies poliméricas compostas por ligações do tipo Si–O–Si. Ocorrem dois tipos de condensação: a alcoólica e a aquosa (Reações 37 e 38, respectivamente) (BRINKER, 1988).



Quando o substrato metálico é imerso na sol, o grupamento silanol é imediatamente adsorvido na superfície do metal por ligações de hidrogênio (ZHU, VAN OOIJ, 2004). Após secagem a temperatura ambiente, o filme de xerogel é formado na superfície basicamente por duas reações de condensação de extrema importância. A primeira ocorre entre os grupos silanol da sol e o hidróxido do metal base (formado devido à acidez livre da sol), dando origem à ligação M–O–Si (Reação 39), onde M é o metal de base.

A segunda reação se processa devido ao excesso de grupos silanol adsorvidos na superfície do metal, que reagem entre si, formando um filme de siloxano através da ligação Si–O–Si (Reação 40). Essas ligações recém formadas são as responsáveis pela excelente adesão do filme de silano ao substrato metálico (PALANIVEL, ZHU, VAN OOIJ, 2003).





O filme de silano é então transformado em filme de sílica através de decomposição térmica (Reação 41) (DISLICH, HINZ, 1982). Esse processo funciona não só como ferramenta para mudar a composição química do revestimento, mas também para promover a densificação do filme e a remoção de poros presentes, fazendo com que as características já mencionadas da sílica se somem ao fato do filme ser livre de defeitos e de baixa porosidade e contribuam para um melhor desempenho anticorrosivo do mesmo (GALLARDO et al., 2003).



Albert e colaboradores (2015) produziram revestimentos de sílica a partir de sol de TEOS (com etanol como solvente e ácido clorídrico como catalisador) para estudar as principais diferenças entre um filme de sílica compacto e outro mesoporoso, sobre substrato de zinco. Os poros no filme mesoporoso não apresentaram efeito significativo no que tange à resistência à corrosão em solução de sulfato de sódio $0,2\ g\ L^{-1}$, uma vez que todas as amostras tiveram desempenho anticorrosivo muito superior ao zinco sem recobrimento. Qualitativamente, essa resistência à corrosão se mostrou proporcional à espessura do filme, que por sua vez depende diretamente dos agentes sililantes (promotores de hidrofobicidade) (FARIAS, AIROLDI, 2000) e do número de camadas aplicadas por *dip coating*. A ação desses agentes sililantes se mostrou vantajosa por duas razões: aumentou a resistência à corrosão e impediu o contato do eletrólito com o substrato nos sistemas porosos.

O grupo de estudos de Vasconcelos (2000) preparou revestimento de sílica por *dip coating* em sol-gel, usando uma sol de TEOS em água ácida ($pH = 1,5$), sobre aço inoxidável AISI 304. Os autores variaram a temperatura do tratamento térmico depois de secagem a $80\ ^\circ C$, distribuindo as amostras produzidas de modo que uma parte não passou por tratamento térmico, enquanto outra foi submetida a temperatura de $400\ ^\circ C$ e outra parte, a $600\ ^\circ C$. A espessura do filme se elevou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Foi verificado ainda que o filme era formado, basicamente, por três camadas: uma de maior espessura e mais próxima da superfície, rica em oxigênio e silício; uma camada intermediária, com presença de silício, oxigênio e ferro; e uma terceira camada com ferro e oxigênio. Em relação à proteção à corrosão em ácido sulfúrico $0,5\ mol\ L^{-1}$, foi observado que o filme tratado somente a $80\ ^\circ C$ e o que foi submetido a $400\ ^\circ C$, apresentaram densidades de corrente

de corrosão menores do que foi obtido para o aço inoxidável sem recobrimento. Importante destacar que o filme exposto a temperatura de 400 °C mostrou a menor densidade de corrente de corrosão e maior potencial de corrosão, se comparado ao filme tratado a 80 °C. Isso é explicado porque, em temperaturas mais elevadas, ocorre uma diminuição na concentração de grupos hidroxila, que aumenta a estabilidade química e mecânica do revestimento.

Adelkhani, Nasoodi e Jafari (2014) usaram TEOS como precursor, etanol como solvente e NH₃ e HNO₃ como catalisadores para produzir camada de conversão de sílica em substrato de alumínio e avaliaram a importância da acidez da sol, da velocidade de retirada do substrato da sol e da temperatura de tratamento térmico, nas propriedades de proteção à corrosão do filme, sempre usando estudos univariados. A sol que tinha a NH₃ como catalisador apresentava pH = 9, enquanto a que usava o HNO₃ tinha pH = 1. As velocidades de retirada do substrato, após 1 minuto de imersão, testadas foram de 5 cm min⁻¹ e 20 cm min⁻¹, enquanto que as temperaturas de tratamento térmico estudadas foram de 100 °C e 300 °C, por 1 hora. Assim, os autores verificaram que, para a temperatura de 100 °C, o parâmetro velocidade de emersão não apresentou efeito significativo na topografia do filme, avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes formados nessa condição térmica, usando ambos os valores de velocidade estudados, foram homogêneos e pouco rugosos. No maior valor de velocidade empregado, o efeito da acidez da sol foi mais evidenciado, sendo formada uma camada lisa, a partir da sol ácida, e um filme com várias trincas, a partir da sol alcalina. Entretanto, esse parâmetro não teve grande influência na morfologia do revestimento produzido, quando velocidade de 5 cm min⁻¹ foi usada. Um efeito negativo na morfologia do filme, com surgimento de falhas e de regiões circulares não recobertas, com diâmetro de até 500 nm, foi verificado para o menor valor de velocidade de emersão, quando houve um aumento de temperatura de 100°C para 300°C.

Os mesmos autores também observaram um aumento mais significativo da espessura do filme com a elevação da velocidade, do que com a elevação da temperatura, o que parece ter influenciado em grande extensão o desempenho anticorrosivo do revestimento de conversão. Em todos os casos, o aumento da velocidade de emersão fez com que a densidade de corrente de corrosão diminuísse, com exceção do filme produzido em sol alcalina e tratado a 300°C, que apresentou densidade de corrente de corrosão maior, quando retirado com 20 cm min⁻¹ do que quando retirado com 5 cm min⁻¹. Essa inversão na influência da velocidade de retirada, que ocorreu quando o substrato foi imerso na sol alcalina e tratado termicamente a 300°C, foi provavelmente devido aos defeitos encontrados na topografia do filme. O parâmetro que apresentou maior influência nos valores de densidade de corrente de corrosão

foi a acidez da sol usada para produzir a camada de conversão. Esse comportamento era esperado devido ao fato de que corrosão por pite ou por crêvice começa antes ou se propaga de maneira mais rápida em amostras revestidas a partir de sol alcalina (BRINKER, SCHERER, 1990; ADELKHANI et al., 2007). Apesar disso, todos os filmes apresentaram desempenho anticorrosivo melhor do que aquele apresentado pelo alumínio sem recobrimento.

Tiwari e colaboradores (2007) usaram sol de TEOS, com etanol como solvente, para produzir um revestimento de sílica sobre aço inoxidável 316L, a fim de melhorar a adesão de um revestimento de alumina, produzido a partir de sol à base de isopropóxido de alumínio. Uma bi-camada de sílica foi formada, com velocidade de $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ (3 cm min^{-1}) e secagem a 100°C . O revestimento de alumina foi depositado sobre os cupons já recobertos com sílica, por *dip coating* em sol-gel, usando velocidade de 1 mm s^{-1} (6 cm min^{-1}). O sistema foi aquecido por quatro vezes seguidas a 300°C , durante 15 minutos, para aumentar a espessura do filme, antes de ser finalmente tratado termicamente a 500°C , durante 2 horas. O revestimento formado apresentou topografia homogênea e livre de defeitos, com espessura de aproximadamente $0,35 \mu\text{m}$, apresentando significativa resistência ao risco, o que confirma a melhor adesão. O potencial de pite do aço inoxidável 316L em solução de Ringer ($9 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$; $0,17 \text{ g L}^{-1} \text{ CaCl}_2$; $0,42 \text{ g L}^{-1} \text{ KCl}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$), apresentou deslocamento de 470 mV para potenciais mais positivos, depois do recobrimento, se comparado com o aço inoxidável 316L não-recoberto. O efeito sinérgico da alumina e da sílica sobre o substrato estudado ficou evidente através dos gráficos de polarização, com deslocamento do potencial de rompimento do filme de 670 mV para 1030 mV, o que pode ser explicado pelos valores de energia livre bem menores para os compostos mistos de sílica e alumina (-6901 e 2616 kJ mol^{-1} , para a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), respectivamente) do que da alumina ($-1675 \text{ kJ mol}^{-1}$) ou da sílica (-910 kJ mol^{-1}) isoladamente (SCHMIDT, LANGENFELD, NAB, 1997).

2.7 Camada de boehmita

Boehmita é o precursor de vários materiais de grande importância na indústria, como adsorventes e suporte para catalisadores no setor petroquímico e no processo de refino do petróleo (STRENGE, BOLLMANN, 1991), e como matéria-prima para preparação de

membranas cerâmicas e revestimentos (CAMPANIELLO et al., 1995; CHANGRONG et al., 1996). Um dos motivos mais atraentes para o uso de camadas de boehmita preparados por *dip coating* em sol-gel é o fato de que há a tendência da formação de filmes uniformes e transparentes (MANGE et al., 1999).

A sol utilizada nesse processo pode ser obtida de diferentes maneiras. Uma delas é a partir de boehmita nanocristalina, na forma de pó, dissolvida em água, com a adição de um ácido mineral para agir como catalisador da peptização (BOCCACCINI, KAYA, 2002). Ainda é possível obtê-la através da hidrólise de um alcóxido de alumínio (YOLDAS, 1975; ZHANG, Xin et al., 2008; TIWARI et al., 2011) ou a partir de sais de alumínio (KOBAYASHI, IMAI, KUROKAWA, 1988).

De maneira análoga a dos silanos, que podem ser considerados produtos intermediários da produção de sílica por sol-gel, na maior parte das vezes, a boehmita também é um produto intermediário da produção de alumina. Com exceção daquela iniciada com a boehmita na forma de pó, as demais rotas descritas anteriormente comprovam essa afirmação, uma vez que todas partem de outros compostos de alumínio que não a boehmita e podem chegar até alumina, dependendo das condições do processo.

A Reação 42 mostra a obtenção da sol-gel de boehmita a partir de um sal de alumínio ($AlCl_3$), o qual reage com o hidróxido de amônio, originando o hidróxido de alumínio, que se deposita na superfície dos substratos, aos quais se adere através dos grupos hidroxilas.



Com a secagem e a evaporação do solvente, ocorre a remoção parcial das hidroxilas e o filme, inicialmente composto por hidróxido de alumínio, forma uma rede tridimensional contendo as ligações Al–OH e Al–O–Al (KOBAYASHI, IMAI, KUROKAWA, 1988).

Partindo de alcóxido de alumínio, sendo o mais conhecido o isopropóxido de alumínio ($C_9H_{21}AlO_3$), uma reação de hidrólise ocorre em meio ácido (Reação 43), com formação de hidróxido de alumínio. De modo semelhante ao anteriormente mencionado, a formação do filme de oxi-hidróxido de alumínio propriamente dito ocorre na etapa de secagem, com a remoção parcial de hidroxilas.



É possível usar alguma dessas técnicas para produzir o precipitado de hidróxido alumínio, promover a peptização do mesmo com ácido, a fim de formar a boehmita em pó, após secagem. Essa boehmita é, então, adicionada à água acidificada, em concentrações controladas, para formar uma sol com composição conhecida (CAMPANIELLO et al., 1995; TIWARI et al., 2011). No presente trabalho, contudo, optou-se por utilizar uma suspensão de boehmita, produzida a partir de boehmita ácida na forma de pó, cedida pela Sasol®.

A partir de uma sol de boehmita, Zhang e colaboradores (2008) formaram um filme em substrato de vidro e observaram que, dependendo do tratamento térmico a que este foi submetido, ocorreu uma alteração topográfica. Com aumento da rugosidade, foi verificado uma influência direta nas características de hidrofobicidade do filme. Posteriormente, o mesmo grupo de pesquisa mostrou que o mesmo efeito da temperatura na rugosidade e, conseqüentemente, na hidrofobicidade do revestimento de conversão de boehmita pode ser observado sobre substrato de aço inoxidável 316L (ZHANG et al., 2009). Nessa segunda parte da pesquisa, os autores também evidenciaram a presença de γ -alumina nanocristalina e amorfa, dependendo da temperatura aplicada.

Tiwari e colaboradores (2011) utilizaram um revestimento de conversão misto, produzido a partir de um filme de xerogel de oxi-hidróxido de alumínio depositado sobre aço doce recoberto com um filme de xerogel de sílica, para melhorar a adesão de um revestimento final de alumina. O revestimento de conversão misto, após tratamento térmico a 500°C, era composto por Al_2O_3 , SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . Só a aplicação ao substrato dessa camada já agiu na proteção à corrosão do aço doce em solução de NaCl 3,5% m/v. Com a adição do revestimento final de alumina, houve a redução da densidade de corrente de corrosão, se comparado com o substrato de aço doce tratado apenas com o revestimento de conversão misto, em três ordens de grandeza, exibindo o caráter sinérgico do filme misto intermediário com o revestimento de alumina, devido à melhora na adesão do revestimento final.

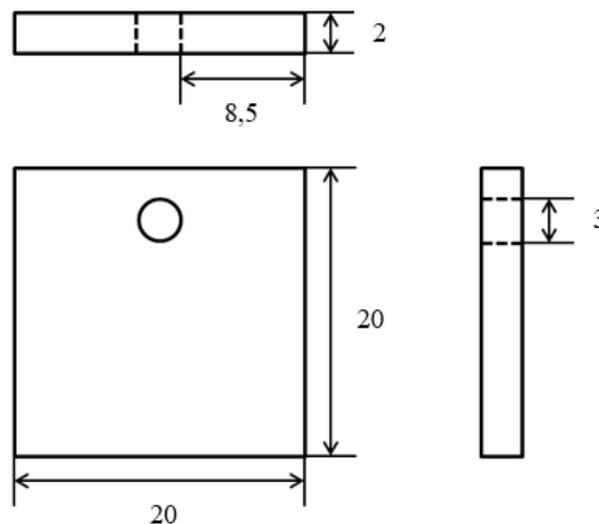
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos materiais

3.1.1 Substrato

Corpos de prova de aço carbono AISI 1020 de 20 mm x 20 mm (Figura 7) foram lixados em lixa d'água de diferentes granulometrias, de 120 a 600 mesh. Em seguida, foram polidos em alumina metalográfica com tamanho de partícula de 3 μm . Imediatamente antes à deposição, os mesmos foram limpos com acetona em ultrassom, durante cinco minutos, e posteriormente desengordurados em solução de KOH 4 mol L⁻¹, durante 5 minutos, a 75 °C (OLIVEIRA et al., 2013).

Figura 7 - Representação do corpo de prova de aço carbono 1020 utilizado (com cotas em mm)



Fonte: O autor, 2017.

3.1.2 Solução de boehmita

Foi utilizada Boehmita Disperal P2 (diâmetro de partícula de 25 nm), gentilmente cedida pela Sasol®, para preparar uma solução aquosa de 0,4 mol L⁻¹ (TIWARI et al., 2011). A solução foi agitada durante seis horas e utilizada depois de 24 horas.

3.1.3 Sol de sílica

Para o preparo da sol de sílica, utilizou-se tetraetoxissilano (TEOS) como o silano precursor, etanol como solvente e ácido acético como catalisador para a reação de hidrólise, necessária para formação do gel. A razão molar de TEOS:H₂O:EtOH utilizada foi de 4:90,5:5,5 (TIWARI et al., 2011). O ácido acético glacial foi adicionado lentamente durante a agitação até que o pH da suspensão atingisse o valor de 2,5. A suspensão foi agitada em temperatura ambiente durante quatro horas, ao todo, e utilizada depois de 24 horas.

3.1.4 Sol de alumina

A sol de alumina foi preparada utilizando isopropóxido de alumínio como precursor, ácido acético como catalisador, etanol como solvente e água. As razões molares utilizadas foram água:precursor = 20; solvente:precursor = 5; e solvente:catalisador = 2,5 (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012). A sol foi mantida a 70 °C, sob agitação, durante as primeiras 4 horas, sendo mantida posteriormente a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), durante as 14 horas seguintes, com agitação intermitente.

3.1.5 Solução fosfatizante

A solução fosfatizante foi produzida em água deionizada, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da solução fosfatizante

Composto	Concentração (g L⁻¹)
H ₃ PO ₄	521,4
HNO ₃	363,3
ZnO	160,0
H ₂ O ₂	0,032
NaNO ₂	1,5

Fonte: Banczek, 2009.

3.2 Análise termogravimétrica dos precursores

Para determinar as temperaturas de tratamento térmico a serem estudadas para a produção dos revestimentos de conversão de boehmita, sílica e misto de sílica+boehmita e boehmita+sílica, foi realizada análise termogravimétrica dos precursores. Para isso, foi utilizado o equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 (Labmeq/UERJ) com fluxo de ar, no intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C, com rampa de 10 °C min⁻¹.

Boehmita Disperal P2, na forma de pó, foi usada como precursor da boehmita, para as análises termogravimétricas. Por outro lado, para a análise do precursor da sol de sílica, foi produzido um xerogel da sol de sílica (Item 3.1.3), a partir da evaporação do solvente ao longo de 10 dias corridos. O xerogel foi, então, transformado em pó depois de moído em gral com pistilo. Considerando ainda o objetivo de produzir camadas de conversão mistas contendo sílica e boehmita, a análise termogravimétrica, nesse caso, foi realizada em uma amostra 1:1 em massa de boehmita e de xerogel de sílica, feita através de mistura simples entre os pós, a temperatura ambiente.

A partir da análise termogravimétrica, foram selecionadas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas na produção dos revestimentos de conversão.

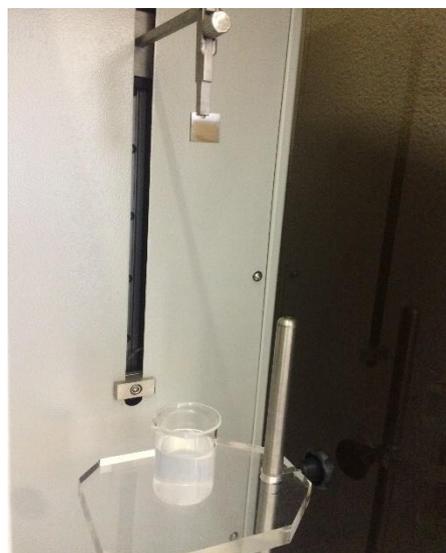
3.3 Produção e caracterização

3.3.1 Produção dos revestimentos de conversão

O revestimento de fosfato de zinco foi produzido através da imersão do substrato de aço carbono 1020, devidamente preparado (seção 3.1.1), na solução fosfatizante por 12 minutos, a 45 °C (BANCZEK, 2008). Depois disso, os cupons foram lavados com água deionizada e etanol, sendo secos em jato de ar frio. É importante ressaltar que a imersão do substrato na solução fosfatizante não foi realizada utilizando o equipamento de *dip coating*, uma vez que a velocidade de retirada nesse caso não é fundamental para a qualidade do revestimento.

Usando o equipamento de *dip coating* Marconi (Figura 8), outros quatro diferentes revestimentos de conversão foram produzidos: boehmita (AlOOH), sílica (SiO_2), sílica+boehmita ($\text{SiO}_2 + \text{AlOOH}$) e boehmita+sílica ($\text{AlOOH} + \text{SiO}_2$). O revestimento de conversão de boehmita foi produzido através da imersão vertical do substrato devidamente preparado (seção 3.1.1) na solução de boehmita, durante 60 segundos, e posterior retirada do mesmo, com velocidade controlada de 100 mm min^{-1} . O filme de xerogel foi seco a temperatura ambiente durante 2 minutos dentro do equipamento, antes de ser submetido a tratamento térmico em mufla, por 2 horas, sob diferentes temperaturas, definidas pela análise gravimétrica. O mesmo procedimento foi usado para a produção do revestimento de conversão de sílica, substituindo nesse caso a solução de boehmita pela sol de sílica.

Figura 8 - Equipamento de *dip coating*



Fonte: O autor, 2017.

O filme de sílica+boehmita foi preparado através da imersão do substrato preparado (Item 3.1.1) em sol de sílica por 60 segundos. O mesmo foi retirado com velocidade controlada de 100 mm min^{-1} e seco a temperatura ambiente durante 2 minutos. Imediatamente após a evaporação do solvente, o substrato recoberto com o xerogel de sílica foi imerso na solução de boehmita. Após um contato durante 60 segundos com essa solução, foi retirado com velocidade de 100 mm min^{-1} e seco a temperatura ambiente durante 2 minutos. Depois da formação das duas camadas de xerogel, uma sobre a outra (sílica e boehmita, nessa ordem), o cupom foi submetido a tratamento térmico durante 2 horas (TIWARI et al., 2011) em diferentes temperaturas. O procedimento descrito para a produção do revestimento de sílica+boehmita foi análogo ao executado para a formação do revestimento de conversão de boehmita+sílica, com a diferença de que para o segundo, o substrato foi imerso antes na solução de boehmita e depois na sol de sílica.

A Figura 9 mostra um esquema das etapas de produção das camadas de conversão estudadas.

Figura 9 - Esquema das etapas de produção das camadas de conversão alternativas estudadas (continua)

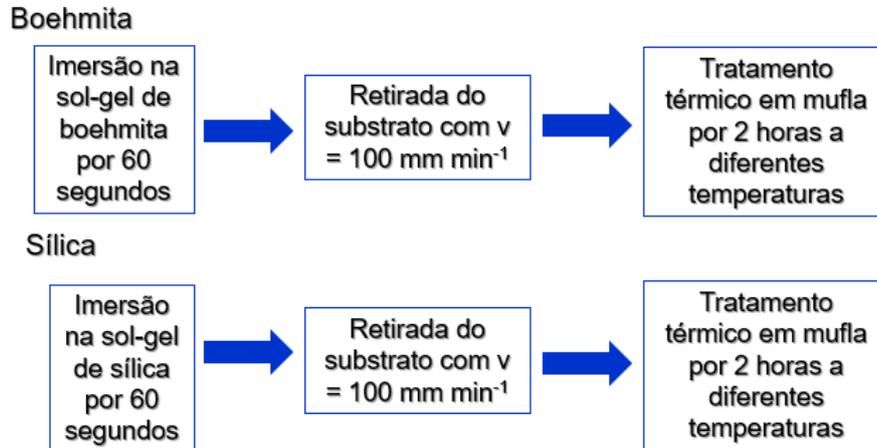
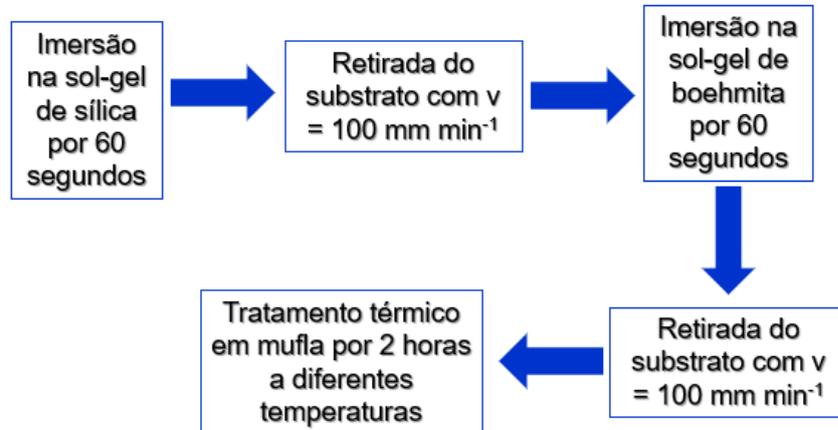
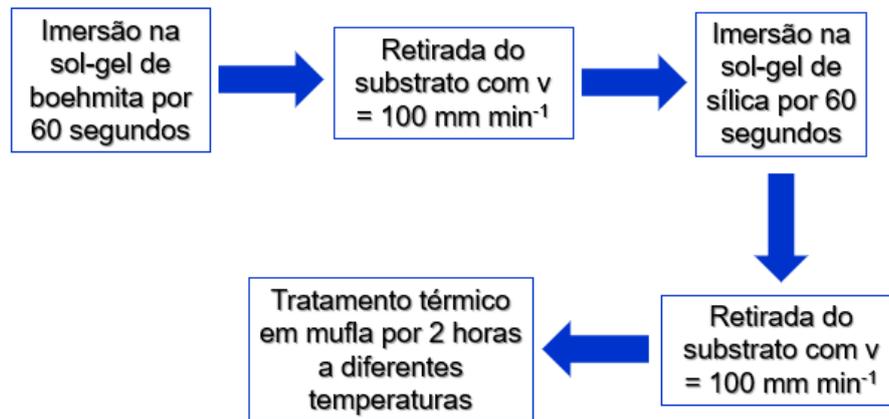


Figura 9 - Esquema das etapas de produção das camadas de conversão alternativas estudadas (conclusão)

Sílica+Boehmita



Boehmita+Sílica

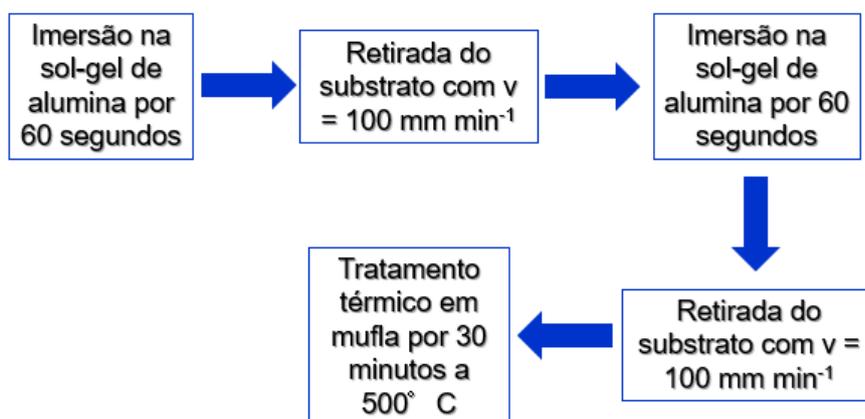


Fonte: O autor, 2017.

3.3.2 Produção do revestimento de alumina

Os cupons recobertos com os diferentes revestimentos de conversão foram imersos em sol de alumina por 60 segundos, sendo então retirados com velocidade de 100 mm min^{-1} . O filme de xerogel teve o solvente parcialmente evaporado a temperatura ambiente durante 2 minutos. Todo o procedimento foi repetido uma vez mais, para formar um revestimento de alumina com duas camadas. Após a secagem a temperatura ambiente, o sistema produzido foi tratado termicamente em forno mufla a 500°C durante 30 minutos (TIWARI et al., 2011). A Figura 10 mostra um esquema com as etapas de produção do filme de alumina sobre o substrato de aço carbono pré-tratado com os diferentes revestimentos de conversão.

Figura 10 - Esquema das etapas de produção do revestimento de alumina sobre substrato de aço carbono pré-tratado com as diferentes camadas de conversão



Fonte: O autor, 2017.

3.3.3 Caracterização eletroquímica

Os corpos de prova recobertos com alumina, produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão foram ligados a fios condutores e utilizados como eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos. Em seguida, foram embutidos em resina resistente à água SOS (mistura à base de Bisfenol A com Epicloridrina e resina poliamida), de modo a deixar exposta apenas uma face delimitada do substrato revestido com área de aproximadamente 1 cm^2 .

Estes ensaios foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, onde o eletrodo revestido atua como eletrodo de trabalho. Os demais eletrodos utilizados são o eletrodo de referência de eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo na forma de espiral de platina. O meio corrosivo no qual foram realizados os ensaios de caracterização eletroquímica foi uma solução de NaCl 3,5% m/v. Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos em duplicata, usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N (LEC/UERJ).

3.3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Inicialmente, foi realizada a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) por 60 minutos. Em seguida, os ensaios de EIE foram realizados, aplicando uma perturbação senoidal de potencial no PCA, com amplitude de 10 mV, em uma faixa de frequência entre 0,001 Hz e 10^5 Hz. Os resultados foram simulados e ajustados através do software Nova 1.10 Metrohm Autolab.

A capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) foi calculada com base no elemento de fase constante através da Equação 4, onde N é um termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante (EFC) para o componente capacitivo (CANO, LAFUENTE, BASTIDAS, 2010), onde R_{tc} é a resistência à transferência de carga e N é o grau de equivalência entre o EFC e C_{DCE} .

$$C_{DCE} = EFC^{1/N} \times R_{tc}^{\left(\frac{1}{N}-1\right)} \quad (4)$$

3.3.3.2 Polarização potenciodinâmica (PP) e Resistência à polarização linear (RPL)

Os revestimentos foram submetidos ao ensaio de Resistência à polarização linear (RPL), variando o potencial entre ± 10 mV em torno do PCA com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, para determinação do valor da resistência à polarização (R_p). Posteriormente, os mesmos foram submetidos à polarização potenciodinâmica (PP), variando o potencial entre ± 500 mV em torno do potencial de circuito aberto. Foi utilizada velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} e, a partir dos dados obtidos, foram determinados os parâmetros de Tafel, utilizando o software GPES 4.9.

Adicionalmente, a porosidade dos revestimentos foi avaliada pela Equação 5 (CREUS, MAZILLE, IDRISSE, 2000), onde $R_{p_{aço}}$ é a resistência à polarização do aço carbono não revestido, $R_{p_{rev}}$ é a resistência à polarização do filme de alumina produzido sobre as diferentes condições de pré-tratamento do substrato testadas, $|\Delta E_{corr}|$ é o módulo da diferença entre o potencial de corrosão do revestimento e do substrato e $ba_{aço}$ é o coeficiente angular anódico do substrato.

$$Porosidade = \frac{R_{paço}}{R_{prev}} \times 10^{\frac{-|\Delta E_{corr}|}{baço}} \times 100 \quad (5)$$

3.3.4 Caracterização dos revestimentos de conversão

Com a finalidade de obter informações que ajudassem a elucidar os resultados encontrados na caracterização eletroquímica do filme de alumina produzido sobre os diferentes revestimentos de conversão, os filmes de boehmita, sílica, sílica+boehmita e boehmita+sílica, depositados sobre aço carbono nas cinco diferentes temperaturas estudadas, sem o recobrimento final de alumina, foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX).

Os revestimentos de conversão foram analisados em microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSMG510LV (Labmev/UERJ), utilizando aceleração do feixe de 20 kV, detector de elétrons secundários (SEI) e aumento de 7500 x. A identificação de fase estrutural dos componentes dos revestimentos de conversão foi realizada através difração de raios X (DRX), usando um difratômetro modelo BROOKER D8 (LCC/UERJ) com radiação α -Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de 2θ de 10° a 90° e passo de $0,05^\circ$.

3.4 Seleção das melhores temperaturas de tratamento térmico e do melhor revestimento de conversão

A partir dos resultados da caracterização eletroquímica (EIE, RPL e PP), foi selecionada a melhor condição de temperatura de tratamento térmico para cada revestimento de conversão estudado produzido por *dip coating* em sol-gel. No total, quatro amostras de aço carbono, pré-tratado com os revestimentos de conversão produzidos por *dip coating* em sol-gel, recobertas com alumina, serão avaliadas em relação à estabilidade, resistência mecânica e rugosidade da camada intermediária, fazendo a correlação desses resultados com a resistência à corrosão anteriormente apresentada por cada sistema selecionado.

