



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Andreza Menezes Lima

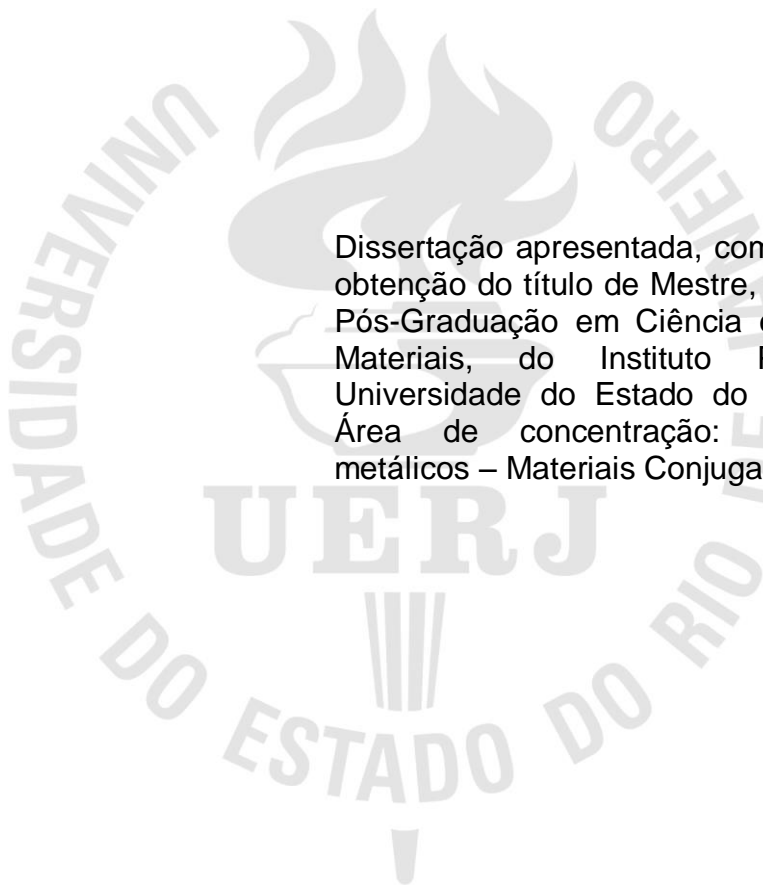
**Desenvolvimento de revestimentos de óxidos mistos
nanoestruturados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em substratos metálicos de aço
AISI 1020 e estudo das propriedades anticorrosivas**

Nova Friburgo

2015

Andreza Menezes Lima

**Desenvolvimento de revestimentos de óxidos mistos nanoestruturados de
TiO₂/Al₂O₃ em substratos metálicos de aço AISI 1020 e estudo das
propriedades anticorrosivas**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-metálicos – Materiais Conjugados

Orientadores: Profa. Dra. Solange Francisco do Nascimento
Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos

Nova Friburgo
2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

L732 Lima, Andreza Menezes.
Desenvolvimento de revestimentos de óxidos mistos nanoestruturados de TiO_2/Al_2O_3 em substratos metálicos de aço AISI 1020 e estudo das propriedades anticorrosivas / Andreza Menezes Lima.- 2015.
118 f. : il.

Orientadores: Solange Francisco do Nascimento e Ivan Napoleão Bastos.

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

1. Aço – Corrosão – Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 3. Revestimentos protetores – Teses. 4. Oxido de alumínio – Teses. 5. Coloides – Teses. I. Nascimento, Solange Francisco do. II. Bastos, Ivan Napoleão. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 620.19:669.14

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

Andreza Menezes Lima

Data

Andreza Menezes Lima

**Desenvolvimento de revestimentos de óxidos mistos nanoestruturados de
TiO₂/Al₂O₃ em substratos metálicos de aço AISI 1020 e estudo das
propriedades anticorrosivas**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos – Materiais Conjugados

Aprovada em 28 de Agosto de 2015.

Banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Solange Francisco do Nascimento (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Co-orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof.^a. Dr.^a. Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico - UERJ

Dr. Antônio José do Nascimento Dias
Instituto Nacional de Tecnologia

Nova Friburgo

2015

DEDICATÓRIA

À minha família, pela compreensão e apoio incondicional. Principalmente meus pais, Aylton Amaral Lima e Dilma Menezes Lima.

Ao meu noivo, Rafael Guimarães de Castro Teixeira, pelo amor, dedicação, incentivo e confiança.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Aylton Amaral Lima e Dilma Menezes Lima, por todo apoio e confiança prestados durante todos os anos de estudos.

A meu noivo, Rafael Guimarães de Castro Teixeira, por dar sentido a toda dedicação e tempo despendido neste trabalho.

Aos meus familiares e amigos, que de alguma forma me apoiaram nesta trajetória.

À professora Solange Francisco do Nascimento, minha orientadora, pelo apoio, inspiração e dedicação ao projeto. Muito obrigada por tudo.

Ao professor Ivan Napoleão Bastos, meu co-orientador, pela compreensão, apoio e paciência.

Aos professores Mônica Calixto de Andrade, Norberto Cella e Marco Antônio Santos Pinheiro, por todo o conhecimento transmitido durante o curso. O entusiasmo em lecionar e dedicação é fonte de inspiração.

Ao Laboratório de Corrosão do IPRJ e seu responsável, Professor Ivan Napoleão Bastos, por gentilmente permitir o uso dos equipamentos para este estudo. Aos técnicos e colegas do LabCor, pelo apoio, paciência e generosidade em dividir seus conhecimentos.

À equipe do Laboratório de fluidos e fenômenos de transporte do IPRJ, em especial aos professores Leôncio Diógenes Câmara e Mônica Calixto de Andrade, por gentilmente permitir o uso do forno para a preparação das amostras.

Ao INT, Instituto Nacional de Tecnologia e sua equipe, em especial o pesquisador Antônio José do Nascimento Dias, por gentilmente realizar ensaios e ceder materiais essenciais para a constituição desta pesquisa.

Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metrologia – LEMec e seu responsável, professor Antônio José da Silva Neto, por gentilmente permitir o uso de equipamentos essenciais para a realização do presente estudo.

A todos os professores do IPRJ, que colaboraram com a minha formação.

A todos os colegas de mestrado, em especial Emandro Vieira da Costa e Danillo Pedro Silva, pelo auxílio prestado durante os ensaios realizados. Muito Obrigado!

Aos técnicos da oficina mecânica do IPRJ, pela dedicação e zelo na confecção dos corpos de prova.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, pela paciência e compreensão em todos os momentos.

A todos os servidores e funcionários terceirizados do IPRJ.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original

Albert Einstein

RESUMO

LIMA, Andreza Menezes. *Desenvolvimento de revestimentos de óxidos mistos nanoestruturados de TiO_2/Al_2O_3 em substratos metálicos de aço AISI 1020 e estudo das propriedades anticorrosivas*. 2015. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

Sóis liofilizados precursores de Al_2O_3/TiO_2 , foram preparados via tecnologia sol-gel, com diferentes porcentagens de óxido de titânio (5%, 10%, 15% e 20%, em massa). Os sóis liofilizados foram caracterizados por meio de diversas análises, com o intuito de obter informações sobre o comportamento térmico, fases presentes, tamanho de partícula, composição e uniformidade das amostras. Os resultados obtidos indicam que os sóis apresentam as fases boemita e anatase, com partículas de tamanho nanométrico, tem composições muito similares quando analisadas em pontos distintos, átomos bem dispersos e distribuídos. Após esta etapa, amostras de aço AISI 1020 foram recobertas com estes sóis através do método “*dip-coating*”, o comportamento corrosivo foi estudado por meio de ensaios eletroquímicos e a morfologia das camadas, analisadas por meio de microscopias. Observou-se que as camadas eram uniformes e recobriam por completo toda a superfície das amostras, os ensaios de polarização indicaram melhorias no potencial eletroquímico para amostras recobertas, em comparação com amostras de aço sem recobrimento. O monitoramento de circuito aberto apresentou bons ajustes, indicando bom comportamento da camada. Notou-se pelas microscopias a presença de pontos de corrosão em algumas amostras antes dos ensaios, suspeitando-se que os resultados obtidos teriam sido melhores, caso houvesse um maior controle do processo de recobrimento.

Palavras-chave: Corrosão. Sol-gel. Óxido de alumínio. Óxido de titânio. Aço AISI 1020.

ABSTRACT

LIMA, Andreza Menezes. *Development of nanostructured oxides mixed coatings of metallic substrates TiO₂/Al₂O₃ AISI 1020 steel and study of anti-corrosion properties*. 2015. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

Precursors lyophilized sols Al₂O₃/TiO₂ were prepared by sol-gel technology, with different percentages of titanium oxide (5%, 10%, 15%, 20%, mass). The lyophilized sols were characterized through several analyzes in order to obtain information about the thermal behavior, phases present, size particle composition and samples' uniformity. The results indicate that the sols presents boehmite and anatase phases, nanometric particle size, very similar compositions when analysed in distinguish/distinct points, dispersed atoms and equally distributed. After this stage, AISI 1020 samples were covered with these sols through dip coating method. The corrosive behavior was studied by electrochemical tests and the morphology of the layers analyzed at the microscopy. It was observed that the layers were uniform and covered completely all the samples' surface, the electrochemical polarization tests showed improvements of the electrochemical potential for the coated samples when compared to the uncoated steel samples. The monitoring of the open circuit showed good adjustments, indicating the layer's good behaviour. It was noted through microscopy the presence of corrosion points in some samples before the trials, which leads the suspicion that the results would be better, if there was a greater control of the coating process.

Keywords: Corrosion. Sol-gel. Aluminum oxide. Titanium oxide. Steel AISI 1020.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Engrenagens corroídas	20
Figura 1.2 - Curva de polarização para um sistema que apresenta passivação	23
Figura 1.3 - Representação de grupos Acac (isopropóxido de zircônia modificado por acetilacetona), atuando no óxido metálico	26
Figura 1.4 - Aparência do aço AISI 1020.....	27
Figura 1.5 - Etapas do processo “dip-coating”	31
Figura 1.6 - Descrição da formação da camada de sol-gel	32
Figura 1.7 - Fases cristalinas do óxido de titânio	34
Figura 1.8 - Óxido de titânio	35
Figura 1.9 - Óxido de alumínio	37
Figura 3.1 - Diagrama de equipamento utilizado para análises térmicas	44
Figura 3.2 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste do aço AISI 1020 sem recobrimento	50
Figura 3.3 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste do aço AISI 1020 com recobrimento de sóis liofilizados precursores de Al_2O_3/TiO_2	51
Figura 4.1 - Difractogramas de raios X dos sóis liofilizados precursores de Al_2O_3/TiO_2	52
Figura 4.2 - Evolução térmica dos sóis liofilizados precursores de Al_2O_3/TiO_2	60
Figura 4.3 - Espectros obtidos para os sóis liofilizados precursores de Al_2O_3/TiO_2 ..	61
Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $Al_2O_3/5\%TiO_2$	64
Figura 4.5 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $Al_2O_3/5\%TiO_2$	65
Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $Al_2O_3/10\%TiO_2$	66
Figura 4.7 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $Al_2O_3/10\%TiO_2$	67
Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $Al_2O_3/15\%TiO_2$	68
Figura 4.9 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $Al_2O_3/15\%TiO_2$	69

Figura 4.10 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	70
Figura 4.11 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	71
Figura 4.12 - Análise de tamanho de partícula para os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições nominais de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2	74
Figura 4.13 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020, sem recobrimento ...	75
Figura 4.14 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$	76
Figura 4.15 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$	77
Figura 4.16 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$	78
Figura 4.17 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	78
Figura 4.18 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020, sem recobrimento	82
Figura 4.19 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$	82
Figura 4.20 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$	83
Figura 4.21 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$	86
Figura 4.22 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	86
Figura 4.23 - Curvas de polarização para aço AISI 1020, sem recobrimento	89
Figura 4.24 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico	90
Figura 4.25 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico	91

Figura 4.26 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico	92
Figura 4.27 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico	93
Figura 4.28 - Média e desvio padrão do potencial de corrosão das amostras de aço AISI 1020	95
Figura 4.29 - Potencial circuito aberto para o aço AISI 1020 sem recobrimento e amostras recobertas com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	101
Figura 4.30 - Espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras de aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	104
Figura 4.31 - Resultados obtidos com o ajuste de circuito elétrico equivalente dos ensaios de impedância eletroquímica das amostras de aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição química do aço AISI 1020	28
Tabela 4.1 - Resultados das análises dos padrões de difração de raios X dos sóis liofilizados precursores de Al_2O_3/TiO_2 , pelo método de Rietveld.....	53
Tabela 4.2 - Porcentagem, em peso, dos elementos químicos encontrados na análise de EDX para os sóis liofilizados precursores da série Al_2O_3/TiO_2	72
Tabela 4.3 - Média e desvio padrão dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (I_{corr}) das amostras de aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 , nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2	96
Tabela 4.4 - Resultados obtidos através da aplicação do teste de Tukey para as médias de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (I_{corr}) para o aço AISI 1020 com recobrimento de sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 , nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2	98
Tabela 4.5 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente de impedância para o aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de Al_2O_3/TiO_2	106

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Corrosão.....	18
1.2	A Aplicação de Camadas Passivas na Proteção à Corrosão.....	21
1.3	Síntese por Sol-gel	24
1.4	Aço AISI 1020	26
1.5	Cerâmicas Estudadas em Recobrimentos Anticorrosivos	28
1.6	Técnicas para Aplicação de Filmes Cerâmicos	29
1.7	Óxido de Titânio.....	33
1.8	Óxido de Alumínio	36
1.9	Eletroquímica.....	37
2	OBJETIVO	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	 Materiais	41
3.2	 Métodos	42
3.2.1	<u>Síntese dos Precursores de Óxidos Mistos Al_2O_3/TiO_2</u>	42
3.2.2	<u>Preparação das Amostras de Aço AISI 1020</u>	42
3.3	 Métodos de Caracterização dos sós liofilizados de Al_2O_3/TiO_2	44
3.3.1	<u>Análise Térmica</u>	44
3.3.2	<u>Difração de Raios X e Análise pelo Método de Rietveld</u>	45
3.3.3	<u>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	46
3.3.4	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</u>	47
3.3.5	<u>Análise do Tamanho de Partícula</u>	47
3.4	 Métodos de Caracterização para os Substratos de Aço AISI 1020 Recobertos pelo Sol Liofilizado	48
3.4.1	<u>Microscopia Óptica</u>	48
3.4.2	<u>Microscopia de Força Atômica</u>	48
3.4.3	<u>Polarização Potenciodinâmica</u>	49

3.4.4	<u>Monitoramento de Circuito Aberto e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</u>	49
3.4.5	<u>Circuito Elétrico Equivalente</u>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Caracterização do Pó Liofilizado Precursor dos Óxidos Mistos de Al₂O₃/TiO₂	52
4.1.1	<u>Difração de Raios X e Análise pelo Método de Rietveld</u>	52
4.1.2	<u>Análise Térmica</u>	55
4.1.3	<u>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	61
4.1.4	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</u>	63
4.1.5	<u>Análise de Tamanho de Partícula</u>	73
4.2	Caracterização dos Substratos de Aço AISI 1020 Recobertos por Sol Precursor da Série Al₂O₃/TiO₂ e Para o Aço Sem Revestimento	75
4.2.1	<u>Microscopia Óptica</u>	75
4.2.2	<u>Microscopia de Força Atômica</u>	80
4.2.3	<u>Polarização Potenciodinâmica</u>	87
4.2.3.1	Aço AISI 1020 sem Recobrimento.....	88
4.2.3.2	Aço AISI 1020 Recoberto com Sol Precursor de Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO ₂	89
4.2.4	<u>Monitoramento em Circuito Aberto</u>	100
4.2.5	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</u>	102
4.2.6	<u>Circuito Elétrico Equivalente</u>	104
	CONCLUSÃO	108
	REFERÊNCIAS	112

INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial na Europa, no século XIX, o modelo de trabalho mudou drasticamente – o homem saiu do campo e passou a trabalhar em indústrias com o uso de maquinário adequado para aperfeiçoar as atividades.

Uma informação interessante relacionada à revolução industrial inglesa cita que os metais foram o principal material deste processo, já que grandes minérios podiam ser encontrados naturalmente nas regiões central e norte da Grã-Bretanha.

Com o uso de metais nas mais diversas estruturas de maquinário, pontes, construções entre outras, um problema muito comum passou a se apresentar cada vez mais, a corrosão.

Quase duzentos anos após a revolução industrial, este problema continua sendo recorrente, gerando prejuízos e extremamente difícil de ser combatido. Mesmo com toda a tecnologia desenvolvida e o surgimento de novos materiais, a corrosão em metais ainda é um grande desafio.

A corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria de transformação atualmente. Além de perdas bilionárias relacionadas ao problema, também pode pôr em riscos vidas, flora e fauna.

Segundo a FHWA (Administração Rodoviária Federal dos Estados Unidos), em 2002, os gastos anuais com corrosão nos Estados Unidos eram de cerca de 276 bilhões de dólares, o que representa 3,1% do Produto Interno Bruto americano (ELIAS *et al.*, 2009).

A importância de se estudar este fenômeno também está no fato que, em muitos casos, a prevenção é a única saída para evitar os riscos relacionados à corrosão. Levando em consideração um exemplo: uma tubulação para transporte de materiais químicos, no caso da ocorrência de vazamento por conta de corrosão, os danos seriam irreparáveis. Por isso, revestimentos ou materiais anticorrosivos devem ser aplicados na estrutura dos tubos.

O aço 1020 é largamente utilizado nas mais diversas aplicações industriais, principalmente por apresentar excelente custo benefício. Mas ao mesmo tempo, esta liga apresenta corrosão com facilidade, independente das condições do ambiente.

Se exposto a condições severas de uso, como, umidade, meio ácido, maresia, calor entre outras, o material apresenta corrosão visível ao olho nu, diversas vezes em pouco tempo de aplicação.

Muitas técnicas são utilizadas atualmente para retardar o processo corrosivo, dentre estas, pode-se citar:

- proteção anódica e catódica, que consiste na aplicação de uma corrente anódica ao material, que migra para a superfície, formando uma camada passiva na presença de oxigênio do meio, ou de forma catódica, liberando íons metálicos, impedindo assim a difusão de oxigênio e elétrons;
- modificação do meio, alterando o pH do ambiente, favorecendo assim à camada passiva ou retirando oxigênio, melhorando a proteção catódica;
- inibidores de corrosão, sendo substâncias orgânicas ou inorgânicas que reagem combatendo à corrosão, quando são adicionadas ao meio em que o material está;
- revestimentos, onde películas de óxidos metálicos, cerâmicas ou tintas, que são adicionadas à superfície do substrato, a fim de formar uma camada protetora ao material (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Uma das soluções encontradas para atenuar este processo corrosivo é a aplicação de filmes orgânicos, que retardariam a formação de óxidos e ao mesmo tempo, não interfeririam em outras características importantes da estrutura do metal.

A grande desvantagem destes compostos orgânicos é o fato de sua eficiência estar intimamente ligada à interação com o substrato metálico, que nem sempre é promissora. Além disso, outros defeitos de recobrimento podem estar associados, obtendo uma cobertura com defeitos, como poros e bolhas (GIACCHERO, 2013).

Frente a isso, uma tecnologia estudada para solucionar o problema é uma das mais importantes atualmente, o sol-gel, que consiste na aplicação de filmes cerâmicos nestas peças metálicas. Trata-se de uma técnica de baixo custo, que depende de equipamentos simples e capaz de recobrir amostras com formas complexas.

As cerâmicas são aplicadas para este fim principalmente por apresentarem boa resistência à corrosão, boa resistência mecânica e desenvolvimento simples em muitos casos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Corrosão

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria é a corrosão. Produto da decomposição do metal, através de reações químicas e eletroquímicas, resultando na perda de massa e conseqüentemente, degradando as propriedades dos metais e suas ligas.

Este processo não pode ser evitado, mas sim adiado por diversas técnicas. Vários procedimentos são utilizados para inibir os processos corrosivos, tais como: proteção anódica e catódica, inibidores de corrosão adicionados ao meio, revestimentos, entre outras (KIRTAY, 2014).

Corrosão pode ser definida como um processo de deterioração que converte os metais em seus estados termodinamicamente estáveis. Ou seja, é um processo natural, uma tendência já prescrita ao material (LATIFI *et al.*, 2013).

Os metais corroem, pois eles, nas condições de uso, não são quimicamente estáveis. Os únicos metais que são encontrados na natureza em seu estado metálico são o cobre e os ditos metais preciosos (ouro, prata e bronze) (CALLISTER, 2012).

Outros metais utilizados no cotidiano são processados a partir de minerais ou minérios que contém o elemento metálico em questão. Por isso, são inerentemente instáveis em seus ambientes de aplicação.

O ouro é considerado um metal não corrosivo, pois é o único que é termodinamicamente estável em temperatura ambiente.

A corrosão pode ser dividida em química e eletroquímica. A corrosão química ocorre tanto em metais e em não metais, tem como característica a ocorrência sem a presença de água, ou seja, um agente químico ataca o material a ser corroído, sem haver transferência de elétron ou presença de corrente elétrica (MERÇON *et al.*, 2004).

No caso de um metal, a reação química ocorre entre o meio corrosivo e o substrato, formando uma camada de produto de corrosão, acima da superfície do material. Um bom exemplo seria a degradação do concreto em pontes, que ocorre

por conta de poluentes em seus constituintes, desencadeando a corrosão química (MERÇON *et al.*, 2004).

Apesar das características, o tipo de corrosão mais comum na natureza é a eletroquímica, ocorrendo com frequência em metais. Neste caso acontece uma reação, onde se tem a transferência de elétrons entre duas espécies químicas. Existe uma tendência natural nos átomos de metais em perder ou ceder elétrons, que no caso da corrosão é chamado de oxidação (CALLISTER, 2012).

O substrato onde ocorre a corrosão é chamado de anodo, os elétrons perdidos pelos átomos metálicos oxidados devem ser incorporados em outra espécie química, neste caso, esta é a reação de redução. O local onde ocorre a redução é o catodo (CALLISTER, 2012).

Ou seja, a reação de corrosão eletroquímica deve consistir em pelo menos uma reação de oxidação e uma de redução, não podendo ocorrer acúmulo de cargas, a taxa de oxidação deve ser igual à taxa de redução (CALLISTER, 2012).

Existem também diversos meios de corrosão, dos quais podem ser citados:

Atmosférico, responsável pelas maiores perdas, a umidade do oxigênio contido no ar atmosférico é o principal agente corrosivo, mas outras substâncias químicas presentes no ar também podem contribuir, tal como o cloreto de sódio;

Ambiente aquoso, tanto a água doce quanto água salgada são ambientes corrosivos, mas como a água do mar tem uma presença de aproximadamente 3,5% de cloreto de sódio, é considerada um ambiente extremamente agressivo;

Solo, com diferentes composições de umidade, oxigênio, sais, acidez e bactérias, é um meio de grande suscetibilidade à corrosão. Outros efeitos do ambiente também podem ser decisivos na taxa de corrosão, por exemplo, conforme o aumento da temperatura do ambiente é registrado, maior será a corrosão. (CALLISTER, 2012).

O mecanismo de corrosão atmosférica de materiais metálicos é o dano eletroquímico, causado por uma combinação de efeitos dada pela presença de oxigênio, umidade e meio corrosivo na atmosfera (WANG *et al.*, 2014).

A existência de sedimentos sólidos higroscópicos atua diretamente na formação de uma fina camada líquida na superfície do metal, por conta da absorção de umidade do ambiente, induzindo o processo corrosivo (WANG *et al.*, 2014).

Um dos sedimentos sólidos primários encontrados na atmosfera é o NaCl, que é extremamente higroscópico. Este pode ser muito corrosivo se for dissolvido

em uma fina camada líquida formada sobre a superfície do metal, sendo que esse efeito não pode ser ignorado (WANG *et al.*, 2014). A Figura 1.1 apresenta uma estrutura de engrenagens que sofreu corrosão.

Figura 1.1 – Engrenagens corroídas



Fonte: IMI TAMI, 2011.

Em condições de neutralidade, a estrutura do produto da corrosão é determinada pela presença de ânions na solução. A redução de oxigênio na solução é a maior reação que governa a corrosão (WANG *et al.*, 2014).

A taxa de corrosão em aços, em soluções neutras, na presença de NaCl é iniciada por dois mecanismos: formação de uma camada passiva de óxido de ferro e a destruição parcial desta camada pelo aparecimento de pites (WANG *et al.*, 2014).

Pites são pequenos pontos de corrosão espalhados na superfície do material. Por conta do tamanho reduzido, podem ser vistos apenas com o uso de lentes de aumento ou microscópio óptico (RIOS *et al.*, 2014).

Pesquisas recentes sugerem que quanto maior a presença de NaCl no ar, mais severa é a corrosão em metais (WANG *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de técnicas que permitam estudar os detalhes do aparecimento de pites, na corrosão em metais, ainda é um grande desafio. Existem

poucos trabalhos que relacionam a informação da corrosão localizada na superfície com a aplicação aos dados de uma segunda técnica, como por exemplo, microscopia de força atômica (RIOS *et al.*, 2014).

Li *et al.* (2009), por exemplo, usaram a microscopia de força atômica (AFM) e as técnicas de ruído eletroquímico, para obter informações mais detalhadas sobre a corrosão localizada, encontrando que a formação de pites ocorre por conta da quebra do filme passivo do aço.

O estudo de métodos para retardar o processo de corrosão se torna importante a partir do momento em que este processo natural passa a causar prejuízos financeiros e à segurança.

A ocorrência de corrosão pode acarretar na liberação de íons como cromo, ferro e níquel, no meio. De acordo com a aplicação e exposição ao meio, este tipo de liberação pode causar falha mecânica (LATIFI *et al.*, 2013).

Uma das formas de evitar o aparecimento de corrosão nas estruturas é a aplicação de filmes passivos, com o intuito de recobrir o material, e proteger o substrato metálico.

1.2 A aplicação de Camadas Passivas na Proteção à Corrosão

Existem diversas técnicas de proteção à corrosão. Na proteção anódica e catódica a proteção é gerada através da aplicação de corrente anódica, ou impedindo a difusão de oxigênio através do processo catódico (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Técnicas de modificação do meio corrosivo, alterando o pH do ambiente, também são usadas. Outras técnicas utilizam os inibidores de corrosão, que são substâncias orgânicas ou inorgânicas que, adicionadas ao meio, inibem o processo corrosivo. A proteção do metal também pode ser realizada através dos revestimentos. Nesse mecanismo anticorrosivos, materiais metálicos, cerâmicos ou compósitos são aplicados diretamente nas estruturas a serem protegidas (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

A passivação em certos metais retarda os efeitos corrosivos, porém, é um fenômeno complexo, uma vez que depende de condições específicas. Consiste na

diminuição da reatividade química para certos metais, quando expostos a determinadas condições ambientais. Sob certas condições uma camada passiva é formada sobre o metal, e os mesmos passam a se comportar como metais nobres, diminuindo à taxa de corrosão (PASCHOAL, 1998).