3.4.1 Estudo de estabilidade

As amostras selecionadas foram analisadas por ensaios de EIE em solução de NaCl 3,5% m/v, ao longo de 240 horas de exposição à solução salina. O objetivo desse ensaio foi verificar a estabilidade do revestimento e o comportamento eletroquímico do mesmo ao ser exposto por um longo período de tempo ao meio corrosivo. Os ensaios foram realizados em 0 h, 24 h, 120 h e 240 h. Os parâmetros usados para os ensaios de EIE foram os mesmos descritos no item 3.3.3.1.

3.4.2 Caracterização mecânica

Estudos de nanoindentação foram realizados para determinar a nanodureza e o módulo elástico dos filmes de alumina depositados sobre substrato de aço carbono pré-tratado com os revestimentos de conversão estudadas. Para isso, foi utilizado um nanoindentador NANOVEA N3 LINE (LACOR-DICOR/INT). Em cada amostra, foram realizadas cinco endentações, com carregamento de 10 mN durante 20 segundos, utilizando uma ponta indentadora de diamante com geometria do tipo Vickers. A fim de assegurar que a ponta indentadora não entrasse em contato com o substrato e que apenas as propriedades mecânicas do revestimento fossem avaliadas, a espessura de cada filme foi medida previamente com Dualscope Fischer modelo FMP40.

3.4.3 Rugosidade

Com a finalidade de melhor avaliar os resultados das caracterizações eletroquímicas, do estudo de estabilidade e da caracterização mecânica, foram realizados ensaios de microscopia de força atômica (MFA) para determinar os parâmetros de rugosidade dos revestimentos de conversão produzidos.

Os ensaios foram realizados em modo de operação de não-contato, em equipamento de microscopia de força atômica JPK NANOWIZARD® 4 NANOSCIENCE (LCS/MetalMat-

UFRJ), em região revestida do substrato de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. A partir dos resultados desses ensaios foi possível extrair, através do *software* GWYDDION 2.47, os dados relacionados à rugosidade dos revestimentos de conversão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho anticorrosivo de um filme de alumina produzido por *dip coating* em sol-gel depende, dentre outros parâmetros, do pré-tratamento do substrato a receber o revestimento e da temperatura de tratamento térmico aplicado ao sistema substrato/revestimento. Apesar de a literatura relatar uma série de experimentos nos quais esses parâmetros mencionados e outros são discutidos (RUHI et al., 2006; ZHOU, YANG, TROCZYNSKI, 2006; TIWARI et al., 2007; VASCONCELOS, OREFICE, VASCONCELOS, 2007; RUHI et al., 2008; TIWARI et al., 2011; MARSAL et al., 2013; ADELKHANI, NASOODI, JAFARI, 2014), o uso de revestimentos de conversão de sílica, de boehmita e de sílica e boehmita em conjunto, a partir da densificação de um xerogel misto, não é devidamente discutido, principalmente no que tange à influência da temperatura de tratamento térmico desses filmes para melhorar as propriedades anticorrosivas do recobrimento final de alumina.

Dessa maneira, os ensaios de caracterização dessa dissertação se concentraram em determinar as melhores condições para a etapa de tratamento térmico na produção de diferentes revestimentos de conversão, produzidos sobre substrato de aço carbono, a partir de sol-gel com diferentes composições. Adicionalmente, foram avaliados parâmetros adicionais, como a resistência mecânica, a estabilidade do sistema e a rugosidade da camada intermediária, a fim de determinar o a composição de revestimento de conversão que promove os melhores resultados para o recobrimento final com alumina.

4.1 Análise termogravimétrica

Com a finalidade de definir o intervalo de temperatura de tratamento térmico a ser estudado na produção dos revestimentos de conversão descritos na Tabela 3 foram realizadas análises termogravimétricas dos precursores, sejam esses na forma do xerogel, formados a partir da sol-gel (no caso da sílica), ou de pó (no caso da boehmita), ou ainda da mistura física dos dois (no caso dos dois revestimentos mistos).

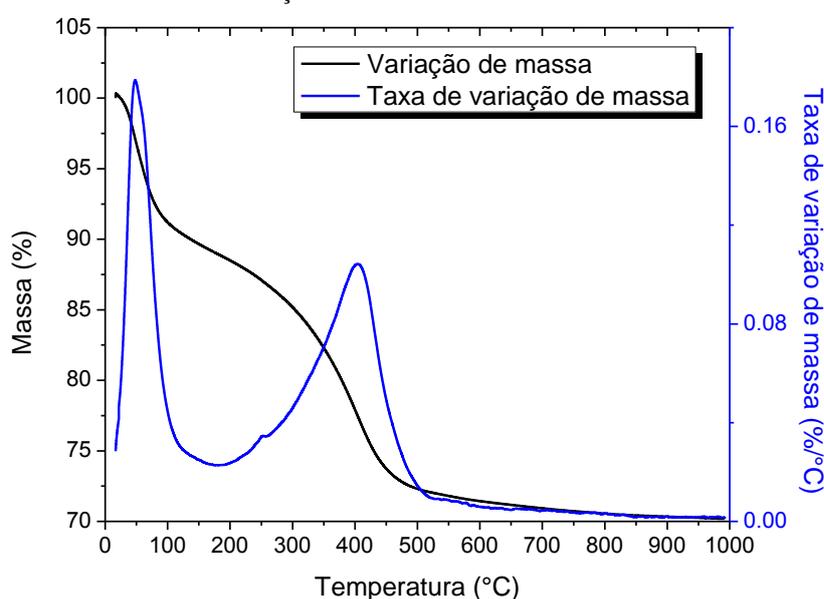
Tabela 3 - Código das amostras de revestimentos de conversão

Código da amostra	Descrição da produção
B	Imersão do substrato em solução de boehmita
S	Imersão do substrato em sol de sílica
SB	Imersão do substrato em sol de sílica seguida de imersão em solução de boehmita
BS	Imersão do substrato em solução de boehmita seguida de imersão em sol de sílica

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 11 mostra os resultados de variação de massa e da taxa de variação de massa, obtidos a partir da análise termogravimétrica do precursor em pó usado na produção da solução de boehmita.

Figura 11 - Termogravimetria e análise de diferencial térmico da boehmita usada na solução de boehmita



Fonte: O autor, 2017.

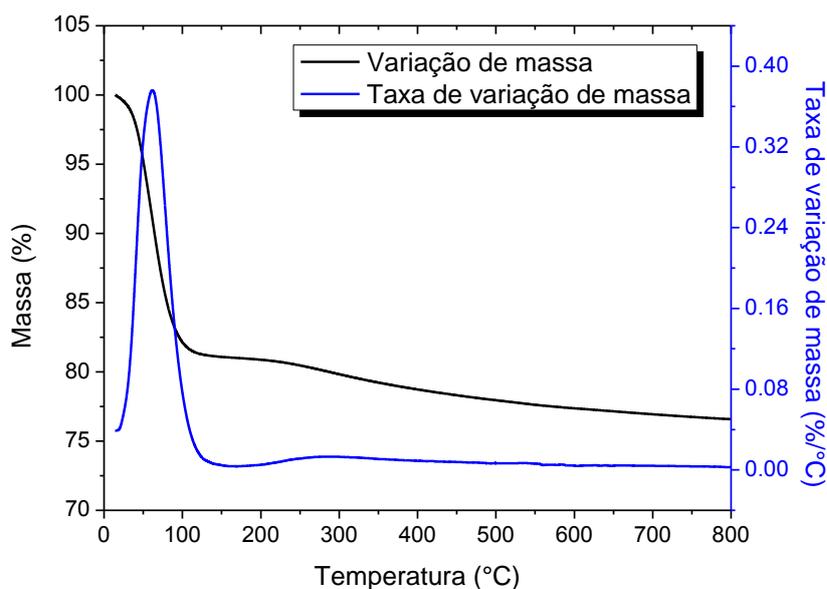
É possível perceber que há diminuição de aproximadamente 10% da massa até 91°C, provavelmente devido à dessorção de umidade. A partir dessa temperatura, ocorre uma segunda redução de aproximadamente 20% da massa, que se estende até cerca de 450°C. Nessa região, nota-se um vale no gráfico de taxa de variação de massa, que pode ser atribuído aos processos de modificação estrutural da boehmita, como transformações da fase AlOOH para fases estáveis e metaestáveis de Al_2O_3 (ALPHONSE, COURTY, 2005).

Desse modo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 300°C provavelmente houve a formação de cristais maiores (TETTENHORST, HOFMANN, 1980), enquanto que uma mistura metaestável de boehmita e γ -alumina pode ter sido produzida a partir de 400°C (KRISHNA PRIYA et al., 1997).

A partir de 450°C, ocorre uma redução de massa de aproximadamente 3%, sem a ocorrência de evento térmico, que se estende até aproximadamente 900°C. Esse comportamento é atribuído à remoção dos grupos hidroxilas residuais. Resultados semelhantes foram observados por Alphonse e Courty (2005) e pelo grupo de pesquisa de Zhang (2008).

A Figura 12 mostra os resultados termogravimétricos obtidos para o xerogel formado a partir da sol de sílica.

Figura 12 - Termogravimetria e análise de diferencial térmico do xerogel de sílica



Fonte: O autor, 2017.

No caso do xerogel de sílica, é possível perceber perda de massa de aproximadamente 18% até 93°C, que pode ser atribuída à dessorção ou remoção de moléculas de água ou aprisionadas nos interstícios do gel. Outra possibilidade seria relacionar esse evento à evaporação de etanol residual, usado como solvente na sol-gel (EDUOK et al., 2016).

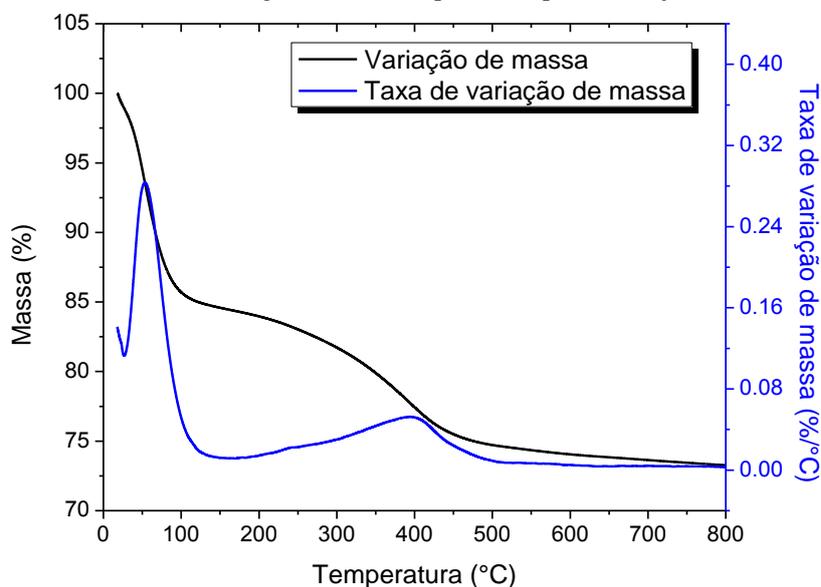
Entre 93°C e 330°C há a ocorrência de um segundo evento térmico, dessa vez bem menos significativo, que pode ser relacionado à remoção de grupos hidroxila residuais das ligações Si-O-H, formadas depois das reações de condensação na sol. Esse evento também

pode estar relacionado à evaporação de TEOS residual, uma vez que seu ponto de ebulição é de 153°C (HSHIEH, 1997).

De maneira análoga ao que acontece com a boehmita, é provável que a perda de massa de aproximadamente 3% que ocorre entre 330°C e 800°C seja em função dos grupos hidroxilas residuais, que vão sendo removidos gradativamente da cadeia de polímero inorgânico formado.

Os resultados da análise termogravimétrica do xerogel formado a partir da sol de sílica, misturado em gral com o pó da Boehmita Disperal P2 usada ao longo desse estudo, são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Termogravimetria e análise de diferencial térmico da mistura entre o xerogel de sílica e o precursor para a solução de boehmita



Fonte: O autor, 2017.

Quando a mistura 1:1 em massa do xerogel de sílica e do pó de boehmita é analisada, até aproximadamente 94°C, verifica-se perda de massa de aproximadamente 15%. Esse valor é intermediário, entre os 10% e 20%, perdidos nas análises da boehmita e do xerogel de sílica, respectivamente. Essa perda de massa pode ser atribuída, como nos casos anteriores, à remoção de água adsorvida.

Um segundo fenômeno térmico parece se iniciar em 94°C e estende-se até aproximadamente 500°C. Como o material analisado, nesse caso, é composto por sílica e boehmita misturados fisicamente, espera-se que o comportamento reportado no gráfico esteja relacionado aos fenômenos que ocorreram nos dois componentes separados. Portanto, é provável que haja a remoção de grupos hidroxilas, tanto do silanol quanto da boehmita,

formando sílica e γ -alumina, respectivamente. Nesse intervalo, espera-se também que haja a contribuição da evaporação do resíduo do solvente etanol, usado no xerogel de sílica, na redução da massa total.

Com base no que foi observado, foi definido que as temperaturas de tratamento térmico a serem testadas nos ensaios preliminares, para os quatro revestimentos de conversão estudados, seriam 200°C, 300°C, 400°C, 500°C e 600°C.

4.2 Caracterização dos revestimentos

4.2.1 Revestimento de conversão de fosfato de zinco

Como esta dissertação pretende sugerir processos de tratamento de superfície do aço carbono que venham a substituir a utilização de camadas de fosfato de zinco formadas através da fosfatização, é importante estabelecer o desempenho anticorrosivo do sistema aço carbono fosfatizado, revestido com filme de alumina produzido por *dip coating* em sol-gel, em meio de NaCl 3,5 % m/v. Além desse sistema, também é importante avaliar a atuação contra corrosão, no mesmo meio, da superfície de aço sem pré-tratamento, recoberto somente com o revestimento de alumina, bem como do aço carbono sem qualquer recobrimento. Estes sistemas serão usados como comparação aos revestimentos de conversão estudados.

A Figura 14 mostra os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 3,5% m/v das amostras descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Código das amostras de revestimentos convencionais e substrato não-recoberto

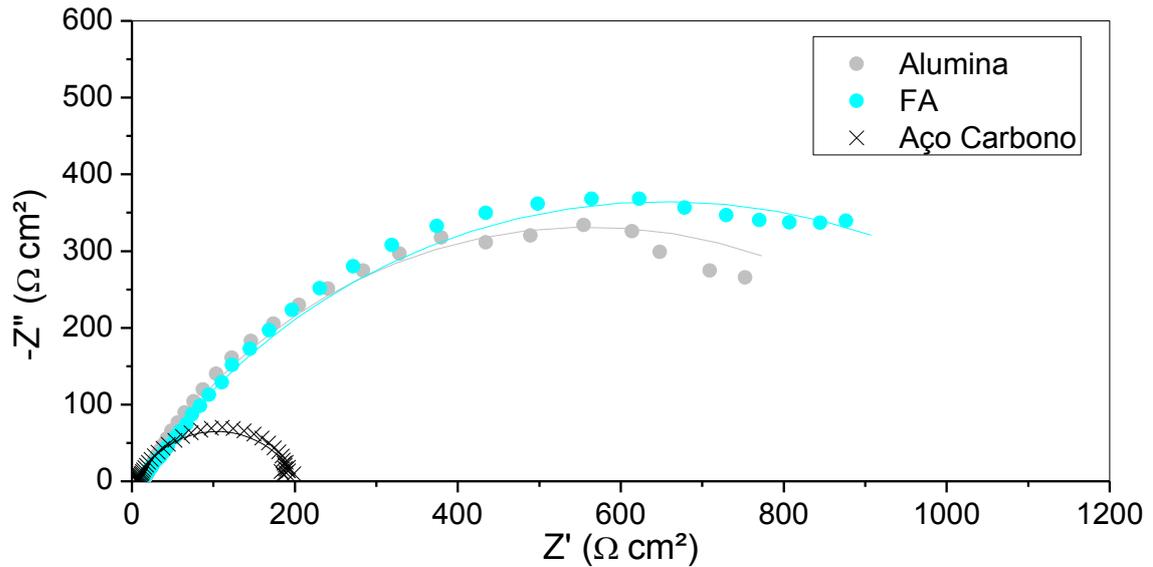
Código da amostra	Descrição da produção
Alumina	Aço carbono revestido com alumina
FA	Aço carbono pré-tratado com fosfato de zinco e recoberto com alumina
Aço carbono	Aço carbono sem recobrimento

Fonte: O autor, 2017.

É possível observar que o filme de alumina produzido por *dip coating* em sol-gel, diretamente sobre o aço carbono, aumenta a proteção à corrosão do substrato, uma vez que

apresenta diâmetro do semicírculo maior do que aquele apresentado pelo arco capacitivo do aço carbono não revestido. A aplicação da etapa de fosfatização no pré-tratamento do aço carbono, antes deste receber o filme de alumina, melhora o desempenho anticorrosivo do revestimento, apesar do arco capacitivo do sistema FA ser apenas um pouco maior do que aquele verificado no ensaio da alumina depositada diretamente no material base.

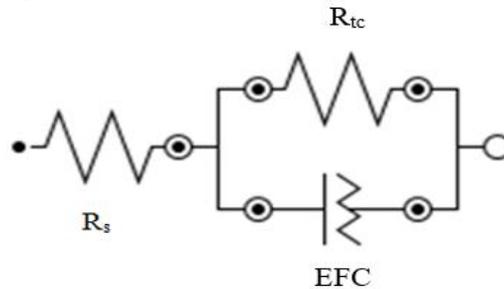
Figura 14 - Diagrama de Nyquist dos sistemas convencionais em solução de NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

Os dados de EIE foram simulados usando o circuito elétrico equivalente, apresentado da Figura 15, onde R_s representa a resistência da solução, R_{tc} é a resistência à transferência de carga e EFC é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica, também chamado de elemento de fase constante. O ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1% (BAYOUDH et al., 2008).

Figura 15 - Circuito elétrico equivalente



Fonte: O autor, 2017.

A Tabela 5 mostra os valores encontrados com a simulação, que confirmam a discussão anterior, uma vez que a resistência à transferência de carga para o sistema com a camada intermediária de fosfato foi maior do que a do revestimento de alumina depositado diretamente no aço carbono. Outra conclusão fornecida por esses resultados é que o revestimento de alumina, tanto produzido sobre superfície fosfatada quanto não-fosfatada, apresentou maior R_{tc} , se comparado com o valor de R_{tc} encontrado para o aço carbono sem revestimento.

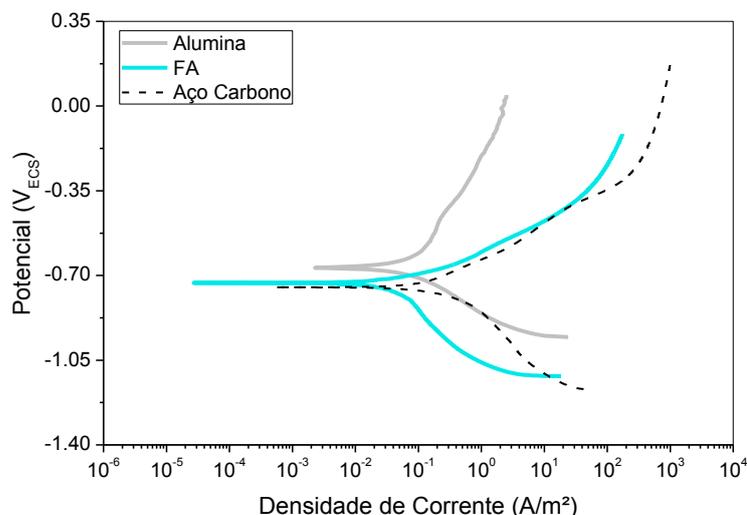
Tabela 5 - Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para sistemas convencionais

Amostra	R_s <i>Ωcm^2</i>	R_{tc} <i>$k\Omega cm^2$</i>	EFC <i>$\mu Mho cm^{-2}$</i>	N -	C_{DCE} <i>$F cm^{-2}$</i>
Alumina	13,1	1,12	1742,2	0,705	$2,25 \times 10^{-3}$
FA	12,5	1,31	1351,6	0,721	$1,77 \times 10^{-3}$
Aço carbono	6,3	0,20	6447,0	0,746	$6,98 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor, 2017.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica realizados com essas amostras mostraram como esses sistemas se comportam frente à corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v. Pelas curvas de polarização da Figura 16, é possível observar que o revestimento de alumina aplicado diretamente sobre a superfície de aço carbono promoveu um deslocamento do potencial de corrosão para um valor mais positivo, se comparado ao do aço carbono puro. Esse deslocamento sugere a formação de um revestimento com características mais protetoras contra a corrosão da superfície analisada (RUHI et al., 2006).

Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos sistemas convencionais em solução de NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

Por outro lado, quase não houve variação no potencial de corrosão entre os resultados para o aço não revestido e para a amostra previamente fosfatizada e revestida com alumina. Quando se compara o potencial de corrosão da amostra FA com a amostra Alumina, é possível perceber um deslocamento do potencial de corrosão do sistema FA para valores mais negativos. Isso se deve, provavelmente, aos óxidos de ferro que podem ter sido formados no revestimento de conversão de fosfato ao longo do processo de fosfatização, devido à sua elevada porosidade típica (MONTEMEZZO, 2003; TAMILSELVI, M. et al., 2015).

Analisando os dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel (E_{corr} e j_{corr}) e do ensaio de resistência à polarização linear (R_p) (Tabela 6), é possível perceber que a camada de fosfato de zinco teve influência positiva na resistência à polarização, verificando-se um aumento nesse parâmetro. A presença do pré-tratamento de fosfatização também é responsável pela diminuição, mesmo que pequena, da densidade de corrente de corrosão, se comparado com os resultados encontrados para a amostra de Alumina.

Os resultados sugerem que a porosidade encontrada em FA pode ser atribuída à porosidade típica de uma camada de fosfato de zinco (TAMILSELVI, M. et al., 2015) que pode não ter sido nivelada pelo filme de alumina que a reveste. Esse resultado também pode explicar os valores de E_{corr} observados para o revestimento FA. A amostra de aço carbono revestida diretamente com o filme de alumina, apesar de apresentar menor porosidade e potencial de corrosão mais positivo do que aqueles valores encontrados na amostra FA, apresentou valor de R_p menor e valor de densidade de corrente de corrosão maior do que o revestimento de alumina depositado sobre superfície fosfatizada. Isso pode ter acontecido

devido a uma possível baixa aderência entre o revestimento de alumina e o substrato de aço carbono, que pode ter facilitado o desprendimento do filme e a consequente redução de suas propriedades anticorrosivas.

Tabela 6 - Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os sistemas convencionais

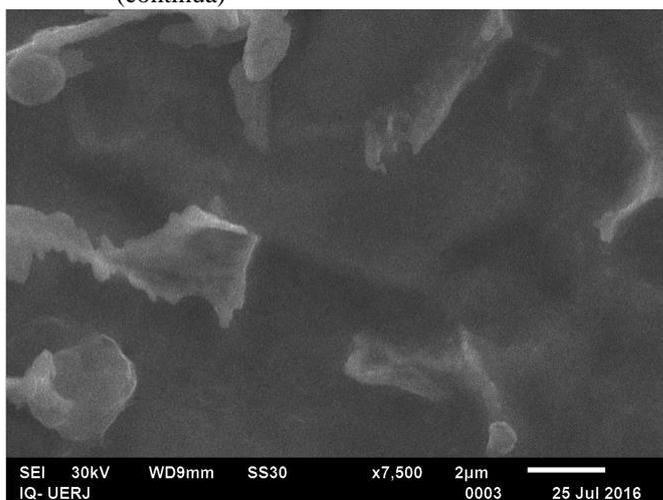
Amostra	j_{corr} <i>$A m^{-2}$</i>	E_{corr} <i>V_{ECS}</i>	R_p <i>Ohm</i>	Porosidade^a <i>%</i>
Alumina	$2,97 \times 10^{-2}$	-0,667	731,5	9,71
FA	$2,23 \times 10^{-2}$	-0,732	933,0	31,19
Aço carbono	$9,26 \times 10^{-2}$	-0,745	390,2	-

^a Resultado obtido a partir da Equação 5.

Fonte: O autor, 2017.

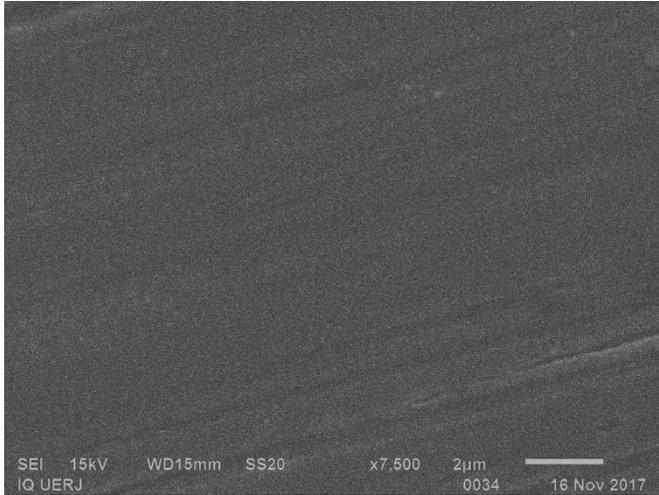
Ainda assim, tanto os resultados de EIE como de RPL e PP sugerem uma melhora no desempenho anticorrosivo do sistema no meio estudado com a aplicação da camada intermediária de fosfato de zinco. Isso pode ser atribuído ao fato de que, ao se formar o revestimento de conversão sobre o aço carbono, com a técnica de fosfatização, o substrato passa a apresentar uma topografia mais rugosa, a qual seria a principal responsável por facilitar a adesão do filme de alumina ao substrato (KAMARAJ, 2016). A micrografia da superfície do aço carbono fosfatizada é mostrada na Figura 17.

Figura 17 - Micrografia da superfície do aço carbono pré-tratada com fosfatização e sem pré-tratamento (continua)



Condição de produção	Observações
Aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão de fosfato de zinco	Superfície com aglomerados parcialmente delaminados e com certa rugosidade.

Figura 17 - Micrografia da superfície do aço carbono pré-tratada com fosfatização e sem pré-tratamento (conclusão)



Fonte: O autor, 2017.

Condição de produção	Observações
Aço carbono preparado conforme item 3.1.1	Superfície lisa e sem defeitos

Outro fator de importância é o fenômeno sinérgico de aumento da proteção à corrosão que ocorre devido à boa interação entre o alumínio presente na alumina e o zinco na forma de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2$). Estudos anteriores apresentaram resultados semelhantes ao depositar alumina sobre aço doce pré-tratado com fosfato de zinco (RUHI et al., 2006; RUHI et al., 2008).

4.2.2 Revestimento de conversão de boehmita

Inicialmente, foram realizados ensaios de DRX e microscopia eletrônica de varredura dos filmes de boehmita tratados termicamente no intervalo de 200°C a 600°C, descritos na Tabela 7.

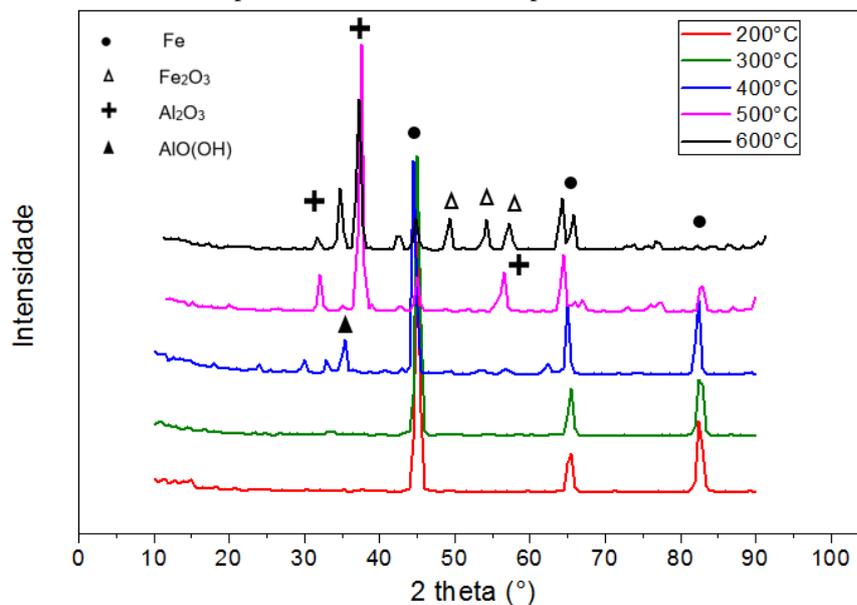
Tabela 7 - Código das amostras de revestimento de conversão de boehmita produzidas a diferentes temperaturas

Código da amostra	Descrição da produção
B-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 200°C
B-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 300°C
B-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 400°C
B-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 500°C
B-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 600°C

Fonte: O autor, 2017.

Os resultados de difração de raios X mostrados na Figura 18 confirmaram que os filmes tratados a 200°C e 300°C não foram densificados de maneira eficiente, uma vez que em seus padrões de difração só foram observados picos referentes ao ferro do substrato de aço carbono em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ (#06-0696).

Figura 18 - Padrão de DRX de revestimentos de conversão de boehmita sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2017.

Esse resultado indica que os revestimentos produzidos a essas temperaturas provavelmente não apresentaram a espessura necessária para serem identificados pela técnica ou que a boehmita presente na superfície se encontrava na forma amorfa. Zhang e colaboradores (2008), ao produzirem um revestimento em substrato de vidro a partir de sol-gel de boehmita, também encontraram boehmita amorfa, identificada por DRX somente através da segunda derivada da intensidade de difração.

Após tratamento a 400°C, o revestimento de conversão formado a partir da solução de boehmita apresentou, em seu padrão de difração, picos de baixa intensidade referente à presença de oxi-hidróxido de alumínio aproximadamente em $2\theta = 35,01^\circ$ e $32,74^\circ$ (#48-0890).

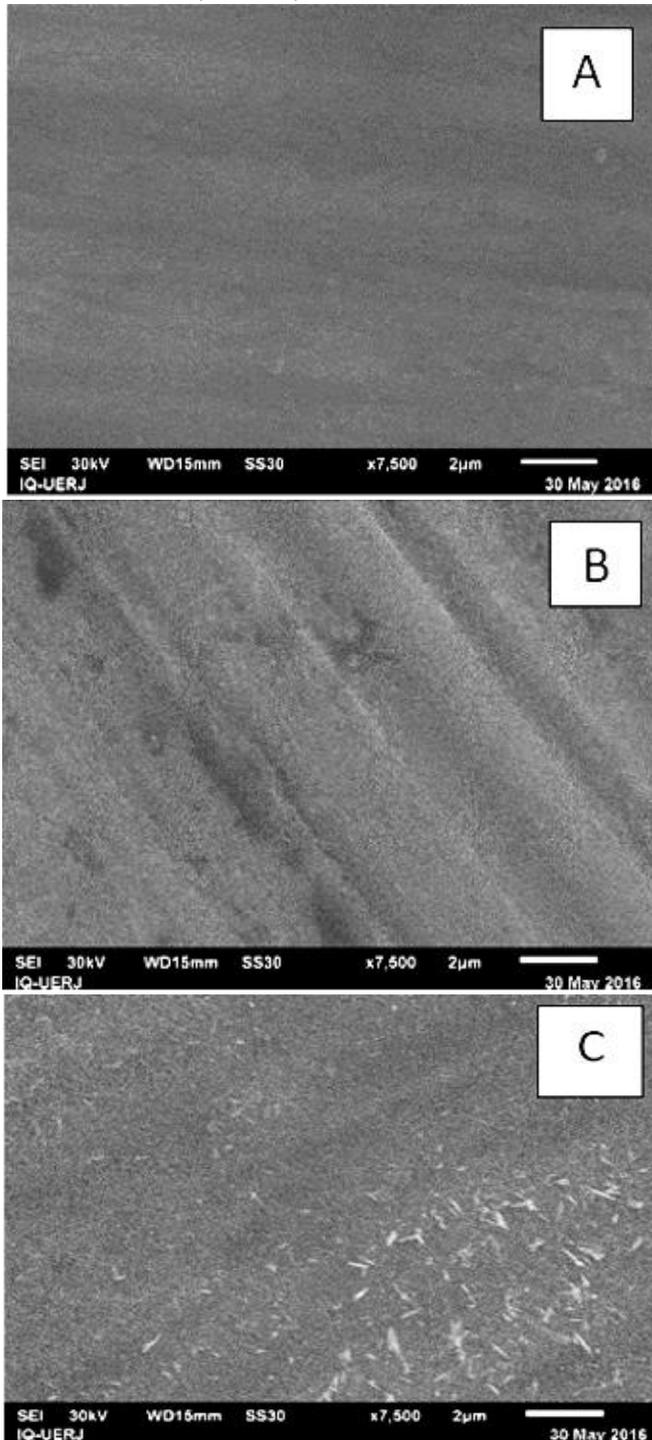
Com o aumento da temperatura aplicada ao filme de xerogel, a intensidade dos picos não-referentes ao substrato aumentou, indicando maior grau de arranjo das partículas e distanciamento da condição de desordenamento.

A 500°C há o surgimento dos picos referentes ao óxido de alumínio com estrutura cúbica ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) em $2\theta = 31,81^\circ$; $37,51^\circ$ e $56,71^\circ$ (#47-1292) e uma diminuição dos picos de ferro em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ (#06-0696), se comparado com os revestimentos tratados a temperaturas inferiores. Tiwari e colaboradores (2007) obtiveram resultado semelhante, quando a evidenciaram que em 500°C se encontra um filme composto por uma mistura de boehmita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A 600°C, além dos picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, há o aparecimento de picos em $2\theta = 49,48^\circ$; $54,09^\circ$ e $57,43^\circ$ (#33-0664), referentes à presença de Fe_2O_3 , devido à oxidação térmica do substrato a essa temperatura.

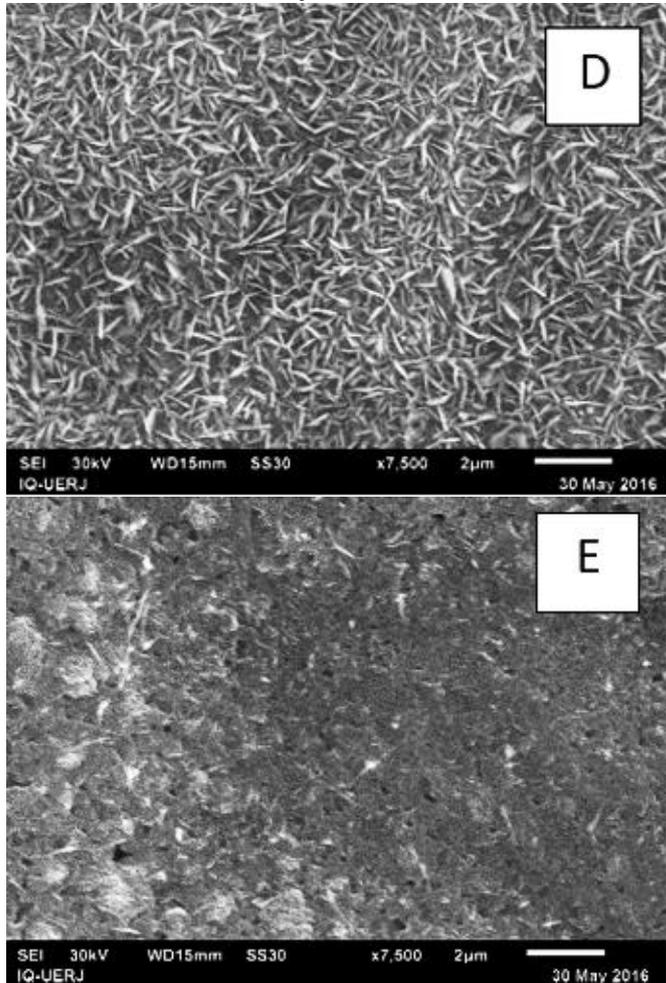
As micrografias desses revestimentos de conversão são mostradas na Figura 19.

Figura 19 - Micrografia dos revestimentos de conversão de boehmita sobre aço carbono produzidos a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C (continua)



Condição de produção	Observações
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita e tratado termicamente a 200°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície lisa com espessura aparentemente fina, é possível observar as ranhuras do lixamento do substrato</p>
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita e tratado termicamente a 300°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície lisa com espessura aparentemente fina, é possível observar as ranhuras do lixamento do substrato. Algumas regiões mais escuras não recobertas</p>
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita e tratado termicamente a 400°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície lisa com a presença de poucas estruturas pontiagudas em algumas regiões</p>

Figura 19 - Micrografia dos revestimentos de conversão de boehmita sobre aço carbono produzidos a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C (continuação)



Condição de produção	Observações
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita e tratado termicamente a 500°C por duas horas em mufla	Superfície homogênea, recoberta completamente com estruturas pontiagudas
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita e tratado termicamente a 600°C por duas horas em mufla	Superfície heterogênea, com algumas estruturas pontiagudas, alguns aglomerados e regiões com falhas e não-recobertas

Fonte: O autor, 2017.

O aumento da temperatura do tratamento térmico modifica a morfologia do filme de boehmita, com o aparecimento de partículas com forma definida e estruturas pontiagudas a partir de 400°C, que podem ser relacionadas ao aparecimento de pico de difração referente a oxi-hidróxido de alumínio encontrado nessa temperatura. Essas estruturas se tornaram predominantes após tratamento a 500°C. Resultados semelhantes, com cristais no formato de agulhas, foram encontrados por Jamnapara, Mukherjee e Khanna (2015) e por Zhang e colaboradores (2009). A formação de um filme com estruturas mais bem definidas aumenta a rugosidade do filme, o que pode ser considerado uma vantagem, uma vez que o aumento da rugosidade promove uma melhor adesão de filmes a serem depositados posteriormente (BAJAT et al., 2008; LIU et al., 2008; ZHANG et al., 2009).

Segundo Alfonse e Courty (2005), a morfologia de boehmitas e aluminas transitórias têm diferenças significativas dependendo da temperatura a que são submetidas, apesar de alguns estudos cristalográficos terem destacado que possivelmente seu formato é o mesmo em todas as temperaturas, entretanto com tamanhos da ordem nanométrica, o que dificulta sua visualização (BOKHIMI et al., 2001; GOBICHON, REBOURS, EUZEN, 2001). Bagwell e Messing (1996) ainda destacam que boehmita pode ser obtida de duas maneiras, com morfologias bem diferentes: a boehmita gelatinosa (amorfa) e a boehmita bem cristalizada.

Nas amostras tratadas a 600°C, ainda é possível observar as estruturas pontiagudas mencionadas, embora também seja verificado o aparecimento de algumas falhas, provavelmente relacionadas à incompatibilidade de expansão térmica entre o filme e o substrato. Isso pode ocorrer devido ao fato de a solução de boehmita utilizada não apresentar constituintes orgânicos (GALLARDO, DURAN, DE DAMBORENEA, 2004).

É interessante notar que o intervalo de temperatura, na análise termogravimétrica, que apresenta maior redução de massa (10%) é justamente esse a partir de 400°C até 500°C, que pode ser a relacionado às alterações morfológicas e estruturais observadas na micrografia e na análise de DRX, respectivamente.

A Figura 20 mostra os diagramas de Nyquist obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, em solução de NaCl 3,5% m/v, do sistema composto pelo aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão produzido a partir da solução de boehmita, após tratamento térmico em diferentes temperaturas. Todos os sistemas foram recobertos com filme de alumina para esses ensaios. A Tabela 8 descreve as amostras submetidas não só ao ensaio de EIE, como também aos demais ensaios eletroquímicos mencionados neste item.

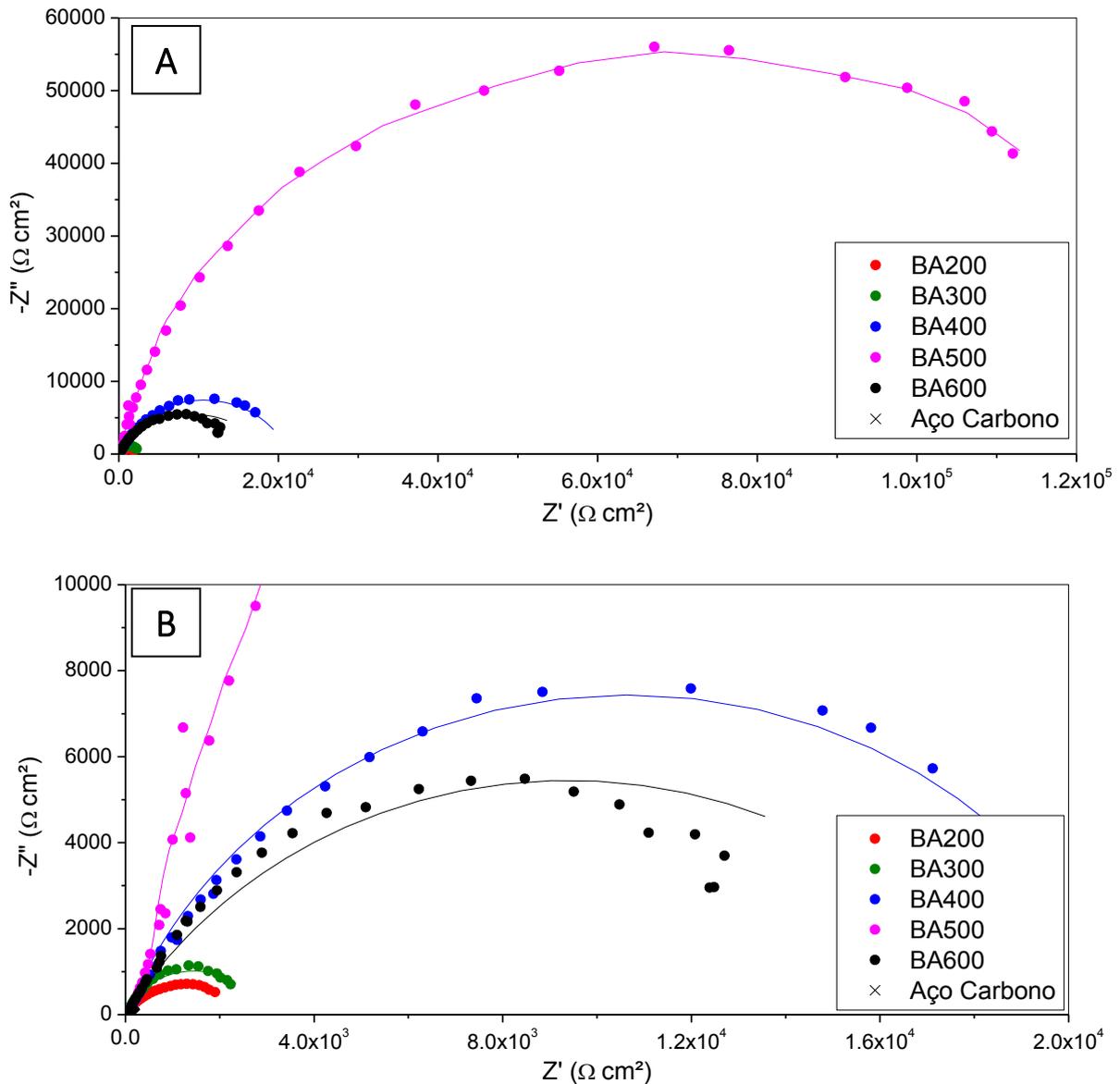
Tabela 8 - Código das amostras de revestimento de conversão de boehmita, produzidas a diferentes temperaturas e recobertas com revestimento de alumina

Código da amostra	Descrição da produção
BA-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 200°C e posteriormente revestido com filme de alumina
BA-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 300°C e posteriormente revestido com filme de alumina
BA-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 400°C e posteriormente revestido com filme de alumina
BA-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 500°C e posteriormente revestido com filme de alumina
BA-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita formada a 600°C e posteriormente revestido com filme de alumina

Fonte: O autor, 2017.

Verifica-se que, independente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção do revestimento de conversão, o filme de alumina produzido sobre o xerogel de boehmita tratado termicamente, aumentou a resistência à corrosão do sistema no meio estudado, se comparado com os ensaios apresentados no item 4.2.1. Todos os arcos capacitivos mostraram ter maior diâmetro do semicírculo do que aqueles encontrados nos diagramas referentes aos sistemas convencionais (Figura 14).

Figura 20 - Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v - A) imagem original; B) ampliação para melhor visualização



Fonte: O autor, 2017.

Comparando os resultados obtidos entre os revestimentos de conversão de boehmita tratados termicamente em diferentes condições, verifica-se a influência da temperatura de tratamento térmico na capacidade anticorrosiva apresentada pelo sistema no meio estudado. Nota-se que as amostras produzidas a temperaturas mais baixas (BA-200 e BA-300) apresentaram os menores arcos capacitivos, podendo ser visualizadas apenas na ampliação (Figura 20B) do diagrama de Nyquist original (Figura 20A). Provavelmente, esse resultado está relacionado à densificação ineficiente desses revestimentos de conversão durante a etapa de tratamento térmico, confirmando a hipótese levantada pelos resultados obtidos a partir das micrografias (Figura 19) e dos padrões de DRX (Figura 18).

Por outro lado, a ocorrência do pico relacionado ao oxi-hidróxido de alumínio, observado no difratograma da amostra preparada na condição BA-400, relacionado com as poucas estruturas pontiagudas encontradas na micrografia dessa amostra, foi resultante do aumento da temperatura. Isso influenciou positivamente na proteção à corrosão do sistema no meio estudado, pois o arco capacitivo do sistema produzido nessa condição foi o segundo maior verificado nas avaliações anticorrosivas.

O diâmetro do semicírculo do arco capacitivo do sistema BA-500 foi aproximadamente seis vezes maior que o do BA-400. Nesse caso, a topografia uniforme e rugosa do revestimento de conversão de boehmita, que também se mostrou mais denso e livre de falhas, pode ter agido melhorando a aderência do filme de alumina, conforme sugerido anteriormente. Esse fato permitiu que uma maior área do substrato estivesse isolada do eletrólito por ação barreira, aumentando a resistência à corrosão do revestimento final. Desse modo, o melhor desempenho na ação anticorrosiva encontrado foi para a condição de revestimento de conversão de boehmita produzido a 500°C (BA-500), representado pelo arco capacitivo de maior diâmetro (Figura 20A).

Já o revestimento de alumina produzido sobre revestimento de conversão de boehmita tratado a 600°C apresentou arco capacitivo menor que aquele com camada intermediária tratada a 500°C (Figura 20B). Isso ocorreu, provavelmente, devido à presença de falhas e à falta de uniformidade no revestimento de conversão produzido nestas condições, que pode ter levado à formação de um filme de alumina igualmente heterogêneo, de baixa aderência e pouco protetor. Através das falhas e regiões não recobertas, o eletrólito foi capaz de acessar o substrato, diminuindo consideravelmente o caráter anticorrosivo do sistema.

Portanto, segundo esses resultados, o aumento da temperatura de tratamento térmico do revestimento de conversão melhorou a resistência à corrosão até a temperatura de 500°C. Comportamento semelhante foi encontrado por Ruhi e colaboradores (RUHI et al., 2008) ao depositar alumina sobre camada de fosfato de zinco por *dip coating* em sol-gel, variando a temperatura do tratamento térmico para a produção do filme de alumina. Os autores observaram que o aumento de temperatura a que o filme de alumina era exposto influenciou positivamente no desempenho anticorrosivo, até uma certa temperatura, a partir da qual o aparecimento de falhas no filme, relacionadas à delaminação e rachaduras, passou a prejudicar a proteção à corrosão.

De maneira análoga ao que foi realizado no item 4.2.1, foram simulados os dados das análises de EIE obtidos para os revestimentos de alumina produzidos sobre os diferentes revestimentos de conversão de boehmita tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Foi utilizado o circuito elétrico equivalente da Figura 15. Os dados simulados são os apresentados na Figura 20 e os valores encontrados na simulação são mostrados na Tabela 9.

Todos os valores de R_s encontrados na simulação foram relativamente baixos, o que era esperado, já que a solução usada como meio corrosivo era condutora (NaCl 3,5% m/v). Mas é válido ressaltar que esse parâmetro engloba exatamente as resistências da solução, do eletrodo de referência e dos conectores (METIKOŠ-HUKOVIĆ et al., 2003). Assim, valores baixos de R_s correspondem a um sistema imerso em um meio condutor e sem influência das conexões elétricas.

Tabela 9 - Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de solução de boehmita

Amostra	R_s Ωcm^2	R_{tc} $k\Omega cm^2$	EFC $\mu Mho cm^{-2}$	N -	C_{DCE} $F cm^{-2}$
BA-200	16,9	2,47	1626,3	0,648	$3,46 \times 10^{-3}$
BA-300	12,6	2,87	1607,5	0,785	$2,44 \times 10^{-3}$
BA-400	11,3	21,30	77,6	0,776	$8,97 \times 10^{-5}$
BA-500	13,0	139,37	19,6	0,862	$2,30 \times 10^{-5}$
BA-600	9,7	18,76	138,6	0,670	$2,22 \times 10^{-4}$
Aço carbono	6,3	0,20	6447,0	0,746	$6,98 \times 10^{-3}$

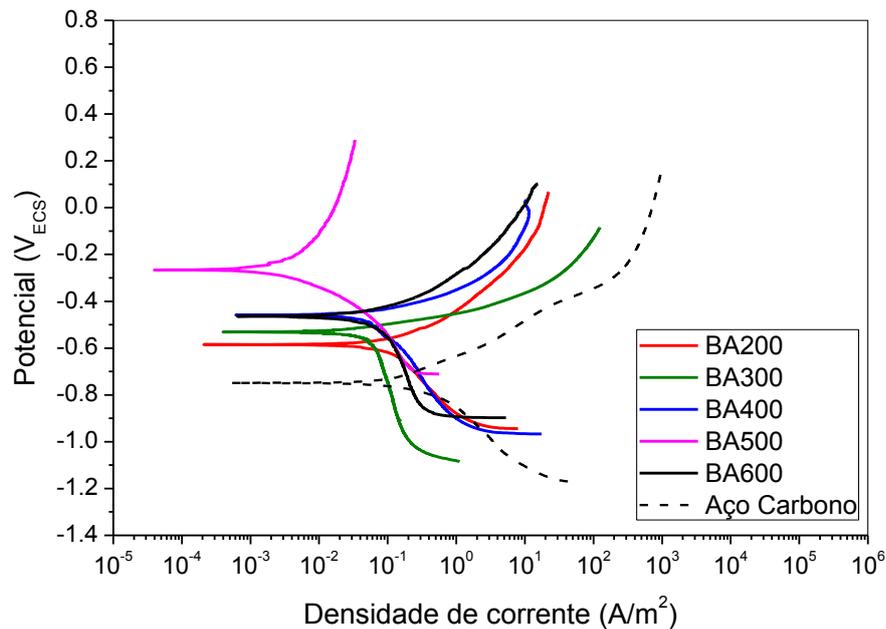
Fonte: O autor, 2017.

A resistência à transferência de carga confirmou o que foi discutido anteriormente, sendo o valor de R_{tc} para a amostra BA-500 aproximadamente seis vezes maior do que aquele verificado para a amostra BA-400, a qual apresentou o segundo melhor desempenho anticorrosivo. Por outro lado, a configuração com revestimento de conversão produzido a 600°C (BA-600) apresentou valor de R_{tc} menor do que aqueles observados para as amostras BA-400 e BA-500, indicando que as falhas na morfologia do revestimento de conversão de boehmita realmente comprometeram a qualidade do recobrimento de alumina.

A capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) encontrada para a amostra BA-500 foi de aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que os valores encontrados para as amostras BA-200 e BA-300 e uma ordem de grandeza menor do que o da amostra BA-600. Uma vez que esse parâmetro está relacionado à absorção de água pelo revestimento (BRASHER, KINGSBURY, 1954), isso indica que o recobrimento formado em BA-500 agiu como barreira para o eletrólito, impedindo o acesso ao substrato e diminuindo a constante dielétrica na interface metal/revestimento.

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica confirmaram aqueles encontrados nas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, no que diz respeito à proteção à corrosão. É possível observar, pelas curvas de polarização da Figura 21, que a amostra BA-500 teve seu potencial de corrosão deslocado para valor muito mais positivo, em relação às demais amostras, o que sugere maior resistência à corrosão (RUHI et al., 2006).

Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

A Tabela 10 mostra os valores de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel, assim como os valores de R_p , obtidos pela resistência à polarização linear. Essa tabela também apresenta os dados de porosidade dos revestimentos, calculados através da Equação 5.

Tabela 10 - Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de boehmita

Amostra	j_{corr} <i>A m⁻²</i>	E_{corr} <i>V_{ECS}</i>	R_p <i>Ohm</i>	Porosidade^a <i>%</i>
BA-200	$5,19 \times 10^{-2}$	-0,585	1203,2	0,88
BA-300	$2,29 \times 10^{-2}$	-0,528	1298,1	0,22
BA-400	$1,27 \times 10^{-2}$	-0,459	3510,7	$1,75 \times 10^{-2}$
BA-500	$9,44 \times 10^{-4}$	-0,266	77777,8	$1,01 \times 10^{-5}$
BA-600	$1,71 \times 10^{-2}$	-0,464	1566,4	$4,38 \times 10^{-2}$
Aço carbono	$9,26 \times 10^{-2}$	-0,745	390,2	-

^a Resultado obtido a partir da Equação 5.

Fonte: O autor, 2017.

É importante perceber que a amostra BA-500 apresentou densidade de corrente de corrosão quase 100 vezes menor do que os valores obtidos para as demais amostras, todos na mesma ordem de grandeza. O valor de R_p para a amostra BA-500 foi quase 22 vezes maior do que aquele encontrado para amostra BA-400, a qual apresentou o segundo melhor comportamento eletroquímico. O potencial de corrosão para a amostra BA-500 foi deslocado de aproximadamente 200 mV para valores mais positivo em relação às amostras BA-400 e BA-600 e de aproximadamente 300 mV, em relação às amostras BA-200 e BA-300.

A porosidade dos revestimentos, calculada através dos parâmetros obtidos nos ensaios eletroquímicos (Equação 5) consolida a amostra BA-500 como a mais protetora dentre as estudadas. Esses resultados confirmam que a temperatura de 500°C para o tratamento térmico do revestimento de conversão de boehmita forneceu as melhores características para o recobrimento com filme de alumina por *dip coating* em sol-gel.

4.2.3 Revestimento de conversão de sílica

Inicialmente, foram realizados ensaios de DRX e microscopia eletrônica de varredura dos filmes de sílica tratados termicamente no intervalo de 200°C a 600°C, descritos na Tabela 11.

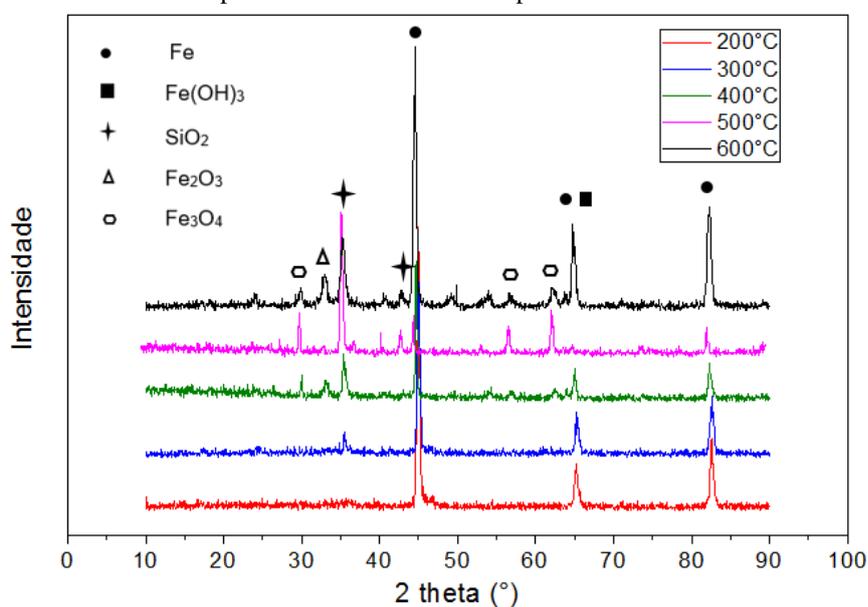
Tabela 11 - Código das amostras de revestimento de conversão de sílica, produzidas a diferentes temperaturas

Código da amostra	Descrição da produção
S-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 200°C
S-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 300°C
S-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 400°C
S-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 500°C
S-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 600°C

Fonte: O autor, 2017.

Os padrões de difração obtidos são mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Padrão de DRX de revestimentos de conversão de sílica sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2017.

O revestimento de conversão de sílica produzido a 200°C apresentou apenas picos relacionados à presença de Fe em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ (#06-0696). Adicionalmente, o pico em $2\theta = 65,13^\circ$ também apresenta contribuição de Fe(OH)₃ (#38-0032), formado a partir

da reação entre o ferro do substrato de aço e a sol, que tem pH em torno de 2,5. A partir do resultado da análise termogravimétrica, é possível observar que, a 200°C, o principal evento térmico que ocorre é a dessorção de água adsorvida e a evaporação do solvente etanol dos interstícios do filme de xerogel. Desse modo, a essa temperatura, não ocorre a remoção das hidroxilas dos grupamentos silanol e não há identificação de picos relacionados à presença de sílica.

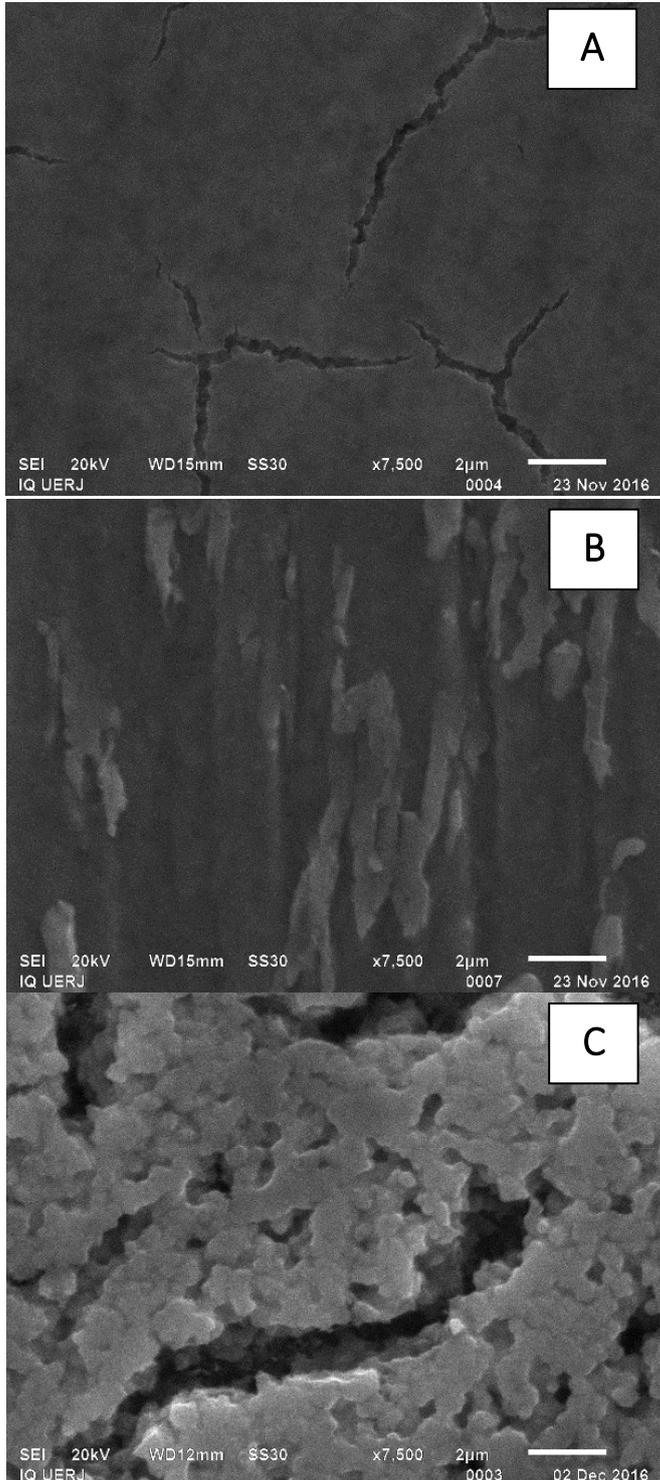
No revestimento produzido a 300°C é observado o primeiro pico, ainda de baixa intensidade, relacionado à presença de SiO₂ cristalina com estrutura ortorrômbica em $2\theta = 35,56^\circ$ (#44-1394). Na medida em que a temperatura de tratamento térmico foi aumentada, pode-se evidenciar um aumento na intensidade desse pico e uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao Fe em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$. A exceção nesse caso foi apenas o revestimento produzido a 600°C.

Nos revestimentos produzidos a 500°C e 600°C, em $2\theta = 44,01^\circ$ (#27-0605), um pico relacionado à presença de SiO₂ também foi observado, mostrando que o aumento da temperatura de tratamento térmico facilita a identificação da espécie. Provavelmente, isso é devido ao fato de que a partir de 300°C, como mostrado no resultado da análise termogravimétrica, ocorre a remoção das hidroxilas residuais, o que aumenta a presença de óxido de silício no revestimento de conversão.

Outras espécies oxidadas de ferro foram encontradas nas temperaturas mais elevadas (B-400 a B-600). Picos relacionados à presença de Fe₂O₃ foram encontrados no revestimento de conversão produzido a 400°C e 600°C, em $2\theta = 33,19^\circ$ (#33-0664). Em 2θ igual a $30,09^\circ$; $56,94^\circ$ e $62,51^\circ$ (#19-0629), foram encontrados picos referentes à fase Fe₃O₄ nos revestimentos produzidos a 500°C e 600°C. A presença dessas espécies evidencia que a temperatura de tratamento térmico provavelmente promove a ocorrência de reações químicas entre o filme e o substrato, causando difusão térmica das espécies do aço carbono para o filme de sílica e vice-versa, o que caracteriza um revestimento de conversão propriamente dito (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012).