A camada passivadora é um filme muito fino e de alta aderência, que quando é formado na superfície do metal forma uma barreira natural à corrosão. Crômio, ferro, titânio, níquel e aços inoxidáveis são materiais com propriedades de passivação (PASCHOAL, 1998).

A Figura 1.2 apresenta a curva de polarização de um dado material que apresenta passividade. Pode-se observar que até certo ponto, o aumento dos valores de corrente (taxa de corrosão) e potencial (tendência de corrosão), são proporcionais.

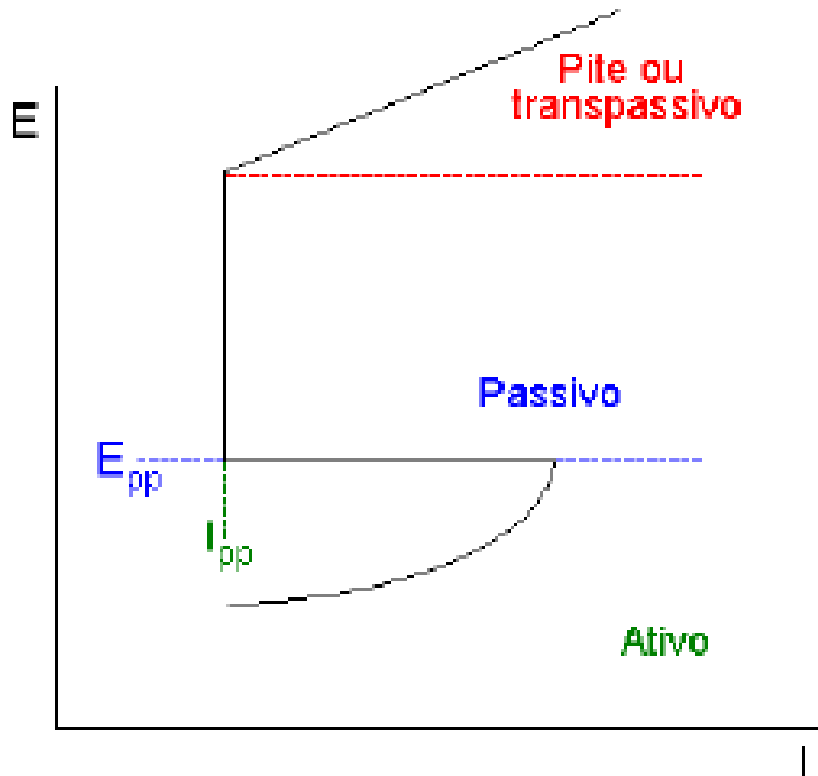
Quando o potencial atinge valores de passivação primária, a densidade de corrente cai, sendo que o potencial pode ser aumentado e a densidade de corrente continuará baixa, demonstrando o efeito da presença da camada passiva. Em certo momento, se o potencial é muito elevado, pites começam a surgir na camada, gerando corrosão (PASCHOAL, 1998).

Recobrimentos orgânicos e inorgânicos têm sido largamente usados na indústria, com finalidade anticorrosiva (SHEN *et al.*, 2005). Ou seja, esses materiais geralmente são cerâmicas incorporadas ou não a polímeros, que aplicadas à superfície dos substratos, agem como uma camada protetora.

Cheraghi *et al.*, em estudos realizados em 2012, observaram que coberturas cerâmicas em substratos metálicos são muito interessantes, pois possuem propriedades térmicas e elétricas apreciáveis, além de serem mais resistentes à oxidação e à erosão, em temperaturas elevadas, do que os metais.

Por serem maus condutores de calor e eletricidade, em relação aos metais, as cerâmicas têm sido usadas na proteção destes materiais. A dificuldade em perder elétrons e a baixa influência das variações de temperatura, desses materiais, dificulta o início do processo corrosivo (CALLISTER, 2012).

Figura 1.2 - Curva de polarização para um sistema que apresenta passivação



Fonte: Adaptado de PASCHOAL, 1998.

Além das propriedades já citadas, outra característica de destaque é a baixa densidade relativa, que oferece muitas vantagens do recobrimento de materiais cerâmicos em relação aos substratos metálicos (YILMAZ *et al.*, 2006).

Sahnesarayi *et al.*, em 2014, afirmaram que as coberturas cerâmicas, diferentemente da proteção catódica de sacrifício, funcionam como um anodo de não-sacrifício, onde a camada é exposta com o propósito de proteção foto catódica do substrato.

A reação envolvida no processo fotoeletroquímico, não tem haver com a degradação do filme, mas com a oxidação do H_2O , considerando a exposição à radiação ultravioleta do substrato (SAHNESARAYI *et al.*, 2014).

Um problema deste tipo de recobrimento cerâmico, abordado por Chang *et al.* (2013), é o fato de que filmes cerâmicos não apresentam diminuição suficiente do potencial de corrosão, em espessuras abaixo de 150 μm .

Vários métodos de processamentos podem ser usados, para recobrir superfícies metálicas com cerâmicas. Uma das técnicas utilizadas para formação destas camadas é a pulverização de plasma, que tem a capacidade de criar propriedades necessárias em aplicações industriais. O material em forma de pó é injetado em uma chama de plasma, em alta temperatura. O material aquecido é impactado na superfície do substrato e rapidamente resfriado, para formar uma camada (ZAVAREH *et al.*, 2014).

Além de proteção anticorrosiva e anti-erosivas, camadas cerâmicas permitem também o isolamento térmico. Sob altas temperaturas, um estado de fusão satisfatório é alcançado, beneficiando na formação de uma densa camada estrutural (YILMAZ *et al.*, 2006).

Outra técnica que vem sendo muito estudada para formação de revestimentos trata da deposição de partículas cerâmicas, sintetizadas por sol-gel, que tem como principais características: custo relativamente baixo, fácil manuseio, materiais e métodos simples.

1.3 Síntese por Sol-gel

A designação de sol-gel refere-se a um método de síntese utilizado na obtenção de cerâmicas oxidas e não oxidas, simples ou multicomponentes. Consiste na síntese de uma suspensão coloidal, formando um material de dupla fase; partículas sólidas, que formam a parte do sol e a fase líquida.

Neste processo, quando o solvente é evaporado o gel converte-se em xerogel, nos casos onde a sintetização é realizada em condições de pressão ambiente; ou em aerogel, quando as pressões e temperaturas utilizadas são críticas. Variações as condições de processamento, também é possível obter filmes finos, partículas, monólitos entre outros.

Uma série de precursores pode ser usada para realizar a síntese de sol-gel. Destacam-se ligantes orgânicos como o acetilacetato e a acetilacetona, alcóxidos, ácido fosfórico entre outros (NASCIMENTO, 2005).

No processo sol-gel podem ser sintetizados óxidos simples ou multicomponentes, de acordo com o foco de estudo. Também podem ser

sintetizados os nanocompósitos, compostos com matrizes reforçadas por cargas nanométricas. Um exemplo são os nanocompósitos de óxido de alumínio-óxido de titânio, onde são utilizados agentes complexantes para controlar a velocidade de hidrólise e condensação, como o acetilacetona.

Materiais nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ têm apresentado propriedades interessantes por conta de sua estabilidade térmica, mecânica e química. Muitos estudos têm indicado estas cerâmicas como excelentes para proteger metais contra corrosão, desgaste e erosão (YUSOFF *et al.*, 2012).

São utilizados como materiais resistentes térmicos, por conta de sua baixa expansão térmica, aplicados também como células solares, fotocatalisadores e materiais autolimpantes. (ARIER *et al.*, 2014).

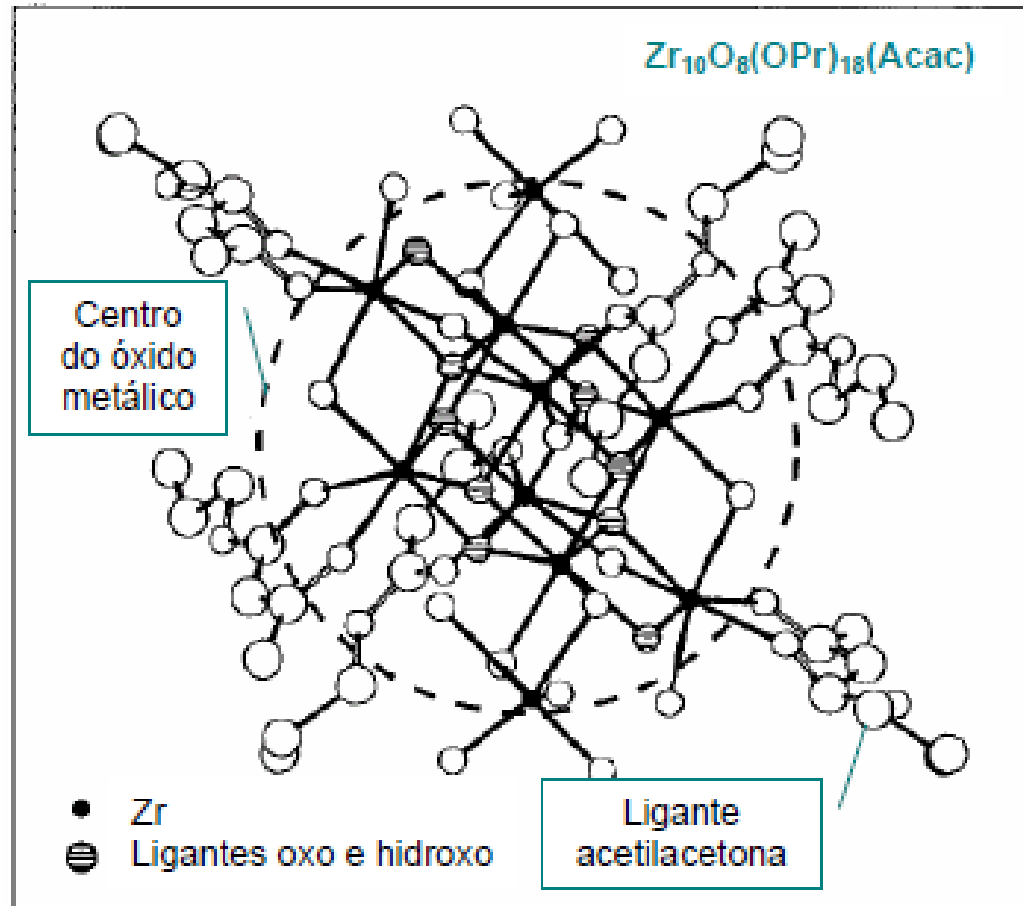
Os nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ são capazes de melhorar propriedades mecânicas, tais como dureza, resistência à flexão, resistência à fratura, resistência à abrasão e à cavitação (ARIER *et al.*, 2014).

Muitos métodos são aplicados na preparação destes nanocompósitos, como já citado anteriormente, mas o método de sol-gel é muito interessante, pois permite o controle do tamanho de grão, o que é muito importante em nano sistemas (ARIER *et al.*, 2014).

Os óxidos são preparados a partir de precursores acetilacetona, mais conhecido como Acac, que tem como objetivo de sua aplicação evitar o surgimento de partículas não homogêneas (NASCIMENTO, 2005). A Figura 1.3 apresenta a representação deste grupo na periferia de um óxido metálico.

Muitos estudos relacionados a esta área focavam principalmente na microestrutura e transformações de fase. Contudo, o interesse de pesquisadores se tornou as propriedades mecânicas do composto e sua relação com a microestrutura (YUSOFF *et al.*, 2012).

Figura 1.3 - Representação de grupos Acac (isopropóxido de zircônia modificado por acetilacetona), atuando no óxido metálico



Fonte: GUIZARD *et al.*, 1998.

1.4 Aço AISI 1020

Os aços ao carbono fazem parte de uma categoria com porcentagem de C entre 0,12 e 2%. São ligas metálicas compostas de Ferro, Carbono, Silício e Manganês, apresentando também outros elementos inerentes, em porcentagens menores. Estes aços têm como característica o aumento da dureza e resistência ao tratamento térmico, quando a porcentagem de carbono contida é aumentada, mas em compensação, a ductibilidade é reduzida. A Figura 1.4 demonstra a aparência do aço 1020.

Figura 1.4 - Aparência do aço AISI 1020



Fonte: QIANCHENG, 2015.

Aços com baixo teor de carbono tem uma importância considerável em aplicações na engenharia. Alta resistência e custo relativamente baixo fazem do AISI 1020 um dos materiais mais utilizados em componentes estruturais de engenharia (MASANTA *et al.* 2011).

Dentre algumas características do aço mencionado pode-se citar: baixa temperabilidade, boa forjabilidade e soldabilidade, usinagem relativamente ruim, aplicação em cementação.

Por conta destas características, este aço é encontrado em diversas estruturas e aplicações, algumas que se destacam no mercado são: parafusos, eixos, peças cementadas, pinos, correntes, tubos soldados, eixos forjados de motor, eixos hidráulicos, engrenagens, eixos de bombas, componentes de máquinas entre diversas outras.

Tratando-se de propriedades físicas e mecânicas, sobressaem-se densidade ($7,87 \text{ g/cm}^3$), resistência à tração (420 Mpa) e módulo de elasticidade (205 GPa). A composição química do aço 1020 pode ser encontrada na Tabela 1.1:

Tabela 1.1 - Composição química do aço AISI 1020

Elemento	Teor (%)
Manganês, Mn	0,30 – 0,60
Carbono, C	0,18 – 0,23
Enxofre, S	0,05 (máx.)
Fosforo, P	0,04 (máx.)
Ferro, Fe	balanceado

Fonte: RIOS *et al.*, 2014.

No entanto, com baixa dureza, pouca resistência ao desgaste e à corrosão, o aço baixo carbono sofre com sérias limitações em aplicações estruturais, onde falhas provocadas por desgaste e corrosão são as grandes preocupações (MASANTA *et al.*, 2011).

1.5 Cerâmicas Estudadas em Recobrimentos Anticorrosivos

Camadas cerâmicas são muito atrativas como recobrimentos por conta de suas boas propriedades térmicas e elétricas, boa resistência à corrosão e erosão, superior aos metais (CHERAGHI *et al.*, 2012).

Segundo Wang *et al.*, em estudos de 2009, estas camadas cerâmicas são muito úteis em aplicações onde coexistem corrosão e erosão. A vantagem destas, se comparadas a revestimentos orgânicos ou metálicos, é ainda mais evidente quando o ambiente apresenta altas temperaturas.

Por conta dessas características, diversos óxidos têm sido estudados com o intuito de serem usados na proteção à corrosão. TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 entre outros são objeto de estudo em várias pesquisas da área.

Em 1999, Taylor *et al.*, depositaram camadas de nanocompósitos de TiO_2 – NiO em *Hastalloy*, uma liga de níquel-molibdênio ou níquel-cromo-molibdênio. Para a deposição foi usado óxidos sintetizados por sol-gel. Os resultados mostraram uma melhora significativa nas propriedades corrosivas, fricção e desgaste.

O nitreto de titânio, TiN, também é um bom candidato à proteção contra a corrosão, se usado como recobrimento em metais. Todavia, foi demonstrado que

não apresenta bom comportamento em ambientes com presença de líquidos (LIU *et al.*, 2006).

Por conta disso, camadas múltiplas envolvendo o nitreto de titânio e titânio, Ti/TiN, já vem sendo consideradas muito superiores ao óxido de titânio. Apresentam características relevantes como: adesão, dureza elevada, tenacidade e resistência ao desgaste e corrosão (LIU *et al.*, 2006).

CuAlO_2 é um óxido transparente em temperatura ambiente. Estudos anteriores sugeriram que, filmes finos produzidos por sol-gel com este tipo de óxido, tem resistência à corrosão aceitável e poderiam ser usados para modificação de superfície de implantes cirúrgicos metálicos finos e delicados (CHANG *et al.*, 2014).

Em 1997, Villegas *et al.*, demonstraram a possibilidade de proteger substratos metálicos com filmes de $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, fazendo com que a proteção à oxidação se estenda de 600°C para 850°C .

Estudos recentes têm enfatizado a produção de recobrimentos cerâmicos com componentes múltiplos. Alguns exemplos são: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiB}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$, $\text{TiB} - \text{SiC} - \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiB}_2 - \text{SiC}$, entre outros. Em muitos destes trabalhos, foi comprovado uma superioridade das propriedades mecânicas para compostos ternários, em relação aos compostos binários (MASANTA *et al.*, 2010).

Estudos de 1998, Smirnov *et al.*, demonstraram que o composto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{TiC}$, apresentava melhor resistência ao desgaste se comparado ao óxido de alumínio puro. Ainda sobre o mesmo composto, Jianxin, em 2001 reportou que a introdução de carбето de silício melhora a resistência à fratura e a dureza.

1.6 Técnicas para Aplicação de Filmes Cerâmicos

Existem muitas técnicas para a aplicação dos filmes cerâmicos na superfície de substratos metálicos. Dentre estas, pode-se citar: pulverização de plasma, deposição eletroforética, deposição por laser pulsado, deposição de camadas de materiais sintetizados sol-gel, etc (YILMAZ *et al.*, 2005).

Dentre todas as técnicas citadas, segundo Sharifnabi *et al.* (2013), a que oferece mais vantagens sendo muito promissora, é a deposição de materiais

sintetizados por sol-gel. Algumas dessas vantagens são muito evidentes e determinantes para a escolha da técnica, porém, esta não é ainda comercialmente aplicada.

Dentre as vantagens da utilização do sol-gel, tem-se: melhora significativa na homogeneidade do recobrimento; redução da temperatura de sinterização; facilidade em recobrir peças complexas; habilidade de preparar coberturas nanoestruturadas; alto controle de composição, microestrutura e espessura dos filmes obtidos (SHARIFNABI *et al.*, 2013).

Os revestimentos de materiais inorgânicos, sintetizados por sol-gel, são usados para produzir camadas amorfas ou cristalinas que se transformam em gel, por meio de reações químicas. A transformação destes materiais em óxidos ocorre por tratamento térmico, em que estas camadas devem ir ao forno para serem “curadas” (KIRTAY, 2014).

Os fatores que podem afetar as propriedades da camada podem ser divididos em dois grupos principais. O primeiro são os fatores químicos: tipo e quantidade de solvente, percussor e estabilizante. O segundo são os parâmetros técnicos: a técnica de deposição escolhida, velocidade de imersão, número de camadas e temperatura de sinterização (SAHNESARAYI *et al.*, 2014).

A temperatura do tratamento térmico é considerada um dos fatores mais importantes na obtenção de materiais sintetizados por sol-gel, uma vez que este parâmetro pode influenciar fortemente as propriedades do produto final. As propriedades corrosivas do substrato recoberto com cerâmicas são notavelmente, melhoradas ou degradadas, durante o tratamento térmico, usando diferentes temperaturas (SAHNESARAYI *et al.*, 2014).

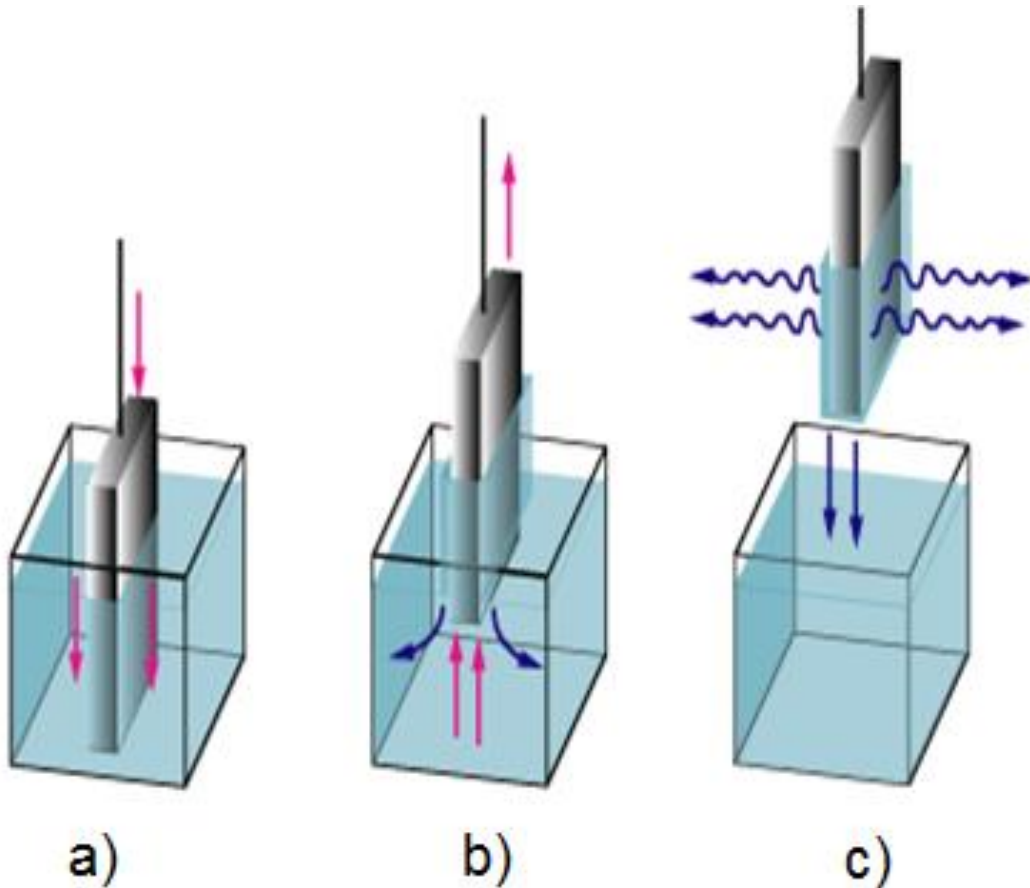
Traversa *et al.*, em 1999, afirmaram que a síntese de materiais inorgânicos por sol-gel oferece uma alternativa econômica para a produção de filmes cerâmicos, sendo competitiva em relação à produção de filmes poliméricos, uma vez que, nesse método as camadas poderiam ser produzidas diretamente por técnicas simples como “*dip-coating*” ou “*spin-coating*”.

A deposição de coberturas cerâmicas em substratos metálicos também é realizada pelos métodos de “*spray-coating*” e eletroforese, além das técnicas supracitadas (VAGHARI *et al.*, 2011).

A deposição por “*dip-coating*” consiste na imersão e emersão de substratos, com velocidade controlada, obtendo-se uma fina camada. Este é um processo

automatizado, ou seja, realizado por um equipamento específico. As etapas do processo de “*dip-coating*” podem ser observadas na Figura 1.5.

Figura 1.5 - Etapas do processo “*dip-coating*”



Legenda: (a) - imersão; (b) - emersão e drenagem; (c) - evaporação.
Fonte: AHK, 2015.

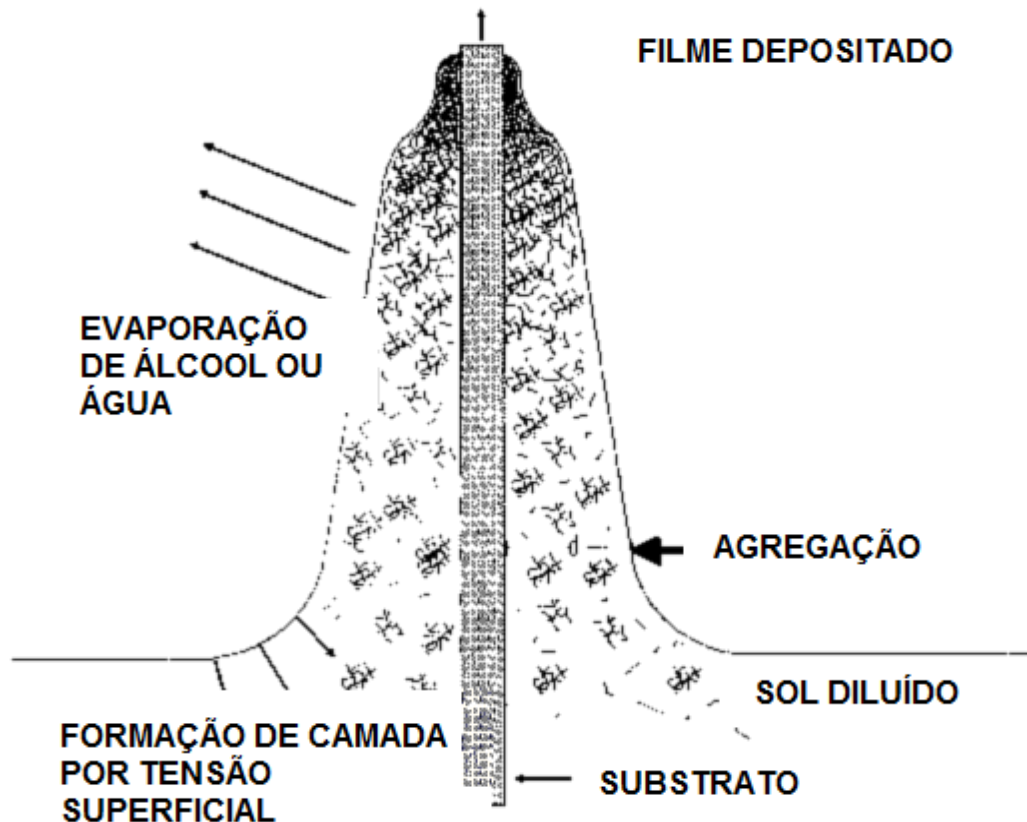
A técnica de deposição “*dip-coating*” é utilizada para recobrir materiais como cerâmicas, polímeros, vidros e ligas, produzindo camadas com boa aderência (ZURLINI *et al.*, 2009).

A sequência da formação da camada de sol, depositada sobre o substrato, ocorre conforme descrita na Figura 1.6. A camada é formada sobre o substrato por tensão superficial que é o efeito físico que ocorre quando existe a interação entre duas fases diferentes, fazendo com que a camada superficial líquida tenha um comportamento de uma membrana elástica (MENDONÇA, 2007).

Estas tensões superficiais são criadas no gel durante a remoção do solvente, e são responsáveis pelo entrelaçamento da rede e formação da camada. Por conta

destas tensões, na fase de evaporação da água, que no caso é o solvente, a camada é formada na superfície do material.

Figura 1.6 - Descrição da formação da camada de sol-gel



Fonte: SCHMIDT *et al.*, 2000.