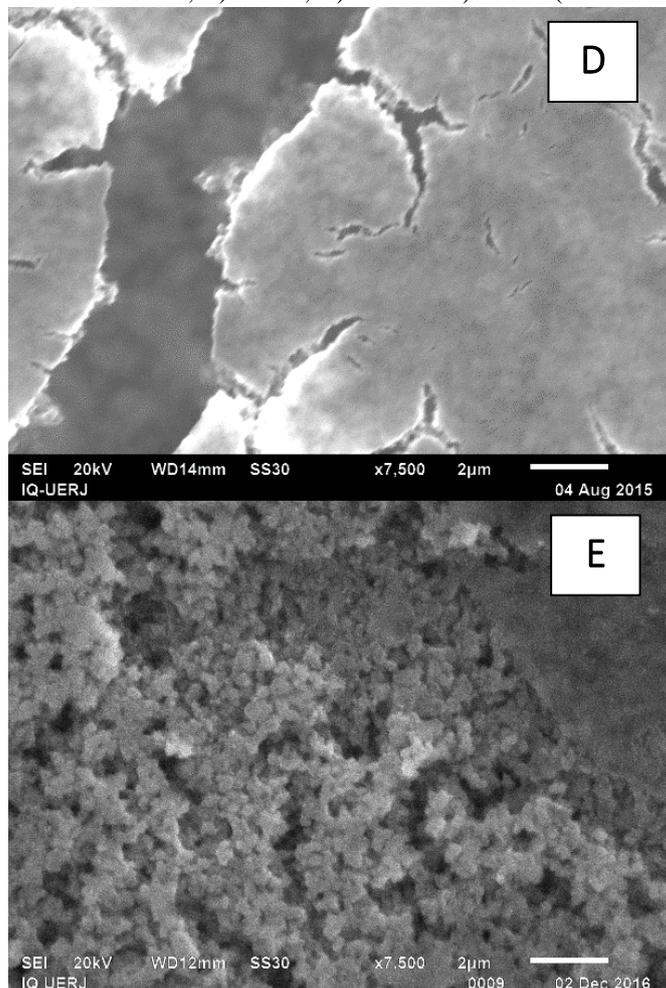
Os revestimentos de conversão de sílica produzidos a 200°C, 300°C, 400°C, 500°C e 600°C foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para avaliar que transformações ocorrem na morfologia do revestimento, com a mudança da temperatura de tratamento térmico. Os resultados são apresentados na Figura 23

Figura 23 - Micrografia dos revestimentos de conversão de sílica sobre aço carbono produzidos a A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C e E) 600°C (continua)



Condição de produção	Observações
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica e tratado termicamente a 200°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície lisa com espessura aparentemente fina. Presença de fendas estreitas</p>
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica e tratado termicamente a 300°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície lisa, heterogênea, com espessura aparentemente fina. Presença de regiões mais escuras não-recobertas</p>
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica e tratado termicamente a 400°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície heterogênea, com falhas mais profundas e aglomerados granulares</p>

Figura 23 - Micrografia dos revestimentos de conversão de sílica sobre aço carbono produzidos a A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C e E) 600°C (conclusão)



Condição de produção	Observações
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica e tratado termicamente a 500°C por duas horas em mufla	Superfície lisa com rachaduras profundas
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica e tratado termicamente a 600°C por duas horas em mufla	Superfície heterogênea, com algumas estruturas esféricas, alguns aglomerados e regiões com falhas e não-recobertas

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 23 mostra que a temperatura de tratamento térmico do revestimento de conversão influenciou de maneira significativa a topografia do mesmo. A temperaturas mais baixas, como 200°C e 300°C, o revestimento tem aspecto pouco espesso, com a ocorrência de algumas fendas estreitas, a 200°C, e manchas que indicam regiões heterogêneas, a 300°C. Quando tratado a 400°C, a remoção de solvente e das hidroxilas dos grupamentos silanol, evidenciados na análise termogravimétrica, fizeram com que o revestimento tenha sido densificado de maneira mais acentuada, o que fica evidente pela profundidade maior nas trincas encontradas. Além disso, nessa temperatura, pareceu haver a ocorrência de aglomerados granulares esféricos nas camadas mais internas do revestimento.

Apesar de apresentar uma superfície externa com menos grãos esféricos e de aspecto mais homogêneo, o revestimento produzido a 500°C, possui falhas e rachaduras ainda mais profundas. Por sua vez, o revestimento produzido a 600°C apresentou topografia mais

heterogênea, com regiões onde as estruturas esféricas e aglomeradas foram predominantes, havendo poucas regiões mais lisas. Nessas condições, as regiões onde houve predominância de estruturas esféricas também apresentam espaços não-recobertos, evidenciados na micrografia pelos pontos mais escuros. A presença de regiões não recobertas pode ter sido a responsável pelo fato de, a 600°C, o pico de difração referente à presença de sílica ter tido intensidade menor do que aquele observado a 500°C.

Regiões não recobertas e presença de fendas foram observadas por Adelkhani, Nasoodi e Jafari (2014) quando depositaram filme de sílica a partir de sol-gel de TEOS sobre substrato de alumínio, tratado a temperaturas semelhantes às aquelas testadas nessa dissertação (100°C e 300°C). Desse modo, os resultados obtidos nessa dissertação estão em concordância com o que foi verificado na literatura.

Os substratos pré-tratados com revestimento de conversão de sílica foram recobertos com alumina e utilizados como eletrodos de trabalho nos ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 3,5% m/v. Os códigos das amostras são apresentados na Tabela 12.

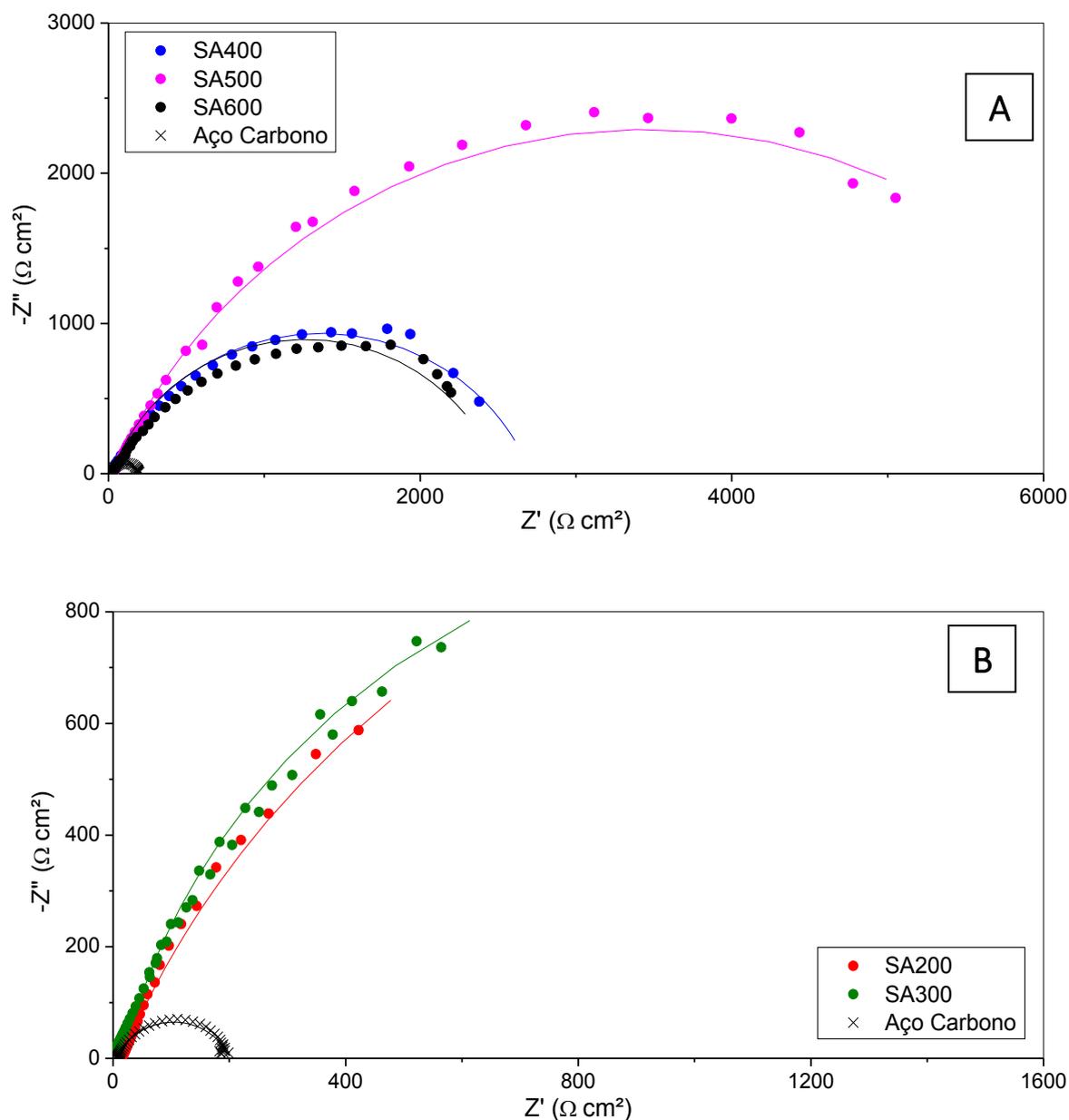
Tabela 12 - Código das amostras de revestimentos de conversão de sílica produzidas a diferentes temperaturas recobertas com revestimento de alumina

Código da amostra	Descrição da produção
SA-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 200°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SA-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 300°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SA-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 400°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SA-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 500°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SA-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica formada a 600°C e posteriormente revestido com filme de alumina

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 24 mostra os diagramas de Nyquist obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para as configurações produzidas a partir de diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Figura 24 - Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v - (A) SA400, SA500, SA600 e Aço carbono não-recoberto; (B) SA200, SA300 e Aço carbono não-recoberto



Fonte: O autor, 2017.

Ainda que tenham sido observadas diferenças no desempenho do filme anticorrosivo de alumina produzido sobre revestimento de conversão de sílica, tratado em diferentes temperaturas, é importante salientar que todas as amostras estudadas apresentaram comportamento mais protetor, se comparado como o aço carbono sem recobrimento ou revestido diretamente com alumina ou ainda em relação ao aço carbono pré-tratado com fosfatização e recoberto com alumina. Esse comportamento foi observado a partir dos diagramas de Nyquist, pois todos os arcos capacitivos exibidos nas Figura 24A e Figura 24B apresentam diâmetro do semicírculo maior do que aqueles apresentados nos diagramas de

Nyquist referentes aos sistemas aqui considerados como convencionais, mostrados anteriormente na Figura 14.

O arco capacitivo que apresentou maior diâmetro do semicírculo foi o referente à amostra SA-500. O comportamento eletroquímico encontrado nessa condição indica que o mesmo apresenta a maior proteção à corrosão em meio salino, dentre os sistemas estudados. Essa temperatura parece ter sido suficiente para formar um filme denso e rugoso o suficiente (Figura 23D) para agir como camada de ancoragem para o filme de alumina, portanto, melhorando sua resistência à corrosão. Provavelmente, acima dessa temperatura as modificações que ocorrem com o tratamento térmico, prejudicaram a qualidade do revestimento de conversão, com mais regiões não-recobertas, maior quantidade de falhas e maior heterogeneidade (Figura 23E).

É possível perceber que a produção do revestimento de conversão de sílica a temperaturas mais baixas (200°C e 300°C) não apresentou os melhores resultados no que tange à resistência à corrosão do filme de alumina depositado. Isso pode ser explicado pelos resultados de MEV e DRX, os quais sugerem que o filme de sílica não sofre as transformações estruturais e morfológicas necessárias para melhorar a aderência do recobrimento final de alumina, quando tratado termicamente a essas temperaturas.

O resultado encontrado para os filmes de alumina depositados sobre revestimento de conversão de sílica produzidos a 400°C e 600°C são muito parecidos, com arcos capacitivos de diâmetros semelhantes. As micrografias das superfícies nessas condições (Figura 23C e Figura 23E, respectivamente) apresentam algumas semelhanças, o que pode explicar esse comportamento. Ambas apresentam estruturas esféricas e heterogeneidade, além de falhas, como a presença de trincas.

Phanasgaonkar e Raja (2009), ao depositarem sílica enriquecida com partículas de cério por *dip coating* em sol-gel sobre substrato de aço doce, relacionaram problemas, tais como falhas na superfície do revestimento, à temperaturas de tratamento térmico elevadas (a partir de 300°C e 400°C). Os autores indicaram que esse fato prejudicou a proteção à corrosão por permitir o acesso do meio corrosivo à superfície do substrato. Isso explicaria o fato de a proteção à corrosão da amostra SA-600 ter sido menor que aquela encontrada para as amostras SA-400 e, de maneira mais pronunciada, do que SA-500.

Segundo Damborenea e colaboradores (1995), o desempenho anticorrosivo de filmes de sílica é altamente prejudicado pela formação de micro rachaduras. Estas, por sua vez, dependem basicamente do tratamento térmico e da espessura do filme. Para elevadas temperaturas de tratamento térmico (500°C), quanto maior a espessura, mais elevada é a

densidade de micro rachaduras e defeitos causados por estresse termomecânico, o qual é provocado pelas transformações de fase e precipitação de alguns componentes do substrato, permitindo o avanço do eletrólito sobre o substrato.

Na Tabela 13 são mostrados os dados obtidos a partir da simulação dos dados de EIE, que confirmam os resultados discutidos a partir da Figura 24. Para a simulação dos dados foi usado o circuito elétrico equivalente da Figura 15.

Tabela 13 - Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de sol-gel de sílica

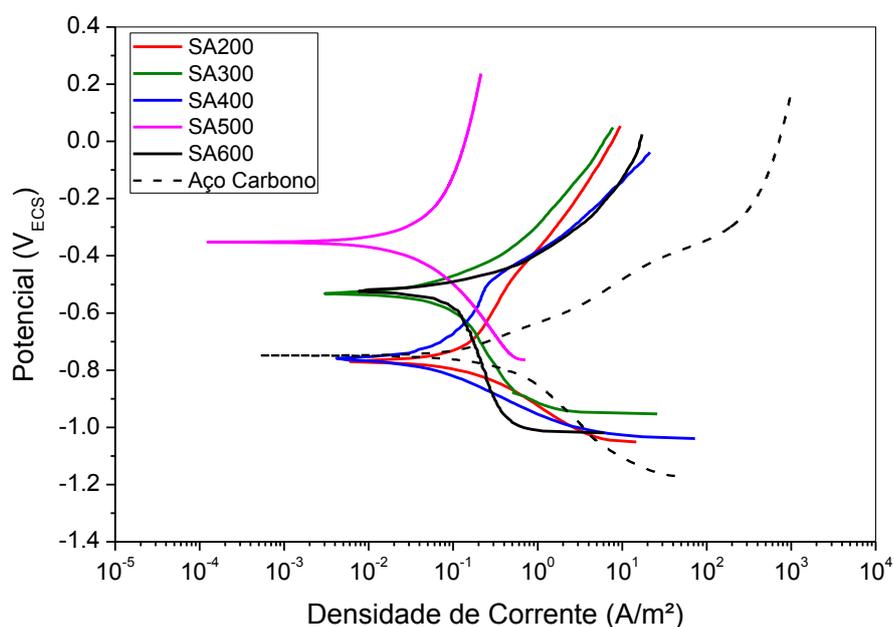
Amostra	R_s	R_{tc}	EFC	N	C_{DCE}
	Ωcm^2	$k\Omega cm^2$	$\mu Mho cm^2$	-	$F cm^2$
SA-200	14,1	2,08	8675	0,772	$2,04 \times 10^{-2}$
SA-300	16,0	2,38	7037	0,750	$1,80 \times 10^{-2}$
SA-400	15,7	2,70	1216	0,772	$1,73 \times 10^{-3}$
SA-500	10,2	6,85	204	0,751	$2,30 \times 10^{-4}$
SA-600	21,4	2,48	1386	0,795	$1,91 \times 10^{-3}$
Aço carbono	6,3	0,20	6447,0	0,746	$6,98 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor, 2017.

A resistência da solução R_s foi muito parecida para todos os ensaios, o que era esperado, uma vez que foram usados os mesmos eletrodos de referência, conectores e meios corrosivos com a mesma composição (NaCl 3,5% m/v). Em relação à resistência à transferência de carga, por outro lado, verifica-se que o filme de alumina formado sobre revestimento de conversão de sílica produzido a 500°C (SA-500) apresentou o maior valor de resistência à transferência de carga, sendo este aproximadamente três vezes maior que o valor encontrado para as demais amostras. No que concerne à capacitância da dupla camada elétrica, essa mesma amostra apresentou o menor valor de capacitância da dupla camada, sendo aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que a encontrada para as amostras SA-400 e SA-600 e duas ordens de grandeza menor do que as das amostras SA-200 e SA-300. Esse comportamento indica que a condição usada para a produção da amostra SA-500 foi, dentre todas as estudadas, a que apresentou a maior resistência à corrosão, uma vez que as reações de corrosão ocorrem predominantemente através de transferência de carga e que a capacitância representa a redistribuição de cargas na interface revestimento/eletrólito ou os fenômenos dielétricos que ocorrem quando há contato entre o eletrólito e o substrato (ORAZEM, TRIBOLLET, 2011).

A Figura 25 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica, que confirmam os resultados obtidos na EIE. A amostra SA-500 apresentou potencial de corrosão (E_{corr}) deslocado para valores mais positivos, quando comparado com os filmes de alumina depositados sobre revestimentos de conversão produzidos nas demais temperaturas estudadas. Esse fato pode indicar que essa amostra seria a mais protetora entre todas as estudadas.

Figura 25 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

É possível perceber semelhança entre os resultados encontrados para as amostras SA-300 e SA-600, nos gráficos de polarização. Isso pode ter acontecido devido ao fato de a amostra SA-300 ter apresentado regiões não recobertas inicialmente (Figura 23B), além de um filme menos denso ocasionando a produção de óxidos de ferro estáveis na superfície, o que pode ter contribuído para o deslocamento de potencial de corrosão para valores mais positivos que os potenciais de corrosão observados para as amostras SA-200 e SA-400 (VASCONCELOS et al., 2000).

Os dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas da Figura 25, do ensaio de resistência à polarização linear (R_p) e do cálculo da porosidade (Equação 5), são mostrados na Tabela 14. Todos corroboram os resultados anteriormente apresentados.

Tabela 14 - Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de sílica

Amostra	j_{corr}	E_{corr}	R_p	Porosidade ^a
	$A m^{-2}$	V_{ECS}	Ohm	%
SA-200	$4,47 \times 10^{-2}$	-0,769	414,3	54,79
SA-300	$2,04 \times 10^{-2}$	-0,530	1142,2	0,27
SA-400	$4,81 \times 10^{-2}$	-0,762	1780,8	14,93
SA-500	$6,10 \times 10^{-3}$	-0,352	1863,7	$2,94 \times 10^{-3}$
SA-600	$3,48 \times 10^{-2}$	-0,522	1771,8	0,14
Aço carbono	$9,26 \times 10^{-2}$	-0,745	390,2	-

^a Resultado obtido a partir da Equação 5.

Fonte: O autor, 2017.

A amostra SA-500 apresentou densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que as outras amostras e seu potencial de corrosão foi aproximadamente 150 mV mais positivo que os valores encontrados para SA-300 e SA-600 e aproximadamente 400 mV mais positivo que os das amostras SA-200 e SA-400 e que o do aço carbono sem nenhum recobrimento. Adicionalmente, essa amostra apresentou o maior valor de R_p entre todas aquelas avaliadas.

Os valores encontrados para a porosidade corroboraram os resultados de PP (E_{corr} e j_{corr}) e de RPL (R_p), uma vez que esse parâmetro é calculado com base em dados extraídos desses ensaios, através da Equação 5. A amostra mais porosa e, portanto, com menor proteção à corrosão foi a amostra SA-200, com revestimento de conversão de sílica tratado a 200°C e posteriormente recoberto com alumina, conforme item 3.3.2. Depois dela, o pior desempenho anticorrosivo foi o referente à amostra SA-400, provavelmente devido às falhas encontradas na topografia do revestimento de conversão, antes da deposição de alumina. Porosidades semelhantes foram encontradas para os filmes SA-300 e SA-600, devido às semelhanças evidenciadas nos resultados de polarização. Importante salientar, entretanto, que apesar de terem sido observadas falhas morfológicas em ambos revestimentos de conversão, a porosidade final das duas amostras pode ser considerada baixa.

Foi observado um comportamento atípico para as amostras SA-400 e SA-600, no que tange os resultados de R_p e porosidade. Apesar de terem apresentado valores de R_p semelhantes, as porosidades encontradas para elas foram significativamente diferentes, sendo a da amostra SA-400 quase 100 vezes maior que a da SA-600. Isso ocorreu porque o cálculo da porosidade (Equação 5) se dá com base nos valores de R_p , determinado pela técnica de RPL, e com base nas diferenças entre o potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra e do aço

carbono sem revestimento, determinados pela técnica de PP. Considerando que a técnica de PP é uma técnica destrutiva, ou seja, que ocasiona transformação na superfície da amostra, o valor de E_{corr} encontrado através da metodologia de PP pode ser influenciado por essas transformações. Apesar de as duas amostras apresentarem R_p semelhantes, a presença maior de poros na superfície da amostra SA-400 pode ter influenciado para o deslocamento do seu valor de E_{corr} para valores mais próximos do valor de E_{corr} do aço carbono sem revestimento. Como a polarização, na técnica de RPL, não acontece num intervalo tão grande de potencial quanto em PP, a diferença da porosidade pode não ter influenciado no valor de R_p .

O sistema SA-500 apresentou maior resistência a corrosão, com o menor valor de densidade de corrente de corrosão, maior valor de R_p e menor porosidade, corroborando os resultados de EIE. Com base no comportamento eletroquímico dessa amostra e conhecendo sua estrutura e morfologia, a condição mais satisfatória de tratamento térmico a ser usada no revestimento de conversão de sílica para produção de filmes de alumina sobre aço carbono, deve empregar a temperatura de 500°C.

4.2.4 Revestimento de conversão de sílica+boehmita

Com base no trabalho de Tiwari e colaboradores (2011), revestimentos de conversão compostos por filme de sílica seguido por um filme de boehmita foram produzidos sobre aço carbono por *dip coating* em sol gel, conforme anteriormente apresentado no item 3.3.1. Posteriormente, estes filmes foram tratados termicamente para avaliar a influência da temperatura a que eram expostos, na aderência do revestimento de alumina e, conseqüentemente, na proteção à corrosão do sistema em solução de NaCl 3,5% m/v.

A princípio, foram realizadas análises de DRX e microscopia eletrônica de varredura da superfície dos revestimentos de conversão para observar a estrutura e morfologia dos mesmos e avaliar o efeito da temperatura de tratamento térmico na topografia e arranjo dos cristais. Os códigos das amostras são descritos na Tabela 15.

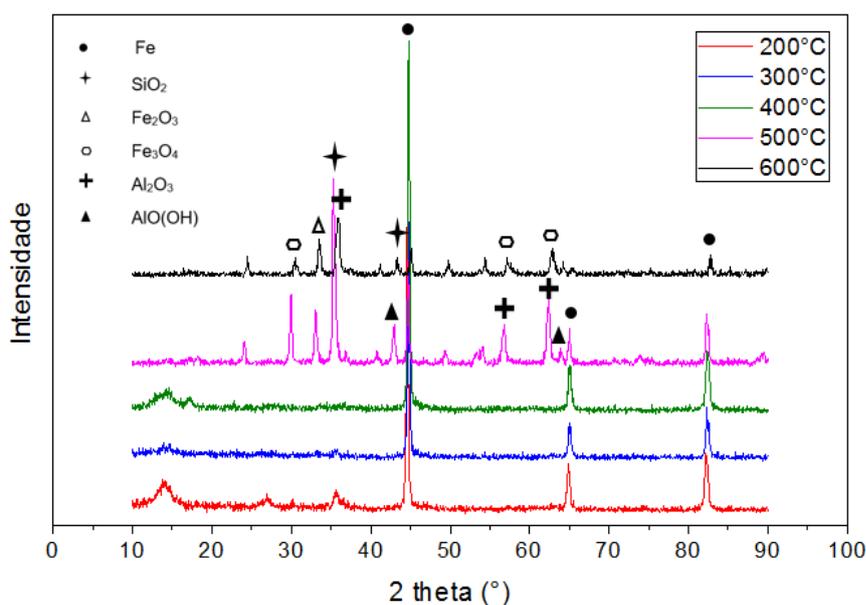
Tabela 15 - Código das amostras de revestimento de conversão mistos compostos por sílica e boehmita, produzidas a diferentes temperaturas

Código da amostra	Descrição da produção
SB-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 200°C
SB-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 300°C
SB-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 400°C
SB-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 500°C
SB-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 600°C

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 26 mostra os difratogramas, através do qual é possível observar que, para as amostras tratadas em temperaturas de 200°C, 300°C e 400°C, não há o aparecimento de picos relacionados aos óxidos de silício ou de alumínio (óxidos de interesse).

Figura 26 - Padrão de DRX de revestimentos de conversão de sílica+boehmita sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2017.

Nesse caso, são percebidos apenas os picos bem definidos referentes ao Fe do substrato aço carbono em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ (#06-0696). Isso pode ter acontecido pelo fato do tratamento térmico a essas temperaturas não ser eficiente, no que tange a densificação do filme misto, dificultando por tanto a detecção do mesmo através dessa técnica. Desse modo, só foi possível observar a presença de ferro nessas condições.

A remoção do solvente e, portanto, a densificação do filme foi dificultada nessas condições devido à aplicação da camada aquosa de boehmita sobre o filme de xerogel produzido a partir da imersão do substrato na sol de TEOS. A formação de uma camada com solvente de ponto de ebulição mais elevado sobre o filme de xerogel com solvente mais volátil torna mais difícil a remoção da fase líquida aprisionada nos interstícios da fase sólida, exigindo, portanto maior temperatura de tratamento térmico para densificação do filme do que o necessário nos casos onde apenas uma camada fora depositada (BRINKER, SCHERER, 1990; BRINKER et al., 1991; ZHELUDKEVICH, SALVADO, FERREIRA, 2005).

Com o tratamento a 500°C já é possível perceber que os óxidos de interesse do revestimento podem ser detectados pela técnica, havendo o aparecimento de picos referentes à presença de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em $2\theta = 56,71^\circ$ (#47-1292) e $62,585^\circ$ (#10-0414). O óxido de alumínio é produto da oxidação térmica do filme de boehmita que recobria o substrato. Essa oxidação parece não ter sido completa, uma vez que também foram observados picos referentes à presença do oxi-hidróxido de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$), em $2\theta = 64,98^\circ$ (#21-1307) e $44,67^\circ$ (#48-0890). Nesse último pico pode também haver a contribuição de um pico pequeno de SiO_2 , em 2θ igual a $44,01^\circ$ (#27-0605).

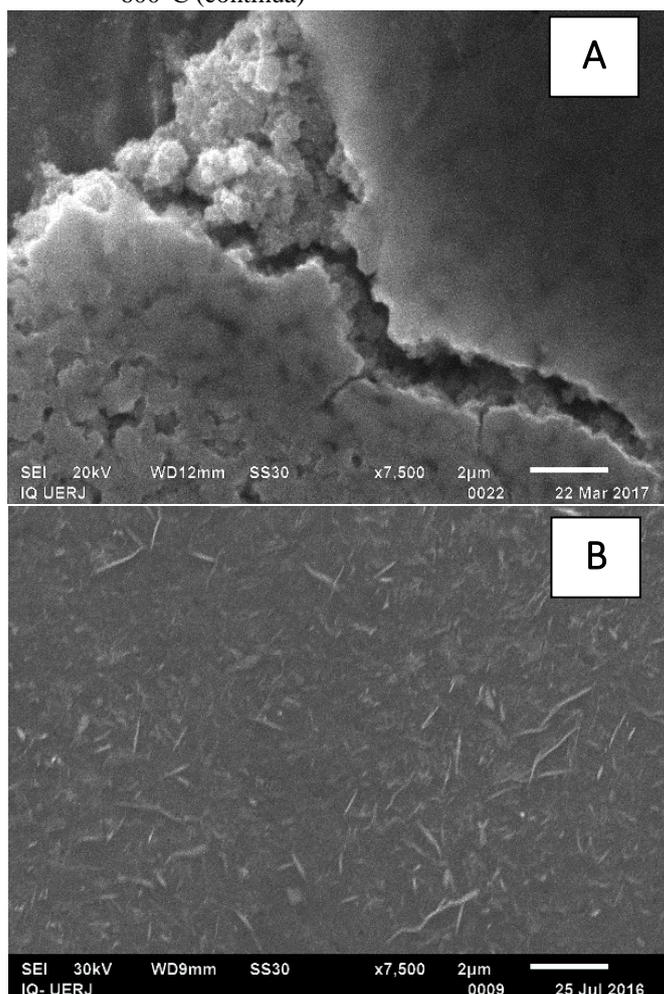
Um pico mais intenso de SiO_2 foi observado em $2\theta = 35,59^\circ$ (#44-1394), mostrando que a composição do filme a essa temperatura de tratamento térmico é mista. Também foram observados picos referentes a Fe_2O_3 e Fe_3O_4 em $2\theta = 33,19^\circ$ (#33-0664) e $30,09^\circ$ (#19-0629), respectivamente. Os picos referentes ao Fe (substrato) apresentaram-se com menor intensidade.

No revestimento tratado a 600°C , foram observados picos pouco intensos do substrato, sugerindo que o aumento da temperatura de tratamento térmico tornou o filme misto mais denso, dificultando a detecção do Fe do substrato pela técnica utilizada. A 600°C , o revestimento também mostrou a presença de mais picos relacionados aos óxidos de ferro, permitindo concluir que a essa temperatura provavelmente ocorre um processo de difusão mais intenso dos óxidos do substrato para o seio do revestimento. Apesar de morfologicamente diferentes, os resultados de DRX dos filmes produzidos nessa dissertação

foram também observados por Tiwari e colaboradores (2011) ao produzirem revestimento de conversão misto de sílica e oxi-hidróxido de alumínio e sobre aço doce, tratado a 500°C.

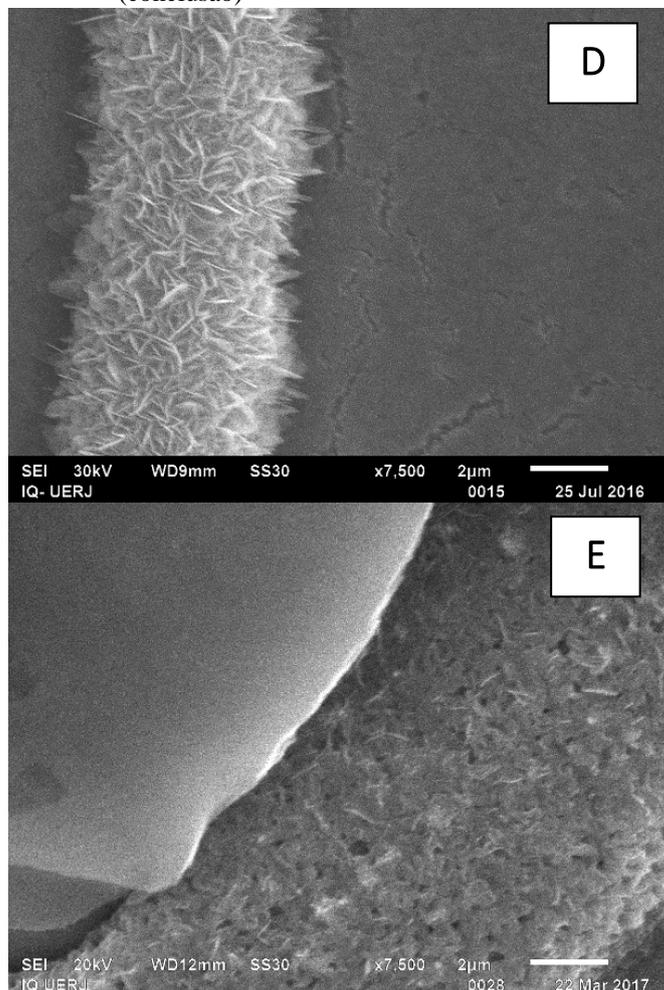
As micrografias dos revestimentos de conversão produzidos nas condições descritas anteriormente são mostradas na Figura 27.