A versatilidade na obtenção de cerâmicas sintetizadas por sol-gel aliada a técnicas de deposição relativamente simples e de baixo custo (Sharifnabi *et al.*, 2013), quando comparadas a técnicas comerciais existentes como PVD e CVD, tem proporcionado diversas pesquisas, buscando aplicações de materiais óxidos e não óxidos, sintetizados por sol-gel, em várias áreas de aplicação.

Em estudos recentes, Yamaguchi *et al.*, em 2006, reportaram o uso da síntese por sol-gel na preparação de filmes de 100 nm de Al_2O_3 , sobre substratos plásticos, aumentando a reflectância do material de 0,05% para 1% (ZURLINI *et al.*, 2009).

O uso do método sol-gel na síntese de vários óxidos, simples ou multicomponentes, é encontrado na literatura, no estudo de propriedades

anticorrosivas dessas cerâmicas, como camadas depositadas, em uma variedade de ligas metálicas (MOHAMMADI, 2014).

Os estudos da aplicação destas camadas cerâmicas em metais são promissores exatamente pela quantidade de resultados favoráveis encontrados. Eles demonstram como os materiais sintetizados por sol-gel podem oferecer uma barreira efetiva contra corrosão, além de boa aderência à superfície metálica, resultado das ligações químicas e físicas entre o depósito cerâmico e o substrato (CARVALHO *et al.*, 2014).

Estas camadas tem se provado como uma barreira efetiva contra a difusão de íons para o substrato, inibindo o processo de oxidação em altas temperaturas, mesmo durante tratamentos térmicos (CARVALHO *et al.*, 2014).

1.7 Óxido de Titânio

O óxido de titânio, TiO_2 , é um material multifuncional com muitas aplicações em potencial. Alguns exemplos são: revestimento antirreflexo em diodos superluminescentes, para suprimir a emissão de laser; células fotovoltaicas sensíveis por corantes; sensores de gás; ecrãs eletrocromicos; camadas autolimpantes em janelas, entre outros (SAHNESARAYI *et al.*, 2014).

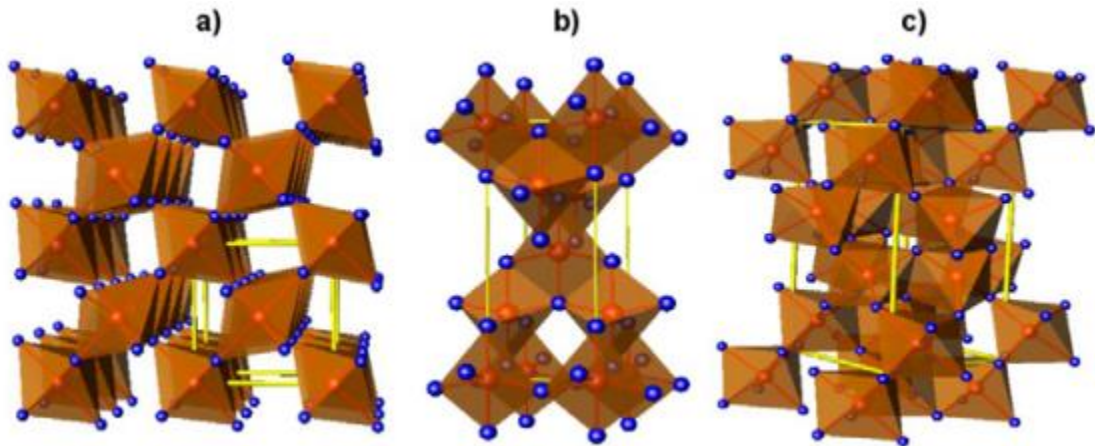
Outras aplicações desse óxido são encontradas desde o século passado, como: controladores de poluição, pinturas, papéis, cerâmicas, fibras sintéticas, metalurgia, eletrônicos e outros campos (WU *et al.*, 2014).

Todas estas aplicações se devem às características favoráveis do material, como estabilidade física e química, e não toxicidade que é extremamente importante para as mesmas (SAHNESARAYI *et al.*, 2014), aliadas ao baixo custo e à elevada atividade catalítica deste (WU *et al.*, 2014).

As partículas de óxido de titânio tendem a se cristalizar sob três formas cristalinas diferentes, sendo estas: rutilo, anatase e brookite. Destas, rutilo é a mais comum, quimicamente inerte e estável; já a fase anatase pode ser transformada em rutilo em altas temperaturas. A fase cristalina brookite tem sistema cristalino ortorrômbico e pode ser transformado em rutilo com a aplicação de calor. A Figura

1.7 apresenta a representação gráfica das fases cristalinas do óxido de titânio (WOODLEY *et al.*, 2009).

Figura 1.7 - Fases cristalinas do óxido de titânio



Legenda: (a) – rutilo; (b) – anatase; (c) - brookite.
Fonte: FUERTES *et al.*, 2013.

Outro aspecto interessante do óxido de titânio é o fato de suas propriedades estarem intimamente ligadas à sua fase cristalográfica, estrutura, morfologia e tamanho de partícula (WU *et al.*, 2014). Esses aspectos podem alterar drasticamente as propriedades desse óxido. Por isso, um grande número de estudos vem sendo conduzidos a fim de controlar a síntese de óxido de titânio, com diferentes tamanhos de partícula e morfologias (WU *et al.*, 2014). A Figura 1.8 mostra o óxido de titânio, um pó branco. O interesse pelo óxido de titânio aumentou significativamente quando Fujishima e Honda, em 1972, reportaram a reação em água em eletrodos de titânia iluminados. As propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas têm impulsionado um elevado número de pesquisas desses óxidos metálicos (KENANAKIS *et al.*, 2015).

O óxido de titânio é um semiconductor do tipo n. O interesse por este óxido cresceu bastante desde os anos 90, quando alguns estudos sobre um novo mecanismo de corrosão foram publicados – o mecanismo de proteção fotocatódico, em adição ao método de proteção anticorrosivo tradicional (SAHNESARAYI *et al.*, 2014).

Figura 1.8 - Óxido de titânio



Fonte: M&S, 2015.

A camada de óxido de titânio funciona como um anodo de não-sacrifício quando o mesmo é usado com o propósito de criar uma proteção fotocatódica no material a ser protegido dos mecanismos de corrosão. Nesse caso, a reação fotoquímica não envolve a decomposição de TiO_2 , mas sim a oxidação de H_2O por fotogeração (SAHNESARAYI *et al.*, 2014). Assim, o mecanismo de proteção é oposto ao mecanismo de proteção que envolve um anodo de sacrifício.

A proteção à corrosão com a titânia pode ser feita de duas formas: conectando o metal ao fotoanodo de TiO_2 , ou recobrindo o substrato diretamente com o óxido, podendo o substrato metálico ser cobre, aço inoxidável, aço carbono, ligas entre outros (SAHNESARAYI *et al.*, 2014).

Quando o segundo método é eleito, as propriedades físicas do óxido de titânio dependem muito do tipo de deposição escolhido: spray de plasma, deposição eletrolítica de plasma, deposição eletroquímica, entre outras.

1.8 Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio (Al_2O_3) existe em diversas fases cristalográficas, como por exemplo: γ , δ , θ , α - Al_2O_3 . Adicionalmente, pode ocorrer uma variedade de Al_2O_3 de transição até a fase mais estável estruturalmente, que é α - Al_2O_3 , formada em altas temperaturas, acima de 900°C (SHARMA *et al.*, 2002).

As Al_2O_3 cristalinas são diferenciadas pela razão entre $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para razões iguais a um, o óxido de alumínio pode ser diáspora ou boemita. Se a razão é igual a três, a nomenclatura passa a ser bayerita, gibsite ou nordstrandita (NASCIMENTO, 2005).

Este é um material de extrema importância industrial, principalmente por conta de suas propriedades estruturais, químicas e morfológicas, que podem ser muito interessantes (SHARMA *et al.*, 2002).

Recobrimentos, que têm em sua constituição o óxido de alumínio, têm sido utilizados em diversas aplicações industriais, para melhorar características de isolamento térmico, resistência à corrosão e erosão (WANG *et al.*, 2009). Alta resistência, rigidez e baixa densidade, são propriedades interessantes em muitas aplicações industriais, como por exemplo, em ferramenta de corte. Por outro lado, sua fragilidade limita algumas aplicações (FEI *et al.*, 2014).

O método de fabricação tradicional do óxido de alumínio inclui a sinterização direta nas fases transitórias da Al_2O_3 . Este método requer temperaturas muito altas, que invariavelmente, geram um aumento do tamanho de partícula em pequenas áreas de superfície (SHARMA *et al.*, 2002).

Muitos métodos químicos têm sido empregados para sintetizar o Al_2O_3 em baixas temperaturas. Um deles é o método hidrotérmico para fabricação de Al_2O_3 usando butanodiol, com controle do tamanho de partícula e da morfologia do pó. A introdução de dopantes (MnO_2) juntamente com uma fração ultrafina de cristais de Al_2O_3 também já foi estudada com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização e ainda a sinterização também pelo método hidrotérmico, usando algum tipo de modificador de superfície (SHARMA *et al.*, 2002).

Outro método que é uma alternativa para obtenção da fase mais estável do óxido de alumínio é o método coloidal, através da síntese sol-gel. A síntese de Al_2O_3

pura via sol-gel, a partir de precursores orgânicos ou inorgânicos, têm sido amplamente estudada nas últimas três décadas (SHARMA *et al.*, 2002).

A Figura 1.9 apresenta o pó de óxido de alumínio em temperatura ambiente.

Figura 1.9 - Óxido de alumínio



Fonte: M&S, 2015.

1.9 Eletroquímica

A corrosão dos materiais pode ser química ou eletroquímica. Esta é a área que estuda as correntes elétricas, produzidas durante os processos de corrosão e oxidação.

No processo, ocorre uma liberação de elétrons da região anódica para a região catódica e, por conta disso, uma corrente elétrica é criada, para que essa migração ocorra. A eletroquímica estuda e caracteriza esta corrente elétrica formada, buscando respostas para o comportamento corrosivo do material (SILVA, 2014).

Este tipo de estudo vem se tornando extremamente popular no meio científico, uma vez que, entendendo-se os mecanismos de corrosão, é possível criar meios para atenuá-los. Pode ser aplicado em diferentes áreas, como por exemplo: estudo de corrosão, indústria farmacêutica, biologia entre outros.

O monitoramento de potencial em circuito aberto tem como característica comparar o potencial da superfície da amostra, com o de um eletrodo padronizado. Desta forma, caso alguma mudança na superfície ocorra, durante o período de aferição, será registrado uma mudança no potencial medido. Assim, se o filme em questão apresentar corrosão, rompimento ou descamação, a técnica de monitoramento de potencial irá registrar (SILVA, 2014).

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem como característica a realização de perturbações no potencial eletroquímico da amostra, cuja resposta define parâmetros em relação à corrosão do material (SILVA, 2014).

É uma técnica que apresenta uma série de vantagens, como por exemplo: obtenção de dados em tempo real, não-destrutiva, não-invasiva, fácil integração e rastreamento de alto rendimento (OLARTE *et al.*, 2014).

Em relação à configuração, é possível realizar ensaios com dois, três ou quatro eletrodos. A configuração de dois eletrodos mede a impedância entre o eletrodo de trabalho e a referência, o que torna a análise complicada, já que a contribuição de cada eletrodo é diferente (OLARTE *et al.*, 2014).

A configuração que apresenta quatro eletrodos é considerada mais precisa, uma vez que exclui a interferência entre eletrodo e eletrólito. Apesar deste fato, a configuração, mais comumente encontrada em trabalhos científicos, é a de três eletrodos, uma vez que possibilita a medida das variações de potencial no eletrodo de trabalho, não sendo afetada pelas mudanças do eletrodo de referência (KASHYAP *et al.*, 2014).

Como desvantagens da espectroscopia de impedância eletroquímica, se pode frisar a aplicação apenas em estados estacionários ou quase estacionários e a análise de dados complexa quando usado modelos de ajuste básicos (KASHYAP *et al.*, 2014).

A polarização potenciodinâmica é conhecida como uma técnica agressiva ao material de teste, pois são aplicados na superfície da amostra elevados potenciais. A configuração de ensaio é a da espectroscopia de impedância eletroquímica, mas desta vez a varredura do potencial aplicado é linear (SILVA, 2014).

O resultado obtido no ensaio de polarização potenciodinâmica são as curvas de polarização. Essas curvas demonstram, de forma muito clara, o aspecto do comportamento corrosivo de certo material. Densidade de corrente e o potencial de corrosão são os dados que constituem estas curvas.

Dentre as vantagens desta técnica, destacam-se: a análise da corrosão; as perdas do material; a eficiência das células, nas condições de operação. Como desvantagens, uma significativa é a dificuldade em analisar o mecanismo subjacente, pois diferentes contribuintes podem ajudar na queda de potencial de corrosão.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é caracterizar pós liofilizados, precursores de óxidos mistos nanoestruturados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, bem como, estudar as propriedades anticorrosivas destes, aplicando-os como revestimentos em aço AISI 1020.

Quatro composições com valores nominais, em massa, de TiO_2 em Al_2O_3 de 5, 10, 15 e 20 %, foram caracterizadas e utilizadas nesse estudo. Os precursores dos óxidos foram previamente sintetizados pela tecnologia sol-gel.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de caracterização do pó liofilizado de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia e os demais ensaios foram realizados no Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

3.1 Materiais

Na constituição desta pesquisa foram empregados cinquenta corpos de prova de aço AISI 1020, na forma de finas placas retangulares, com dimensão de 22 por 28 mm. Destas amostras, dez foram ensaiadas sem o recobrimento cerâmico, as outras quarenta foram divididas em quatro grupos e recobertas.

Para o revestimento cerâmico foram utilizados pós liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, sintetizados via tecnologia sol-gel, com diferentes porcentagens de óxido de titânio, nas proporções nominais de: 5%, 10%, 15% e 20%, em massa. Os óxidos mistos nanoestruturados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, utilizados nesse estudo, foram sintetizados em uma etapa anterior a este estudo. Portanto, a preparação dos pós não faz parte do escopo desse trabalho.

Para realização dos ensaios foram utilizados:

- a) água destilada;
- b) água deionizada;
- c) álcool etílico do fabricante Merck;
- d) lixas d'água com granulometrias: 100, 200, 300, 400, 500 e 600;
- e) pó liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$;
- f) cloreto de sódio;
- g) béquer de vidro de 1000 mL;
- h) béquer de vidro de 25 mL;
- i) recipientes cerâmicos para condução das amostras ao forno.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese dos Precursores de Óxidos Mistos Al_2O_3/TiO_2

A síntese dos precursores dos óxidos mistos Al_2O_3/TiO_2 , com proporções nominais de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 , foi realizada pelo método sol-gel, em uma etapa anterior a esse estudo, não fazendo parte do escopo desse trabalho o desenvolvimento da metodologia de síntese.

No entanto, para melhor compreensão dos resultados e discussões apresentados faz-se necessário à descrição da metodologia utilizada.

Isopropóxido de alumínio (Merck) e isopropóxido de titânio (Merck) foram utilizados como reagentes precursores.

O isopróxido de alumínio foi misturado à água Milli-Q, na proporção de 1/100, sob agitação, refluxo e aquecimento, com temperatura variando entre 80 e 90°C. Após uma hora de mistura, foi adicionado ao meio reacional ácido nítrico (Merck), para peptização das partículas.

A solução foi deixada por mais 30 minutos nas condições de agitação, refluxo e aquecimento, sendo em seguida adicionada ao meio, uma mistura de isopropóxido de titânio, álcool isopropílico anidro (Merck) e acetilacetona (Merck) utilizada como agente complexante, para controlar a velocidade de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio.

O meio reacional foi mantido por 20 horas, a partir da hora da reação de peptização, nas condições de agitação, refluxo e aquecimento, sendo em seguida, congelada e, posteriormente, liofilizada.

3.2.2 Preparação das Amostras de Aço AISI 1020

As amostras de aço AISI 1020 foram lixadas em uma politriz (Struers – Panambra DP-10), com lixas d'água de granulometrias de 100, 200, 300, 400, 500 e 600.

Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada, para eliminar resíduos do lixamento. Na sequência, álcool etílico, de pureza analítica, foi borrifado sobre a superfície lixada e estas foram secas com fluxo de ar quente.

As amostras metálicas foram acondicionadas sob vácuo para evitar os efeitos do ar atmosférico.

As amostras a serem testadas sem recobrimento cerâmico foram lixadas imediatamente antes dos ensaios eletroquímicos. A face submetida aos ensaios eletroquímicos foi lixada com a lixa d'água de granulometria 600 e a outra face foi lixada com a lixa d'água de granulometria 100. Após o lixamento, ambas as faces foram limpas com a mesma metodologia acima supracitada. Esse procedimento foi realizado com o intuito de eliminar qualquer produto de corrosão que possa causar interferências indesejáveis nos ensaios eletroquímicos.

Para o recobrimento dos corpos de provas de aço AISI 1020 lixados, em cada composição, 1 g do sol liofilizado precursor dos óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi redispersado em 25 mL de água deionizada, na temperatura ambiente, sob agitação magnética, durante 30 minutos. A solução foi deixada em repouso por 24 horas, antes de ser utilizada no revestimento.

As amostras acondicionadas sob vácuo, a serem recobertas, foram lixadas com lixa d'água de granulometria 600 e limpas com álcool etílico, imediatamente antes de serem submetidas à deposição do sol precursor dos óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, através da imersão e emersão – “*dip-coating*”, desses corpos de provas no sol. A imersão e emersão foram realizadas manualmente.

Após o primeiro processo de “*dip-coating*” as amostras foram deixadas em repouso, por 30 minutos, para a secagem da camada depositada. Em seguida, foram submetidas ao tratamento térmico de 300°C, durante 30 minutos, em forno JUNG, modelo LF02312, para a consolidação do revestimento.

O procedimento de imersão, secagem e consolidação das camadas depositadas por tratamento térmico foi realizado mais duas vezes, com o intuito de formar três camadas de revestimentos cerâmicos.

Após o resfriamento, as amostras foram guardadas sob vácuo até a realização dos ensaios, a fim de evitar a degradação das propriedades das camadas depositadas.

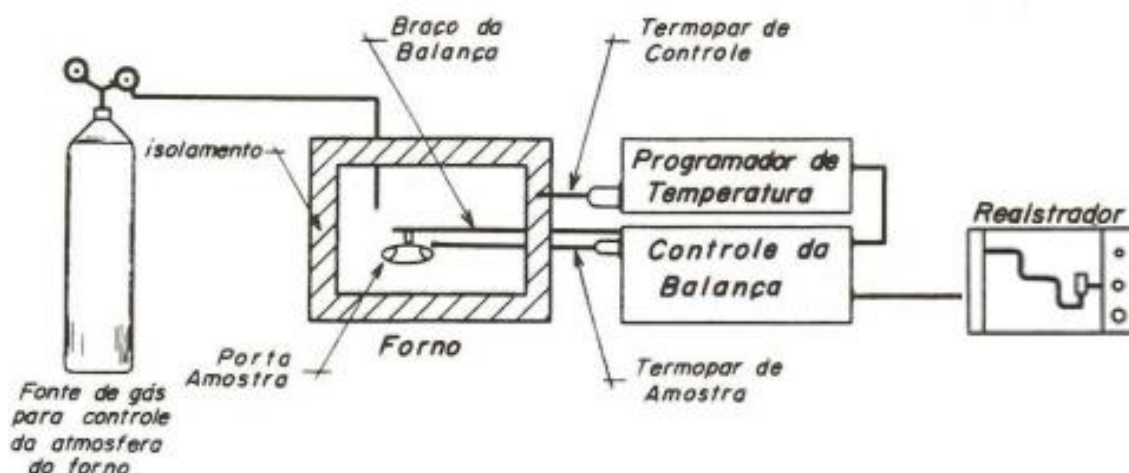
3.3 Métodos de Caracterização dos sóis liofilizados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

3.3.1 Análise Térmica

A análise térmica consiste em um grupo de técnicas voltadas para o estudo de uma das propriedades físicas de um material, sob a variação de temperatura. Dentre esse grupo de técnicas, serão aplicadas neste estudo a análise termogravimétrica (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A análise termogravimétrica tem como objetivo estudar a variação de massa do material, com a variação da temperatura. É necessário um equipamento que contenha uma balança de precisão a fim de medir a variação de massa, e um forno, que aquecerá o ambiente em função do tempo. Na Figura 3.1 é possível observar um diagrama demonstrando a constituição de um equipamento utilizado para análises térmicas (NASCIMENTO, 2005).

Figura 3.1 - Diagrama de equipamento utilizado para análises térmicas



Fonte: DENARI, 2012.

A análise térmica diferencial estuda as transformações químicas e físicas da amostra quando esta é submetida a variações de temperatura.

Neste caso, o material de estudo é comparado a um material inerte. Se durante o processo, nenhum dos dois materiais sofrer transformação química ou física, então a ΔT será nula. Se houver alguma dessas transformações, a diferença de temperatura existirá entre o material de estudo e o de referência, onde transformações químicas serão caracterizadas como curvas exotérmicas e físicas como endotérmicas (NASCIMENTO, 2005).

A calorimetria exploratória diferencial tem como objetivo medir a entalpia, sendo usada para definir capacidade de calor, mudança de fase, reações e calorimetria. É definida como uma técnica onde as variações de entalpia do material são medidas em relação ao material inerte, de acordo com o aumento de temperatura (DENARI, 2012).

As técnicas de DTA e DSC podem ser confundidas por suas semelhanças, mas a primeira tem como objetivo o estudo das diferenças de temperatura, enquanto que em DSC é medido as diferenças de energia.

Neste estudo as curvas de TG, DTA e DSC foram obtidas no equipamento Netzsch STA 409 PC/PG. Os sóis foram aquecidos até 1200°C, em uma atmosfera de nitrogênio (2 mLmin⁻¹), com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹.

3.3.2 Difração de Raios X e Análise pelo Método de Rietveld

A difração de raios X é o método utilizado para caracterização das fases presentes nos materiais. O experimento consiste na emissão de raios X na amostra, que é absorvida pelo elétron e reemitida, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Como a estrutura cristalina tem diferentes densidades de átomos, as intensidades difratadas serão diferentes, permitindo a identificação das fases (OLIVEIRA, 2009). A difração de raios X também é importante para a identificação do tamanho de partícula, sobretudo em tamanhos nanométricos.

A análise dos difratogramas de raios X utilizando método de Rietveld consiste em um método de refinamento de dados, em que se calculam os difratogramas com base na estrutura cristalina. Ou seja, através de simulações, este método permite a obtenção de maiores informações sobre os resultados encontrados.

Por ser um método de aproximação, alguns parâmetros ajudam a identificar se o refinamento obtido está próximo do ideal. Um destes parâmetros é o Rwp (*R-weighted pattern*). Este é o índice que melhor reflete o refinamento, já que em seu numerador está presente o resíduo que deve ser minimizado. Valores entre 2 e 10% são considerados muito bons, uma vez que, geralmente, os valores obtidos estão em torno de 10 a 20% (ANTONIASI, 2010).

Outro parâmetro importante para definir a qualidade do refinamento é o GOF (*Goodness-of-fit*). Este é o resíduo teórico mínimo esperado. Um refinamento perfeito retornaria valores de GOF iguais a 1, mas na prática os valores considerados muito bons para este parâmetro encontram-se em torno de 5 (ANTONIASI, 2010).

O método de Rietveld foi implementado através do software TOPAS Academic, que tem a capacidade de descrever em partes a forma do pico e permitir o refinamento dos parâmetros já citados.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho tem como objetivo monitorar o espectro da radiação eletromagnética através da varredura na amostra. Isso ocorre aplicando variações na faixa de radiação desejada. A interação da onda eletromagnética com a matéria, quando absorvida, gera vibrações nas moléculas.

O espectro vibracional é identificado como uma série de bandas, que permitem a identificação de comportamentos específicos da amostra, por exemplo: flexão ou estiramento de certos grupos, alongamentos de cadeias, entre outros.

Essas bandas apresentam intensidades diferentes, que são definidas pela transmitância, representando a razão entre a energia transmitida ao material e a energia incidente sobre o mesmo.

A radiação infravermelha estudada foi de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} e os ensaios realizados no equipamento FTIR Nexus 470 – ThermoNicolet.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A morfologia dos sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura, em dois aumentos diferentes, 100 vezes e 2000 vezes. Os ensaios foram realizados em um microscópio Inspect S50 - Fei acoplado a um Sistema de EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X), modelo EDAX Gênese.

A análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios X permite uma análise semiquantitativa e qualitativa dos componentes da amostra.

Nesse trabalho duas áreas distintas, de cada amostra, foram analisadas. Diferentemente da difração de raios X, que analisa as moléculas da amostra como um todo, este tipo de ensaio permite obter composições de elementos químicos em regiões pontuais e determinar a distribuição desses elementos químicos presentes em uma extensão da amostra.

O EDX é um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Nessa análise, um feixe de elétrons é disparado do detector na superfície do material a ser estudado. Este feixe faz com que os elétrons e íons da amostra sejam excitados, mudando assim, seus níveis energéticos. Quando estes retornam às suas posições originais, liberam a energia adquirida e assim, o detector registra essa energia. Como elétrons de átomos diferentes possuem energias diferentes, estes podem ser identificados (OLIVEIRA, 2009).

O mapeamento dos átomos exibe as fotografias da região estudada pelo EDX, mas destacando cada um dos átomos encontrados na amostra, tem o intuito de fornecer informações sobre a dispersão destes átomos na amostra.

3.3.5 Análise do Tamanho de Partícula

As análises de tamanho de partícula dos sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram realizadas no equipamento Nanotrak Ultra, número de série U2309ZS, da empresa Microtrac Inc.

As amostras foram diluídas em água deionizada e analisadas no equipamento durante 30 segundos.

3.4 Métodos de Caracterização para os Substratos de Aço AISI 1020 Recobertos pelo Sol Liofilizado

3.4.1 Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um instrumento de bancada, que utiliza luz visível e um sistema de lentes para realizar ampliações nas amostras, é interessante por fornecer imagens de qualidade de forma rápida e precisa. As microscopias ópticas exibidas neste estudo foram obtidas com um microscópio óptico Olympus U-25LBD, com lente SC30, com um aumento de 10x.

3.4.2 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica permite a obtenção de imagens da amostra com resolução nanométrica. Este equipamento opera medindo as forças e deslocamentos entre a amostra e a ponteira.

Estas forças são modificadas de acordo com a distância entre os dois corpos, contaminações e diferenças de altura da amostra. As imagens geradas são posteriormente tratadas pelo software *Gwyddion*, que permite uma visualização adequada.

Para a microscopia de força atômica foi utilizado o equipamento Nanosurf 3000, com uma ponteira de silício. As características dos ensaios foram: tamanho de imagem de 5 μm , tempo de aquisição de 711 ms, leitura de 256 pontos, ganho de imagem de 1000, modo dinâmico, vibração de cerca de 500 mV e *setpoint* de 65%. É importante ressaltar que outros parâmetros de ajuste foram testados, porém, os apresentados se mostraram mais interessantes.