Figura 27 - Micrografia dos revestimentos de conversão de sílica+boehmita sobre aço carbono produzidos a A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C; E) 600°C (contínua)



Condição de produção	Observações
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica+boehmita e tratado termicamente a 200°C por duas horas em mufla	Superfície heterogênea com estruturas esféricas, fendas e regiões não recobertas
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica+boehmita e tratado termicamente a 300°C por duas horas em mufla	Superfície contendo uma lisa, com espessura aparentemente fina e presença de poucas estruturas pontiagudas

Figura 27 - Micrografia dos revestimentos de conversão de sílica+boehmita sobre aço carbono produzidos a A) 200°C; B) 300°C; C) 400°C; D) 500°C e E) 600°C (conclusão)



Fonte: O autor, 2017.

Condição de produção	Observações
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica+boehmita e tratado termicamente a 500°C por duas horas em mufla	Superfície heterogênea com camada lisa com rachaduras sob regiões com aglomerados de estruturas pontiagudas
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de sílica+boehmita e tratado termicamente a 600°C por duas horas em mufla	Superfície heterogênea, com algumas estruturas esféricas, alguns aglomerados, algumas estruturas pontiagudas e regiões com falhas e não-recobertas

Na Figura 27A, é possível observar que, semelhante ao observado para o revestimento de conversão de boehmita tratado a 200°C (Figura 19A), não há aparecimento de estruturas pontiagudas. Porém, ao contrário dos resultados obtidos para revestimento de conversão de sílica tratado a essa temperatura, quando o filme de sílica e de boehmita são tratados termicamente juntos a 200°C, já há formação de estruturas esféricas, as quais só apareceram no revestimento de sílica quando esse foi tratado a partir de 400°C (Figura 23C).

Quando os recobrimentos de sílica+boehmita são submetidos a tratamento a 300°C (Figura 27B), há o surgimento de cristais no formato de agulha sobre uma camada aparentemente pouco espessa de sílica. A partir de 400°C (Figura 27C), o revestimento de conversão passa a apresentar morfologia cada vez mais heterogênea, com regiões mistas de aglomerados esféricos, cristais pontiagudos e camadas lisas. Na medida em que a temperatura

aumenta ainda mais (Figura 27D e Figura 27E) também é possível perceber que o revestimento vai se tornando mais compacto. Esses resultados podem estar relacionados às falhas e trincas presentes na parte do revestimento composto por sílica, como já evidenciado na Figura 23. Isso pode favorecer a concentração de boehmita em somente algumas regiões, de preferência nas regiões não recobertas.

Esperava-se que as elevadas temperaturas aplicadas no tratamento térmico fossem suficientes para promover a difusão dos filmes e a mistura dos mesmos, com a produção de uma superfície homogênea e complexa que funcionaria como um pré-tratamento adequado para o recobrimento com alumina por *dip coating* em sol-gel, como relatado na literatura (TIWARI et al., 2011; VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012). Porém, aparentemente, o resultado mais próximo do esperado foi obtido quando os recobrimentos foram submetidos a tratamento térmico a 400°C (Figura 27C), uma vez que em temperaturas de 500°C e 600°C (Figura 27D e Figura 27E, respectivamente) é possível diferenciar mais facilmente regiões com topografias muito diferentes.

É interessante notar que o revestimento tratado termicamente a 500°C apresenta claramente uma superfície composta por uma camada lisa com fendas, encontrada anteriormente nas micrografias do revestimento de sílica (Figura 23), sob aglomerados de partículas pontiagudas, evidenciadas predominantemente na superfície do filme de boehmita tratado a 500°C (Figura 19D). Enquanto isso, a superfície com o filme misto tratada a 600°C, apresentou regiões lisas e regiões semelhantes à topografia encontrada no filme de boehmita tratado a 600°C (Figura 19E). Assim, embora possa ser notada uma mescla entre as micrografias das superfícies de boehmita e de sílica tratadas separadamente nessas condições de temperatura (Figura 27D e Figura 27E), não houve homogeneização das fases.

Os resultados morfológicos aqui apresentados para os recobrimentos tratados a 500°C (Figura 27D) diferem daqueles obtidos pelo grupo de estudo de Tiwari (2011). Os autores observaram uma superfície densa e com estruturas vermiculares, livre de defeitos. É importante, entretanto, salientar que o aumento usado em seu trabalho era dez vezes menor do que o utilizado nesta dissertação, o que tornou impossível a observação de estruturas menores, como aquelas verificadas na presente dissertação.

Depois de ter sido recoberto com alumina de maneira idêntica a descrita no item 3.3.2, utilizada sobre o revestimento de conversão de sílica+boehmita, formando as amostras listadas na Tabela 16, os cupons foram analisados por técnicas eletroquímicas segundo o procedimento do item 3.3.3.

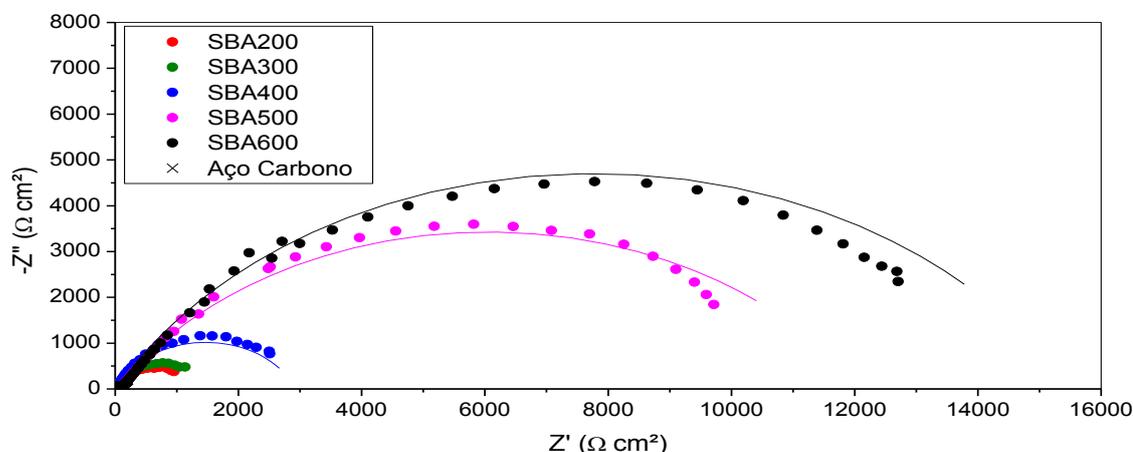
Tabela 16 - Código das amostras de revestimentos de conversão de sílica+boehmita, produzidas a diferentes temperaturas e recobertas com revestimento de alumina

Código da amostra	Descrição da produção
SBA-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 200°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SBA-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 300°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SBA-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 400°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SBA-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 500°C e posteriormente revestido com filme de alumina
SBA-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de sílica e boehmita formada a 600°C e posteriormente revestido com filme de alumina

Fonte: O autor, 2017.

Os resultados de EIE, na forma de diagrama de Nyquist, são mostrados na Figura 28.

Figura 28 - Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica+boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

A Figura 28 mostra os diagramas de Nyquist dos filmes de alumina produzidos sobre aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão de sílica+boehmita, tratados termicamente a diferentes temperaturas, em solução de NaCl 3,5% m/v. Os resultados mostram que, independente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção do revestimento de conversão, o filme de alumina produzido sobre o xerogel de sílica+boehmita tratado termicamente, aumentou a resistência à corrosão, se comparado com os ensaios realizados nos sistemas convencionais, expostos no item 4.2.1 (Figura 14). Todos os arcos capacitivos mostraram ter maior diâmetro do semicírculo do que aqueles encontrados nos sistemas convencionais.

É possível perceber que o aumento da temperatura influenciou diretamente no aumento do diâmetro dos arcos, sendo o ensaio com menor diâmetro do semicírculo o referente ao que teve tratamento térmico do revestimento de conversão a 200°C e o com maior diâmetro aquele com tratamento térmico a 600°C.

Os revestimentos tratados com temperaturas de 200°C e 300°C apresentaram arcos de tamanhos parecidos, provavelmente porque um revestimento de conversão de baixa espessura foi formado, não sendo suficiente para influenciar na aderência do recobrimento final de alumina, comprometendo também a resistência à corrosão do sistema como um todo.

O comportamento do filme produzido sobre o revestimento de sílica+boehmita tratado a 600°C, com arco capacitivo de maior diâmetro, é típico de maior resistência à corrosão. Isso pode ser explicado pelo fato de que, a essa temperatura, o revestimento de conversão parece mais complexo, com presença de diferentes espécies, o que indica maior difusão das espécies para superfície.

Tiwari e colaboradores (2011) relataram que a formação de óxidos de ferro, encontrados nos padrões de difração principalmente em elevadas temperaturas (Figura 26), tem papel importante na redução da taxa de corrosão. Segundo estes autores, os óxidos de ferro formados sofrem difusão na direção dos poros presentes no revestimento de conversão composto de sílica+boehmita. Isso por si só promove a redução da porosidade e do tamanho dos poros, aumentando a ligação entre o recobrimento de alumina e o substrato. Além disso, o Fe^{3+} , presente no revestimento devido à oxidação térmica do substrato, tem papel na transformação do xerogel de boehmita e de pseudoboehmita em alumina. O íon Fe^{3+} , proveniente do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, forma um composto do tipo $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$, entrando na matrix Al-O. Esse fenômeno pode ser o responsável pela diminuição da temperatura de formação de um filme de alumina aderente e estável nas condições testadas, elevando a proteção à corrosão do sistema (STÖßER et al., 2006).

De certa maneira, a presença de íons Fe^{3+} pode ser a causa para explicar como nesse caso o tratamento térmico foi suficiente para atingir a transformação de toda a boehmita em alumina, ao contrário dos experimentos anteriores, o que teve efeito no desempenho anticorrosivo do sistema.

Na Tabela 17 são apresentados os dados de resistência à transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica, obtidos por simulação através de circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 15.

Tabela 17 - Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de sol-gel de sílica+boehmita

Amostra	R_s <i>Ω cm²</i>	R_{tc} <i>kΩ cm²</i>	EFC <i>μMho cm⁻²</i>	N -	C_{DCE} <i>F cm⁻²</i>
SBA-200	11,2	1,19	9192,7	0,812	1,60 x 10 ⁻²
SBA-300	13,2	1,70	4920,9	0,756	9,77 x 10 ⁻³
SBA-400	18,2	2,89	2038,3	0,782	3,34 x 10 ⁻³
SBA-500	12,7	12,09	104,0	0,656	1,17 x 10 ⁻⁴
SBA-600	14,7	13,50	95,4	0,695	1,07 x 10 ⁻⁴
Aço carbono	6,3	0,20	6447,0	0,746	6,98 x 10 ⁻³

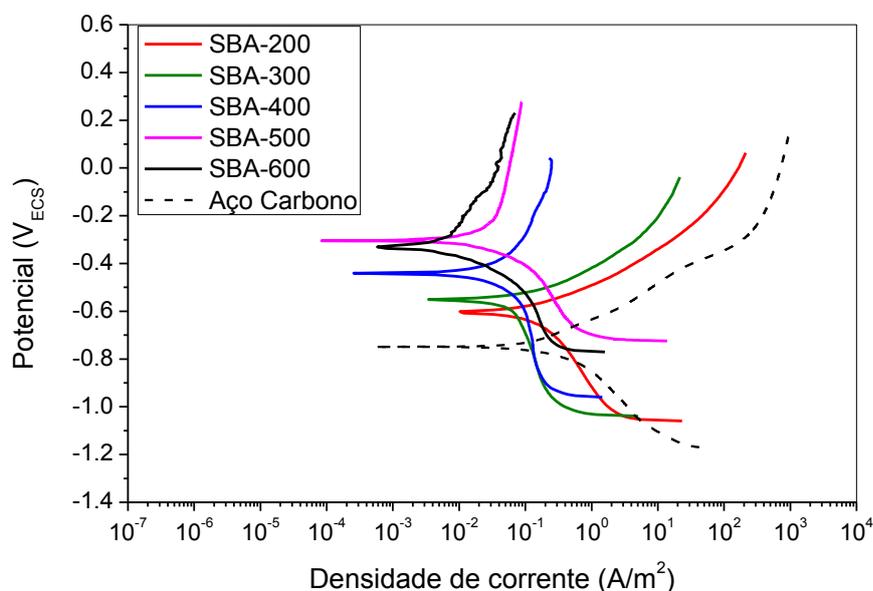
Fonte: O autor, 2017.

Os valores encontrados confirmam a influência da temperatura de tratamento térmico na produção do revestimento de conversão na resistência à transferência de carga, sendo o maior valor de R_{tc} referente ao ensaio SBA-600. Isso indica que, entre as condições estudadas, essa foi a que promoveu a melhor formação do revestimento de conversão, afetando provavelmente a aderência do filme de alumina, e conseqüentemente a resistência à corrosão em NaCl 3,5% m/v. Os resultados de capacitância da dupla camada elétrica confirmam a amostra SBA-600 como aquela com maior resistência à corrosão, uma vez que tal amostra apresenta valor de pelo menos uma ordem de grandeza menor do que o valor de capacitância apresentado pelas demais amostras.

A Figura 29 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica dos mesmos revestimentos e confirma que o filme de alumina depositado sobre o revestimento de conversão tratado termicamente a temperaturas de 200°C e 300°C apresenta menor eficiência como recobrimento anticorrosivo, com valores de potencial de corrosão mais deslocados para valores mais negativos do que os das amostras pré-tratadas nas demais temperaturas estudadas. Entretanto, é importante ressaltar que, ainda assim, os revestimentos de alumina depositados sobre camadas de conversão tratadas termicamente a essas temperaturas,

apresentaram caráter anticorrosivo superior ao substrato sem revestimento, com potenciais de corrosão mais positivos que o apresentado pela amostra de aço carbono.

Figura 29 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de sílica+boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

Analisando apenas o potencial de corrosão, a condição SBA-500 apresenta valor de E_{corr} mais positivo do que o da condição SBA-600, o que é associado a melhores propriedades anticorrosivas (RUHI et al., 2006), apesar de os dois parecerem bem próximos. A análise de EIE teve resultado contrário, com SBA-600 com melhor desempenho anticorrosivo do que SBA-500. Isso pode ter ocorrido porque a técnica de polarização potenciodinâmica causa transformações na superfície que podem ter sido as responsáveis por esse deslocamento, através da formação de mais óxidos de ferro estáveis sobre o substrato (CONDE, DURÁN, DE DAMBORENEA, 2002; CONDE, DURÁN, DE DAMBORENEA, 2003).

Na Tabela 18 são mostrados os valores de densidade de corrente de corrosão, e R_p , obtidos pela extrapolação das retas de Tafel e pela técnica de resistência à polarização linear (RPL), respectivamente. Além disso, são apresentados os valores de porosidade dos filmes. Esses resultados confirmam que, efetivamente, as condições de produção dos revestimentos SBA-500 e SBA-600 apresentam os melhores resultados contra a corrosão em NaCl 3,5 % m/v.

Tabela 18 - Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de sílica+boehmita

Amostra	j_{corr} <i>A m⁻²</i>	E_{corr} <i>V</i>	R_p <i>Ohm</i>	Porosidade^a <i>%</i>
SBA-200	4,81 x 10 ⁻²	-0,604	740,3	2,19
SBA-300	3,21 x 10 ⁻²	-0,552	768,8	0,65
SBA-400	1,11 x 10 ⁻²	-0,441	1593,7	2,56 x 10 ⁻²
SBA-500	7,63 x 10 ⁻³	-0,305	2140,9	8,85 x 10 ⁻⁴
SBA-600	2,62 x 10 ⁻³	-0,337	11015,8	3,54 x 10 ⁻⁴
Aço carbono	9,26 x 10 ⁻²	-0,745	390,2	-

^a Resultado obtido a partir da Equação 5.

Fonte: O autor, 2017.

O valor de R_p aumentou com o aumento da temperatura usada no tratamento térmico do revestimento de conversão e a densidade de corrente de corrosão diminuiu na mesma direção, confirmando a tendência de produção de camadas protetoras com o aumento da temperatura. A porosidade, calculada pela Equação 5, também foi menor para os filmes com óxidos de ferro em sua composição (Figura 26), sendo o valor encontrado para a amostra SBA-600 aproximadamente quatro ordens de grandeza menor do que o encontrado para SBA-200.

Dessa maneira, dentre as temperaturas testadas para a produção do revestimento de conversão de sílica+boehmita, aquela que permitiu que o sistema com recobrimento final de alumina agisse com melhor desempenho na proteção à corrosão foi a de 600°C. O revestimento de alumina depositado sobre camada de conversão produzida nessa condição apresentou excelente propriedades anticorrosivas, com baixa porosidade e alta resistência à transferência de carga.

4.2.5 Revestimento de conversão de boehmita+sílica

Com o objetivo de verificar se a ordem na qual o filme de xerogel era formado influenciava nas características do revestimento de conversão formado e tratado termicamente, foram realizados ensaios de DRX e microscopia eletrônica de varredura em amostras de aço que foram pré-tratadas inicialmente com solução de boehmita e depois com sol de sílica, para serem submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Desse

modo, os revestimentos de conversão formados agora serão formados por boehmita+sílica e são apresentados na Tabela 19.

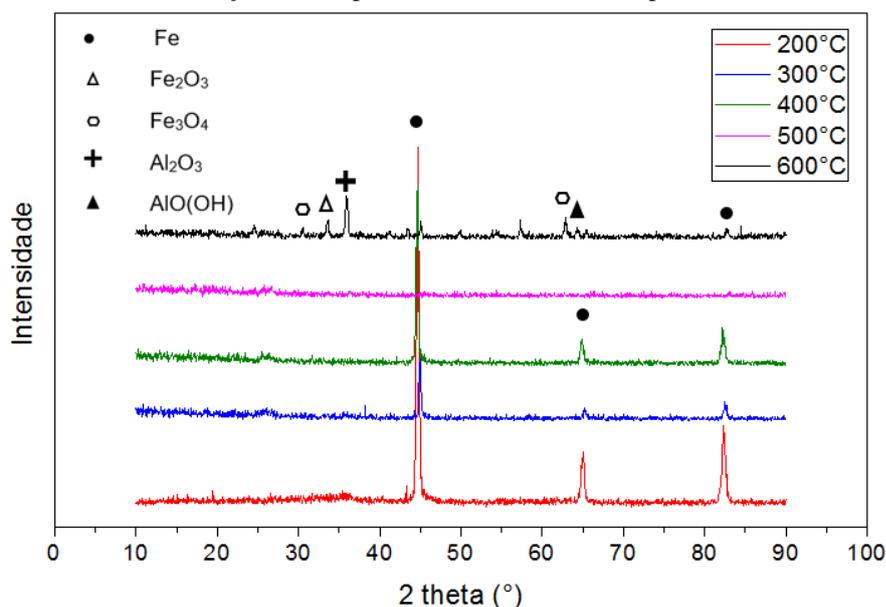
Tabela 19 - Código das amostras de revestimento de conversão mistos compostos por boehmita e sílica, produzidas a diferentes temperaturas

Código da amostra	Descrição da produção
BS-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 200°C
BS-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 300°C
BS-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 400°C
BS-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 500°C
BS-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 600°C

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 30 mostra os difratogramas resultantes das análises de difração de raios X desses revestimentos de conversão. É possível perceber que, de maneira análoga ao revestimento de sílica+boehmita, quando o revestimento de conversão de boehmita+sílica foi tratado a temperaturas entre 200°C e 400°C, não se nota outros picos senão aqueles provenientes de Fe do substrato de aço carbono, em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ (#06-0696). Isso pode indicar que o tratamento térmico não foi eficiente em promover a densificação dos filmes nessa temperatura, ou que talvez não tenha contribuído de maneira satisfatória para aumentar o grau de arranjo das partículas, ou ainda, não tenha ajudado no aumento do tamanho dos cristais (JAYARAMAN, GNANASEKARAN, PERIASWAMI, 1997; ZHELUDKEVICH, SALVADO, FERREIRA, 2005; HU et al., 2013).

Figura 30 - Padrão de DRX de revestimentos de conversão de boehmita+sílica sobre aço carbono produzidos a diferentes temperaturas



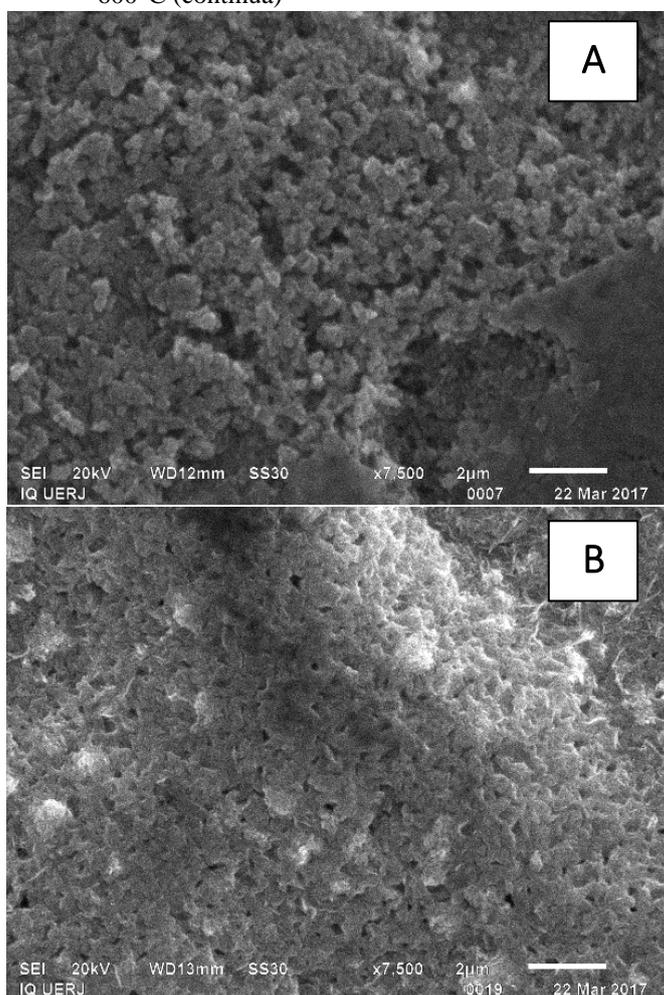
Fonte: O autor, 2017.

O padrão de difração de raios X do revestimento tratado a 500°C mostrou que, nessa temperatura, ocorre o desaparecimento dos picos relacionados à presença de Fe do substrato, identificados nas amostras tratadas a temperaturas menores. Esse fenômeno pode estar relacionado à densificação do filme, que com maior espessura impede que o substrato seja identificado. Entretanto, essa temperatura parece não ser capaz de promover o arranjo das partículas ou o aumento do tamanho dos cristais, uma vez que exibe padrão de DRX de substância amorfa. Isso torna inviável a identificação de sílica, boehmita ou alumina no revestimento de conversão tratado nessa temperatura.

A 600°C, foi observada a formação de um revestimento mais complexo, semelhante ao que aconteceu com o revestimento de sílica+boehmita tratado a mesma temperatura. No difratograma há o aparecimento de diferentes picos de difração: em $2\theta = 30,09^\circ$ e $62,51^\circ$ (#19-0629), referentes à presença de Fe₃O₄; em $2\theta = 33,19^\circ$ (#33-0664), referente à presença de Fe₂O₃; em $2\theta = 64,980^\circ$ (#21-1307), devido a AlO(OH); e em $2\theta = 35,891^\circ$ (#37-1462), devido à presença de Al₂O₃. É importante salientar que, nessa condição, todos os picos identificados foram de baixa intensidade.

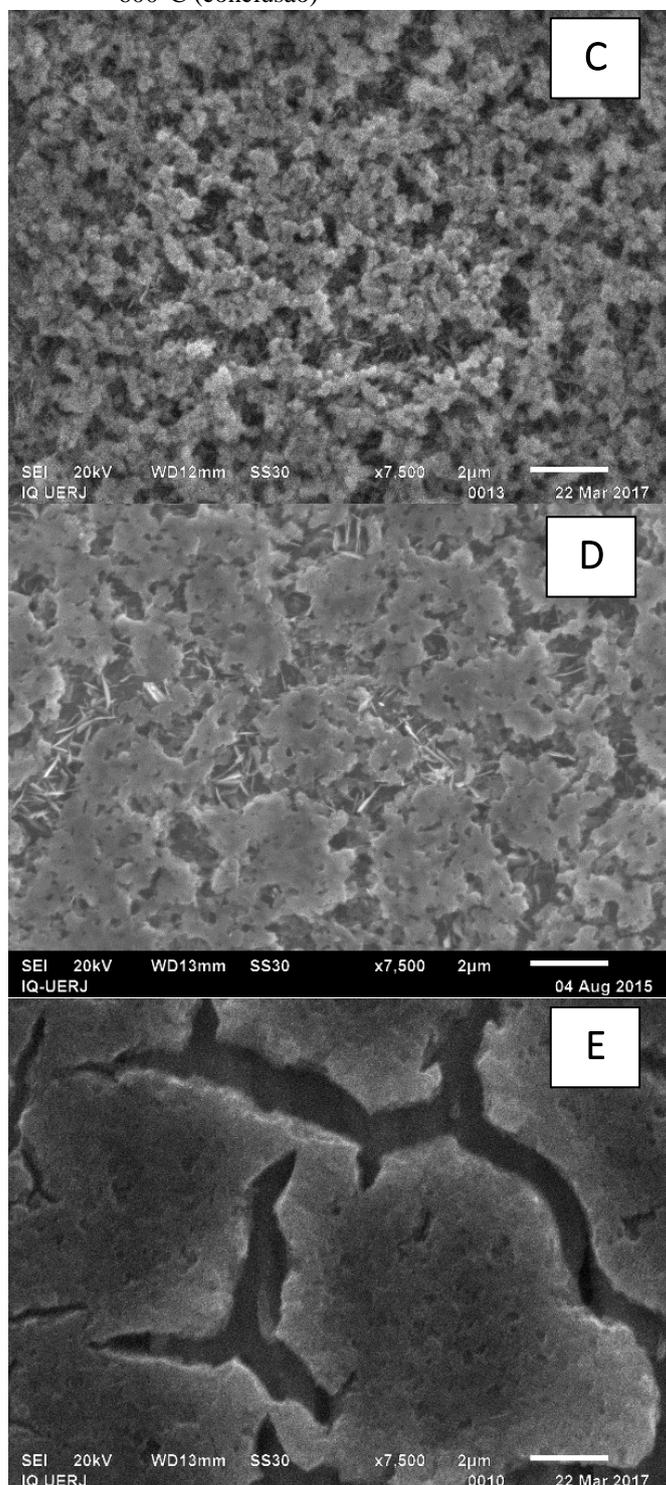
As micrografias resultantes das análises dos revestimentos de conversão de sílica+boehmita são mostradas na Figura 31.

Figura 31 - Micrografia dos revestimentos de conversão de boehmita+sílica sobre aço carbono produzidos a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C (continua)



Condição de produção	Observações
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita+sílica e tratado termicamente a 200°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície heterogênea com predominância de estruturas esféricas e ausência de estruturas pontiagudas</p>
<p>Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita+sílica e tratado termicamente a 300°C por duas horas em mufla</p>	<p>Superfície heterogênea com predominância de estruturas esféricas e poucas estruturas pontiagudas</p>

Figura 31 - Micrografia dos revestimentos de conversão de boehmita+sílica sobre aço carbono produzidos a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C (conclusão)



Condição de produção	Observações
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita+sílica e tratado termicamente a 400°C por duas horas em mufla	Camada de estruturas pontiagudas sob uma camada heterogênea de estruturas esféricas, com regiões não recobertas
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita+sílica e tratado termicamente a 500°C por duas horas em mufla	Camada de estruturas pontiagudas sob uma camada lisa com falhas e com regiões não recobertas
Aço carbono coberto com revestimento de conversão de boehmita+sílica e tratado termicamente a 600°C por duas horas em mufla	Superfície mais lisa com fendas mais profundas expondo regiões não-recobertas e ausência de estruturas pontiagudas

Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 31A, é possível perceber que, a 200°C, há na morfologia uma predominância de estruturas esféricas e ausência de estruturas pontiagudas, que foram

encontradas no revestimento proveniente do recobrimento com solução de boehmita (Figura 19). Tais estruturas só começam a aparecer na Figura 31B, quando o tratamento térmico no xerogel de boehmita+sílica foi realizado a 300°C e, com um pouco mais de clareza, sob uma camada esférica de sílica, no revestimento de conversão tratado a 400°C (Figura 31C).

A partir de 500°C (Figura 31D), as estruturas esféricas dão lugar a uma camada lisa, mas com uma quantidade grande de regiões sem recobrimento. Sob esta camada nota-se outra, de estruturas no formato de agulha, indicando que a o filme de boehmita foi tratado termicamente de maneira separada a do filme de sílica, embora um esteja depositado sobre o outro. Esses resultados sugerem que, até a temperatura de 500°C, a energia cedida ao sistema não foi suficiente para promover uma difusão efetiva de um filme para o outro (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012). É possível perceber, nas quatro condições de tratamento térmico anteriormente descritas, características claras dos dois filmes estudados separadamente nas mesmas temperaturas de tratamento térmico. Além disso, é possível identificar a camada de boehmita (estruturas pontiagudas) sempre sob a camada de sílica, exatamente como foi a configuração do xerogel preparado sobre o substrato.

A 600°C verifica-se uma mudança na morfologia e o revestimento parece mais espesso, com rachaduras mais profundas e sem o aparecimento das estruturas pontiagudas, mencionadas anteriormente. Esse fato provavelmente indica que, a essa temperatura e nas condições do presente estudo, tenha havido uma mistura das espécies em uma só camada, ainda que a mesma apresentasse falhas relacionadas à incompatibilidade térmica entre o substrato e o revestimento (OLDING, SAYER, BARROW, 2001; GALLARDO et al., 2003).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em corpos de prova recoberto com filme de alumina produzido sobre revestimentos de conversão de boehmita+sílica tratados termicamente nas cinco diferentes temperaturas estudadas (200°C, 300°C, 400°C, 500°C e 600°C). A identificação para essas amostras é mostrada na Tabela 20.

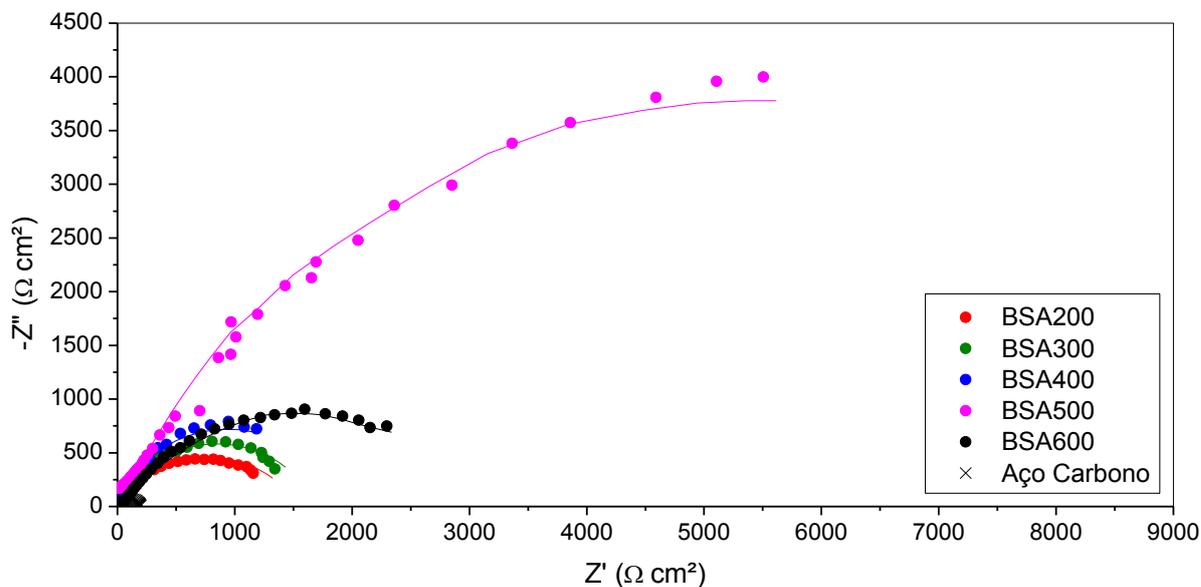
Tabela 20 - Código das amostras de revestimentos de conversão mistos compostos por boehmita e sílica produzidas a diferentes temperaturas

Código da amostra	Descrição da produção
BSA-200	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 200°C C e posteriormente revestido com filme de alumina
BSA-300	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 300°C C e posteriormente revestido com filme de alumina
BSA-400	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 400°C C e posteriormente revestido com filme de alumina
BSA-500	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 500°C C e posteriormente revestido com filme de alumina
BSA-600	Aço carbono pré-tratado com camada de conversão de boehmita e sílica formada a 600°C C e posteriormente revestido com filme de alumina

Fonte: O autor, 2017.