3.4.3 Polarização Potenciodinâmica

Todos os ensaios eletroquímicos apresentados neste estudo foram realizados em um potenciostato Princeton Applied Research Versa STAT 3. O sistema era formado por um eletrodo de referência (calomelano saturado - ECS), um contraeletrodo (espiral de platina) e o eletrodo de trabalho (amostra de estudo).

As amostras foram monitoradas, em circuito aberto, por uma hora. Em seguida, ensaiadas por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Após a medida de impedância, realizou-se a polarização potenciodinâmica. A taxa de varredura para obtenção das curvas foi de 1,0 mV/s, com frequência de amostragem de um ponto por segundo. Iniciou-se o ensaio com um potencial 500 mV abaixo do potencial de corrosão, até o potencial anódico de 1600 mV vs ECS.

3.4.4 Monitoramento de Circuito Aberto e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O monitoramento de circuito aberto foi o primeiro ensaio eletroquímico a ser realizado com as amostras. Todos os corpos de prova foram monitorados por 3600 s.

As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas partindo-se de uma frequência de 20 kHz até a frequência de 10 mHz, com amplitude de 10 mV (rms). Foram medidas 10 pontos por década de frequência.

3.4.5 Circuito Elétrico Equivalente

O circuito elétrico equivalente consiste no ajuste de um circuito que represente fisicamente a impedância do sistema, a fim de obter informações sobre a

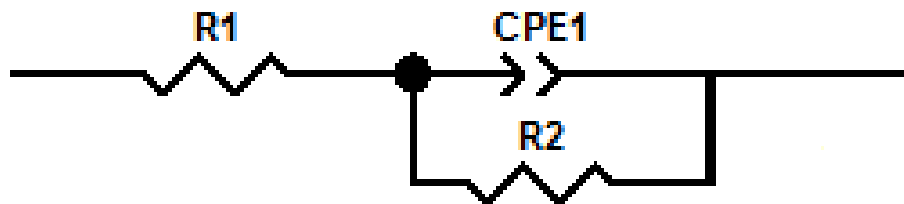
eficiência da camada cerâmica de sós liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (SILVA, 2014).

Neste estudo, foram ajustados os circuitos elétricos equivalentes para o aço AISI 1020 sem revestimento e com o revestimento dos sós precursores cerâmicos. Os dois circuitos foram aplicados por conta da diferença de comportamento eletroquímico das amostras.

A Figura 3.2 apresenta o circuito elétrico equivalente escolhido para a amostra de aço AISI 1020 sem revestimento. R1 corresponde à resistência da solução, CPE1 é o capacitor e R2 é a resistência da polarização (SILVA, 2014).

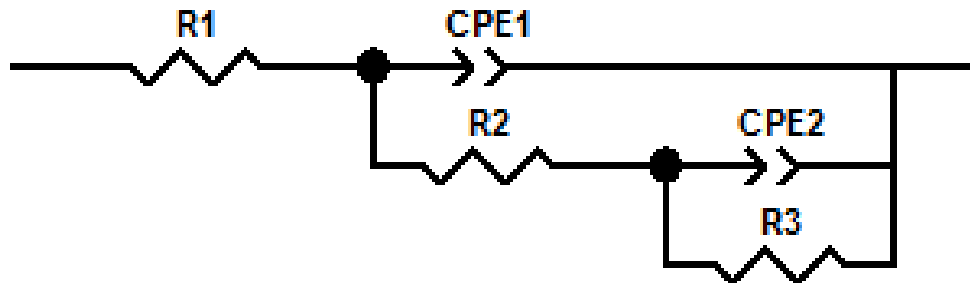
A Figura 3.3 mostra o circuito elétrico equivalente utilizado para os ajustes de impedância realizados nas amostras recobertas com as camadas de sós precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. R1 é a resistência da solução, R2 é a resistência dos poros do revestimento, CPE1 descreve a resposta em frequência da camada cerâmica, R3 é a resistência da polarização e CPE2 descreve a resposta em frequência da dupla camada (YUSOFF *et al.*, 2013).

Figura 3.2 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste do aço AISI 1020 sem revestimento



Fonte: adaptado de YOUSOFF *et al.*, 2013.

Figura 3.3 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste do aço AISI 1020 com recobrimento de sós liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



Fonte: adaptado de YOUSOFF *et al.*, 2013.

A impedância do elemento de fase constante (CPE) é determinada pela Equação 3.1. Onde Y_0 e n são parâmetros independentes da frequência, ω ($\omega = 2\pi f$) corresponde à frequência angular e j é igual à raiz de -1 (YUSOFF *et al.*, 2013).

$$Z_{cpe} = 1/[Y_0 \cdot (j\omega)^n] \quad (3.1)$$

O fator n é o expoente de elemento de fase constante. Ele é adimensional e varia entre 0 e 1. Se $n = 0$, o CPE representa uma resistência ideal; se $n=1$, o CPE é descrito então como um capacitor ideal, onde o Y_0 é igual à capacitância. O significado físico no sistema do parâmetro n é foco de diversos estudos, mas ainda permanece sem uma interpretação completamente consensual (YUSOFF *et al.*, 2013).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

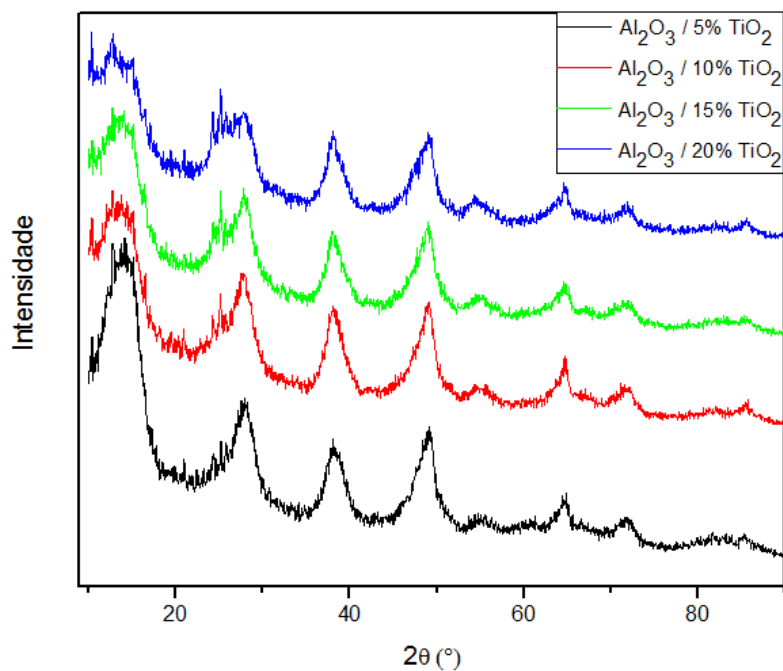
4.1 Caracterização do Pó Liofilizado Precursor dos Óxidos Mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

4.1.1 Difração de Raios X e Análise pelo Método de Rietveld

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras liofilizadas precursoras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, para as quatro composições sintetizadas.

Observa-se que os picos de difração de raios X não são bem definidos, apresentando halos largos, em todas as amostras, indicando uma estrutura mal cristalizada. Os picos identificados são característicos das fases boemita e anatase mal cristalizadas.

Figura 4.1 - Difratogramas de raios X dos sóis liofilizados precursoros de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



Fonte: O autor, 2015.

Os padrões de difração de raios X obtidos foram avaliados método de Rietveld, para análise quantitativa das fases cristalinas presentes e refinamento de suas estruturas cristalinas, com auxílio do software TOPAS Academic. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados das análises dos padrões de difração de raios X dos sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, pelo método de Rietveld

Sol Liofilizado	Porcentagem de Boemita (%)	Porcentagem de Anatase (%)	GOF	Rwp	Tamanho do Cristal Boemita (nm)	Tamanho do Cristal Anatase (nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$	97,8	2,16	1,35	6,25	3,2	3,4
$\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$	90,50	9,5	1,40	8,91	3,2	3,3
$\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$	83,73	16,27	1,40	9,12	3,2	2,5
$\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	81,62	18,38	1,70	11,44	3,4	3,1

Fonte: O autor, 2015.

Na análise quantitativa das fases presentes, boemita e anatase, observa-se na Tabela 4.1 que os resultados encontrados, em porcentagem, são próximos e compatíveis com os valores nominais para os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas quatro composições. Essa observação sugere um controle nas velocidades de hidrólise e condensação do isopropóxido de titânio e do isopropóxido de alumínio, na metodologia da síntese sol-gel utilizada, de modo que, variando-se a quantidade dos alcóxidos precursores a distribuição das fases cristalinas boemita e anatase parece ter sido mantida, uma vez que a quantidade de sol liofilizado na análise de raios X, em cada composição, é bastante pequena, quando comparada com quantidade total sintetizada.

Pela análise de Rietveld dos espectros de raios X, Tabela 4.1, o tamanho dos cristalitos das fases boemita e anatase são nanométricos, variando de 3,1 nm a 3,4 nm, em todas as composições, exceto para fase anatase na composição do sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$, que foi de 2,5 nm. Com a variação da composição, para valores crescente do precursor de TiO_2 , não foram observadas alterações significativas no tamanho dos cristalitos das fases presentes.

Os parâmetros GOF e Rwp, indicadores da análise dos difratogramas de raios X pelo método Rietveld, são observados na Tabela 4.1. Para que essa análise seja

considerada satisfatória, GOF deve ser próximo a 1 e o parâmetro Rwp deve variar entre os valores 2 e 10, para serem considerados ótimos, e até 20 para resultados considerados muito bons. Assim, os parâmetros GOF encontrados estão na faixa daqueles considerados satisfatórios e apenas o Rwp da amostra liofilizada precursora de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$ apresentou resultado de 11,44, sendo, portanto, satisfatório e os demais parâmetros abaixo de 10, considerados muito bons.

Comparando os resultados obtidos com a literatura, Yilmaz *et al.* (2007) analisaram a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$, depositada em substratos metálicos de aço AISI 304L por spray de plasma sem tratamento térmico. No estudo da difração de raios X, obteve-se a identificação das fases α e γ para Al_2O_3 , e rutilo para TiO_2 . É sabido que diferentes metodologias de sínteses, mesmo sendo sol-gel, precursores e tratamentos térmicos podem originar fases cristalinas diferentes, em temperaturas diferentes.

A mesma composição foi estudada por Arier *et al.* (2014), depositada pelo método sol-gel em substratos de vidro em temperatura ambiente. Nos quais os espectros de raios X obtidos indicaram apenas a fase brookite de TiO_2 e nenhuma fase cristalina de Al_2O_3 . Os pesquisadores indicaram que a ausência de fases cristalinas resultou do tratamento térmico imposto à amostra que não foi suficiente para cristalizá-la.

Vaghari *et al.* (2011), reportaram os resultados das análises de raios X para $\text{Al}_2\text{O}_3/40\%\text{TiO}_2$ depositados por sol-gel em substratos de aço AISI 316L e sinterizados à 950°C , identificando a fase boemita para Al_2O_3 , anatase e rutilo para TiO_2 . O mesmo estudo foi realizado com 10% e 20% de TiO_2 , em Al_2O_3 , tendo as fases anatase e boemita identificadas, assim como no presente trabalho.

Mohammadi (2014) estudou diferentes proporções de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, obtidas pelo processo sol-gel e utilizadas como recobrimentos em revestimentos de quartzo, e expostos à tratamento térmico com temperaturas entre 600°C e 900°C . Em todas as proporções as fases identificadas nos ensaios de raios X foram anatase, rutilo e boemita.

4.1.2 Análise Térmica

Os sóis liofilizados precursores do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas diversas composições, foram submetidos à análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), cuja evolução térmicas, no intervalo da temperatura ambiente até 1200°C , é apresentada na Figura 4.2.

Várias regiões similares de perda de massa foram identificadas nas quatro composições, como pode ser observado nas curvas TG/DTA, Figuras 4.2a a 4.2d, com perda de massa contínua, sem estabilização para todas as composições, até a temperatura de 1200°C . Todavia, a intensidade da perda de massa em certos intervalos de temperaturas, onde essas perdas ocorreram, apresentaram alterações em função da composição analisada.

A primeira região de perda de massa é observada nas curvas TG/DTA, Figuras 4.2a a 4.2d, para as quatro amostras. Um pico endotérmico, com centro em torno de 85°C , caracteriza essa região que se estende da temperatura ambiente até 120°C , observados nas curvas TG/DSC, Figuras 4.2e a 4.2h.

No entanto, a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ o pico endotérmico é centrado em torno de 100°C . Dessorção de água fisiosorvida e álcool, subproduto da reação de síntese por sol-gel, são eliminados nesse intervalo de temperatura, originando o pico.

Valores, aproximados, encontrados para essa primeira fase de eliminação de matéria foram:

- 13% de perda massa para $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$;
- 10% de perda de massa para $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$;
- 5% de perda de massa para $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$;
- 14 % de perda de massa para $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$.

A segunda etapa de perda de massa, observada nas curvas TG/DTA, Figuras 4.2a a 4.2d, é caracterizada por declives abruptos, formando degraus nessas curvas, nas amostras de composição $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, com perdas de massa de aproximadamente 7 e 9%, respectivamente. Todavia, declives mais

tênuas e com menores valores de massa eliminada são identificados nas amostras de maiores quantidades do precursor de TiO_2 , amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$, com perdas de 6 e 5%, respectivamente.

Nas curvas TG/DSC, Figuras 4.2e a 4.2h, picos exotérmicos agudos caracterizam essa região, com centros em 140°C , aproximadamente. Eles correspondem à decomposição do agente complexante acetilacetona, utilizado nas sínteses dos precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com o objetivo de controlar a velocidade de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{acac})_n$, evitando a precipitação de partículas não homogêneas de hidróxidos, e possibilitando a obtenção de partículas manométricas, dispersas na matriz do precursor de Al_2O_3 .

Todavia, nas curvas TG/DTA, Figuras 4.2a a 4.2d, nos declives de perda de massa mais acentuados, observados nos sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, os picos exotérmicos de decomposição são mais intensos, Figuras 4.2e a 4.2f.

Segundo Baltes *et al.*, (2000), a adsorção de um íon metálico complexado pela acetilacetona, formando $\text{Metal}(\text{acac})_n$, pela matriz do sol precursor de Metal suporte, pode ser realizada por dois mecanismos diferentes:

- $\text{M}_{(\text{suporte})}-\text{OH}(\text{ligação por hidrogênio})\text{Acac}-\text{M}''_{(\text{metal suportado})}-\text{acac}_n \rightarrow$ nesse mecanismo um átomo de hidrogênio do grupo acetilacetona do complexo metálico - $\text{Metal}(\text{acac})_n$ - reage com grupo hidroxil superficial do suporte ou $\text{M}_{(\text{suporte})}-\text{O}\dots\text{H}$. Essa ligação é denominada por ligação por hidrogênio;
- $\text{M}_{(\text{suporte})}-\text{O}(\text{ligação covalente})\text{M}''_{(\text{metal suportado})}-\text{acac}_n + \text{Hacac} \rightarrow$ nesse mecanismo uma ligação covalente é formada entre o metal suportado, $\text{M}''_{(\text{metal suportado})}$, e o oxigênio do metal suporte, $\text{M}_{(\text{suporte})}$, produzindo Hacac . Esse mecanismo é denominado mudança de ligante.

Ligações químicas entre íons metálicos do tipo $\text{M}-\text{O}-\text{M}''$ são formadas com tratamento térmico nos dois mecanismos mencionados, entre o metal suporte e o metal suportado. Assim, possivelmente, a diferença nas intensidades dos picos exotérmicos, centrados em 140°C , observados nas curvas TG/DSC, Figuras 4.2e a

4.2h, pode estar relacionada à quantidade de $\text{Ti}(\text{acac})_n$ que ancoram na superfície do precursor de Al_2O_3 , pelos dois mecanismos supracitados.

Pode-se supor que em composições com quantidades menores de $\text{Ti}(\text{acac})_n$, composições $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, um desses mecanismos tenha sido privilegiado em detrimento do outro, proporcionando a formação de espécies químicas que se decompõe em maior quantidade em temperaturas mais baixas.

Na temperatura de 150°C , segundo Van Der Voort *et al.* (1989), ocorre a termólise assistida por próton, em que o metal suportado, $\text{M}''(\text{acac})_n$, nesse estudo $\text{Ti}(\text{acac})_n$, antes ligado ao substrato por hidrogênio, passa a se ligar covalentemente nessa temperatura de tratamento térmico a superfície do substrato, no caso, o sol precursor de Al_2O_3 . A protonação do metal suportado, $\text{M}''(\text{acac})_n$, ocasiona a formação da substância acetilacetona (2,4-pentadiona) que deixa o substrato, como gás, em baixa temperatura, de acordo com Ahenach *et al.*, (2000).

Entre as temperaturas de 200°C e 500°C , conforme apresentam as curvas TG/DTA, Figuras 4.2a a 4.2d, uma terceira etapa de perda de massa é identificada. De uma maneira geral, observa-se nessa faixa de temperatura duas regiões de perda de massa que parece ser influenciada pela quantidade de $\text{Ti}(\text{acac})_n$ no sol precursor, ambas caracterizadas por picos e/ou bandas exotérmicas, como podem ser observadas nas curvas TG/DSC, Figuras 4.2e a 4.2h.

A primeira região situa-se entre 200°C e 300°C , em que, na composição de mais baixa quantidade de $\text{Ti}(\text{acac})_n$, composição $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, apresenta apenas declive suave na curva de TG, acompanhada de uma pequena banda na curva DTA (Figura 4.2a). Banda exotérmica suave corresponde a essa região, para a referida amostra, nas curvas DSC (Figuras 4.2e). Com o aumento da quantidade de $\text{Ti}(\text{acac})_n$ na composição, nesse intervalo de temperatura, picos alargados exotérmicos são formados em detrimento às bandas apresentadas em composições mais baixas, conforme as Figuras 4.2e a 4.2h, correspondentes aos picos observados nas curvas DTA, Figuras 4.2a a 4.2d.

Em contrapartida, efeitos contrários são observados na segunda faixa de temperatura, entre 300°C e 500°C , no intervalo de 200°C a 500°C . Em quantidade mais baixas de $\text{Ti}(\text{acac})_n$, composição $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, um degrau na curva TG, com correspondente pico na curva DTA é formado, devido à perda de massa (Figura 4.2a). Essa eliminação da matéria é acompanhada por um pico exotérmico, centrado em 362°C , nas curvas DSC (Figuras 4.2e). À medida que a composição do sol

liofilizado é modificada, pelo aumento da quantidade de $Ti(acac)_n$, conforme Figuras 4.2e a 4.2h, a inflexão do pico exotérmico vai se desfazendo, formando bandas alargadas.

No intervalo de 200°C a 500°C os picos e bandas exotérmicas apresentadas correspondem à decomposição de matéria orgânica remanescentes dos materiais precursores e agente complexante acetilacetona utilizado. Adicionalmente, eles também são atribuídos a desidroxilação do titânio, para formação de uma fase cristalina e/ou aumento da cristalinidade de uma fase existente (BENITO, *et al.*, 2013).

Nos ensaios de raios X foi identificada a presença de TiO_2 na fase cristalina anatase, sendo observado pela análise de Rietveld (Tabela 4.1) que, a quantidade dessa fase aumenta com o aumento da quantidade nominal de TiO_2 no sol liofilizado. Ou seja, maiores quantidades de $Ti(acac)_n$ formados durante a síntese, devido à quantidade crescente de isopróxido de titânio utilizado.

Assim, a contribuição de parte da desidroxilação do sol liofilizado, detectados nos picos exotérmicos, Figuras 4.2e a 4.2h, no intervalo de temperatura 200°C a 500°C é voltada para a transformação de fase amorfa para a fase cristalina anatase de TiO_2 , aumentando a quantidade pré-existente dessa fase cristalina, bem como, a transformação dessa fase anatase em rutilo, uma vez que a literatura reporta a existência dessa fase em temperaturas baixas (HANAOR *et al.*, 2011).

A evolução térmica das quatro composições de Al_2O_3/TiO_2 evidencia que, em quantidades menores de TiO_2 , menores desidroxilação do sol liofilizado são observadas nessa faixa de temperatura.

A desidroxilação prossegue em temperaturas superiores a 500°C, até a temperatura de término do ensaio, 1200°C, como pode ser observada nas curvas TG/DSC, Figuras 4.2e a 4.2h. A perda de massa para todas as amostras é pequena. Contudo, observam-se características diferentes para as composições estudadas no que se refere às curvas DSC.

Em mais baixas composições são apresentadas bandas exotérmicas, referentes à desidroxilação do sol e elas se acentuam, à medida que se aumenta a quantidade de TiO_2 . Dados da literatura revelam que o comportamento térmico de TiO_2 depende da composição química, das condições de preparação e da existência de fases (TANG *et al.*, 2012).

No entanto, de uma maneira geral, para pós-finos e de elevada pureza, a faixa de temperatura de transformação da fase anatase para rutilo do TiO_2 , é compreendida em torno de 600°C a 700°C (HANAOR *et al.*, 2011). Assim, parte da desidroxilação observada nas curvas DSC, Figuras 4.2e a 4.2h, acima de 500°C referem-se à transformação de fase de TiO_2 , de anatase para rutilo, acentuando as bandas exotérmicas nessa região à medida que se eleva a quantidade nominal de TiO_2 no sol liofilizado de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$.

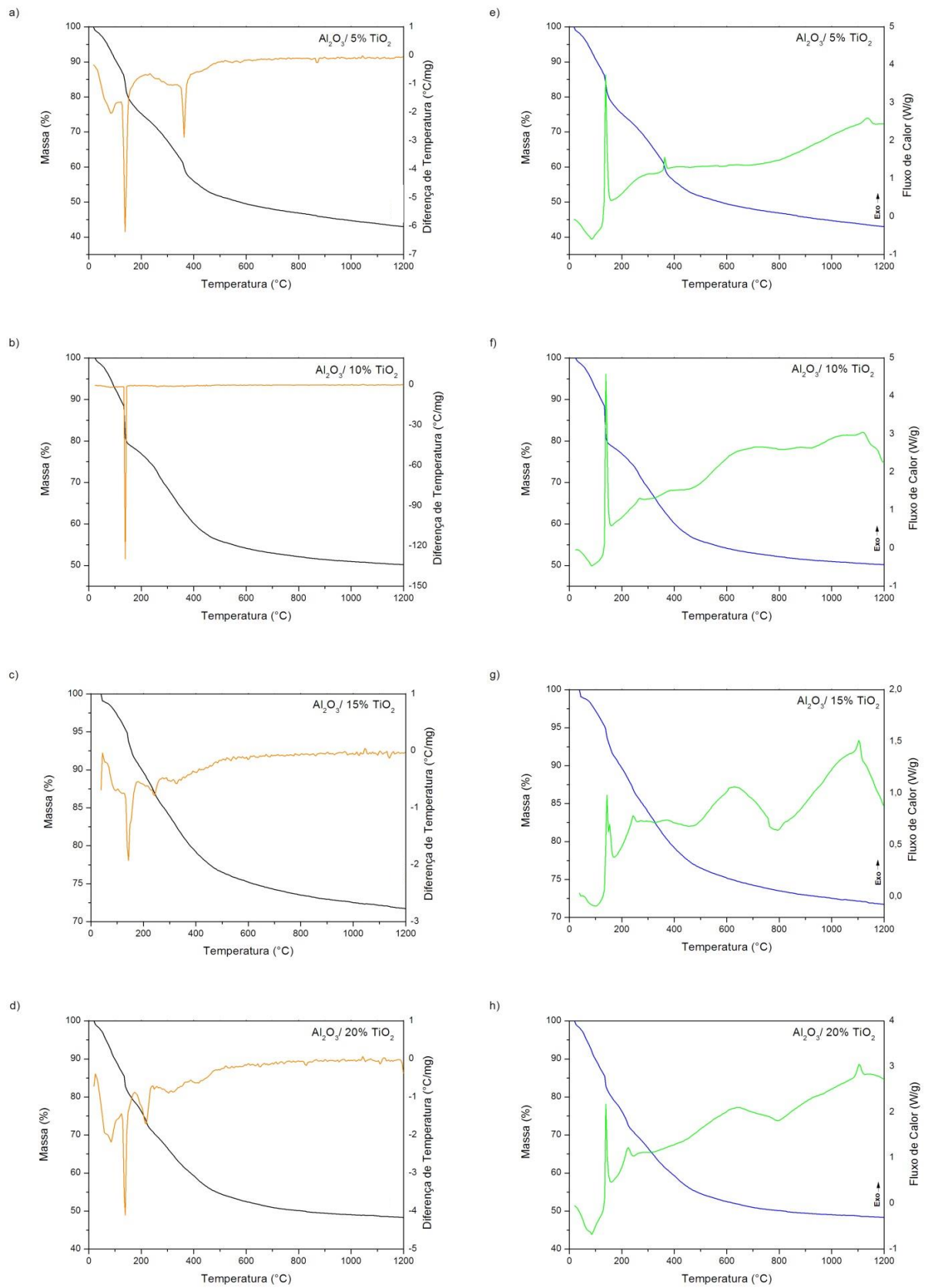
Nessa mesma região de temperatura acredita-se que ocorre também a desidroxilação contínua dos hidratos de alumínio, com o tratamento hidrotérmico, cujo pico exotérmico, observado em todas as composições, acima de 1000°C , como mostras as Figuras 4.2e a 4.2h, caracteriza a cristalização desses hidratos em óxido de alumínio, denominado de corundum, ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essa é a fase mais estável do óxido de alumínio.

Observa-se nas Figuras 4.2e a 4.2h, que os sóis liofilizados de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$, apresentaram pequenos deslocamentos dos picos exotérmicos existentes acima de 1000°C , decorrentes da cristalização do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentando valores próximos a 1136°C , 1121°C , 1103°C e 1103°C , respectivamente, em que, para mais baixas quantidades de precursor de TiO_2 , tem-se temperaturas mais elevadas de transformação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ocorre que na desidratação dos oxihidróxidos de alumínio para formar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ uma série de fases de hidratos de alumínio são formadas antes da formação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essas fases intermediárias são chamadas de Al_2O_3 de transição (η , γ , χ , δ , κ e θ) (FERREIRA *et al.*, 2011).

A desidroxilação ou perda de água dessas fases pode ter sido influenciada pela quantidade presente do precursor isopropóxido de titânio, na forma de $\text{Ti}(\text{acac})_n$, quando misturado com acetilacetona, durante a síntese. Assim, parece que, em maiores quantidades de $\text{Ti}(\text{acac})_n$, a transformação de fase que origina a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi antecipada.