Os diagramas de Nyquist da Figura 32, obtidos a partir dos ensaios de EIE, mostram que, independente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção do revestimento de conversão, o filme de alumina produzido sobre o xerogel de boehmita+sílica tratado termicamente, aumentou a resistência à corrosão, se comparado com os ensaios realizados nos sistemas convencionais, expostos no item 4.2.1 (Figura 14). Todos os arcos capacitivos mostraram ter maior diâmetro do semicírculo do que aqueles encontrados nos arcos referentes aos sistemas convencionais.

Figura 32 - Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita+sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

Foi observado que a condição que apresentou o maior arco capacitivo e, conseqüentemente, o melhor comportamento anticorrosivo foi aquela usada na produção da amostra BSA-500, que consiste no filme de alumina formado sobre revestimento de conversão de boehmita+sílica produzido a 500°C. Apesar dos resultados encontrados no DRX do revestimento de conversão sem recobrimento indicarem que o filme formado era amorfo, sem identificação de picos dos óxidos de interesse, a imagem no MEV mostra que nesse caso pode ter havido um cobrimento total do substrato com uma camada homogênea de boehmita, seguida de uma camada de sílica com fendas.

Essa pode ser uma justificativa para a amostra BSA-500 ter apresentado comportamento eletroquímico mais desejável do que o apresentado pela amostra BSA-600. Ainda que, quando tratado a 600°C, o revestimento de conversão de boehmita+sílica tenha apresentado uma composição mais complexa, com picos definidos de DRX referentes a óxidos de silício, de alumínio e de ferro, as micrografias obtidas indicam que a essa temperatura há a formação de uma camada única e espessa, com presença de falhas mais largas. Esse fato pode ter permitido mais fácil acesso do eletrólito ao substrato e, conseqüentemente, ter prejudicado seu desempenho anticorrosivo.

Nesse caso, o aumento da temperatura influenciou positivamente o diâmetro dos arcos capacitivos, até a temperatura de 500°C, para o tratamento térmico da camada intermediária de boehmita+sílica. Contudo, apesar da amostra BSA-600 exibir um arco capacitivo maior

que as amostras tratadas termicamente em menores temperaturas (BSA-200, BSA-300 e BSA-400), a mesma apresentou diâmetro menor que a de 500°C.

Os dados obtidos na análise EIE foram simulados, utilizando o mesmo circuito elétrico equivalente da Figura 15, sendo possível determinar os valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) e de capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}). Esses resultados são mostrados na Tabela 21 e confirmam as análises dos diagramas de Nyquist da Figura 32.

Tabela 21 - Dados obtidos através da simulação com circuito elétrico equivalente para filme de alumina sobre aço carbono pré-tratado com diferentes revestimentos de conversão a partir de sol-gel de boehmita+sílica

Amostra	R_s Ωcm^2	R_{tc} $k\Omega cm^2$	EFC $\mu Mho cm^{-2}$	N -	C_{DCE} $F cm^{-2}$
BSA-200	15,5	1,53	1099,9	0,685	$1,40 \times 10^{-3}$
BSA-300	12,7	1,67	1059,6	0,776	$1,25 \times 10^{-3}$
BSA-400	16,3	1,85	1041,5	0,843	$1,18 \times 10^{-3}$
BSA-500	16,7	5,67	105,42	0,851	$9,60 \times 10^{-5}$
BSA-600	17,9	3,05	472,6	0,754	$5,32 \times 10^{-4}$
Aço carbono	6,3	0,20	6447,0	0,746	$6,98 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor, 2017.

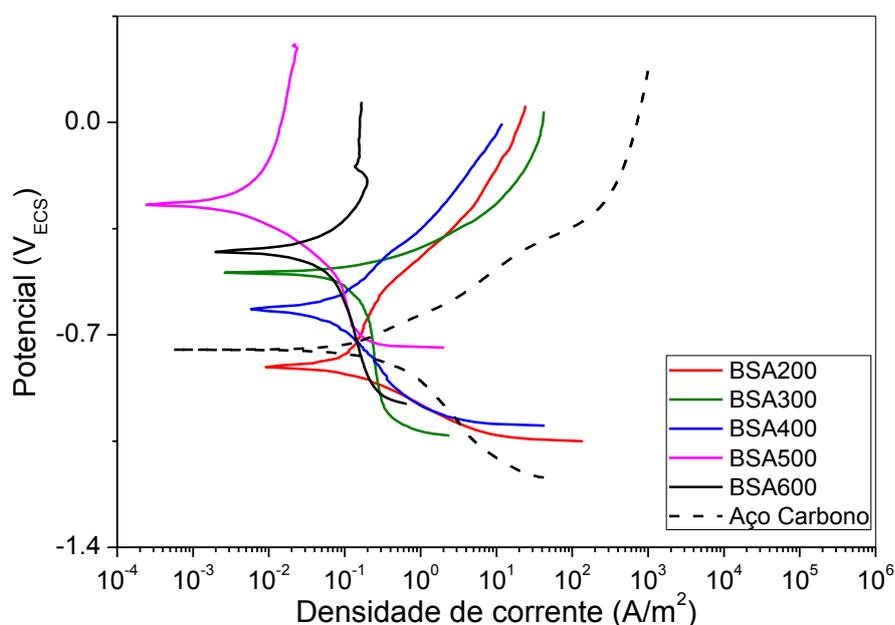
Da mesma forma que foi observado nos demais revestimento de conversão estudados, a temperatura de tratamento térmico aplicada na etapa da camada intermediária parece ter sido fundamental para a proteção do sistema como um todo. As amostras cujos revestimentos de conversão foram tratados termicamente nas temperaturas de 200°C, 300°C e 400°C apresentaram resistência à transferência de carga quase cinco vezes menor do que a encontrada para a amostra BSA-500, provavelmente devido à baixa densificação do filme amorfo identificado pelo DRX, que apresentou apenas picos referentes ao Fe do substrato.

Os valores de capacitância de dupla camada elétrica para essas amostras foram de uma ordem de grandeza maior do que o encontrado para a amostra cujo revestimento de conversão foi submetido a tratamento térmico a 600°C. Apesar de amostra BSA-600 ter tido seu revestimento de conversão, tratado a temperatura mais elevada, é possível perceber que, o valor de R_{tc} foi quase metade do que aquele encontrado para a amostra BSA-500. Isso pode ter acontecido devido à presença de fendas largas e profundas no revestimento de conversão tratado a 600°C, evidenciadas na micrografia da Figura 31E. Assim, a condição BSA-500 produziu revestimento que apresentou a maior resistência à transferência de carga e a menor capacitância da dupla camada elétrica.

A Figura 33 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de conversão de boehmita+sílica, produzidos em diferentes temperaturas e recobertos com alumina. Do mesmo modo como foi verificado para os experimentos de EIE, com o aumento da temperatura de tratamento térmico do revestimento de conversão até 500°C, o valor de potencial de corrosão foi deslocado para valores mais positivos, indicando comportamento mais nobre do revestimento, em relação à amostra sem revestimento. É importante ressaltar o comportamento da amostra BSA-300, que apresentou E_{corr} mais positivo que o apresentado pela amostra BSA-400, ainda que nos ensaios de EIE, o sistema com revestimento de conversão tratado a 400°C tenha apresentado melhores propriedades anticorrosivas do que o sistema produzido na condição BSA-300.

Pela micrografia da amostra BSA-400, observa-se mais regiões não-recobertas do substrato que permitiram o acesso do eletrólito ao substrato mais facilmente, fazendo com que o potencial de corrosão fosse menos positivo. Essas regiões podem ter sido responsáveis pelo caráter mais catódico da superfície. Isso fica claro quando são analisados os resultados encontrados a partir da extrapolação das retas de Tafel (I_{corr}) e do ensaio de resistência à polarização linear (R_p).

Figura 33 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de boehmita+sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% m/v



Fonte: O autor, 2017.

É importante também destacar que o comportamento encontrado referente à amostra BSA-600, no ensaio de EIE, foi confirmado com as curvas de polarização. Apesar do

revestimento de conversão ter sido tratado a uma temperatura mais elevada, capaz de promover a difusão de óxidos de ferro do substrato para o filme cristalino de alumina e sílica (VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012), seu desempenho anticorrosivo provavelmente foi prejudicado pelas rachaduras profundas evidenciadas na Figura 31E (GALLARDO et al., 2003).

Na Tabela 22 são mostrados os valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e de resistência à polarização linear (R_p) obtidos pela extrapolação das retas de Tafel e pela análise de resistência à polarização linear, respectivamente. Além disso, são apresentados os dados de porosidade do filme, calculados pela Equação 5.

Tabela 22 - Dados obtidos através da extrapolação das retas de Tafel e da polarização linear (R_p) para os filmes de alumina produzidos sobre diferentes revestimentos de conversão de boehmita+sílica

Amostra	j_{corr} <i>A m⁻²</i>	E_{corr} <i>V_{ECS}</i>	R_p <i>Ohm</i>	Porosidade^a <i>%</i>
BSA-200	5,81 x 10 ⁻²	-0,804	430,1	23,95
BSA-300	5,36 x 10 ⁻²	-0,495	614,6	0,22
BSA-400	2,29 x 10 ⁻²	-0,622	1315,4	1,85
BSA-500	1,60 x 10 ⁻³	-0,270	47852,5	1,80 x 10 ⁻⁵
BSA-600	1,25 x 10 ⁻²	-0,425	8793,9	3,23 x 10 ⁻³
Aço carbono	9,26 x 10 ⁻²	-0,745	390,2	-

^a Resultado obtido a partir da Equação 5.

Fonte: O autor, 2017.

Os valores obtidos confirmaram os resultados encontrados nos demais ensaios eletroquímicos, com a condição BSA-500 apresentando a menor densidade de corrente de corrosão e o maior valor de R_p , dentre as amostras estudadas nessa etapa. A densidade de corrente de corrosão encontrada para o filme de alumina depositado sobre revestimento de conversão de boehmita+sílica, tratado termicamente a 500°C, foi aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que as demais amostras. Enquanto isso, o valor de R_p foi quase cinco vezes maior que aquele encontrado para a segunda melhor condição, BSA-600.

Com exceção da amostra cujo tratamento térmico da camada intermediária se deu a 200°C (BSA-200), todas as amostras apresentaram baixa porosidade, com destaque para a amostra BSA-500, que teve porosidade calculada com aproximadamente duas ordens de grandeza de diferença em relação à amostra BSA-600.

Segundo os resultados eletroquímicos, portanto, a temperatura de 500°C se mostrou a melhor condição de tratamento térmico para revestimento de conversão de boehmita+sílica, a

ser recoberto com alumina. Apesar de heterogeneidade na morfologia do revestimento de conversão e de não ter sido um aquecimento suficiente para transformar o filme amorfo em cristalino, o total recobrimento do substrato parece ter contribuído para uma melhor deposição do filme de alumina e, conseqüentemente, para uma maior proteção à corrosão em solução salina.

4.3 Seleção das melhores temperaturas de tratamento térmico e do melhor revestimento de conversão

Os resultados obtidos pelos ensaios descritos no item 4.2 tornaram possível a determinação da melhor condição de temperatura de tratamento térmico para cada revestimento de conversão estudado (boehmita, sílica, sílica+boehmita e boehmita+sílica). A partir desses resultados, na melhor condição de temperatura de tratamento térmico, foi possível selecionar a melhor composição para o revestimento de conversão, quanto à resistência à corrosão, quanto à estabilidade do sistema em imersão na solução de NaCl 3,5% m/v, quanto à resistência mecânica e quanto à rugosidade da camada intermediária. Essa discussão será mostrada nos tópicos que se seguem.

4.3.1 Quanto à resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v

A Tabela 23 condensa todos os resultados eletroquímicos (j_{corr} , E_{corr} , R_p , Porosidade, R_{ic} e C_{DCE}) encontrados nos ensaios discutidos nos itens 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5 para os diferentes revestimentos de conversão (fosfato de zinco, boehmita, sílica, sílica+boehmita e boehmita+sílica, respectivamente), tratados nas temperaturas definidas pela análise termogravimétrica dos precursores. Em cada sistema estudado, foi destacado aquele que apresentou os melhores resultados em termos da resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v.

Tabela 23 - Quadro comparativo de resultados eletroquímicos

Amostra	j_{corr}^a	E_{corr}^a	R_p^b	Porosidade ^c	R_{tc}^d	C_{DCE}^d
	$A m^{-2}$	V_{ECS}	Ω	%	$k\Omega cm^2$	$F cm^{-2}$
Aço carbono	$9,26 \times 10^{-2}$	-0,745	390,2	-	0,20	$6,98 \times 10^{-3}$
Alumina	$2,97 \times 10^{-2}$	-0,667	731,5	9,71	1,12	$2,25 \times 10^{-3}$
FA	$2,23 \times 10^{-2}$	-0,732	933,0	31,19	1,31	$1,77 \times 10^{-3}$
BA-200	$5,19 \times 10^{-2}$	-0,585	1203,2	0,88	2,47	$3,46 \times 10^{-3}$
BA-300	$2,29 \times 10^{-2}$	-0,528	1298,1	0,22	2,87	$2,44 \times 10^{-3}$
BA-400	$1,27 \times 10^{-2}$	-0,459	3510,7	$1,75 \times 10^{-2}$	21,30	$8,97 \times 10^{-5}$
BA-500	$9,44 \times 10^{-4}$	-0,266	77778	$1,01 \times 10^{-5}$	139,37	$2,30 \times 10^{-5}$
BA-600	$1,71 \times 10^{-2}$	-0,464	1566,4	$4,38 \times 10^{-2}$	18,76	$2,22 \times 10^{-4}$
SA-200	$4,47 \times 10^{-2}$	-0,769	414,3	54,79	2,08	$2,04 \times 10^{-2}$
SA-300	$2,04 \times 10^{-2}$	-0,530	1142,2	0,27	2,38	$1,80 \times 10^{-2}$
SA-400	$4,81 \times 10^{-2}$	-0,762	1780,8	14,93	2,70	$1,73 \times 10^{-3}$
SA-500	$6,10 \times 10^{-3}$	-0,352	1863,7	$2,94 \times 10^{-3}$	6,85	$2,30 \times 10^{-4}$
SA-600	$3,48 \times 10^{-2}$	-0,522	1771,8	0,14	2,48	$1,91 \times 10^{-3}$
SBA-200	$4,81 \times 10^{-2}$	-0,604	740,3	2,19	1,19	$1,60 \times 10^{-2}$
SBA-300	$3,21 \times 10^{-2}$	-0,552	768,8	0,65	1,70	$9,77 \times 10^{-3}$
SBA-400	$1,11 \times 10^{-2}$	-0,441	1593,7	$2,56 \times 10^{-2}$	2,89	$3,34 \times 10^{-3}$
SBA-500	$7,63 \times 10^{-3}$	-0,305	2140,9	$8,85 \times 10^{-4}$	12,09	$1,17 \times 10^{-4}$
SBA-600	$2,62 \times 10^{-3}$	-0,337	11016	$3,54 \times 10^{-4}$	13,50	$1,07 \times 10^{-4}$
BSA-200	$5,81 \times 10^{-2}$	-0,804	430,1	23,95	1,53	$1,40 \times 10^{-3}$
BSA-300	$5,36 \times 10^{-2}$	-0,495	614,6	0,22	1,67	$1,25 \times 10^{-3}$
BSA-400	$2,29 \times 10^{-2}$	-0,622	1315,4	1,85	1,85	$1,18 \times 10^{-3}$
BSA-500	$1,60 \times 10^{-3}$	-0,270	47853	$1,80 \times 10^{-5}$	5,67	$9,60 \times 10^{-5}$
BSA-600	$1,25 \times 10^{-2}$	-0,425	8793,9	$3,23 \times 10^{-3}$	3,05	$5,32 \times 10^{-4}$

^a Resultados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nos gráficos de polarização potenciodinâmica;

^b Resultados obtidos a partir do ensaio de resistência à polarização linear;

^c Resultados obtidos através da Equação 5;

^d Resultados obtidos a partir da simulação dos dados de EIE utilizando circuito elétrico equivalente da Figura 15.

Legenda: FA – substrato pré-tratado com fosfato de zinco, recoberto com alumina; BA – substrato pré-tratado com revestimento de conversão de boehmita, recoberto com alumina; SA - substrato pré-tratado com revestimento de conversão de sílica, recoberto com alumina; SBA - substrato pré-tratado com revestimento de conversão de sílica+boehmita, recoberto com alumina; BSA - substrato pré-tratado com revestimento de conversão de boehmita+sílica, recoberto com alumina.

Fonte: O autor, 2017.

É possível observar, pelos resultados mostrados na Tabela 23, que todos os revestimentos de conversão produzidos por *dip coating* em sol-gel, estudados nessa dissertação após recobrimento final com filme de alumina, apresentaram comportamento eletroquímico superior ao encontrado para a amostra de aço carbono sem recobrimento. Adicionalmente, com exceção dos valores de j_{corr} para os filmes produzidos sobre revestimentos de conversão tratados a 200°C, os parâmetros eletroquímicos, relacionados com

o desempenho anticorrosivo das amostras, também foram aprimorados em comparação àqueles obtidos para o aço carbono revestido somente com alumina e para o aço carbono pré-fosfatado e recoberto com alumina.

Entre as configurações testadas, destacam-se aquelas onde o filme de alumina foi depositado sobre aço carbono com revestimentos de conversão tratados a 500°C. Nestas condições, recobrimentos com maiores valores de R_{tc} e R_p foram produzidos, além de apresentarem baixos valores de j_{corr} e porosidade. A única exceção ocorreu para o sistema SBA (substrato pré-tratado com revestimento de conversão de sílica+boehmita e recoberto com alumina), onde o desempenho anticorrosivo do recobrimento de alumina sobre o revestimento de conversão tratado termicamente a 600°C foi ainda mais aprimorado.

O melhor desempenho anticorrosivo foi verificado para o recobrimento de alumina depositado sobre aço carbono previamente imerso em solução de boehmita, com posterior tratamento térmico a 500°C (BA-500). Conforme mostra a Tabela 23, essa amostra apresentou o maior valor de R_p e de R_{tc} , além dos menores valores de j_{corr} , C_{DCE} e porosidade. Com poros menores, o acesso do eletrólito ao substrato é dificultado, o que reduz a constante dielétrica na interface metal/revestimento e, conseqüentemente a capacitância da dupla camada elétrica (BRASHER, KINGSBURY, 1954; RUHI et al., 2006). Desse modo, recobrimentos mais protetores são obtidos nessa condição, conforme também se observa pelo deslocamento do valor do E_{corr} para valores mais positivos, quando comparados aos do aço carbono não recoberto ou recoberto apenas com a alumina.

A justificativa mais provável para esses resultados baseia-se no fato de que a amostra BA-500 foi formada sobre um revestimento de conversão homogêneo, que recobriu completamente o substrato de aço carbono com estruturas cristalinas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 19D). Essa característica provavelmente permitiu que o filme de alumina depositado posteriormente tivesse aderência e homogeneidade satisfatórias, agindo como uma barreira para o acesso do eletrólito. Estudos anteriores encontraram comportamento equivalente, com o valor de capacitância constante ao longo do tempo de imersão em solução salina de filme de alumina depositado sobre aço doce pré-tratado com revestimento de conversão misto de sílica e boehmita e de filme de zircônia depositado sobre aço doce pré-tratado com revestimento de conversão de oxi-hidróxido de alumínio (TIWARI et al., 2011; TIWARI, TRIPATHI, SINGH, 2012).

O segundo melhor resultado em relação à proteção anticorrosiva foi obtido para a amostra produzida sobre o revestimento de conversão BSA-500 (boehmita+sílica tratada a 500°C), onde uma característica morfológica semelhante foi encontrada (Figura 31D). É

válido destacar que, nesse caso, a morfologia não foi completamente homogênea, uma vez que parece ser formada por uma camada de boehmita livre de falhas, sob uma camada de sílica com fendas aparentes. Além disso, esse revestimento apresentou padrão de raios X típico de amostras amorfas. Porém, o fato da camada formada inicialmente (a partir da solução de boehmita) provavelmente ter recoberto completamente o substrato, permitiu que, após o recobrimento com alumina, essa configuração apresentasse um destacado desempenho anticorrosivo.

Ainda que seja relatado na literatura que a complexidade de um revestimento de conversão, com presença de óxidos de ferro do substrato, tenha papel primordial na estabilidade do filme de alumina (TIWARI et al., 2011; VASCONCELOS, NUNES, VASCONCELOS, 2012), após o tratamento térmico das amostras, outros fatores parecem também influenciar no resultado final, como a morfologia do filme e a presença de falhas e regiões não recobertas (RUHI et al., 2008). A amostra SBA-600, que apresenta o terceiro melhor desempenho anticorrosivo, comprova essa premissa. A amostra apresenta Fe_2O_3 e Fe_3O_4 em sua superfície, como observado no resultado de DRX (Figura 26), que a literatura relata ter influência na formação de uma camada de alumina estável produzida por sol-gel (STÖBER et al., 2006). Entretanto, a heterogeneidade observada na micrografia do revestimento de conversão de sílica+boehmita produzido a 600°C (Figura 27E) parece ter prejudicado o desempenho final do recobrimento de alumina, provavelmente devido à menor aderência do mesmo ao sistema básico pré-tratado.

O uso de uma camada intermediária formada a partir da imersão do substrato em sol de sílica melhorou a proteção à corrosão, quando comparado com os sistemas considerados convencionais nesta dissertação. Contudo, apresentou proteção à corrosão inferior entre as composições de revestimento de conversão estudadas. Ainda que em sua superfície tenham sido identificados picos relacionados à presença de óxidos de ferro do substrato, que facilitaria a formação de uma fase de alumina mais estável em temperaturas mais baixas (STÖBER et al., 2006), as fendas largas e regiões não recobertas observadas no revestimento de conversão (Figura 23D), parece ter prejudicado o desempenho do filme final de alumina em meio corrosivo.

4.3.2 Quanto à estabilidade química

As amostras selecionadas com os melhores desempenhos anticorrosivos no tópico anterior (BA-500, SA-500, SBA-600 e BSA-500) ficaram expostas ao meio corrosivo (NaCl 3,5% m/v) durante 240 horas. Essas amostras foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica no início do experimento (t_0), depois de 24 horas (t_{24}), 120 horas (t_{120}) e 240 horas de exposição (t_{240}). A Figura 34 mostra os diagramas de Nyquist obtidos nesses ensaios.

Figura 34 - Diagramas de Nyquist das amostras com melhores resultados eletroquímicos ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v - A) BA-500; B) SA-500; C) SBA-600 e D) BSA-500 (continua)

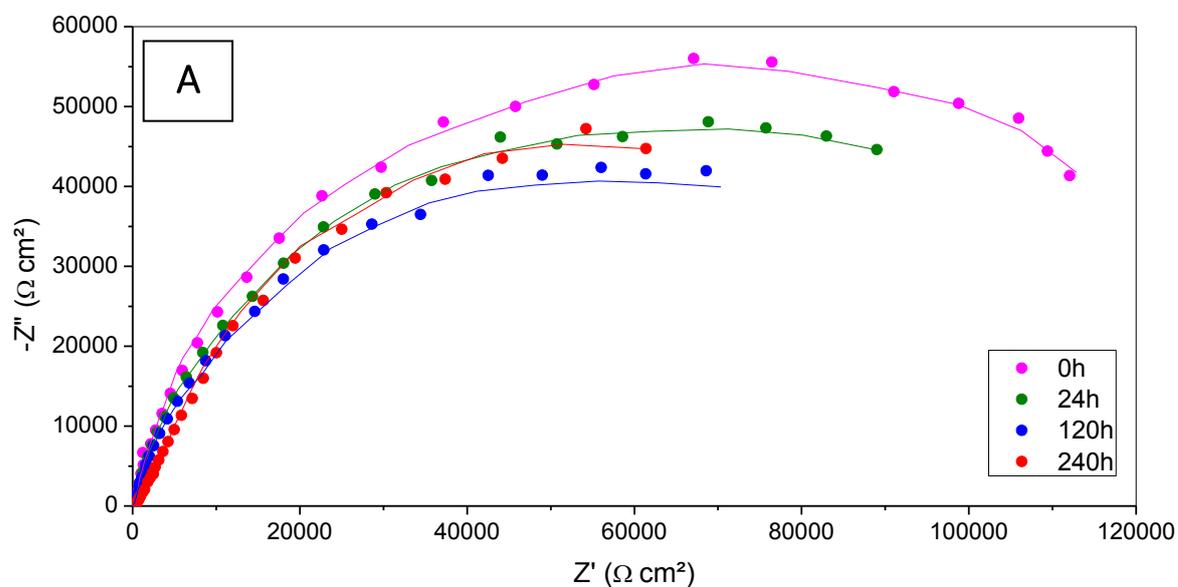
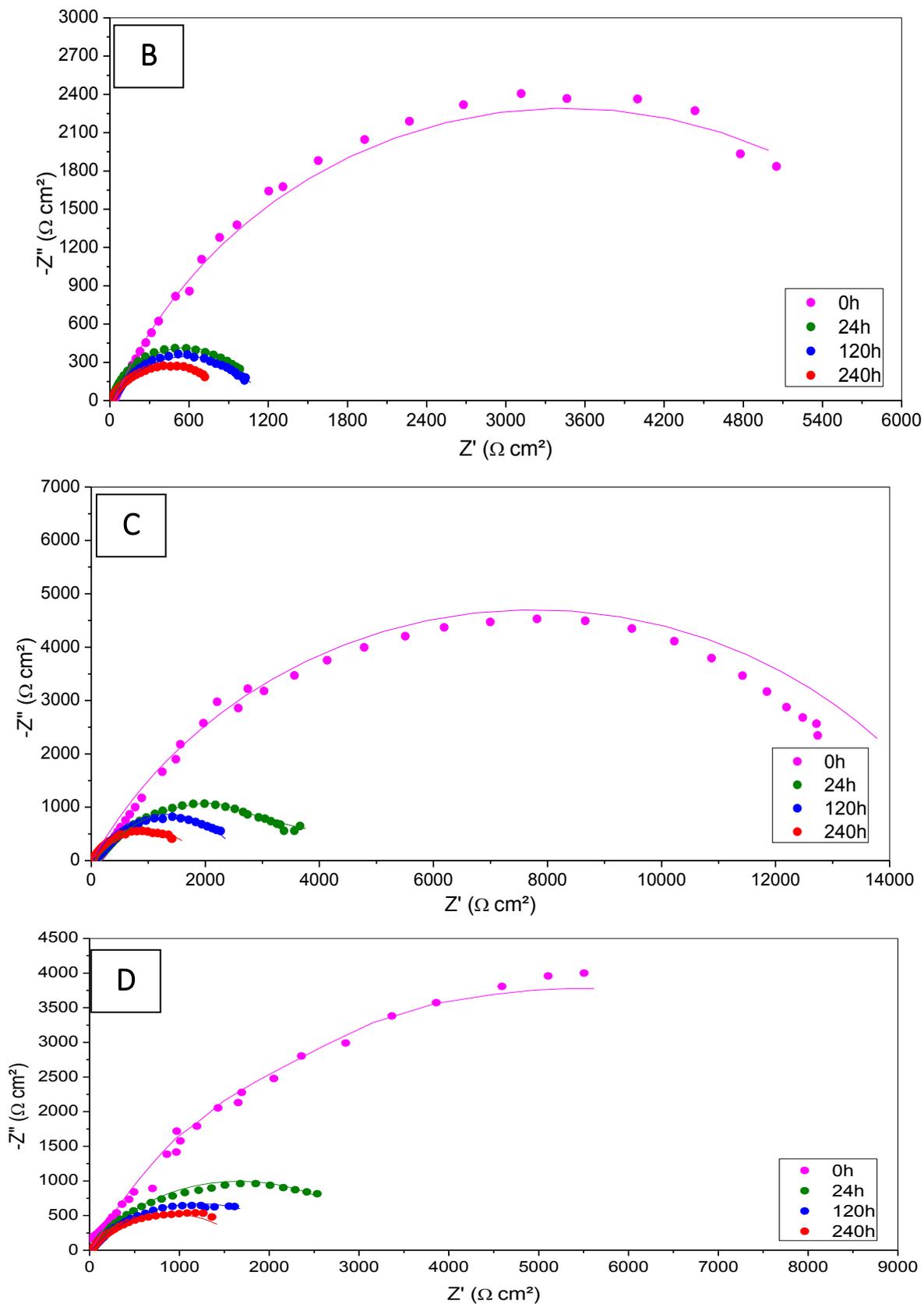


Figura 34 - Diagramas de Nyquist das amostras com melhores resultados eletroquímicos ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v - A) BA-500; B) SA-500; C) SBA-600 e D) BSA-500 (conclusão)



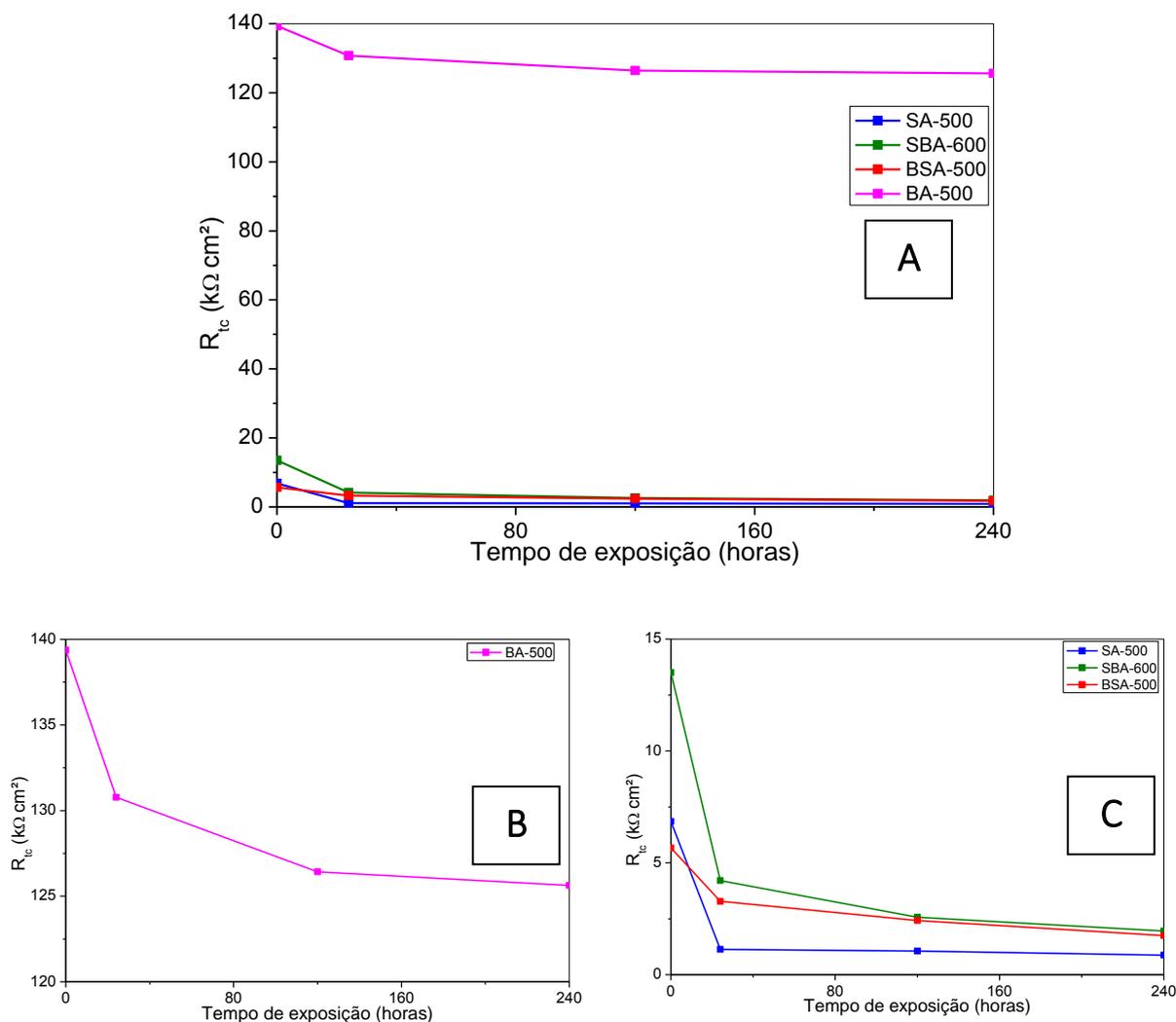
Fonte: O autor, 2017.