Figura 4.2 - Evolução térmica dos sóis liofilizados precusores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



Fonte: O autor, 2015.

4.1.3 Espectroscopia na Região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições de 5, 10, 15 e 20%, em peso, de TiO_2 foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), obtido no modo transmitância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} de comprimento de onda. A Figura 4.3 apresenta os espectros obtidos.

Bandas de absorção com picos em torno de 3420 cm^{-1} , 3488 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} são observadas em todos os espectros de infravermelho e correspondem às vibrações de estiramento e flexão de grupos OH, presentes na água adsorvida e água coordenada (NASCIMENTO, 2005).

Figura 4.3 - Espectros obtidos para os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (continua)

a)

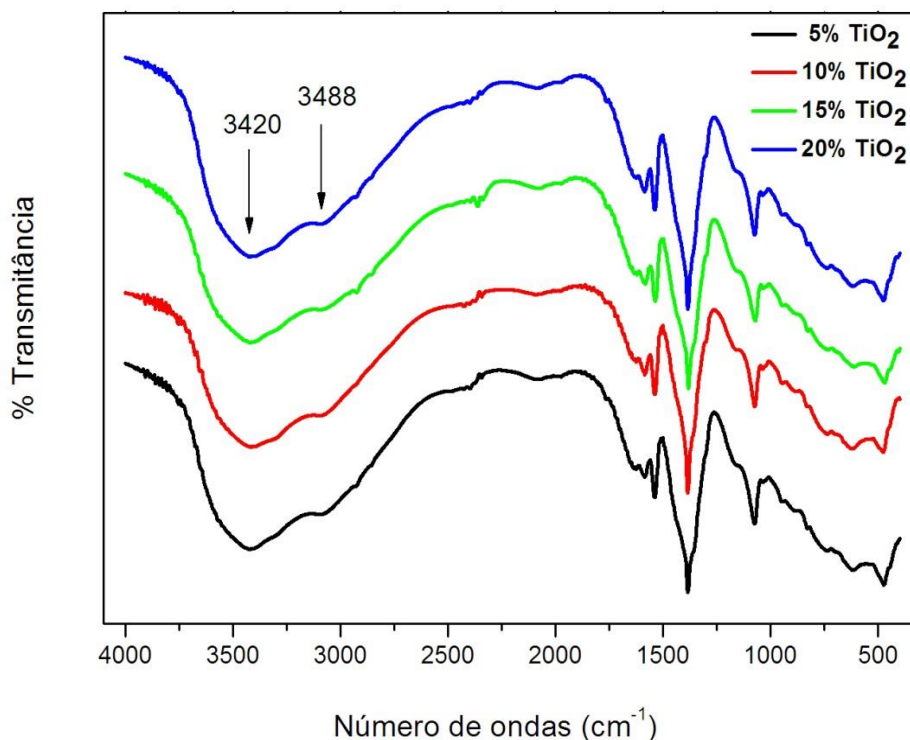
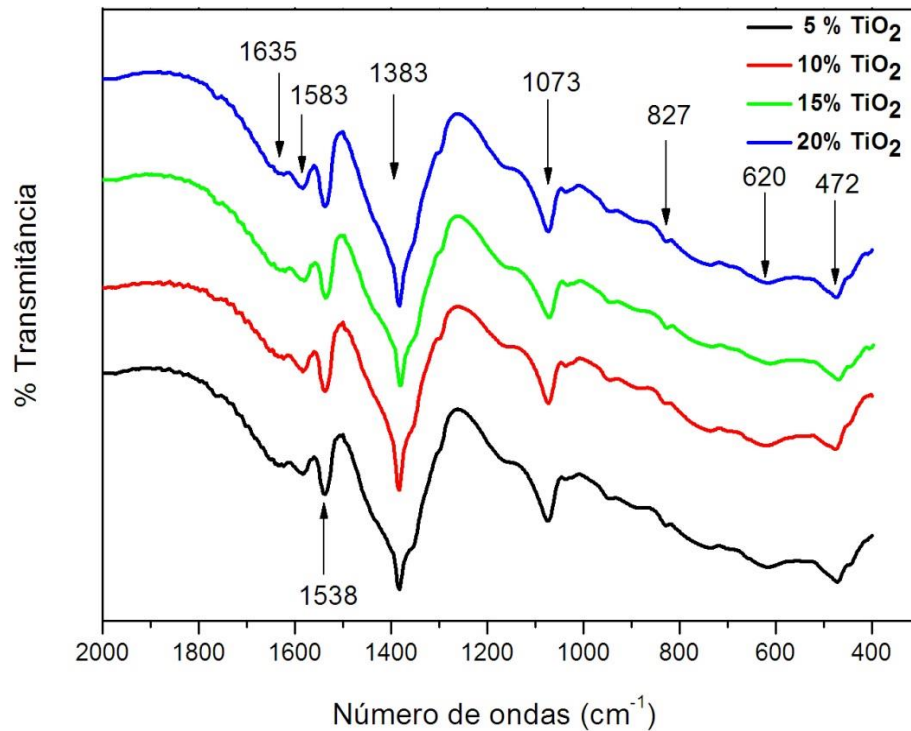


Figura 4.3 - Espectros obtidos para os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (conclusão)

b)



Fonte: O autor, 2015.

Uma banda de absorção centrada em 1383 cm^{-1} , observadas em todos os espectros, são atribuídas às vibrações do grupo OH da boemita, mais precisamente corresponde ao estiramento da ligação Al-OH (JANOSOVITS *et al.*, 1977; SILVA *et al.*, 2013).

A banda de absorção centrada em 1073 cm^{-1} , para todas as amostras, refere-se às vibrações por flexão dos grupos Al-O-H (PRIYA *et al.*, 1997)

Em aproximadamente 827 cm^{-1} o centro de uma banda é observada nos espectros de FTIR e essa absorção está associada à vibração da ligação Al-O, em sítios tetraédricos, ou seja, a coordenação do íon de alumínio é 4 (SILVA *et al.*, 2013).

Uma banda centrada em torno de 1538 cm^{-1} é atribuída ao estiramento e vibrações dos grupos Ti-O-Ti e são observadas em todos os espectros (FARIA *et al.*,

2007). O centro de uma banda em aproximadamente 620 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações químicas Ti-O, no material cristalino (SIMIN *et al.*, 2010).

A coordenação do íon Al em coordenação tetraédrica (AlO_4) pode ser detectada através do pico centrado em 472 cm^{-1} (RODRÍGUEZ-PÁEZ *et al.*, 2002).

A banda correspondente às vibrações do grupo C-O, do ligante acetilacetona são observadas em 1583 cm^{-1} (KYTÖKIVI *et al.*, 1997).

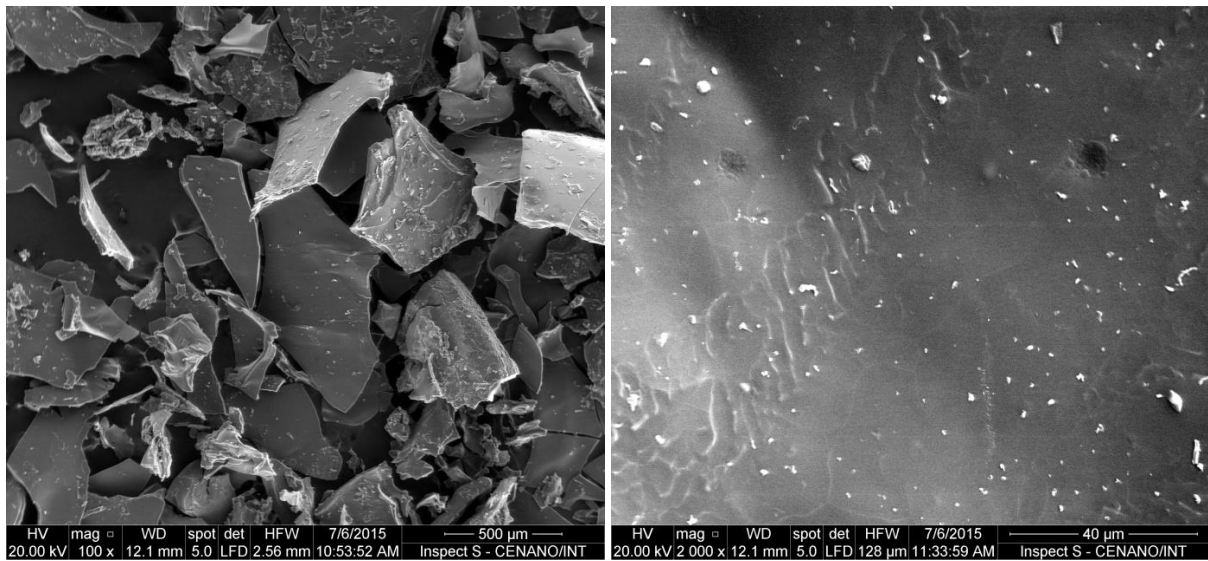
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X – EDX, utilizando imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, com aumento de 2000 vezes. As imagens obtidas com esse aumento foram produzidas a partir da área das amostras, micrografadas com 100 vezes de aumento.

As imagens que apresentam 2000 vezes de aumento, as análises por EDX foram realizadas em dois pontos, situados no lado direito e lado esquerdo da partícula, com o objetivo de identificar qualitativa e semiquantitativamente os elementos químicos presentes.

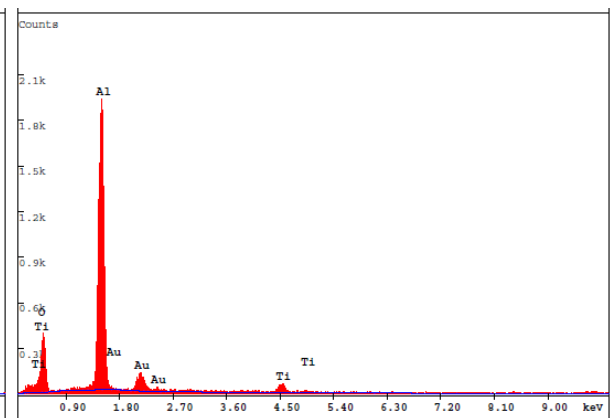
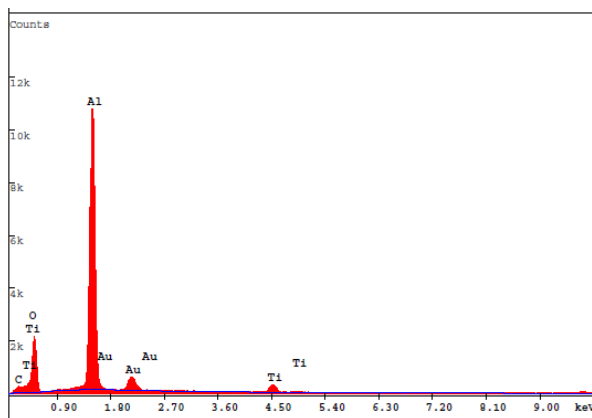
O mapeamento da distribuição desses elementos químicos também foi realizado, nos sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, utilizado a técnica de EDX, no aumento de 2000 vezes.

Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$



a)

b)



c)

d)

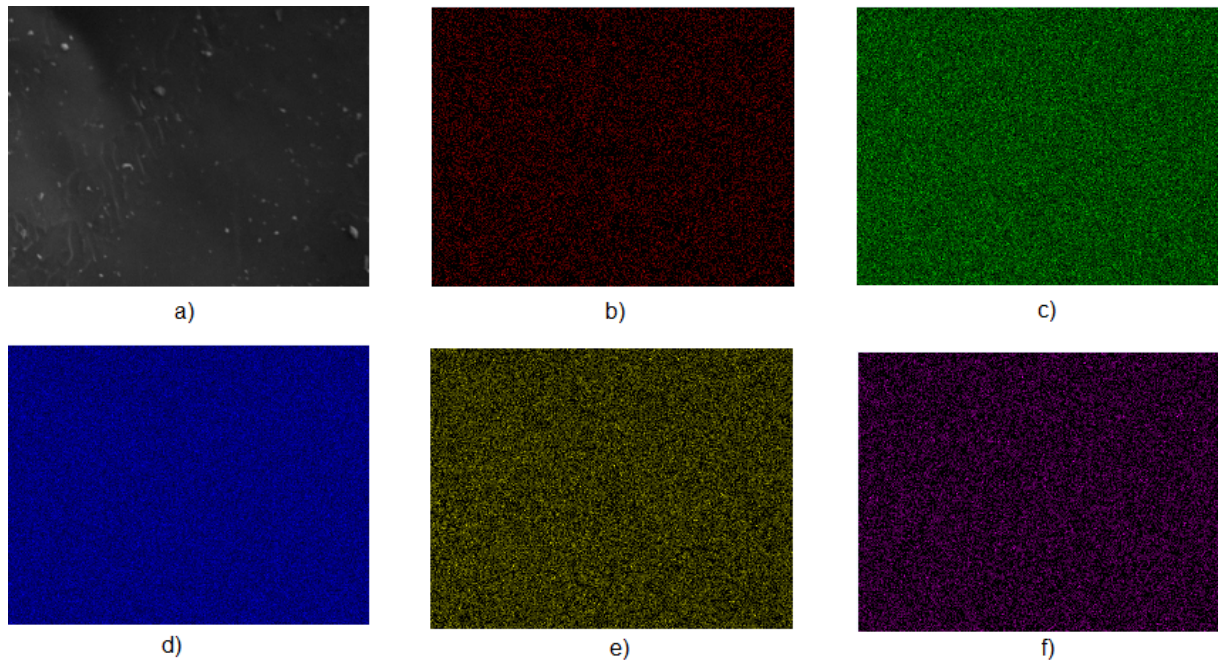
Legenda: (a) - aumento de 100 x; (b) - aumento de 2000 x; (c) e (d) - análise por EDX do aglomerado com aumento de 2000 vezes, lado esquerdo e lado direito respectivamente.

Fonte: O autor, 2015.

Na microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, Figura 4.4a observa-se a formação de “clusters” de partículas após a liofilização do sol precursor. Análise por EDX, Figuras 4.4c e 4.4d identificou os elementos químicos Al, Ti, O, C e Au (proveniente do recobrimento), nos dois lados da amostra. O átomo de carbono foi identificado e sua origem decorre dos compostos orgânicos utilizados na reação de síntese como álcool, acetilacetona e o isopropóxido de titânio e alumínio.

O mapeamento da distribuição desses elementos químicos do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, estão apresentados na Figura 4.5. Observa-se que a distribuição dos átomos foi homogênea em toda a extensão analisada.

Figura 4.5 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$

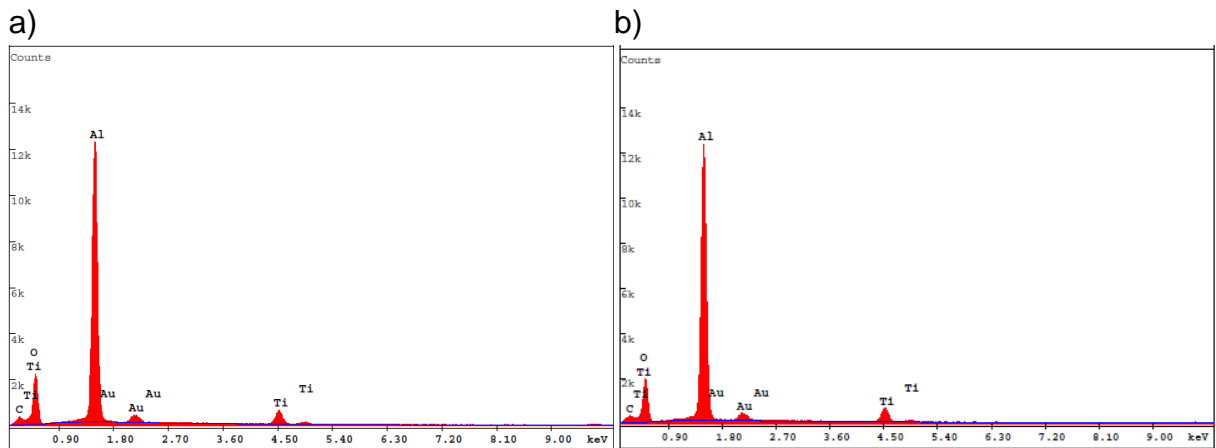
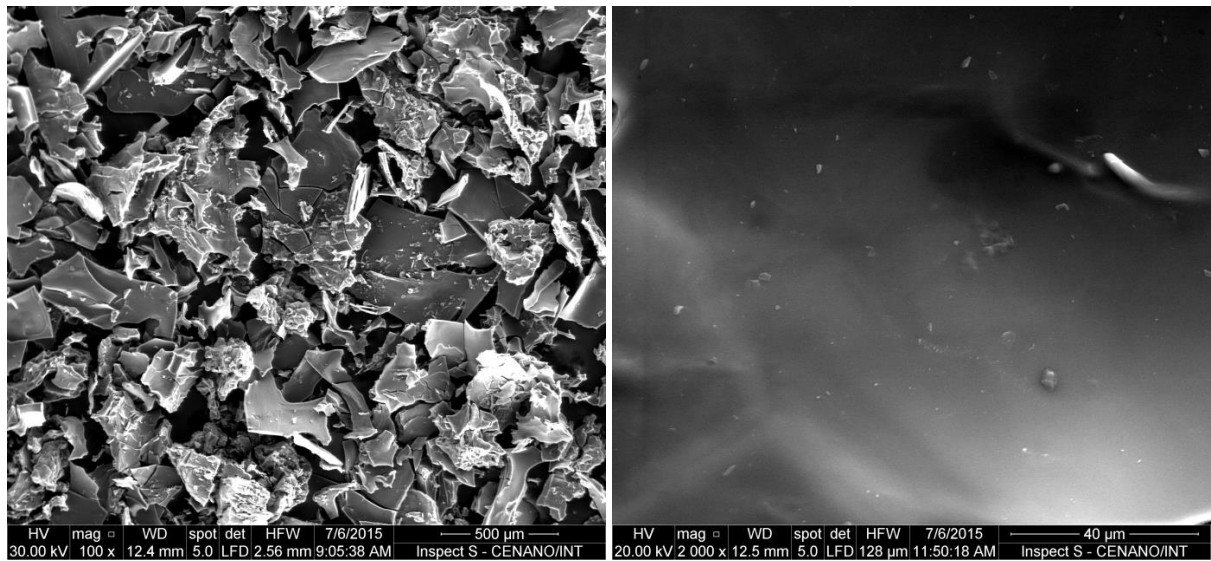


Legenda: (a) - região do mapeamento; (b) - C; (c) - O; (d) - Al; (e) - Au; (f) - Ti.
Fonte: O autor, 2015.

A Figura 4.6 apresenta a microscopia eletrônica de varredura para a amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, assim como análises de EDX realizada em dois pontos da amostra com aumento de 2000 vezes. Observa-se que também são formados aglomerados de partículas, depois da liofilização (Figura 4.6a). Os átomos identificados por EDX também foram Al, Ti, O, C e Au.

As Figuras 4.6c e 4.6d exibem os resultados do EDX para duas regiões distintas da imagem com aumento de 2000x, novamente exibindo compostos condizentes com o material, tendo sido encontrados novamente átomos de carbono, oxigênio, alumínio, ouro e titânio.

Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$

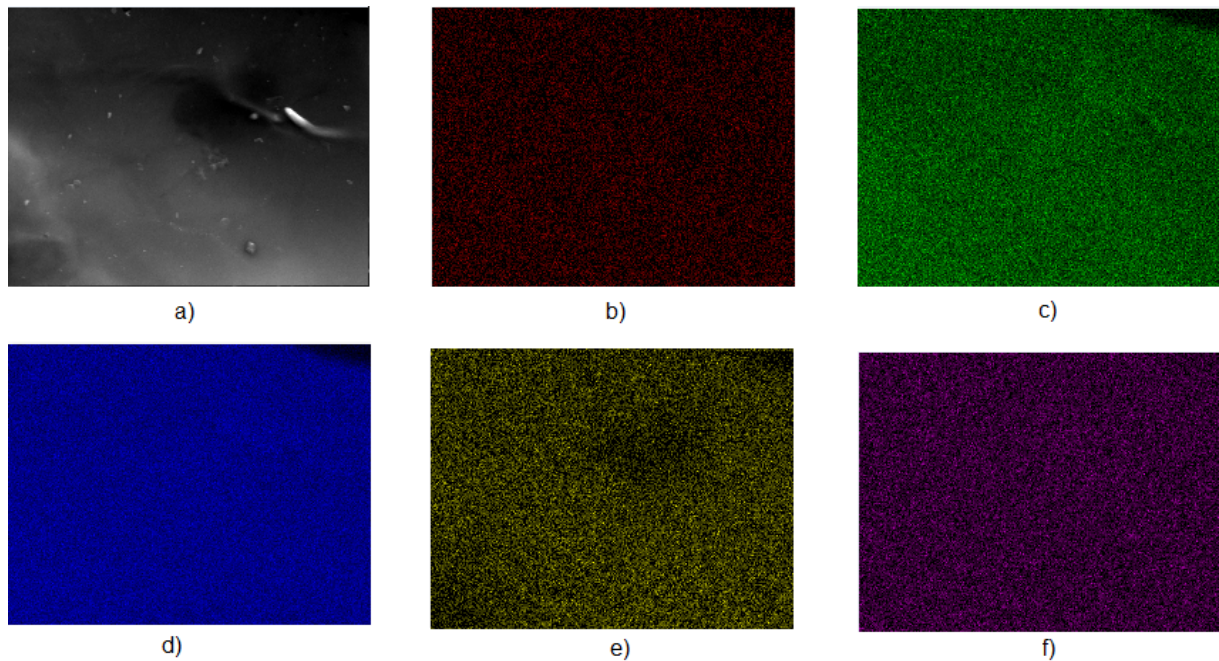


Legenda: (a) - aumento de 100 x; (b) - aumento de 2000 x; (c) e (d) - análise por EDX do aglomerado com aumento de 2000 vezes, lado esquerdo e lado direito respectivamente.

Fonte: O autor, 2015.

O mapeamento dos átomos Al, Ti, O, C e Au, observados na Figura 4.7, para o sol liofilizado de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\% \text{TiO}_2$, apresentou distribuição homogênea na região da análise.

Figura 4.7 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$

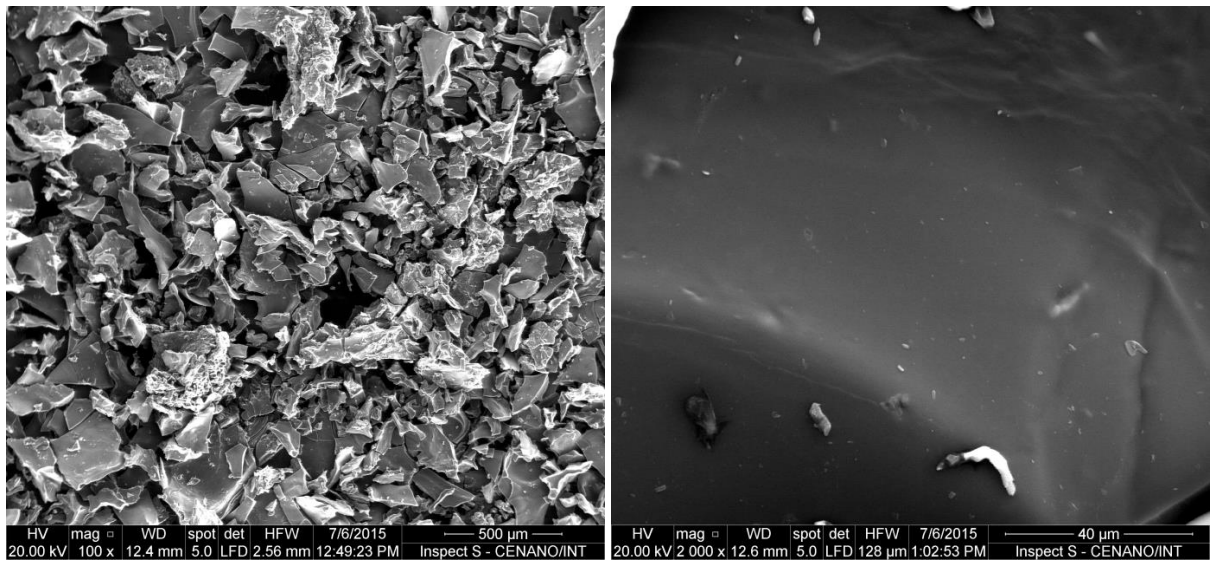


Legenda: (a) - região do mapeamento; (b) - C; (c) - O; (d) - Al; (e) - Au; (f) - Ti.
Fonte: O autor, 2015.

Os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura para o sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e análises pontuais por EDX são apresentados na Figura 4.8. A formação de aglomerados, após a liofilização do sol, é observada na Figura 4.8a. No entanto, esses aglomerados aparentam ser menores do que aqueles observados para os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, em menores quantidades nominal do precursor de TiO_2 .

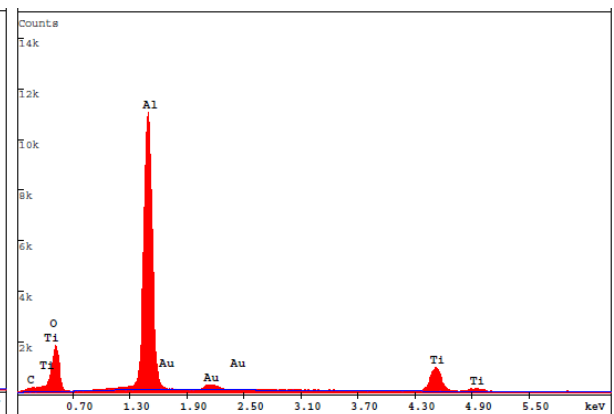
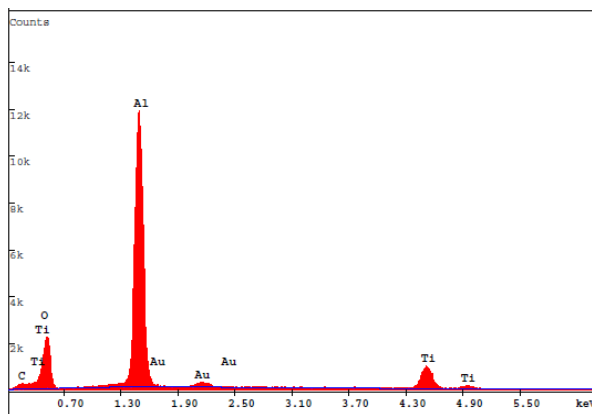
A análise por EDX identificou os átomos Al, Ti, O, C e Au, na Figura 4.8c e 4.8d, presentes no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$. O mapeamento desses elementos químicos pode ser observado na Figura 4.9, onde é identificada a uniformidade na distribuição desses elementos, na área em que a análise foi realizada.

Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$



a)

b)



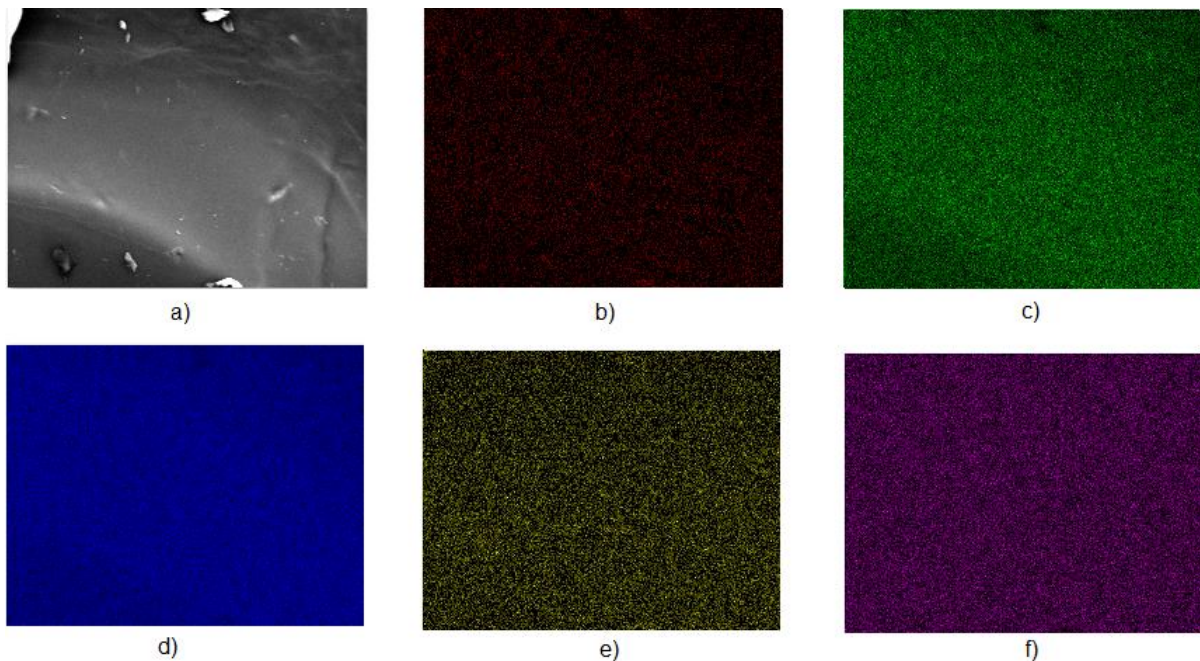
c)

d)

Legenda: (a) - aumento de 100 x; (b) - aumento de 2000 x; (c) e (d) - análise por EDX do aglomerado com aumento de 2000 vezes, lado esquerdo e lado direito respectivamente.

Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.9 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$



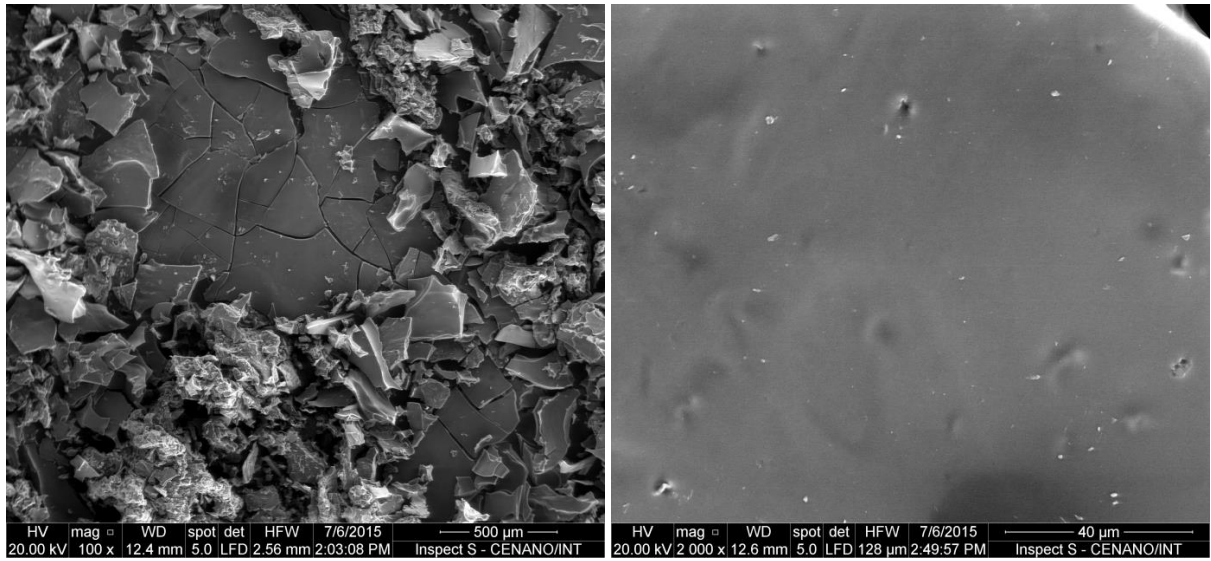
Legenda: (a) - região do mapeamento; (b) - C; (c) - O; (d) - Al; (e) - Au; (f) - Ti.
Fonte: O autor, 2015.

A Figura 4.10, apresenta as análises de microscopia eletrônica de varredura e as análises por EDX, realizadas no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$. Os aglomerados de partículas detectados nos sóis liofilizados são identificados na Figura 4.10a.

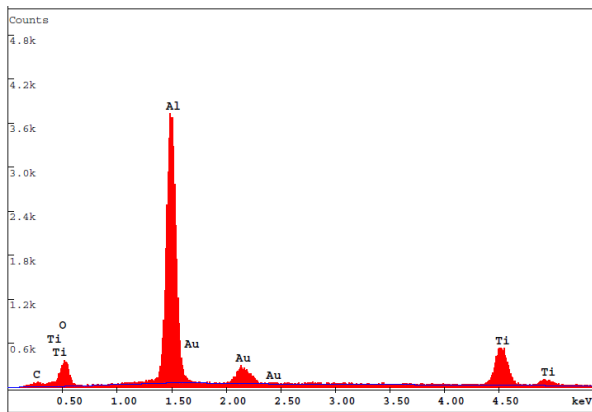
As análises qualitativas, realizadas por EDX, em dois pontos da amostra, na micrografia com aumento de 2000 vezes, identificaram os átomos Al, Ti, O, C e Au, nos dois locais, como mostram as Figuras 4.10c e 4.10d.

O estudo da distribuição desses átomos foi realizado mapeando por EDX uma região do aglomerado, como mostra a Figura 4.11. A distribuição desses elementos químicos foi homogênea, na área analisada.

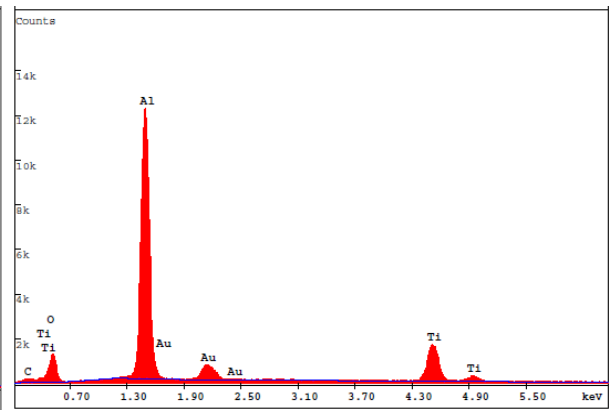
Figura 4.10 - Microscopia eletrônica de varredura do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$



a)



b)



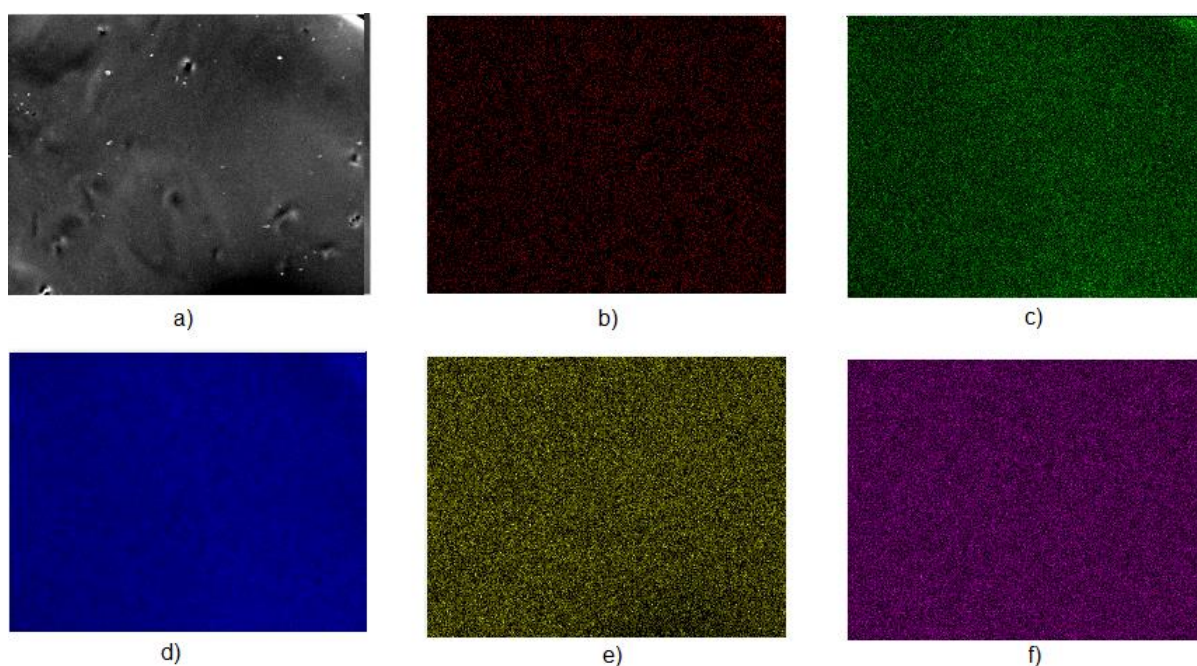
c)

d)

Legenda: (a) - aumento de 100 x; (b) - aumento de 2000 x; (c) e (d) - análise por EDX do aglomerado com aumento de 2000 vezes, lado esquerdo e lado direito respectivamente.

Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.11 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$



Legenda: (a) - região do mapeamento; (b) - C; (c) - O; (d) - Al; (e) - Au; (f) - Ti.
Fonte: O autor, 2015.

A partir das análises semiquantitativas dos elementos químicos obtidas, identificados por EDX do aglomerado do sol liofilizado da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, foi construída uma tabela, para avaliar esses resultados.

A Tabela 4.2 exprime esses valores. Pode-se observar que, apesar de ser um ensaio que avalia semiquantitativamente a presença dos elementos químicos, em cada uma da composição da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, as quantidades dos átomos, nos dois pontos analisados, são próximas, tanto para os elementos químicos Ti e Al, como para os demais elementos.

Comparando os resultados semiquantitativos dos átomos, obtidos por EDX, com os valores nominais das composições $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$, e $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$, observa-se que ocorre discrepância entre os valores da análises por EDX e os valores nominais, apenas para a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$. Todavia, essas análises por EDX, além de serem semiquantitativas, são pontuais, exprimindo assim a quantidade de átomos de uma área muito pequena do aglomerado.

Ressalva-se que, nas análises dos raios X, pelo método Reitveld, Tabela 4.1, a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ apresentou porcentagem 16,27% da fase anatase, para TiO_2 , que são próximos aos valores nominais dessa composição.

Adicionalmente, nos ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Figura 4.3, de uma forma geral, todas as bandas apresentaram intensidades semelhantes, inclusive aquelas que identificam a presença do elemento químico Titânio.

Assim, sugere-se que essa discrepância entre os dados obtidos na análise semiquantitativa por EDX e os valores nominais da composição $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ pode não se repetir ao longo de todo sol liofilizado.

Considerando-se todos os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura e análises por EDX pode-se indicar que todas as composições da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, utilizadas nesse estudo, apresentam distribuição homogênea dos precursores de Al_2O_3 e TiO_2 .

Tabela 4.2 - Porcentagem, em peso, dos elementos químicos encontrados na análise de EDX para os sóis liofilizados precursores da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Elemento	$\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$		$\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	
	R.E. (%)	R.D. (%)	R.E. (%)	R.D. (%)	R.E. (%)	R.D. (%)	R.E. (%)	R.D. (%)
Au	14,78	10,65	3,78	4,62	3,78	4,62	13,50	12,56
C	-	12,64	11,07	10,23	11,07	10,23	8,20	8,09
O	31,38	30,35	32,11	29,70	32,11	29,70	19,39	20,25
Al	50,28	43,49	44,52	45,96	44,52	45,96	44,03	44,52
Ti	3,55	2,86	8,52	9,48	8,52	9,48	14,88	14,58

Legenda: (R.E.) - Região Esquerda; (R.D.) - Região Direita.

Fonte: O autor, 2015.

4.1.5 Análise de Tamanho de Partícula

A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos para a análise de tamanho de partícula dos sóis liofilizados precursores da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Observa-se que todas as composições apresentam distribuição monomodal. No entanto, a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ apresentou a distribuição do tamanho de partículas mais estreita.

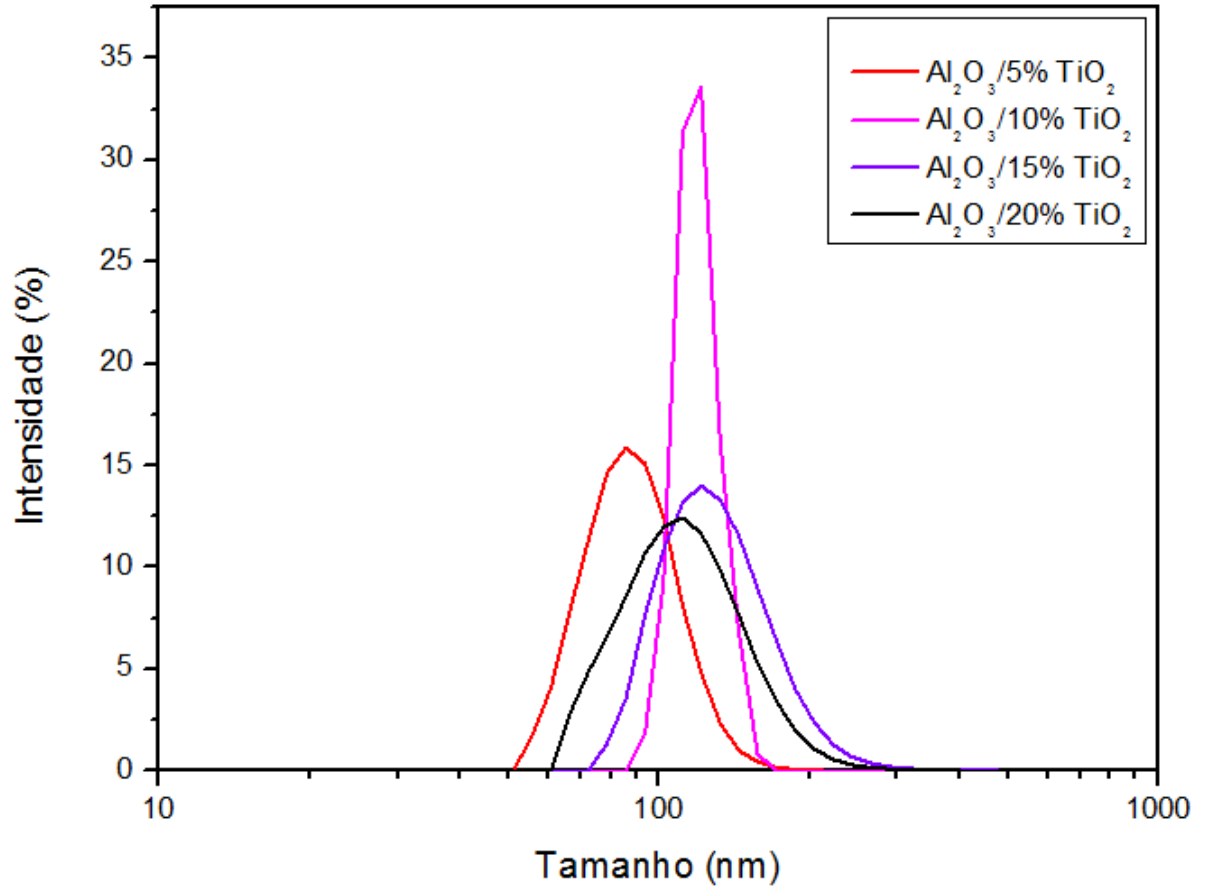
O diâmetro médio do tamanho de partícula encontrado, para cada composição, foi:

- $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ – 83,40 nm, com largura da moda de 36,80 nm;
- $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ – 113,6 nm, com largura da moda de 22,03 nm;
- $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ – 121,2 nm, com largura da moda de 60,40 nm;
- $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$ – 106,6 nm, com largura da moda de 68,80 nm.

Observa-se que existe uma tendência do diâmetro médio do tamanho de partícula aumentar, com o aumento da quantidade do precursor de TiO_2 , exceto para a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$. Todavia, a diferença entre esses tamanhos é relativamente baixa e os mesmos estão na escala nanométrica. Além disso, as partículas diluídas em água apresentam uma camada de solvatação e a presença do complexante acetilacetona, utilizado na síntese, foi provavelmente, absorvido na superfície das partículas, fazendo parte da leitura nesse método de caracterização.

Assim, não é conveniente assegurar que esta tendência seja considerável. Porém, é razoável afirmar que as partículas sintetizadas, nas várias composições do sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, apresentaram tamanhos próximos, na escala manométrica, bem como, a metodologia de síntese por sol-gel, utilizada nesse trabalho originaram óxidos mistos nanoestruturados, uma vez que as fases de anatase (TiO_2) e boemita (Al_2O_3) foram identificadas nos ensaios de difração de raios X.

Figura 4.12 - Análise de tamanho de partícula para os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições nominais de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2



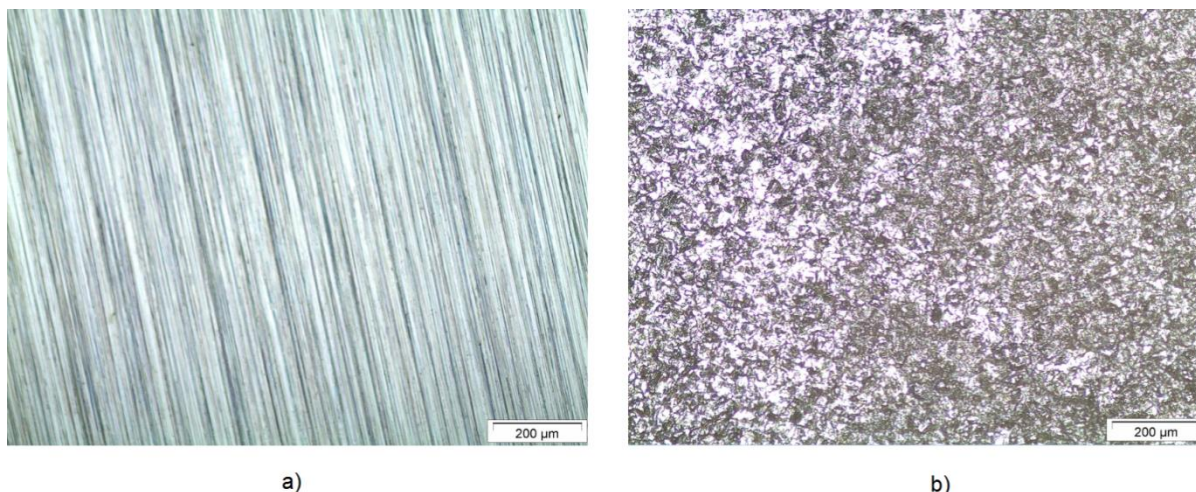
Fonte: O autor, 2015.

4.2 Caracterização dos Substratos de Aço AISI 1020 Recobertos por Sol Precursor da Série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e Para o Aço Sem Revestimento

4.2.1 Microscopia Óptica

As micrografias ópticas foram realizadas antes e depois da realização dos ensaios eletroquímicos, na amostra de aço AISI 1020, sem revestimento, Figura 4.13a e Figura 4.13b, respectivamente.

Figura 4.13 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020, sem revestimento



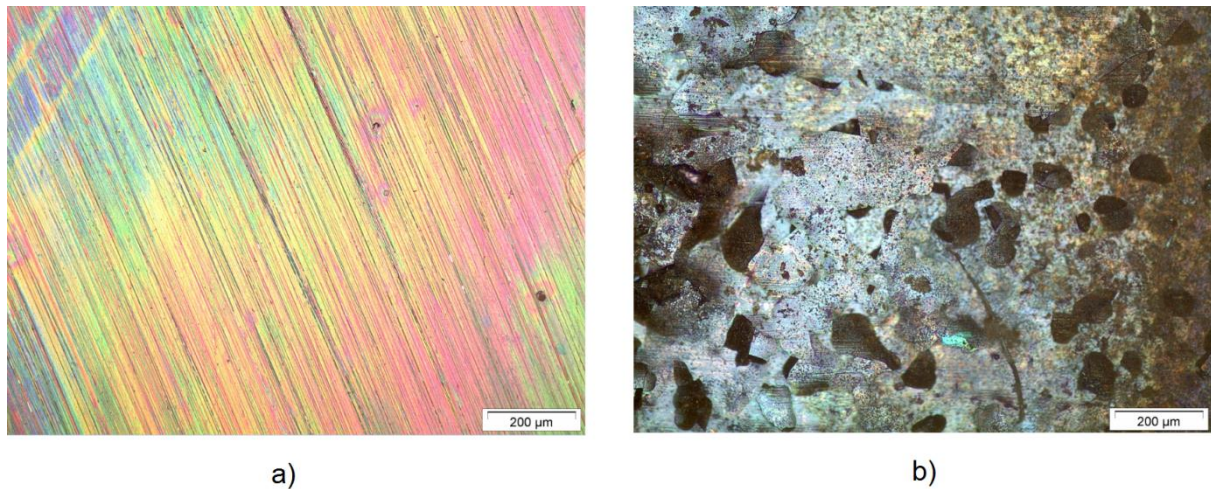
Legenda: (a) - antes dos ensaios de polarização; (b) - depois dos ensaios de polarização.
Fonte: O autor, 2015.

As ranhuras observadas na Figura 4.13a são originárias do lixamento, a que todas as amostras foram submetidas. Pontos de corrosão não foram observados nessa região da amostra. Isso se deve ao fato do corpo de prova ter sido lixado imediatamente antes de ser observada no microscópio óptico.

Na Figura 4.13b, a superfície da amostra se apresenta completamente desgastada pela corrosão, após o ensaio eletroquímico, onde os pontos de corrosão são evidenciados na imagem.

A Figura 4.14 apresenta as microscopias ópticas para a amostra de aço AISI 1020 recobertas com $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, antes e depois da realização dos ensaios eletroquímicos, Figura 4.14a e Figura 4.14b, respectivamente.

Figura 4.14 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$



Legenda: (a) - antes dos ensaios de polarização; (b) - depois dos ensaios de polarização.
Fonte: O autor, 2015.

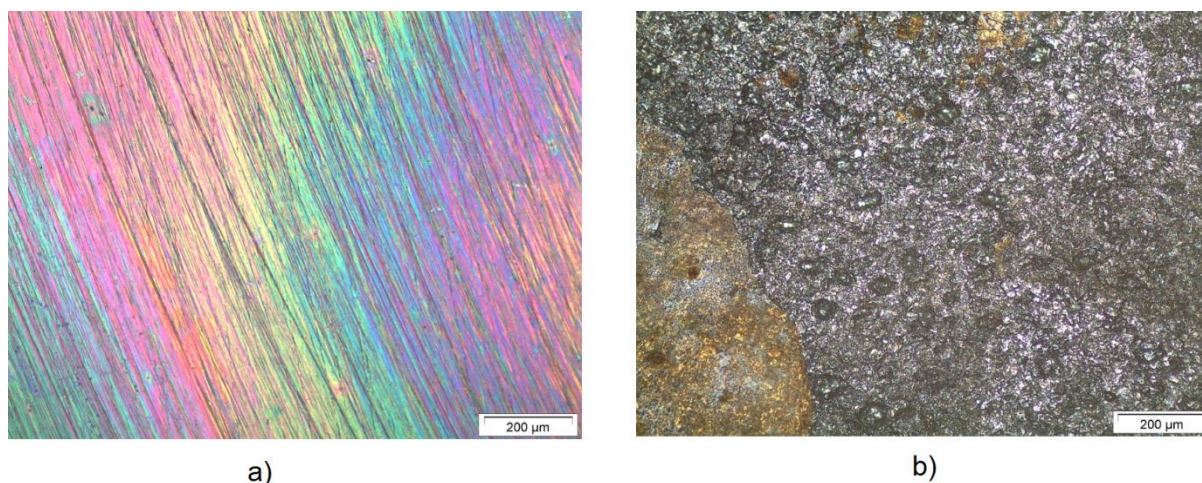
A diferença na coloração apresentada pela amostra recoberta, antes e depois da realização dos ensaios eletroquímicos, Figura 4.14, evidencia as alterações produzidas pela corrosão durante os ensaios, sob a forma de descamação do substrato metálico, em algumas regiões. Todavia, parte do recobrimento persiste após os ensaios, Figura 4.14b.

Na Figura 4.14a é observada a presença de dois pequenos pontos que são, possivelmente, de corrosão, ou seja, a corrosão preexiste, antes dos ensaios eletroquímicos e, após esses ensaios, ela foi agravada pelas condições críticas imposta à amostra.

A Figura 4.15 apresenta os resultados de micrografia óptica para as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$. Observa-se que o corpo de prova, antes do ensaio, apresenta pequenos pontos escuros, quase imperceptíveis, possivelmente, pontos de degradação por corrosão, Figura 4.15a.

Após os ensaios eletroquímicos, Figura 4.15b, detecta-se a quase totalidade da degradação da camada depositada. A diferença na coloração enaltece maior degradação por corrosão em umas partes da superfície do que em outras.

Figura 4.15 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$



Legenda: (a) - antes dos ensaios de polarização; (b) - depois dos ensaios de polarização.
Fonte: O autor, 2015.

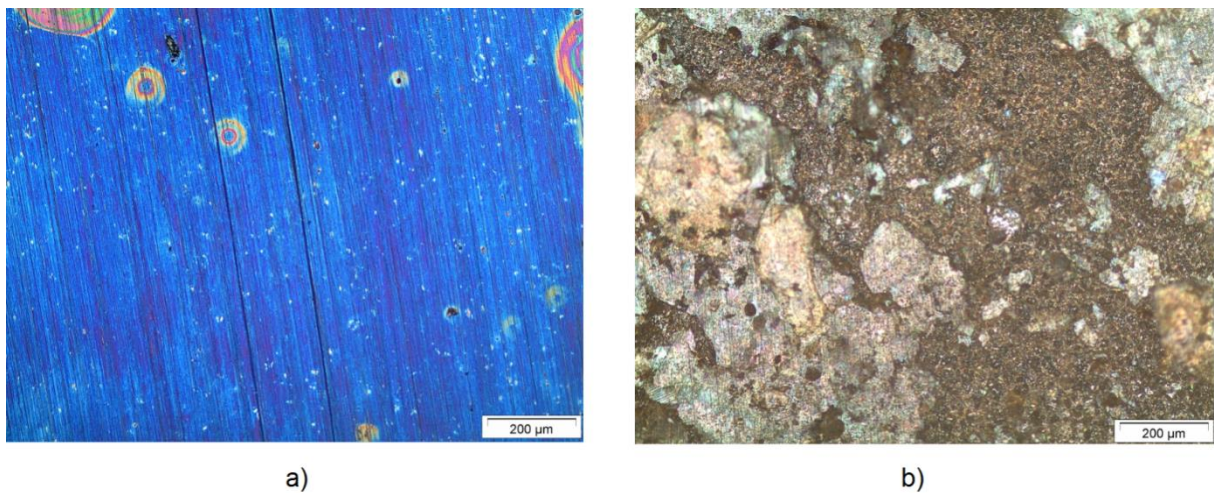
A Figura 4.16 exibe os resultados da microscopia óptica para as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$. Como nas amostras das composições de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ essa composição apresentou pequenos pontos escuros que são atribuídos também, à possível preexistência de mecanismos de corrosão antes dos ensaios eletroquímicos, Figura 4.16a.

Na Figura 4.16b, após o ensaio, são observadas descamação da superfície do corpo de prova em algumas áreas e o aparecimento de produtos de corrosão. Todavia, em relação às amostras analisadas, a camada dessa composição aparenta estar menos degradada pela corrosão.

Amostra recoberta com sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$ foi observada em microscópio óptico, antes e depois dos ensaios eletroquímicos, como mostra a Figura 4.17a e Figura 4.17b, respectivamente. Uma grande concentração de pequenos pontos escuros pode ser notada antes dos ensaios eletroquímicos, Figura 4.17a. Esses pontos nas camadas depositados podem ser atribuídos a possíveis processos de corrosão.

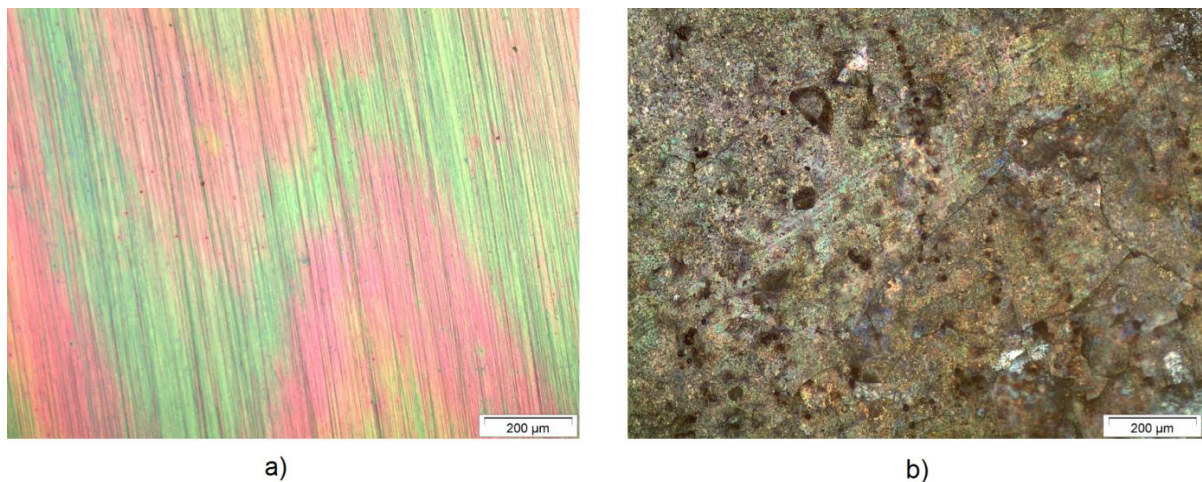
A camada depositada foi muito degradada após os ensaios eletroquímicos, como mostra a Figura 4.17b, estando a corrosão presente em grande parte da superfície observada.

Figura 4.16 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$



Legenda: (a) - antes dos ensaios de polarização; (b) - depois dos ensaios de polarização.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.17 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$



Legenda: (a) - antes dos ensaios de polarização; (b) - depois dos ensaios de polarização.
Fonte: O autor, 2015.

De uma forma geral, todas as amostras observadas em microscópio óptico apresentaram pontos escuros nas camadas depositadas, nas quatro composições estudadas, antes da realização dos ensaios eletroquímicos, independente da quantidade de precursor de TiO_2 . Possivelmente, esses pontos escuros, decorrem da preexistência de mecanismos de corrosão antes dos ensaios.

Os métodos de deposição e preparação das amostras foram repetidos em todos os corpos de provas ensaiados. Todas as amostras foram lixadas,

imediatamente antes de serem recobertas, e expostas ao ar atmosférico o mínimo de tempo possível. Esses possíveis pontos de corrosão podem ter ocorrido por meio desta pequena exposição ao ar atmosférico, antes da deposição das camadas depositadas, sendo possível o desenvolvimento de mecanismos de corrosão, por menor que tenha sido esse tempo.

Reação química entre as camadas depositadas e o substrato metálico pode ser outro fator a ser considerado, pois os sóis liofilizados foram redispersados em água deionizada e esse solvente pode ter contribuído para o surgimento desses possíveis pontos de corrosão, antes da realização dos ensaios eletroquímicos, uma vez que o aço AISI 1020 é muito susceptível a esse fenômeno.

Outra hipótese, é a possível ocorrência nas camadas depositadas dos sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ do mecanismo de empoamento por hidrogênio, uma vez que esse mecanismo de corrosão é muito frequente em tintas, quando a umidade relativa é elevada, acima de 85%.

A possível existência de falhas ou descontinuidades nas camadas depositadas podem também ter acelerado os processos corrosivos nessas regiões, em curtos espaços de tempos a que foram expostas ao ar atmosférico, antes dos ensaios, ressaltando que essas amostras foram acondicionadas em vácuo, antes da realização dos ensaios eletroquímicos. Essa é outra hipótese que necessita de maiores investigações para ser comprovada.

Nas Figuras 4.14a, 4.15a, 4.16a e 4.17a é interessante observar que as amostras recobertas pelos sóis liofilizados apresentaram diversas cores na região observada. Acredita-se que esta característica ocorra devido a reações químicas entre sóis redispersados e a superfície metálica do aço AISI 1020. Essas colorações foram observadas, a olho nu, imediatamente após a deposição do sol e persistiram após o tratamento térmico.

Não foram encontrados na literatura informações relevantes sobre este tipo de reação, mas é notável que as variações de cores se fazem presente em muitos trabalhos.

Yilmaz *et al.* (2007) estudaram os efeitos do TiO_2 em Al_2O_3 , depositados via tecnologia spray de plasma em substratos metálicos de aço 304L. A micrografia óptica foi realizada com um aumento duas vezes superior ao utilizado neste estudo. O resultado obtido exhibe uma parte recoberta e outra parte de substrato sem

recobrimento. A parte recoberta se assemelha muito à imagem obtida no presente trabalho, excluindo-se a aparição de pontos de corrosão.

Os mesmos autores, em 2005, estudaram $\text{Al}_2\text{O}_3/13\%\text{TiO}_2$ em substratos metálicos de aço AISI 316L, utilizando aumento duas vezes superior a este trabalho. Neste caso, os autores destacam a porosidade do filme, visível nas amostras, o que não é observado neste trabalho, provavelmente por conta da diferença entre o método de deposição, que no referido estudo é spray de plasma.

4.2.2 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica – AFM – foi realizada em uma amostra recoberta com sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para cada uma das composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 . Adicionalmente, uma amostra de aço AISI 1020 sem recobrimento foi analisada por essa técnica.

A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos para a amostra de aço AISI 1020 sem recobrimento cerâmico. É possível observar na representação em 2D, Figura 4.18a, o aparecimento de defeitos pontuais, com uma coloração diferente do restante da amostra.

Acredita-se que esses defeitos possam ser produtos de corrosão. No entanto, mais estudos devem ser realizados para se obter informações precisas. Ressalva-se que o ensaio de AFM foi realizado imediatamente após o lixamento, cujo tempo de exposição ao ar atmosférico, entre o lixamento e o ensaio, foi pequeno. Esses defeitos não foram visualizados nos ensaios de microscopia óptica.

Observa-se na imagem 3D, Figura 4.18b, que estes defeitos originam diferenças de altura na superfície da amostra, o que corrobora com a suspeita de corrosão em pequenas regiões na superfície metálica. A altura pico-vale da amostra foi de 0,14 μm e a rugosidade registrada foi igual a 11,92 nm.

A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos para a amostra recoberta com sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$. É possível observar no centro da imagem uma área mais profunda, caracterizada por uma região mais escura tanto na Figura 4.19a quanto na Figura 4.19b. Provavelmente, essa diferença decorre de ranhuras remanescentes do processo lixamento, ao qual foi exposta a superfície.

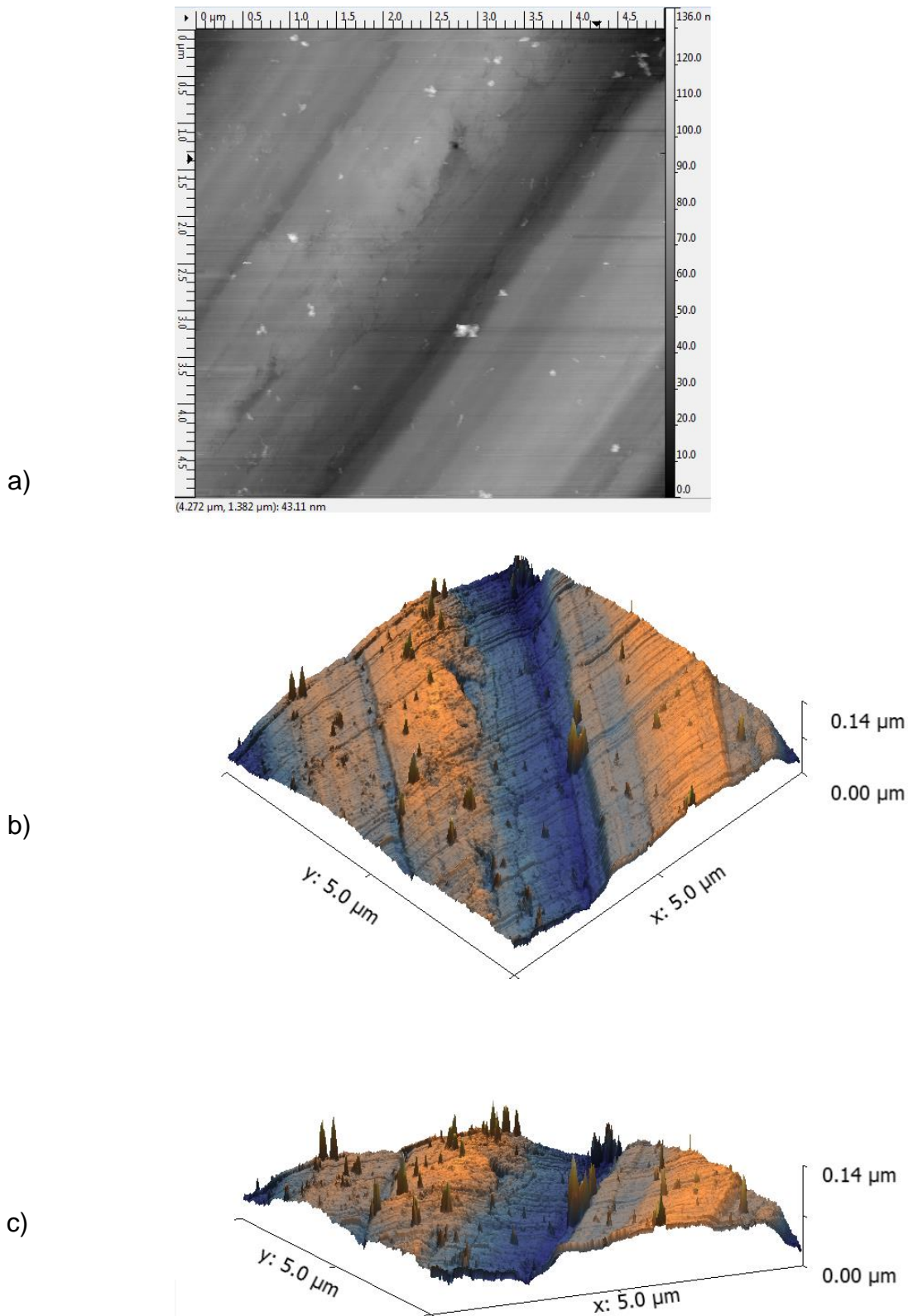
A área estudada tem altura pico-vale máxima de 2,3 μm e rugosidade média de 0,33 μm , superior à obtida na amostra sem recobrimento.

Observa-se na Figura 4.19b que, na região analisada, as três camadas de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, são uniforme na superfície do metal, sem fissuras, com morfologia de grânulos muito finos, muito embora alguns picos elevados nas extremidades possam ser identificados. Acredita-se serem produtos de corrosão. Se comparada à amostra sem recobrimento, Figura 4.18b, estas elevações são muito menos frequentes. Assim, a deposição de camadas de sol pode ter prevenido a formação desses pontos corrosão ou, se eles preexistiam na superfície metálica antes da deposição, foram parcialmente recobertos com a deposição.

A Figura 4.20 apresenta os resultados da análise de AFM para a amostra de aço recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$. Observa-se que as camadas depositadas apresentaram morfologia de grânulos com altura pico-vale, na área estudada, de 67 nm e rugosidade média de 8,42 nm, Figura 4.20b. Não foram identificadas fissuras ou falhas na camada de sol.

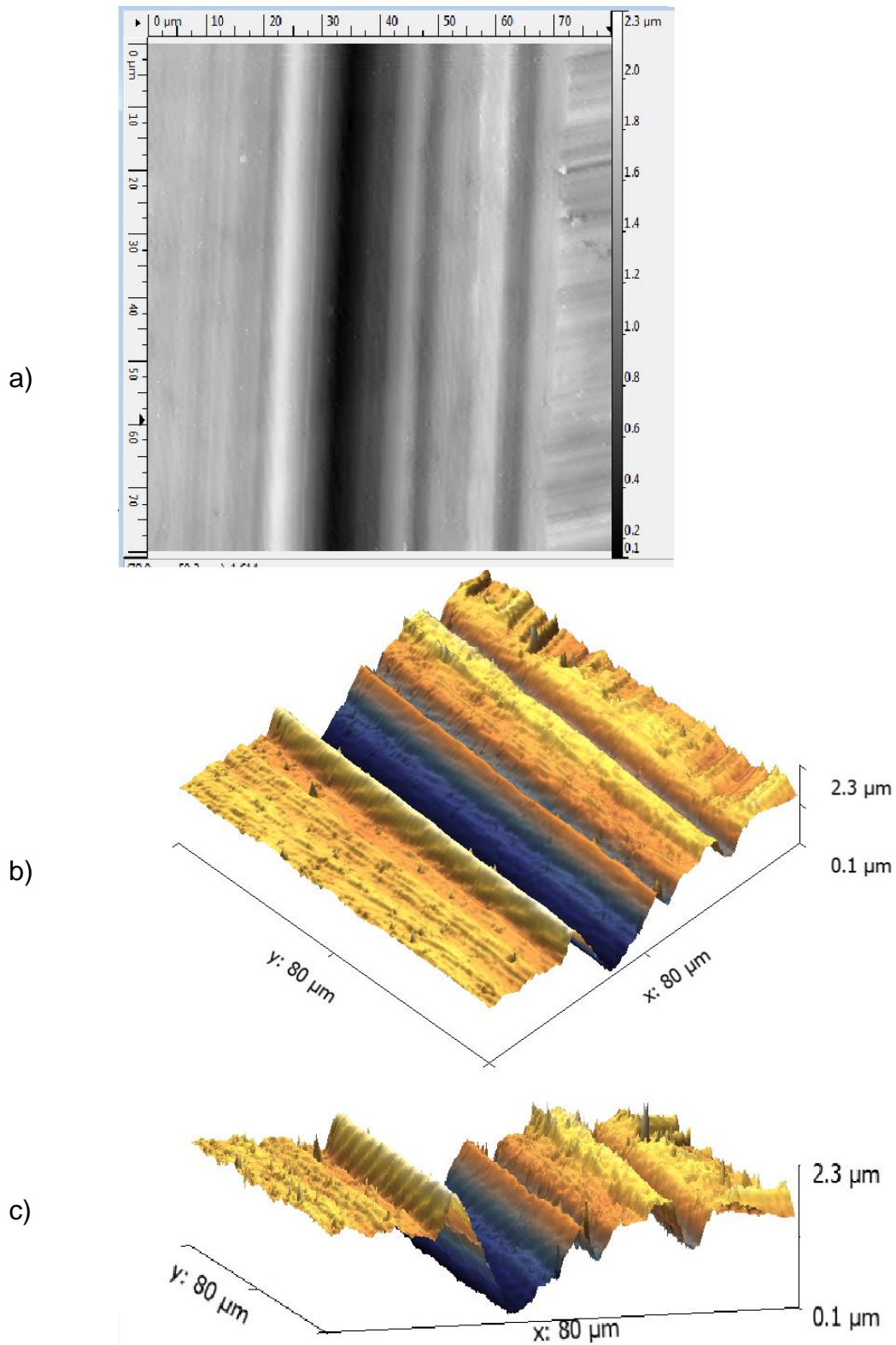
Pequena elevação é observada na borda da área analisada como identificada na deposição do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$, Figura 4.19b, suspeitando-se de áreas degradadas por mecanismos de corrosão.

Figura 4.18 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020, sem recobrimento



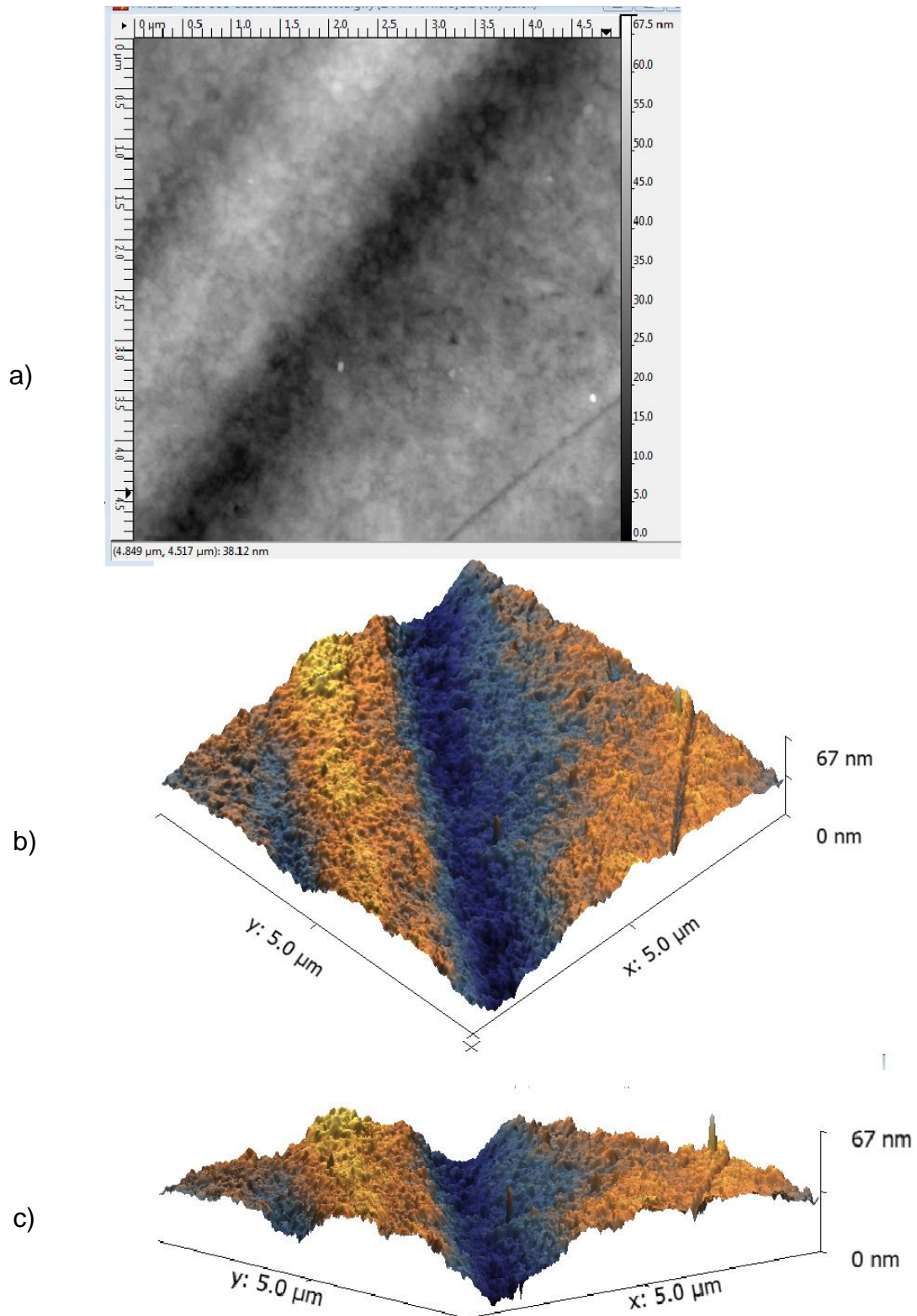
Nota: Representação 2D e 3D em dois ângulos diferentes.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.19 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$



Nota: Representação 2D e 3D em dois ângulos diferentes.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.20 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$



Nota: Representação 2D e 3D em dois ângulos diferentes.
Fonte: O autor, 2015.

As amostras de aço recobertas com sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ foram analisadas por AFM e os resultados apresentados na Figura 4.21. A morfologia da superfície em grânulos também é identificada nessa análise, apresentando uma estrutura contínua, sem a presença de fissuras na área analisada, Figura 4.21b.

A altura pico-vale da área estudada foi de $0,14\ \mu\text{m}$ e a rugosidade obtida de $20,6\ \text{nm}$. Esta amostra em particular não apresenta os picos encontrados em outros corpos de prova de aço recobertos com os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições de 5 e 10% TiO_2 , Figuras 4.19b e 4.20b, respectivamente. Todavia, outras análises de áreas de corpos de provas diferentes seriam necessárias para assegurar que a composição de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ promoveu melhor formação da camada depositada, sem aparecimento de possíveis regiões acometidas por corrosão, antes da realização dos ensaios eletroquímicos.

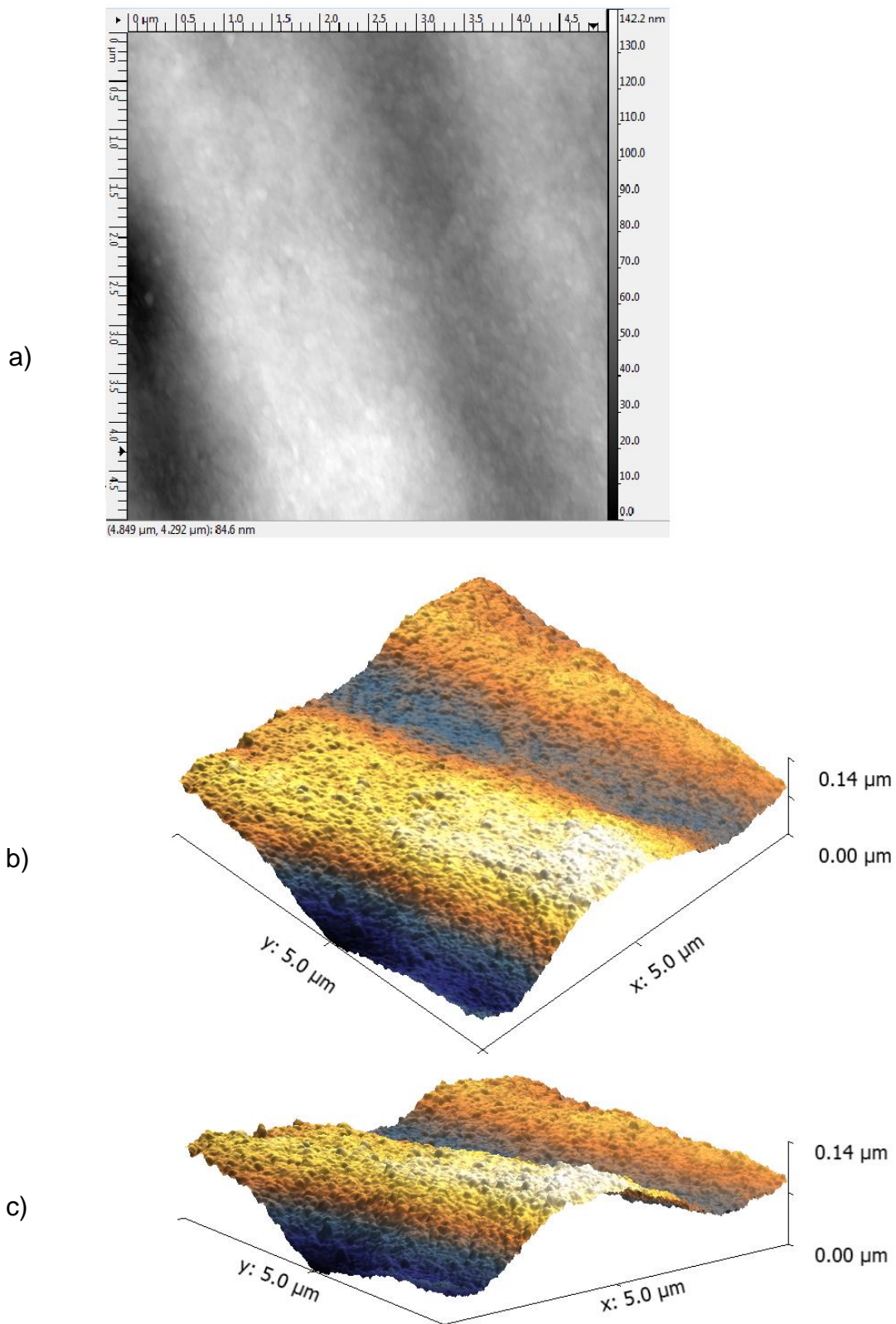
A Figura 4.22 exibe os resultados obtidos para o recobrimento de aço AISI 1020 com sol liofilizado precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$. É possível observar um aumento na granulação da superfície da amostra, indicando que quanto maior a quantidade precursor de TiO_2 , na composição dos óxidos mistos nanoestruturados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, maior a aparência granulada do recobrimento,

O recobrimento da superfície metálica apresentou-se uniforme em toda área estudada, com altura pico-vale de $97\ \text{nm}$ e rugosidade de $10,55\ \text{nm}$, Figura 4.22b.