É possível observar, a partir dessa figura, que em todos os casos há uma redução no diâmetro do semicírculo dos arcos capacitivos obtidos, conforme o tempo de exposição ao meio corrosivo aumenta. Isso significa que, ao longo do tempo, a proteção à corrosão observada inicialmente é diminuída, provavelmente devido à falta de estabilidade química do revestimento ou à porosidade dos mesmos, fazendo com que seja facilitada a difusão de espécies do substrato para o eletrólito e vice-versa.

Segundo os ensaios de EIE, a amostra BA-500 é a que demonstra maior estabilidade, pois apresenta menor variação nos tamanhos dos arcos capacitivos, para os ensaios realizados depois de 24, 120 e 240 horas, em comparação com as amostras dos demais revestimentos de conversão. Isso pode ser explicado pela ação protetora do sistema produzido no meio corrosivo estudado, já evidenciado anteriormente como sendo superior aos outros. A homogeneidade da camada intermediária e a mistura de alumina e boehmita contida na mesma, propiciou a formação de um sistema final com baixa porosidade e elevada resistência à corrosão que, provavelmente não causa danos significativos em sua estabilidade ao longo do tempo.

Os dados brutos de EIE obtidos nesses ensaios foram simulados com o mesmo circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 15. O objetivo foi verificar como as variáveis resistência à transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica dos sistemas contendo os diferentes revestimentos de conversão, variaram ao longo do tempo do ensaio realizado. Pela Figura 35A é possível ver que, mesmo depois das 240 horas de exposição ao meio corrosivo estudado, a resistência à transferência de carga da amostra BA-500 permanece muito superior ao valor encontrado nas amostras contendo os outros revestimentos de conversão.

Figura 35 - Variação de R_{tc} ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v - A) imagem original; B) ampliação para visualização dos resultados da amostra BA-500; C) ampliação para visualização dos resultados das amostras SA-500, SBA-600 e BSA-500 (continua)



Fonte: O autor, 2017

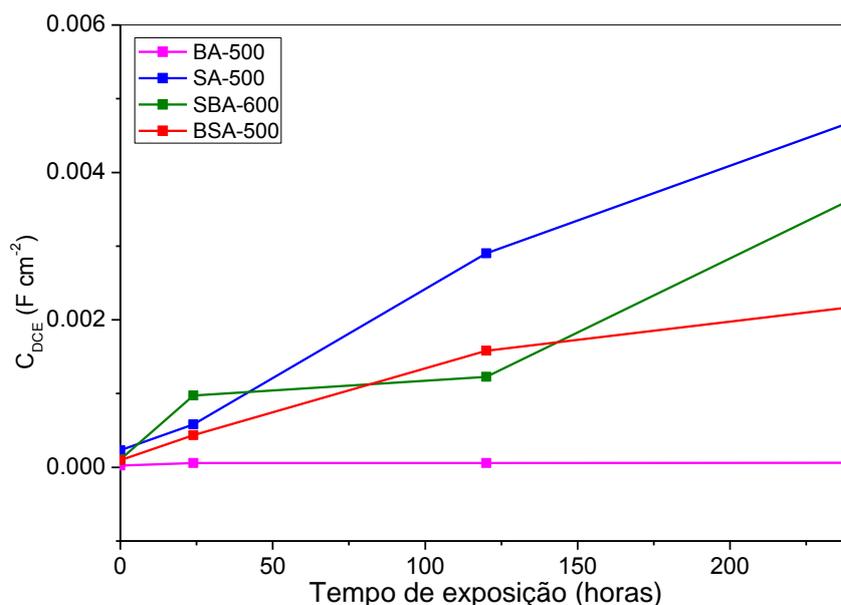
As Figura 35B e Figura 35C mostram que houve uma ligeira redução dos valores de R_{tc} em todos os casos, confirmando o que foi mencionado anteriormente a respeito dos diâmetros dos arcos capacitivos. A redução em BA-500 foi de aproximadamente 9,9% do valor inicial, enquanto as amostras SA-500, SBA-600 e BSA-500 apresentaram redução de 87,3%; 85,5% e 69,1%, respectivamente, após 240h de ensaio. Esses resultados mostram que, apesar da presença de óxidos de ferro na camada intermediária, em SA-500 e SBA-600, a estabilidade do revestimento formado nessas condições foi muito menor do que a da amostra BA-500. Além disso, é possível perceber que, ainda que todas as configurações estudadas tenham apresentado desempenho satisfatório no que concerne a proteção à corrosão no meio estudado, essa característica não se manteve, quando foram expostas por longo período de tempo. A única exceção ocorreu no caso do filme de alumina depositado sobre aço carbono

com revestimento de conversão de boehmita tratado termicamente a 500°C (BA-500), o qual se manteve com desempenho anticorrosivo elevado mesmo após 240 h de exposição ao meio salino.

A Figura 36 mostra a variação da C_{DCE} ao longo das 240 horas de experimento, para os quatro sistemas estudados. Foi observado um aumento da capacitância da dupla camada elétrica das amostras SA-500, SBA-600 e BSA-500 com o tempo de exposição. O aumento da capacitância da dupla camada está relacionado à atividade dielétrica na interface revestimento/metal, possível apenas quando há absorção de eletrólito pelo revestimento, normalmente facilitado através dos poros (BRASHER, KINGSBURY, 1954; ORAZEM, TRIBOLLET, 2011). Esse comportamento não é desejável para um revestimento que será destinado a aumentar a proteção à corrosão do substrato, uma vez que capacitâncias maiores facilitam a ocorrência de reações de oxidação e redução entre os elementos do substrato e o eletrólito (RUHI et al., 2006).

Por outro lado, a C_{DCE} da amostra BA-500 permaneceu constante, em um valor inferior ao das demais. Um comportamento constante do valor de C_{DCE} indica alta estabilidade química devido à morfologia do filme e demonstra que não há absorção de eletrólito pelo revestimento (WALLINDER et al., 1998; ORAZEM, TRIBOLLET, 2011; TIWARI et al., 2011).

Figura 36 - Variação de C_{DCE} ao longo do tempo de exposição em solução de NaCl 3,5% m/v



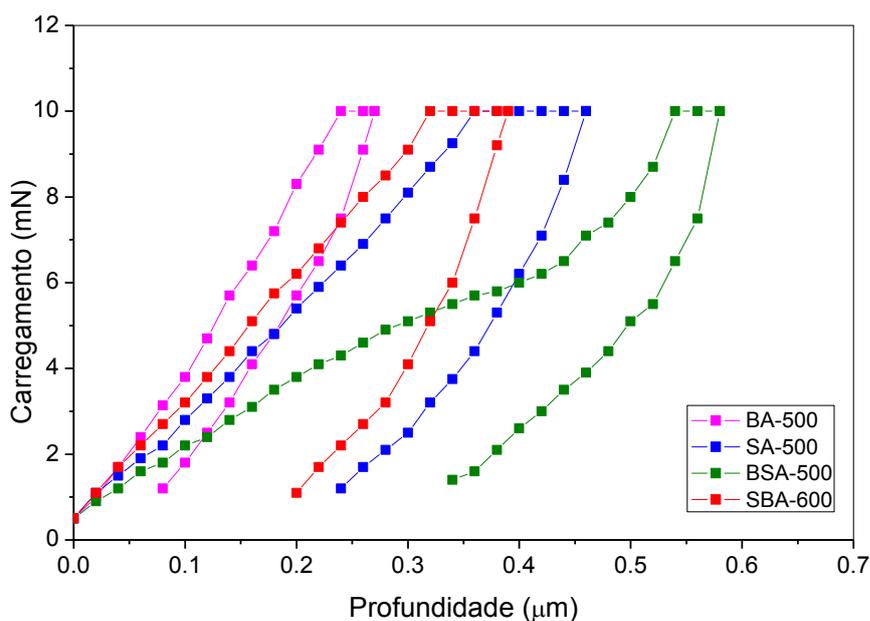
Fonte: O autor, 2017.

4.3.3 Quanto à resistência mecânica

A resistência mecânica dos filmes de alumina é um parâmetro importante de ser avaliado porque esses materiais são usados em diversas aplicações como material funcional, de modo a conferir aos substratos características não só anticorrosivas, mas também mecânicas, como dureza e elasticidade (FIETZKE, GOEDICKE, HEMPEL, 1996; PHANI, SANTUCCI, 2006; SCHUH, 2006). É sabida a dependência dessas propriedades mecânicas com as propriedades relativas do revestimento e do substrato, além da dependência com a força da interface entre eles (BULL, 2005). Considerando que o objeto de estudo principal dessa dissertação reside justamente na interface entre o filme de alumina e o substrato de aço carbono, foram realizados ensaios de nanoindentação nas amostras de aço carbono, pré-tratadas com os diferentes revestimentos de conversão e recobertas com alumina, que apresentaram os melhores resultados de proteção à corrosão (BA-500, SA-500, SBA-600 e BSA-500).

A Figura 37 mostra a força típica de indentação e o perfil de profundidade durante o procedimento de carregamento, de espera e de descarregamento da nanoindentação.

Figura 37 - Perfil típico do carregamento do ensaio de nanoindentação contra profundidade indentada para as amostras selecionadas



Fonte: O autor, 2017.

É possível observar que há uma diferença na profundidade máxima de indentação para cada amostra estudada. Isso pode indicar que há uma dependência entre a composição da camada intermediária, dada pelo revestimento de conversão aplicado ao substrato antes do recobrimento com alumina, e o perfil de profundidade. De um modo geral, quanto menor a profundidade atingida durante o perfil de nanoindentação, melhores são as características de resistência mecânica do sistema (OLIVER, PHARR, 1992; MUSIL et al., 2002), uma vez que propriedades como nanodureza e módulo elástico, determinadas pela técnica de nanoindentação, são proporcionais a profundidade de indentação (LI, BHUSHAN, 2002).

Por exemplo, a profundidade máxima no valor final de carregamento para a amostra BA-500 foi de 0,27 μm . Esse foi o menor valor encontrado entre as amostras analisadas, o que por si só, já indica que essa amostra apresenta a maior resistência mecânica, dentre as estudadas. A morfologia homogênea observada na micrografia dessa amostra (Figura 19D) e a presença de boehmita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalinas em sua composição, identificadas no difratogramas (Figura 18) explicam esse comportamento superior, uma vez que a morfologia e a microestrutura têm papel determinante no que diz respeito às propriedades mecânicas (KUO, CHEUNG, WU, 2001; HIRATANI et al., 2003; BALAKRISHNAN et al., 2013). Superfícies heterogêneas, com elevada porosidade e aglomerados, e filmes amorfos podem ter sua dureza e módulo elástico diminuídos devido à fraca interação gerada entre o substrato e o revestimento nesses casos (HAWTHORNE et al., 2004; BALLARRE et al., 2010).

Depois desta, a amostra que apresenta menor profundidade máxima no valor final de carregamento (0,39 μm) é aquela composta pelo aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão de sílica+boehmita, tratado termicamente a 600°C, e posteriormente recoberto com alumina (SBA-600). O comportamento da amostra SBA-600 pode ser explicado pela formação facilitada, à temperatura menos elevada, de uma fase de alumina mais estável, discutida no item 4.2.4. Essa fase estável conferiu uma maior resistência mecânica ao sistema como um todo, o que fez com que a amostra SBA-600 tenha apresentado certo destaque nos ensaios de nanoindentação, apesar de sua camada intermediária apresentar morfologia pouco homogênea.

A pouca homogeneidade do revestimento de conversão parece ter sido um fator decisivo para a pior resistência mecânica apresentada pela amostra SA-500, uma vez que essa foi a amostra que a apresentou um revestimento de conversão com maior quantidade de fendas e defeitos entre as amostras estudadas. Ainda que seu padrão de difração de raios X tenha indicado presença de partículas cristalinas, as regiões não recobertas e a fragilidade do filme devido às fraturas causadas no tratamento térmico (KALIDINDI, SUBASRI, 2015),

fizeram com que essa amostra apresentasse o segundo maior valor de profundidade máxima no valor final de carregamento.

A amostra que apresentou o pior desempenho no ensaio de nanoindentação foi a BSA-500. Isso pode estar relacionado ao caráter amorfo do revestimento de conversão, como identificado por DRX (Figura 26). Resultados semelhantes foram encontrados por Balakrishnan e colaboradores (2013) e Adraider e colaboradores (2012), que observaram aumento na resistência mecânica na transição de alumina amorfa para fases cristalinas de γ -alumina e α -alumina.

Na Tabela 24 são mostrados os valores de nanodureza, módulo de Young (LI, LEROUX, 2015) e de profundidade no máximo de carregamento.

Tabela 24 - Dados experimentais da nanoindentação

Amostra	Nanodureza ^a	Módulo de Young ^a	Profundidade máxima
	GPa	GPa	μm
BA-500	4,868 \pm 0,2706	42,417 \pm 1,191	0,27
SA-500	2,805 \pm 0,4519	24,289 \pm 1,771	0,46
BSA-500	1,756 \pm 0,2208	15,769 \pm 1,010	0,58
SBA-600	2,939 \pm 0,4278	29,488 \pm 1,128	0,39

^a Valores calculados com base na média de 5 replicatas em regiões diferentes do revestimento.

Fonte: O autor, 2017.

Os valores de nanodureza (H) foram calculados com base na Equação 6, onde $P_{m\acute{a}x}$ é o carregamento máximo e A_c é a área projetada pela ponta indentadora.

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_c} \quad (6)$$

O módulo de Young ou módulo elástico (E) foi calculado através da Equação 7, onde E_i e ν_i são o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do indentador, E_r é o módulo reduzido obtido pela Equação 8 e ν é o coeficiente de Poisson da amostra testada. s é a derivada da curva de indentação.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (7)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} s}{2 A_c} \quad (8)$$

A nanodureza (H) é o parâmetro usado para exprimir a resistência de um filme fino, sem influência do substrato onde está depositado, contra a aplicação de uma força sobre uma área, considerando apenas o componente relacionado à deformação plástica localizada, ou seja, uma deformação destrutiva que excede o limite da deformação elástica (LI, BHUSHAN, 2002; MUSIL et al., 2002). O módulo de Young (E), também conhecido como módulo elástico, é a constante de proporcionalidade que relaciona uma tensão de tração a que um material é submetido e a deformação elástica por ele sofrida, enquanto a relação entre esses dois parâmetros é linear, o que faz com ele só seja possível de ser calculado com baixos valores de tensão (OLIVER, PHARR, 1992).

Os resultados mostrados na Tabela 24 confirmam os gráficos da Figura 37, colocando a amostra BA-500 como a amostra com maior resistência mecânica, com o maior módulo elástico e a maior nanodureza. Afirmar que essa amostra apresentou a maior resistência mecânica, dentre as estudadas, significa dizer que, de alguma maneira, a aplicação do revestimento de conversão de boehmita aplicado sob o filme de alumina e tratado a 500°C teria aumentado a interação entre a camada de alumina e o substrato de aço carbono. Isso teria influenciado não só na resistência à corrosão, como discutido nos itens anteriores, mas também teria feito com que o filme se tornasse mais resistente às deformações plástica e elástica. A relação entre essas deformações ou entre os parâmetros que as representam (H e E) não é bem compreendida na literatura, uma vez que é possível a produção de filmes com durezas semelhantes e módulos de Young diferentes (MUSIL et al., 2002), fazendo com que seja possível a produção de um revestimento para uma aplicação específica na qual é necessária elevada dureza e elevada elasticidade (MUSIL, KARVANKOVA, KASL, 2001).

Valores elevados de nanodureza normalmente são relacionadas a altas tensões mecânicas internas, que podem ser geradas no resfriamento após tratamento térmico a altas temperaturas (CHAN et al., 2000). A presença dessas tensões normalmente pode causar o rompimento do filme mais facilmente, com exceção de casos onde o material possui alta elasticidade (módulo de Young), o que foi observado na amostra BA-500, provavelmente devido a adesão melhorada pela aplicação do revestimento de conversão em condições específicas. Caso a amostra possuísse elevada nanodureza e baixo módulo elástico, seria de se esperar o rompimento do revestimento de alumina com mais facilidade, o que prejudicaria diretamente sua proteção à corrosão (WANG).

É importante salientar que as espessuras dos revestimentos foram todas medidas em Dualscope para assegurar que eram maiores do que a profundidade máxima atingida pela ponta indentador. Trabalhos anteriores confirmaram que o substrato tem efeito significativo nas medidas de nanodureza quando a profundidade de indentação é maior que 20% da espessura do revestimento (SAHA, NIX, 2002).

As espessuras são mostradas na Tabela 25, bem como a razão entre profundidade no carregamento final encontrada para cada amostra pela nanoindentação e a espessura do revestimento.

Tabela 25 - Dados de espessura das amostras selecionadas

Amostra	Espessura ^a	Razão da espessura
	μm	%
BA-500	3,048 \pm 0,371	8,86
SA-500	3,089 \pm 0,794	14,89
BSA-500	3,951 \pm 0,155	14,68
SBA-600	4,387 \pm 0,515	8,89

^a Valores calculados com base na média de 5 replicatas em regiões diferentes do revestimento.

Fonte: O autor, 2017.

É possível perceber que o sistema BA-500 apresentou a menor espessura, entre os testados, o que mostra que o aumento da temperatura de maneira isolada não garante as melhores propriedades. Filmes com espessuras maiores normalmente tem sua delaminação facilitada quando submetidos a tensões mecânicas (BAR-HEN, ETSION, 2017). No caso do aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão de boehmita a 500°C e recoberto com alumina, outros fatores parecem ter contribuído para os resultados mecânicos obtidos. Dentre os fatores, estão a homogeneidade da camada intermediária, a composição estrutural com presença de cristalinidade e a baixa porosidade, que podem ter sido responsáveis por uma maior interação entre o substrato e o recobrimento (KALIDINDI, SUBASRI, 2015).

4.3.4 Quanto à rugosidade do revestimento de conversão

Sabendo da importância da rugosidade superficial do substrato ao receber um recobrimento para a melhor adesão do filme (LIU et al., 2008), foram realizados ensaios de microscopia de força atômica nas amostras dos revestimento de conversão selecionados. As condições escolhidas foram aquelas em que tais revestimentos, após recobrimento com alumina, apresentaram os melhores desempenhos anticorrosivos (B-500, S-500, SB-600 e BS-500). A título de comparação, também foi analisada a superfície fosfatada do aço carbono para verificar a rugosidade produzida pelo processo de fosfatização.

As micrografias obtidas são mostradas na Figura 38.

Figura 38 - Micrografias de MFA das superfícies recobertas com os revestimentos de conversão A) B-500; B) S-500; C) SB-600; D) BS-500 e E) Fosfato de zinco (continua)

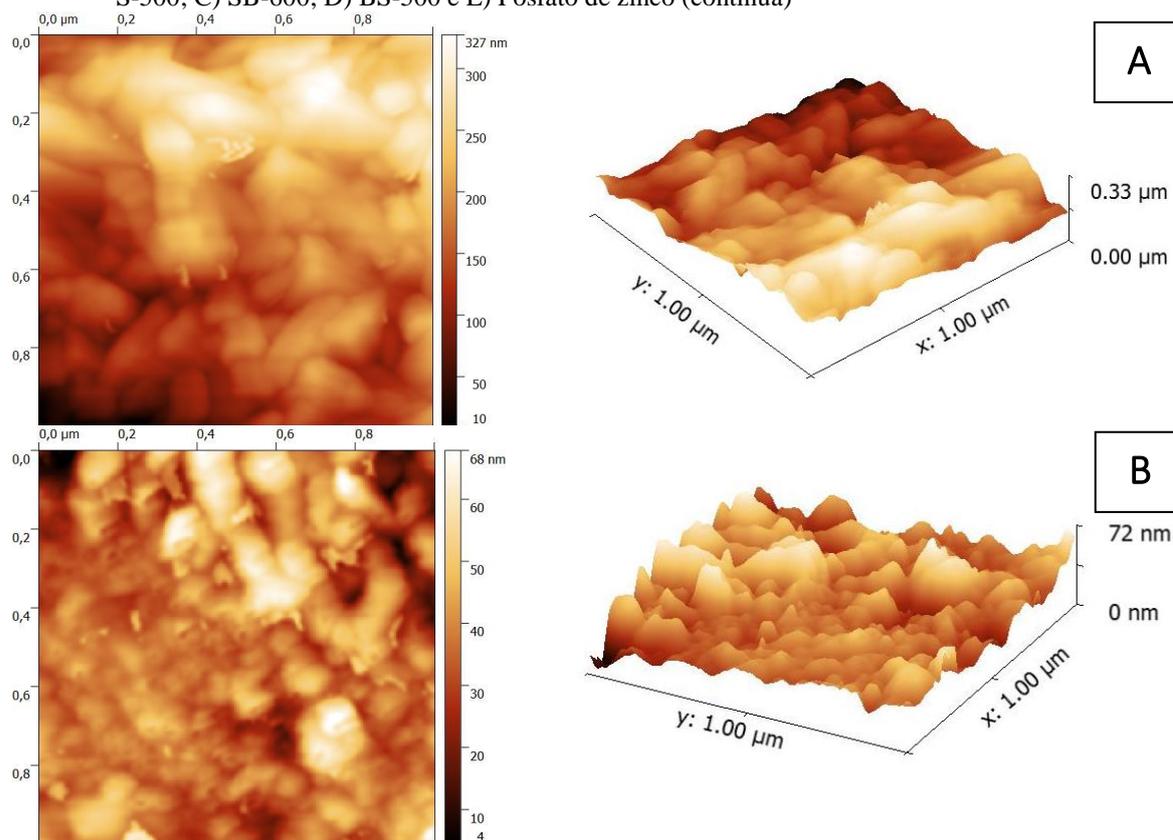
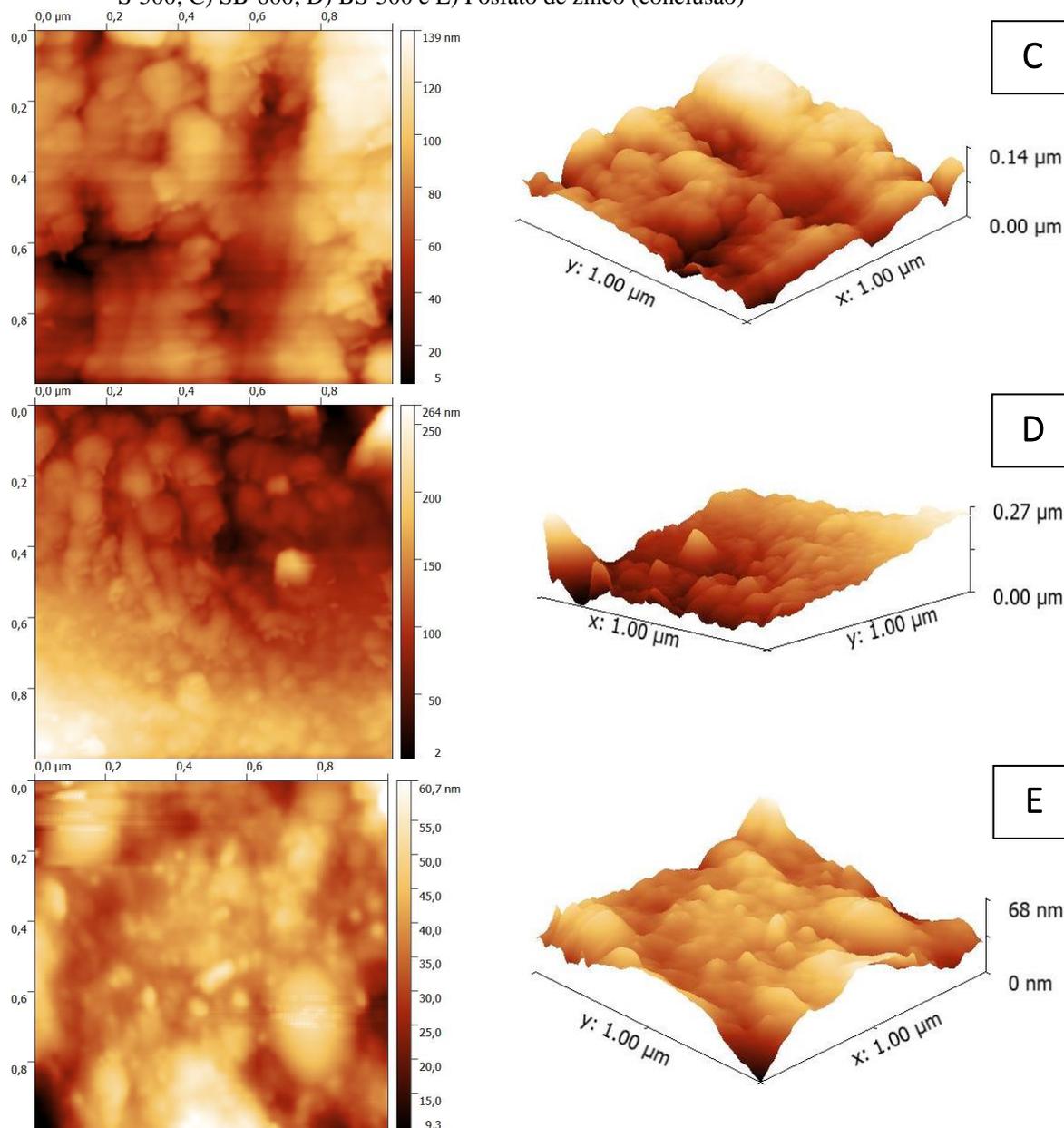


Figura 38 - Micrografias de MFA das superfícies recobertas com os revestimentos de conversão A) B-500; B) S-500; C) SB-600; D) BS-500 e E) Fosfato de zinco (conclusão)



Fonte: O autor, 2017.

Pelas imagens em 2D, é possível observar que o revestimento de fosfato de zinco (Figura 38E) é o que apresenta menor rugosidade, com rugosidade máxima igual a 60,7 nm. Enquanto isso, a amostra B-500 (Figura 38A) é a que apresenta maior rugosidade máxima, igual a 327 nm. As demais amostras tiveram rugosidade máxima dentro desse intervalo. É importante destacar, entretanto, que a rugosidade não pode ser avaliada como parâmetro único na melhora da adesão do filme de alumina sobre o substrato. É importante considerar outros fatores como a espessura do filme (BAR-HEN, ETSION, 2017), a composição da sol utilizada, a temperatura e o tempo de sinterização, a microestrutura do revestimento e sua fractografia (LIU et al., 2008) e a possibilidade de perda de adesão com o tempo de contato

com o meio corrosivo (BAJAT et al., 2008). Contudo, com base no que foi verificado anteriormente, esse resultado confirma o que foi proposto para explicar o melhor desempenho anticorrosivo e mecânico da amostra de alumina produzida sobre aço carbono previamente tratado com solução de boehmita e tratado termicamente a 500°C.

Na Tabela 26, estão listados os valores de rugosidade média (R_a) encontrados com base nas análises de MFA.

Tabela 26 - Rugosidades médias encontradas a partir da análise de MFA

Amostra	R_a nm
B-500	51,43
S-500	7,61
SB-600	19,13
BS-500	24,77
Fosfato	5,77

Fonte: O autor, 2017.

As amostras S-500 e SB-600, que apresentaram valores de rugosidade média menores, podem não ter fornecido condições de adesão satisfatória, pois em ambas é possível observar o crescimento dos grãos de maneira menos ordenada, com regiões de aglomerados que representam topos e regiões profundas que representam vales (Figura 38B e Figura 38D, respectivamente). Essa heterogeneidade prejudica o desempenho do revestimento de alumina, uma vez que o filme de alumina depositado sobre uma superfície desse tipo, também se torna heterogêneo, como é possível observar pelos valores de porosidade encontrados para essas amostras, após revestimento com alumina (Tabela 23). Dentre as melhores condições destacadas em cada tópico dos ensaios preliminares (BA-500, SA-500, SBA-600 e BSA-500), as que apresentaram maior porosidade foram justamente as amostras SA-500 e SBA-600, mostrando que a heterogeneidade do revestimento de conversão tem influência na qualidade do revestimento final.

Nas imagens em 3D das amostras B-500 e BS-500, principalmente, (Figura 38A e Figura 38C, respectivamente) é possível observar maior homogeneidade, apesar de ambas apresentarem maiores valores de rugosidade média, como mostra a Tabela 20. Para B-500, foi encontrado o maior valor de rugosidade média (51,43 nm), o que pode ter contribuído para o fato desse revestimento de conversão, ao ser recoberto com alumina, ter demonstrado ao

longo desse estudo o melhor desempenho no que concerne a proteção à corrosão e à resistência mecânica.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados no presente trabalho, foi possível concluir que:

- Revestimentos de conversão alternativos foram produzidos por *dip coating* em sol-gel e recobertos com filme de alumina, sendo avaliados quanto à resistência à corrosão e propriedades mecânicas, em comparação com revestimentos tradicionalmente usados.
- De um modo geral, verificou-se que todos os revestimentos de conversão estudados, produzidos por *dip coating* em sol-gel e recobertos com filme de alumina, apresentaram comportamento eletroquímico superior ao encontrado para as amostras de aço carbono sem recobrimento, de aço carbono revestido somente com alumina e de aço carbono pré-fosfatado e recoberto com alumina.
- Um estudo comparativo entre os revestimentos de conversão alternativos, produzidos sobre aço carbono como uma etapa de pré-tratamento da superfície do substrato, foi realizado contemplando o uso de diferentes sóis e configurações. Foram verificadas diferenças morfológicas e de composição na camada intermediária, as quais afetaram diretamente as propriedades anticorrosivas do filme de alumina depositado posteriormente.
- A temperatura de tratamento térmico do xerogel usado para a formação do revestimento de conversão, teve influência sobre a qualidade final do sistema recoberto. Para qualquer sol ou configuração testada, o aumento da temperatura de tratamento térmico promoveu o crescimento dos grãos e possibilitou uma maior difusão dos óxidos e hidróxidos, provenientes do contato do substrato com a sol, para o interior da camada e vice-versa, originando revestimentos mais complexos e com maiores espessuras.
- Para os revestimentos de conversão formados a partir da imersão do substrato em solução de boehmita, em sol de sílica ou em solução de boehmita seguida de sol de sílica, a temperatura de tratamento térmico que forneceu um filme de alumina com melhor resistência à corrosão foi de 500°C. Abaixo dessa temperatura os filmes apresentavam menor complexidade de composição, morfologia menos uniforme com mais áreas não-recobertas, menor espessura ou partículas mais amorfas. Acima dessa

temperatura, foi observada a formação de falhas e trincas devido ao fenômeno de incompatibilidade térmica entre o xerogel e o substrato.

- Para o revestimento de conversão produzido a partir da imersão do substrato na sol de sílica, seguida da imersão do mesmo na solução de boehmita, a melhor temperatura de tratamento térmico testada foi de 600°C. Abaixo dessa temperatura todos os revestimentos de conversão apresentaram morfologia pouco homogênea, inclusive aquele produzido a 500°C. Nesse caso, a complexidade de composição da camada, alcançada em maior extensão com a aplicação da maior temperatura de tratamento térmico, foi determinante. A presença mais significativa de íons Fe^{3+} , observada a 600°C, pode ter contribuído para a redução da temperatura necessária para a formação de alumina mais estável.
- Entre as configurações testadas, destacou-se aquela onde o filme de alumina foi depositado sobre aço carbono previamente revestido a partir da imersão do mesmo em solução de boehmita, seguida de tratamento térmico a 500°C. Essa amostra apresentou os maiores valores de R_p (77778 Ω) e de R_{tc} (139,37 k $\Omega \text{ cm}^2$) e os menores valores para C_{DCE} ($2,30 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$), porosidade ($1,01 \times 10^{-5}\%$) e para j_{corr} ($9,44 \times 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$). Além disso, nessas condições, o filme de alumina apresentou maior estabilidade química e maior resistência mecânica, se comparado às demais condições utilizadas para receber a camada final de alumina, com maiores valores de H ($4,868 \pm 0,2706 \text{ GPa}$) e de E ($42,417 \pm 1,191 \text{ GPa}$) e menor profundidade no máximo de carregamento ($0,27 \mu\text{m}$).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar, por meio de Planejamento de Experimentos, o efeito de variáveis usadas na produção do revestimento de conversão, como o tempo de imersão, velocidade de retirada do substrato da sol, número de camadas depositadas e tempo de tratamento térmico, nas propriedades anticorrosivas de sistemas compostos por filme de alumina depositado sobre aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão;
- Verificar a influência de parâmetros da sol, como estado de peptização, origem do precursor, pH e proporção de precursor:solvente na qualidade do revestimento de conversão;
- Concentrar esforços no conhecimento aprofundado dos fenômenos fluidodinâmicos durante a deposição do filme por *dip coating* em sol-gel, tanto para a produção do revestimento de conversão quanto para a produção do filme de alumina (ou recobrimento final equivalente);
- Determinar por ensaios de nanoindentação a adesão do filme de alumina sobre diferentes revestimentos de conversão e sobre aço carbono sem pré-tratamento;
- Determinar tensão mecânica interna dos diferentes revestimentos de conversão;
- Realizar ensaios de composição do filme por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

REFERÊNCIAS

- ADAMIAN, R.; MEDINA, H. V.; WEISZ, J. *Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos*. COPPE/UFRJ, 2009.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. 1967.
- ADELKHANI, H.; MELLATNAVAZ, B.; ROOHI, H.; NOORBAKHSH, M. New sol-gel solution with 45 days stability for preparation silica thin films. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, v. 26, n. 3, p. 25-29, 2007.
- ADELKHANI, H.; NASOODI, S.; JAFARI, A. Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 1, p. 142-145, 2014.
- ADRAIDER, Y.; HODGSON, S. N. B.; SHARP, M. C.; ZHANG, Z. Y.; NABHANI, F.; AL-WAIDH, A.; PANG, Y. X. Structure characterisation and mechanical properties of crystalline alumina coatings on stainless steel fabricated via sol-gel technology and fibre laser processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 16, p. 4229-4240, 2012.
- ADRAIDER, Y.; PANG, Y. X.; NABHANI, F.; HODGSON, S. N.; SHARP, M. C.; AL-WAIDH, A. Deposition of alumina coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique. *Materials Letters*, v. 91, p. 88-91, 2013.
- AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcoxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- ALBERT, E.; COTOLAN, N.; NAGY, N.; SÁFRÁN, G.; SZABÓ, G.; MUREŞAN, L.-M.; HÓRVÖLGYI, Z. Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 206, p. 102-113, 2015.
- ALPHONSE, P.; COURTY, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica Acta*, v. 425, n. 1, p. 75-89, 2005.
- ALVES, A. K. *Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel*. 2005. f (Dissertação de Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- ANDRADE, E. A.; OLIVEIRA, F. P. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: tipologia galvanoplastia. CPRH/GTZ. *Recife*: 107 p. 2001.
- ARGYRIS, J.; ST. DOLTSINIS, I.; EGGERS, M.; HANDEL, R. Studies on ceramic coatings. Deduction of mechanical and thermal properties from the microstructure of the material. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 111, n. 3, p. 203-234, 1994.
- BABALUO, A. A.; KOKABI, M.; MANTEGHIAN, M.; SARRAF-MAMOORY, R. A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 15, p. 3779-3787, 2004.

BAGWELL, R.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. *Key Engineering Materials*, 1996, Trans Tech Publ. p.45-64.

BAJAT, J. B.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B.; POPIĆ, J. P.; DRAŽIĆ, D. M. Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 63, n. 2, p. 201-208, 2008.

BALAKRISHNAN, G.; TRIPURA SUNDARI, S.; RAMASESHAN, R.; THIRUMURUGESAN, R.; MOHANDAS, E.; SASTIKUMAR, D.; KUPPUSAMI, P.; KIM, T. G.; SONG, J. I. Effect of substrate temperature on microstructure and optical properties of nanocrystalline alumina thin films. *Ceramics International*, v. 39, n. 8, p. 9017-9023, 2013.

BALLARRE, J.; MANJUBALA, I.; SCHREINER, W. H.; ORELLANO, J. C.; FRATZL, P.; CERÉ, S. Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 4, p. 1601-1609, 2010.

BANCZEK, E. P. *Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/níquel e zinco/nióbio*. 2008. f (Tese de Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Pulo, 2008.

BAR-HEN, M.; ETSION, I. Experimental study of the effect of coating thickness and substrate roughness on tool wear during turning. *Tribology International*, v. 110, n. Supplement C, p. 341-347, 2017.

BAYOUDH, S.; OTHMANE, A.; PONSONNET, L.; OUADA, H. B. Electrical detection and characterization of bacterial adhesion using electrochemical impedance spectroscopy-based flow chamber. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v. 318, n. 1, p. 291-300, 2008.

BERTELOOT, G.; DAERR, A.; LEQUEUX, F.; LIMAT, L. Dip coating with colloids and evaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 68, p. 69-73, 2013.

BOCCACCINI, A.; KAYA, C. Alumina ceramics based on seeded boehmite and electrophoretic deposition. *Ceramics international*, v. 28, n. 8, p. 893-897, 2002.

BOKHIMI, X.; TOLEDO-ANTONIO, J.; GUZMAN-CASTILLO, M.; HERNANDEZ-BELTRAN, F. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 159, n. 1, p. 32-40, 2001.

BONEKAMP, B. C. Chapter 6 Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. In: BURGGRAAF, A. J.; COT, L. (Ed.). *Membrane Science and Technology*: Elsevier, 1996. p.141-225.

BOSSARDI, K. Nanotecnologia aplicada a tratamento superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. 2007.

- BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, n. 5, p. 1171-1176, 2009.
- BRASHER, D.; KINGSBURY, A. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 4, n. 2, p. 62-72, 1954.
- BRINKER, C. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 1-3, p. 31-50, 1988.
- BRINKER, C.; MUKHERJEE, S. Comparisons of sol-gel-derived thin films with monoliths in a multicomponent silicate glass system. *Thin Solid Films*, v. 77, n. 1, p. 141-148, 1981.
- BRINKER, C. J.; CLARK, D. E.; ULRICH, D. R. Better ceramics through chemistry II. MRS Symposium Proceedings, 1986.
- BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 1990.
- BULL, S. Nanoindentation of coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 24, p. R393, 2005.
- CAMPANIELLO, J.; BERTHET, P.; D'YVOIRE, F.; REVCOLEVSCHI, A. Preparation of textured alumina films by the sol-gel route. *Journal of materials research*, v. 10, n. 02, p. 297-301, 1995.
- CANO, E.; LAFUENTE, D.; BASTIDAS, D. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 14, n. 3, p. 381-391, 2010.
- CHAN, C.; CAO, G.; FONG, H.; SARIKAYA, M.; ROBINSON, T.; NELSON, L. Nanoindentation and adhesion of sol-gel-derived hard coatings on polyester. *Journal of Materials Research*, v. 15, n. 1, p. 148-154, 2000.
- CHANGRONG, X.; FENG, W.; ZHAOJING, M.; FANQING, L.; DINGKUN, P.; GUANGYAO, M. Boehmite sol properties and preparation of two-layer alumina membrane by a sol-gel process. *Journal of membrane science*, v. 116, n. 1, p. 9-16, 1996.
- CHEN, K.; TSUCHIYA, T.; MACKENZIE, J. D. Sol-gel processing of silica: I. The role of the starting compounds. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 81, n. 1-2, p. 227-237, 1986.
- CONDE, A.; DURÁN, A.; DE DAMBORENEA, J. Protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos sol-gel. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 41, n. 3, p. 319-323, 2002.

- CONDE, A.; DURÁN, A.; DE DAMBORENEA, J. J. Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys. *Progress in Organic Coatings*, v. 46, n. 4, p. 288-296, 2003.
- CREUS, J.; MAZILLE, H.; IDRISSE, H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surface and Coatings Technology*, v. 130, n. 2, p. 224-232, 2000.
- CUI, X.; JIN, G.; YANG, Y.; LIU, E.; LIN, L.; ZHONG, J. The formation of neodymium conversion coating and the influence of post-treatment. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 7, p. 3249-3254, 2012.
- DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. *Applied Surface Science*, v. 172, n. 3, p. 312-322, 2001.
- DAMBORENEA, J. D.; PELLEGGRI, N.; SANCTIS, O. D.; DURÁN, A. Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 4, n. 3, p. 239-244, 1995.
- DE LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Química Nova*, v. 21, p. 608-613, 1998.
- DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 27, p. 6097-6103, 2006.
- DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.
- DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 10, n. 6, p. 363-370, 1971.
- DISLICH, H. *Thin films from the sol-gel process*. New Jersey: Noyes Publications, 1988.
- DISLICH, H.; HINZ, P. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 48, n. 1, p. 11-16, 1982.
- DRONIOU, P.; FRISTAD, W. E.; LIANG, J.-L. Nanoceramic-based conversion coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. *Metal finishing*, v. 103, n. 12, p. 41-43, 2005.
- DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E.; SHIMADA, H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, n. 1-2, p. 319-329, 2003.
- EDUOK, U.; SULEIMAN, R.; KHALED, M.; AKID, R. Enhancing water repellency and anticorrosion properties of a hybrid silica coating on mild steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 93, p. 97-108, 2016.

EDWARDS, G.; STILLER, K.; DUNLOP, G.; COUPER, M. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys. *Acta Materialia*, v. 46, n. 11, p. 3893-3904, 1998.

EPPENSTEINER, F. W.; JENNKIND, M. R. Chromate conversion coatings. *Metal finishing*, v. 105, n. 10, p. 413-424, 2007.

EXNER, J.; HAHN, M.; SCHUBERT, M.; HANFT, D.; FUIERER, P.; MOOS, R. Powder requirements for aerosol deposition of alumina films. *Advanced Powder Technology*, v. 26, n. 4, p. 1143-1151, 2015.

FARIAS, R. F. D.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Química Nova*, 2000.

FERREIRA, V. *Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito Al₂O₃-NbC*. 2001. f (Dissertação de Mestrado) - Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

FIETZKE, F.; GOEDICKE, K.; HEMPEL, W. The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 86, p. 657-663, 1996.

GALLARDO, J.; DURAN, A.; DE DAMBORENEA, J. Electrochemical and in vitro behaviour of sol–gel coated 316L stainless steel. *Corrosion science*, v. 46, n. 4, p. 795-806, 2004.

GALLARDO, J.; DURÁN, A.; GARCÍA, I.; CELIS, J.-P.; ARENAS, M.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-based sol-gel coatings. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 27, n. 2, p. 175-183, 2003.

GENTIL, V. *Corrosao 4 edicao*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GHOSH, S. K. *1 Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective*. 2006.

GOBICHON, A.; REBOURS, B.; EUZEN, P. Thermal study of a precursor for catalyst supports: Well- and micro-crystallised boehmites. *Materials Science Forum*, 2001, Trans Tech Publ. p.523-528.

GRAY, J.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *Journal of alloys and compounds*, v. 336, n. 1, p. 88-113, 2002.

GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 1-3, p. 16-30, 1988.

HAANAPPEL, V.; VAN CORBACH, H.; FRANSEN, T.; GELLINGS, P. Corrosion resistant coatings (Al₂O₃) produced by metal organic chemical vapour deposition using aluminium-tri-sec-butoxide. *Thin Solid Films*, v. 230, n. 2, p. 138-144, 1993.

HAANAPPEL, V.; VENDEL, D.; METSELAAR, H.; VAN CORBACH, H.; FRANSEN, T.; GELLINGS, P. The mechanical properties of thin alumina films deposited by metal-organic chemical vapour deposition. *Thin solid films*, v. 254, n. 1, p. 153-163, 1995.

HAANAPPEL, V. A. C.; VAN CORBACH, H. D.; FRANSEN, T.; GELLINGS, P. J. The pyrolytic decomposition of aluminium-tri-sec-butoxide during chemical vapour deposition of thin alumina films. *Thermochimica acta*, v. 240, p. 67-77, 1994.

HAWTHORNE, H.; NEVILLE, A.; TROCZYNSKI, T.; HU, X.; THAMMACHART, M.; XIE, Y.; FU, J.; YANG, Q. Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, v. 176, n. 2, p. 243-252, 2004.

HINTON, B.; ARNOTT, D.; RYAN, N. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. *Metals forum*, 1984, Pergamon Press. p.211-217.

HIRATANI, M.; TORII, K.; SHIMAMOTO, Y.; SAITO, S.-I. Built-in interface in high- κ gate stacks. *Applied Surface Science*, v. 216, n. 1-4, p. 208-214, 2003.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, p. 171-180, 1995.

HOUSKA, J.; BLAZEK, J.; REZEK, J.; PROKSOVA, S. Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 16, p. 5405-5408, 2012.

HSHIEH, F.-Y. Note: correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds. *Fire and Materials*, v. 21, n. 6, p. 277-282, 1997.

HU, B.; YAO, M.; YANG, P.; SHAN, W.; YAO, X. Preparation and dielectric properties of dense and amorphous alumina film by sol-gel technology. *Ceramics International*, v. 39, n. 7, p. 7613-7618, 2013.

JAMNAPARA, N.; MUKHERJEE, S.; KHANNA, A. Phase transformation of alumina coating by plasma assisted tempering of aluminized P91 steels. *Journal of Nuclear Materials*, v. 464, p. 73-79, 2015.

JAYARAMAN, V.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G. Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique. *Materials Letters*, v. 30, n. 2, p. 157-162, 1997.

JING, C.; ZHAO, X.; TAO, H. An approach to predict the solid film thickness possibly yielded from an alumina sol-gel liquid film. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 2655-2661, 2006.

JING, C.; ZHAO, X.; ZHANG, Y. Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film. *Materials research bulletin*, v. 42, n. 4, p. 600-608, 2007.

JOHNSON, B. Y.; EDINGTON, J.; O'KEEFE, M. J. Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings. *Materials Science and Engineering: A*, v. 361, n. 1, p. 225-231, 2003.

KALIDINDI, R. S. R.; SUBASRI, R. 5 - Sol-gel nanocomposite hard coatings A2 - Aliofkhazraei, Mahmood. In: (Ed.). *Anti-Abrasive Nanocoatings*: Woodhead Publishing, 2015. p.105-136.

KAMARAJ, P. Phosphate Coatings. In: (Ed.). *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*: Elsevier, 2016. p.

KAW, A. K. *Mechanics of composite materials*. CRC press, 2005.

KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Letters*, v. 57, n. 2, p. 355-360, 2002.

KOBAYASHI, Y.; IMAI, Y.; KUROKAWA, Y. Preparation of a transparent alumina film doped with organic dye by the sol-gel process. *Journal of materials science letters*, v. 7, n. 11, p. 1148-1150, 1988.

KRISHNA PRIYA, G.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G.; DAMODARAN, A.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of materials science letters*, v. 16, n. 19, p. 1584-1587, 1997.

KUNDE, G. B.; YADAV, G. D. Green approach in the sol-gel synthesis of defect free unsupported mesoporous alumina films. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 224, p. 43-50, 2016.

KUO, D.-H.; CHEUNG, B.-Y.; WU, R.-J. Growth and properties of alumina films obtained by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 398, p. 35-40, 2001.

KUZNETSOV, A.; XIONG, M. Effect of evaporation on thin film deposition in dip coating process. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 29, n. 1, p. 35-44, 2002.

LEE, H. Y.; KALE, G. M. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nano- TiO₂. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 5, n. 6, p. 657-665, 2008.

LI, D.; LEROUX, P. *M3 Review - Automated Nanoindentation*. Califórnia, 2015. Disponível em: <http://nanovea.com/wp-content/themes/wp-nanovea/brochures/M3-Review.pdf>. Acesso em: 29 mai. 2017

LI, X.; BHUSHAN, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials characterization*, v. 48, n. 1, p. 11-36, 2002.

LI, X.; LIU, H.; WANG, J.-Y.; CUI, H.-M.; HAN, F.; ZHANG, X.-D.; BOUGHTON, R. I. Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method. *Materials Letters*, v. 58, n. 19, p. 2377-2380, 2004.

LIANG, X.; KING, D. M.; WEIMER, A. W. *Ceramic ultra-thin coatings using atomic layer deposition*. Colorado: Woodhead Publishing Limited, 2013.

LIANG, X.; ZHAN, G.-D.; KING, D. M.; MCCORMICK, J. A.; ZHANG, J.; GEORGE, S. M.; WEIMER, A. W. Alumina atomic layer deposition nanocoatings on primary diamond particles using a fluidized bed reactor. *Diamond and Related Materials*, v. 17, n. 2, p. 185-189, 2008.

LIN, B.-L.; LU, J.-T.; KONG, G. Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 9, p. 1831-1838, 2008.

LIU, J.; CHAUDHURY, M. K.; BERRY, D. H.; SEEBERGH, J. E.; OSBORNE, J. H.; BLOHOWIAK, K. Y. Effect of processing conditions on adhesion performance of a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 22, n. 10-11, p. 1159-1180, 2008.

LOMBARDI, T.; KLEIN, L. C. Processing alumina gels: effects on surface area and pore volume. *Advanced Ceramic Materials;(USA)*, v. 3, n. 2, 1988.

MACKENZIE, K. J. D.; TEMUJIN, J.; SMITH, M. E.; ANGERER, P.; KAMESHIMA, Y. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃. *Thermochimica Acta*, v. 359, n. 1, p. 87-94, 2000.

MANGE, F.; FAUCHADOUR, D.; BARRÉ, L. C.; NORMAND, L.; ROULEAU, L. C. A microstructural investigation of nanostructured boehmite films prepared by the sol-gel route. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 155, n. 2, p. 199-210, 1999.

MANI, T. V.; PILLAI, P. K.; DAMODARAN, A. D.; WARNER, K. G. K. Dependence of calcination conditions of boehmite on the alumina particulate characteristics and sinterability. *Materials Letters*, v. 19, n. 5, p. 237-241, 1994.

MANSFELD, F.; PEREZ, F. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing CeCl₃. *Thin Solid Films*, v. 270, n. 1-2, p. 417-421, 1995.

MARSAL, A.; ANSART, F.; TURQ, V.; BONINO, J.; SOBRINO, J.; CHEN, Y.; GARCIA, J. Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 237, p. 234-240, 2013.

MASALSKI, J.; GLUSZEK, J.; ZABRZESKI, J.; NITSCH, K.; GLUSZEK, P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, v. 349, n. 1, p. 186-190, 1999.

MENNING, M.; SCHELLE, C.; DURAN, A.; DAMBORENA, J.; GUGLIELMI, M.; BRUSATIN, G. Investigation of glass-like sol-gel coatings for corrosion protection of stainless steel against liquid and gaseous attack. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 13, n. 1-3, p. 717-722, 1998.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; TKALČEC, E.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 165, n. 1, p. 40-50, 2003.

MONTEMEZZO, E. Fosfatização - Apostila do curso de extensão da Universidade de Caxias do Sul. *Caxias do Sul* 2003.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, v. 258, p. 17-37, 2014.

MUSIL, J.; BLAŽEK, J.; ZEMAN, P.; PROKŠOVÁ, Š.; ŠAŠEK, M.; ČERSTVÝ, R. Thermal stability of alumina thin films containing γ -Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied surface science*, v. 257, n. 3, p. 1058-1062, 2010.

MUSIL, J.; KARVANKOVA, P.; KASL, J. Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology*, v. 139, n. 1, p. 101-109, 2001.

MUSIL, J.; KUNC, F.; ZEMAN, H.; POLAKOVA, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 154, n. 2, p. 304-313, 2002.

NARAYANAN, T. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, v. 9, p. 130-177, 2005.

OGLE, K.; BUCHHEIT, R. G. Conversion Coatings. In: (Ed.). *Encyclopedia of Electrochemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p.

OGLE, K.; WOLPERS, M. Phosphate conversion coatings. 2003.

OLDING, T.; SAYER, M.; BARROW, D. Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation. *Thin Solid Films*, v. 398, p. 581-586, 2001.

OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, H. D.; GRASSI, M.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Comparative study of inorganic and organic phosphating of carbon steel 1008 regarding resistance to corrosion. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 18, n. 3, p. 1395-1409, 2013.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2011.

PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. *Progress in Organic Coatings*, v. 47, n. 3, p. 384-392, 2003.

PARK, J.-Y.; OH, S.-G.; PAIK, U.; MOON, S.-K. Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent. *Materials Letters*, v. 56, n. 4, p. 429-434, 2002.

PERDOMO, F. K.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; DE LIMA-NETO, P. Oxygen-free deposition of ZrO₂ sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium. *Journal of Materials Science Letters*, v. 17, n. 4, p. 295-298, 1998.

PETRUNIN, M.; NAZAROV, A.; MIKHAILOVSKI, Y. N. Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 1, p. 251-257, 1996.

PHANASGAONKAR, A.; RAJA, V. Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 16, p. 2260-2271, 2009.

PHANI, A.; SANTUCCI, S. Evaluation of structural and mechanical properties of aluminum oxide thin films deposited by a sol-gel process: Comparison of microwave to conventional anneal. *Journal of non-crystalline solids*, v. 352, n. 38, p. 4093-4100, 2006.

PHILIP, A. *Preparation and characterization of high-k aluminum oxide thin films by atomic layer deposition for gate dielectric applications*. 2011. f Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Department of Instrumentation, Conchin University of Science and Tecnology, Kerala, India, 2011.

PLUEDDEMANN, E. P. Silane adhesion promoters in coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 11, n. 3, p. 297-308, 1983.

PRADHAN, J.; BHATTACHARYA, I.; DAS, S.; DAS, R.; PANDA, R. Characterisation of fine polycrystals of metastable η -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis. *Materials Science and Engineering: B*, v. 77, n. 2, p. 185-192, 2000.

REIS, F. M. D.; BARITS, R. *A Fosfatização*. São Paulo: Assahi Gráfica e Editora Ltda., 2004.

RUHI, G.; MODI, O.; SINGH, I.; JHA, A.; YEGNESWARAN, A. Wear and electrochemical characterization of sol-gel alumina coating on chemically pre-treated mild steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 3, p. 1866-1872, 2006.

RUHI, G.; MODI, O.; SINHA, A.; SINGH, I. Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel. *Corrosion science*, v. 50, n. 3, p. 639-649, 2008.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, v. 50, n. 1, p. 23-38, 2002.

SAKKA, S. Sol-gel technology as reflected in journal of sol-gel science and technology. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 26, n. 1-3, p. 29-33, 2003.

SÁNCHEZ, F. A. L. *Produção por dip coating e caracterização de revestimentos compósitos de poliuretano/alumina sobre fibras de poliamida 6*. 2009. 89f (Dissertação de Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SATOH, N. Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, v. 30, n. 2, p. 171-181, 1987.

SCHMIDT, H.; LANGENFELD, S.; NAß, R. A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts. *Materials & design*, v. 18, n. 4, p. 309-313, 1997.

SCHOLES, F.; SOSTE, C.; HUGHES, A.; HARDIN, S.; CURTIS, P. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 4, p. 1770-1780, 2006.

SCHROEDER, H. Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions. *Opt. Acta*, v. 9, n. 3, p. 249-54, 1962.

SCHUH, C. A. Nanoindentation studies of materials. *Materials Today*, v. 9, n. 5, p. 32-40, 2006.

SOBRINHO, A. C. D. O. Fosfatização e noções de pintura. Curso de Tratamento de Superfície. São Paulo: Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies 2006.

STENZEL, V.; REHFELD, N. *Functional coatings*. Vincentz Network Hannover, 2011.

STÖßER, R.; NOFZ, M.; FEIST, M.; SCHOLZ, G. Fe³⁺-assisted formation of α -Al₂O₃, starting from sol-gel precursors. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n. 3, p. 652-664, 2006.

STRAWBRIDGE, I.; JAMES, P. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. *Journal of non-crystalline solids*, v. 86, n. 3, p. 381-393, 1986.

STRENGE, K.; BOLLMANN, U. A rheological investigation of peptized boehmite suspensions. *Colloids and surfaces*, v. 57, n. 1, p. 139-148, 1991.

SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted. *Surface Engineering*, v. 15, n. 2, p. 168-172, 1999.

TAMILSELVI, M.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREES, M.; DEVIKALA, S.; JOHN, S. Progress in Zinc Phosphate Conversion Coatings: A Review. *International Journal of Advanced Chemical Science and Applications (IJACSA)*, v. 1, n. 3, p. 25-41, 2015.

TAMILSELVI, M.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M.; DEVIKALA, S. Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 218-225, 2015.

TEPE, B.; GUNAY, B. Evaluation of pre-treatment processes for HRS (hot rolled steel) in powder coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 62, n. 2, p. 134-144, 2008.

TETTENHORST, R.; HOFMANN, D. A. Crystal chemistry of boehmite. *CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner.*, v. 28, n. 5, p. 373, 1980.

THIM, G. P.; OLIVEIRA, M. A.; OLIVEIRA, E. D.; MELO, F. C. Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection. *Journal of non-crystalline solids*, v. 273, n. 1, p. 124-128, 2000.

TIWARI, A.; HIHARA, L. H. Chapter 10 - Sol-Gel Route for the Development of Smart Green Conversion Coatings for Corrosion Protection of Metal Alloys. In: TIWARI, A.; RAWLINS, J.; HIHARA, L. H. (Ed.). *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. p.363-407.

TIWARI, S.; MISHRA, T.; GUNJAN, M.; BHATTACHARYYA, A.; SINGH, T.; SINGH, R. Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 16, p. 7582-7588, 2007.

TIWARI, S.; SAHU, R. K.; PRAMANICK, A.; SINGH, R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 21, p. 4960-4967, 2011.

TIWARI, S.; TRIPATHI, M.; SINGH, R. Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method. *Corrosion Science*, v. 63, p. 334-341, 2012.

TRABELSI, W.; DHOUBI, L.; TRIKI, E.; FERREIRA, M.; MONTEMOR, M. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes. *Surface and Coatings Technology*, v. 192, n. 2, p. 284-290, 2005.

VALDEZ, B.; KIYOTA, S.; STOYTCHIEVA, M.; ZLATEV, R.; BASTIDAS, J. Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6. *Corrosion Science*, v. 87, p. 141-149, 2014.

VAN OOIJ, W.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. *Tsinghua Science & Technology*, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.

VASCONCELOS, D.; CARVALHO, J.; MANTEL, M.; VASCONCELOS, W. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, n. 1, p. 135-139, 2000.

VASCONCELOS, D.; OREFICE, R.; VASCONCELOS, W. Processing, adhesion and electrical properties of silicon steel having non-oriented grains coated with silica and alumina sol-gel. *Materials Science and Engineering: A*, v. 447, n. 1, p. 77-82, 2007.

VASCONCELOS, D. C.; NUNES, E. H.; VASCONCELOS, W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 11, p. 1374-1379, 2012.

VASQUES, R. B. *Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento nanocerâmico à base de zircônio*. 2016. f - 2016.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 21, p. 10-19, 2009.

VERKHOLANTSEV, V. V. Functional variety. *European coatings journal*, n. 9, p. 18-25, 2003.

VIROULAUD, R.; ŚWIATOWSKA, J.; SEYEUX, A.; ZANNA, S.; TARDELLI, J.; MARCUS, P. Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy. *Applied Surface Science*, v. 423, p. 927-938, 2017.

WALLINDER, D.; PAN, J.; LEYGRAF, C.; DELBLANC-BAUER, A. EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. *Corrosion Science*, v. 41, n. 2, p. 275-289, 1998.

WANG, S. 3 Stress on anti-abrasive performance of sol-gel derived nanocoatings. *Anti-Abrasive Nanocoatings: Current and Future Applications*, v. 57,

WILSON, L.; HINTON, B. A method of forming a corrosion resistant coating. *Patent WO*, v. 88, p. 06639, 1988.

XU, L.; ZHANG, E.; YANG, K. Phosphating treatment and corrosion properties of Mg–Mn–Zn alloy for biomedical application. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 20, n. 4, p. 859-867, 2009.

YI, A.; LI, W.; DU, J.; MU, S. Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 16, p. 5960-5964, 2012.

YOLDAS, B. E. Alumina sol preparation from alkoxides. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 54, n. 3, p. 289-290, 1975.

ZHANG, X.; HONKANEN, M.; PORE, V.; LEVÄNEN, E.; MÄNTYLÄ, T. Effect of heat treating gel films on the formation of superhydrophobic boehmite flaky structures on austenitic stainless steel. *Ceramics International*, v. 35, n. 4, p. 1559-1564, 2009.

ZHANG, X.; JÄRN, M.; PELTONEN, J.; PORE, V.; VUORINEN, T.; LEVÄNEN, E.; MÄNTYLÄ, T. Analysis of roughness parameters to specify superhydrophobic antireflective boehmite films made by the sol–gel process. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, n. 11, p. 2177-2181, 2008.

ZHANG, X.; WU, Y.; LIU, G.; HE, S.; YANG, D. Investigation on sol–gel boehmite-AlOOH films on Kapton and their erosion resistance to atomic oxygen. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 15, p. 5020-5026, 2008.

ZHAO, Z.; JI, Y.; LIU, D.; ZONG, J. Different techniques of alumina film deposition. *Chinese Optics Letters*, v. 8, n. s1, p. 83, 2010.

ZHELUDKEVICH, M.; SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 48, p. 5099-5111, 2005.

ZHOU, M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Effect of substrate surface modification on alumina composite sol-gel coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 8, p. 2800-2804, 2006.

ZHU, D. *Corrosion protection of metals by silane surface treatment*. 2005. f - University of Cincinnati 2005.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science*, v. 45, n. 10, p. 2163-2175, 2003.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings*, v. 49, n. 1, p. 42-53, 2004.