Mohammadi (2014) estudou substratos de quartzo recobertas com $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando “*dip-coating*” por microscopia de força atômica. Ele obteve imagens que se assemelham aquelas obtidas nesse estudo, chegando à conclusão que os recobrimentos produzidos eram uniformes, com morfologia de grãos nanométricos, gerando camadas nanoestruturadas. Estas conclusões também podem ser obtidas para o presente estudo, uma vez que foram observados grãos de tamanho nanométrico nas estruturas deste trabalho, sem a presença de fissuras.

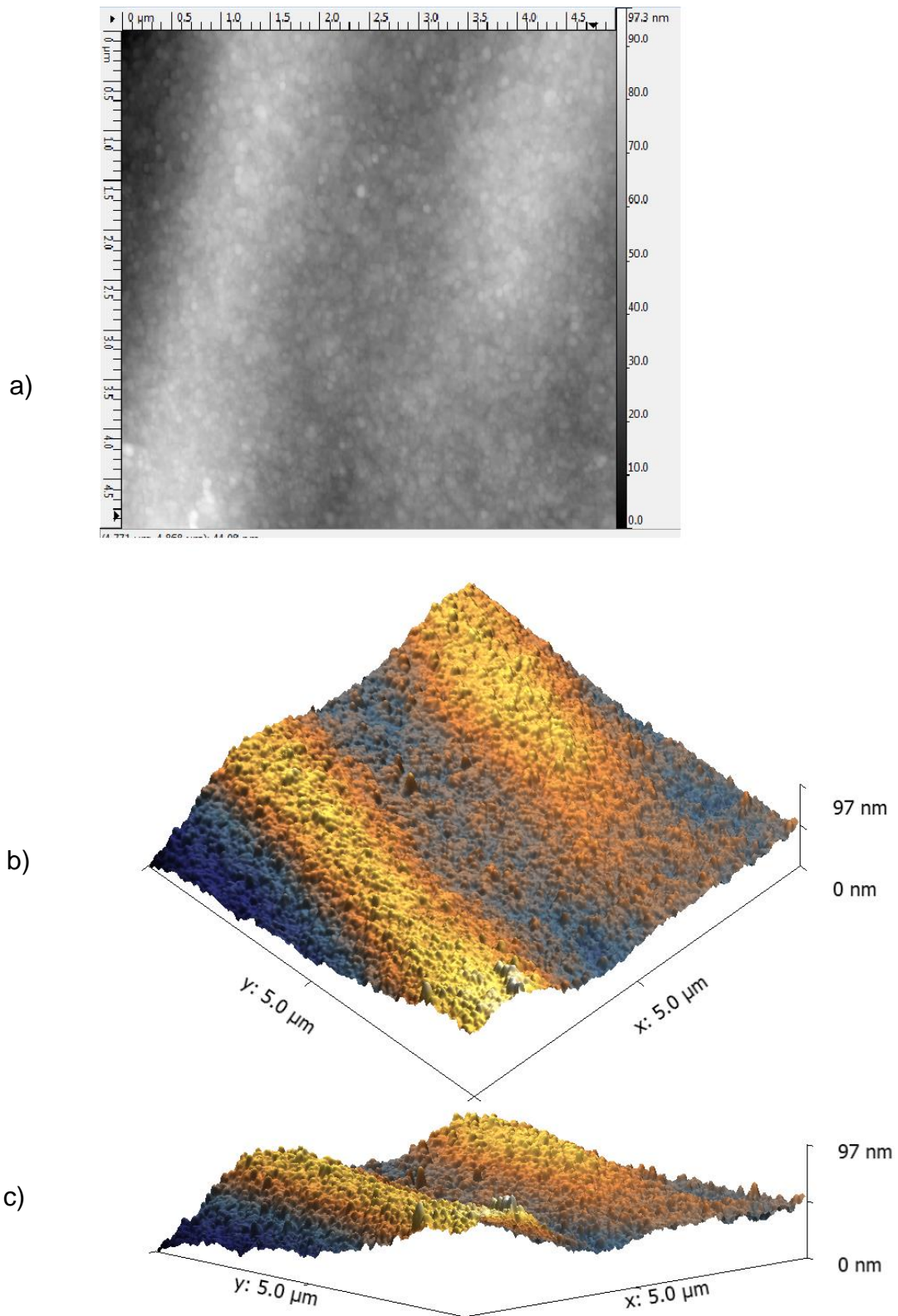
Kumar *et al.*, em 2015, obtiveram imagens de aço AISI 316L SS recoberto com polipirrol/ TiO_2 , também muito semelhantes com as do estudo atual, citando a aparência esponjosa, camada com estrutura nanométrica e porosa.

Figura 4.21 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$



Nota: Representação 2D e 3D em dois ângulos diferentes.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.22 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra de aço AISI 1020 recoberta com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$



Nota: Representação 2D e 3D em dois ângulos diferentes.
Fonte: O autor, 2015.

4.2.3 Polarização Potenciodinâmica

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foi estudado o efeito das camadas de sol precursor de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, nas composições nominais de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 em Al_2O_3 , depositadas em aço AISI 1020, observando o comportamento anticorrosivo dessas camadas, em relação ao comportamento desse aço, sem revestimento.

4.2.3.1 Aço AISI 1020 sem Recobrimento

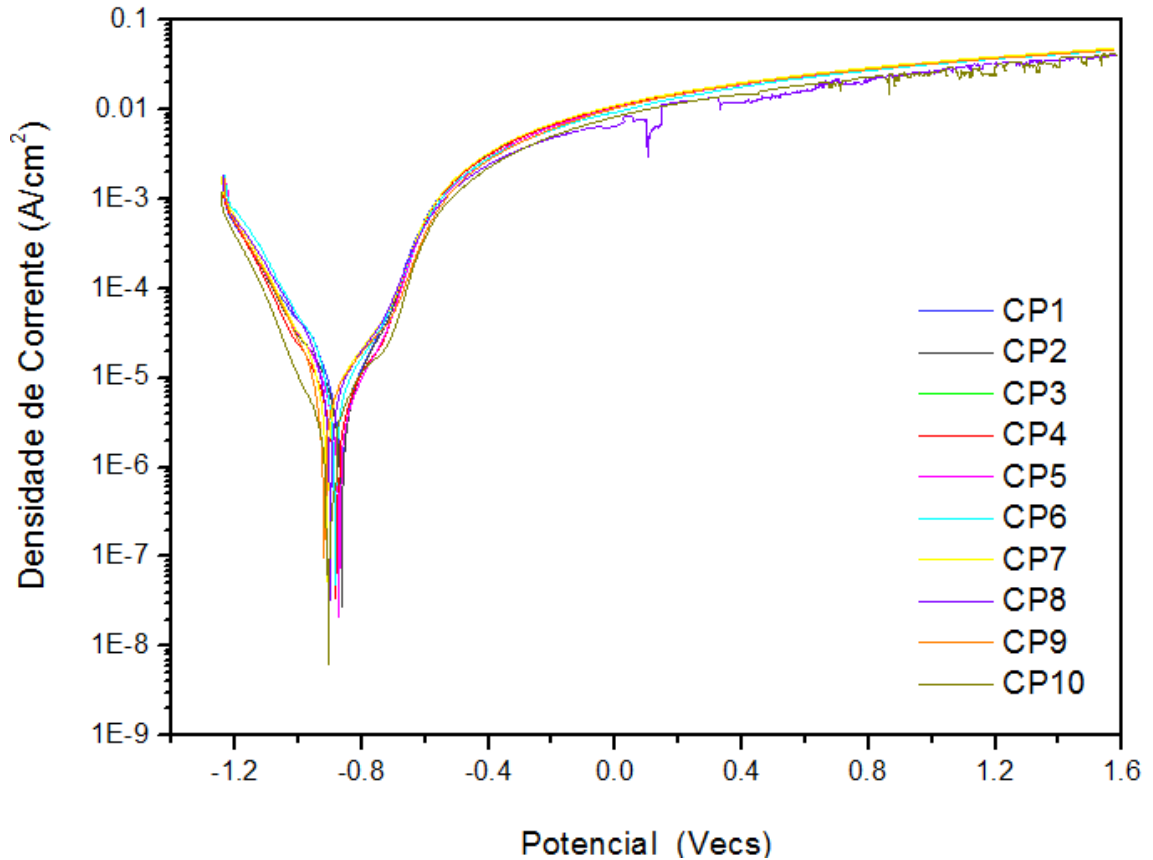
A Figura 4.23 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para os dez corpos de prova de aço AISI 1020, ensaiados sem o recobrimento cerâmico.

Observa-se que houve uma variação pequena no potencial de corrosão, demonstrando a reprodutibilidade do método aplicado.

A média dos potenciais de corrosão obtidos nos ensaios realizados com as amostras sem recobrimento cerâmico foi de $-0,89 \pm 0,03$ Vecs. De acordo com os resultados, a amostra que melhor representa o comportamento corrosivo do aço 1020, ou seja, a amostra que mais se aproxima do valor médio é o CP6, que apresenta potencial de $-0,88 \pm 0,03$ Vecs.

O CP6 será utilizado como referência no estudo das propriedades anticorrosivas das camadas cerâmicas depositadas em aço AISI, sendo nesses estudos referenciado por: aço AISI 1020.

Figura 4.23 - Curvas de polarização para aço AISI 1020, sem revestimento

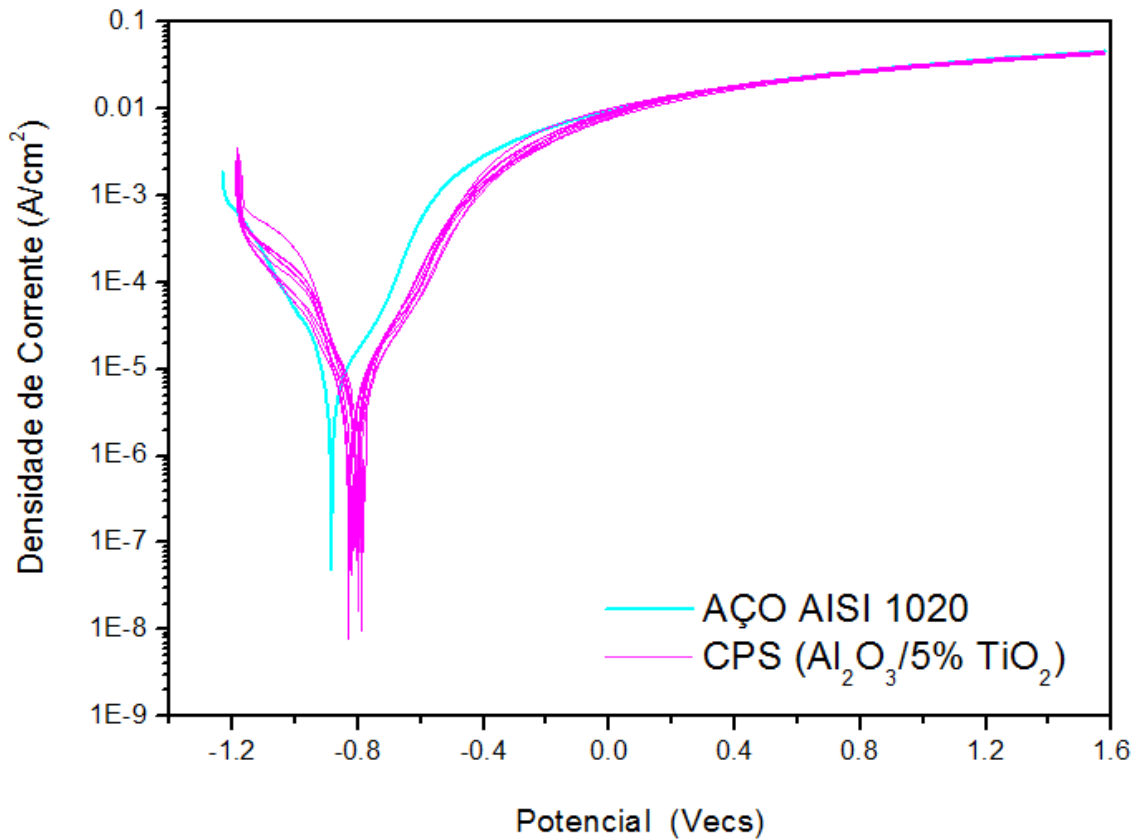


Fonte: O autor, 2015.

4.2.3.2 Aço AISI 1020 Revestido com Sol Precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2

A Figura 4.24 apresenta as curvas de polarização obtidas para as amostras de aço AISI 1020 revestidas com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e para o aço sem revestimento. Dez corpos de prova com revestimentos cerâmicos foram analisados. Observa-se que todos os ensaios das amostras com revestimento cerâmico apresentaram potencial de corrosão superior ao corpo de prova de aço AISI 1020 sem revestimento. As curvas não indicaram a formação de pites.

Figura 4.24 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico

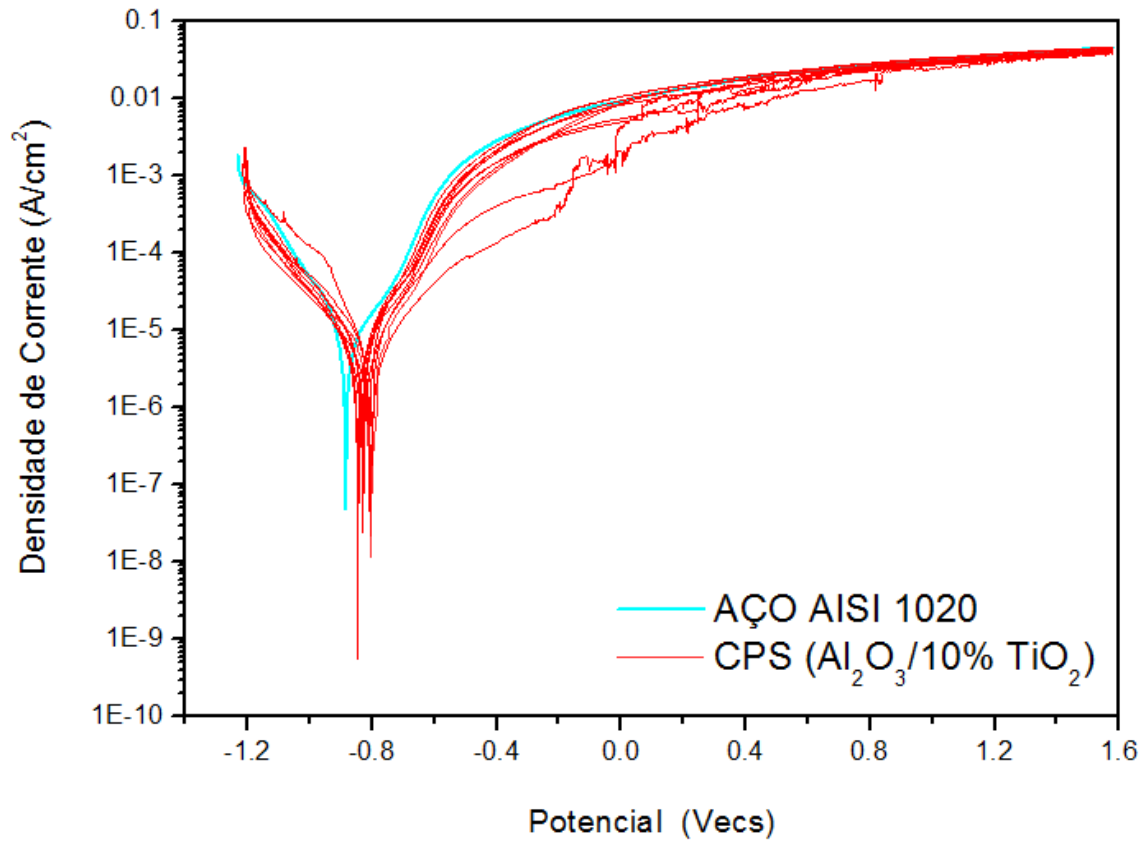


Fonte: O autor, 2015.

As curvas de polarização referentes aos 10 corpos de prova de aço AISI recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ e a curva de polarização desse aço sem recobrimento estão apresentadas na Figura 4.25. Todas as amostras revestidas com camadas cerâmicas apresentaram potencial de corrosão superior ao potencial de corrosão da amostra de aço sem revestimento, comportamento similar às amostras recobertas com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$.

Todavia, na composição de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ são observadas curvas com mais ruídos que as demais. Acredita-se que estes ruídos estejam relacionados ao surgimento de pontos de corrosão nos corpos de prova.

Figura 4.25 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico

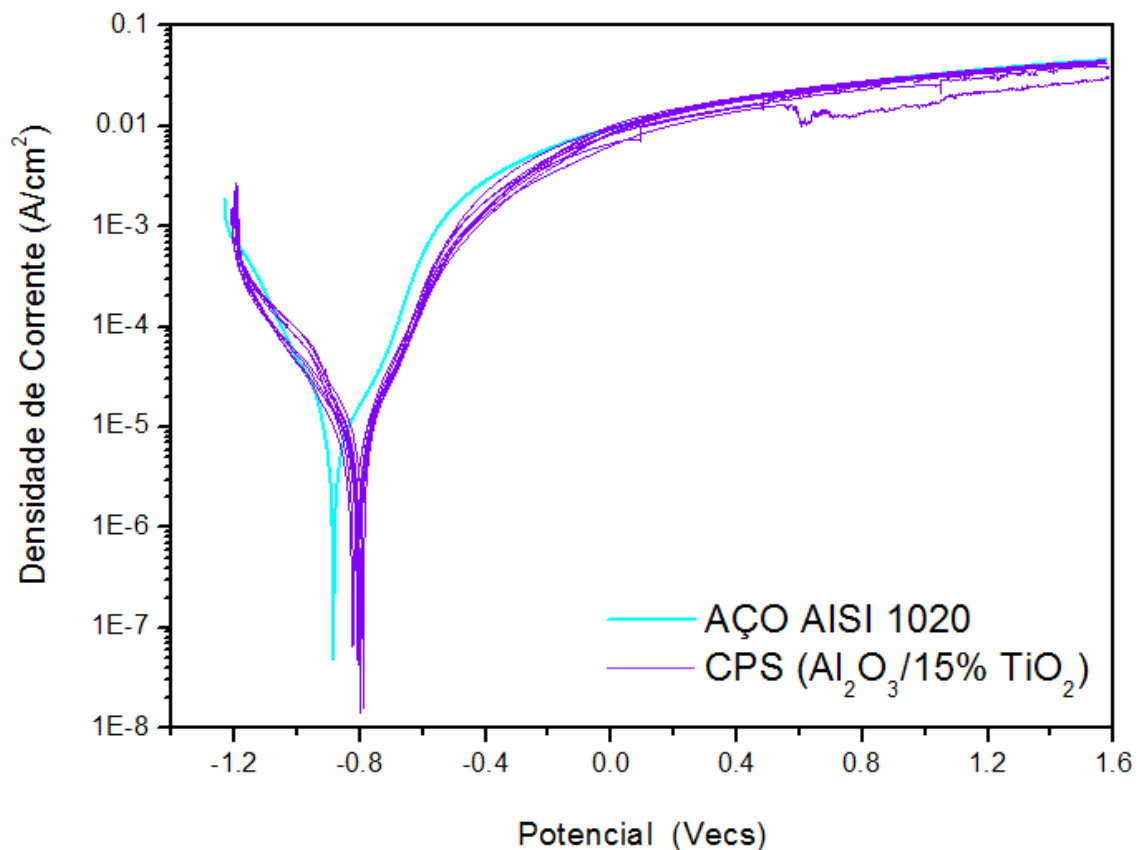


Fonte: O autor, 2015.

As amostras de aço AISI 1020 recobertas com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ apresentaram curvas de polarização como mostra a Figura 4.26. Todos os 10 corpos de provas ensaiados tiveram potencial de corrosão superior ao potencial de corrosão do aço AISI 1020, sem revestimento, como apresentado nas composições de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, Figuras 4.24 e 4.25, respectivamente.

Ruídos podem ser observados nas curvas de polarização nesse recobrimento, no entanto, em menores proporções do que nos ensaios das amostras recobertas com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ (Figura 4.25).

Figura 4.26 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico

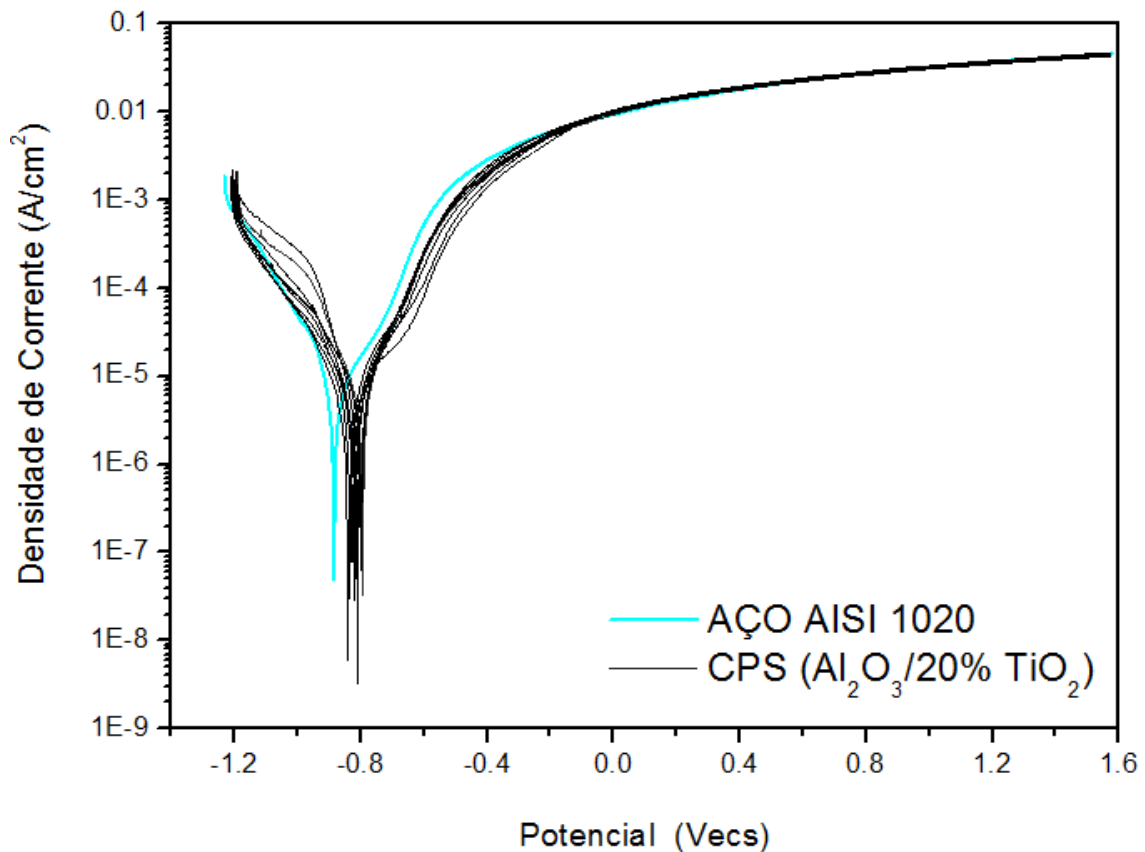


Fonte: O autor, 2015.

As amostras de aço AISI 1020 revestidas com sol precursor $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$ apresentaram curvas de polarização como mostra a Figura 4.27. Observa-se que para os 10 ensaios realizados o potencial de corrosão dessas amostras foi superior ao potencial de corrosão do aço sem revestimento, sem apresentar, no entanto, ruídos. Em todas as amostras não foram observadas características de formação de corrosão por pites.

De uma maneira geral, os aços AISI 1020 revestidos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 apresentaram curvas de polarização potenciodinâmicas similares, com pequenas variações do potencial de corrosão, em cada uma das composições analisadas, como podem ser observadas nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27.

Figura 4.27 - Curvas de polarização de corpos de prova de aço AISI 1020, recobertos com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$ e, aço sem revestimento cerâmico



Fonte: O autor, 2015.

Analisando a dispersão dos dados do potencial de corrosão (E_{corr}), através da média e do desvio padrão, Figura 4.28, das camadas cerâmicas nas composições do sol precursor de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 em Al_2O_3 , observa-se que a variação da dispersão do desvio padrão não foi acentuada nas quatro composições analisadas. As menores dispersões desses dados foram registradas para os aços AISI 1020 recobertos com camadas cerâmicas precursoras de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$.

Assim, apesar da deposição dessas camadas cerâmicas terem sido feitas através da imersão e emersão, manual, dos corpos de provas metálicos no sol precursor, sem controle do ângulo e velocidade de imersão/emersão, pode-se sugerir que existe uma uniformidade física e química dessas camadas.

A distribuição homogênea do componente precursor de TiO_2 na matriz do precursor de Al_2O_3 é corroborada nas observações das áreas analisadas nos ensaios de EDX, na microscopia eletrônica de varredura. Nos ensaios de

microscopia de força atômica (AFM) foi observada a similaridade das camadas cerâmicas formadas tanto pela ausência de fissuras ou trincas, como pelos dados de rugosidade e altura pico-vale encontrados, que foram similares, confirmando assim uma possível uniformidade física das camadas cerâmicas.

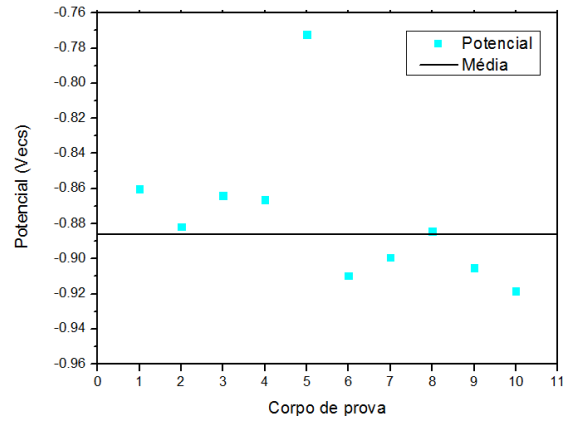
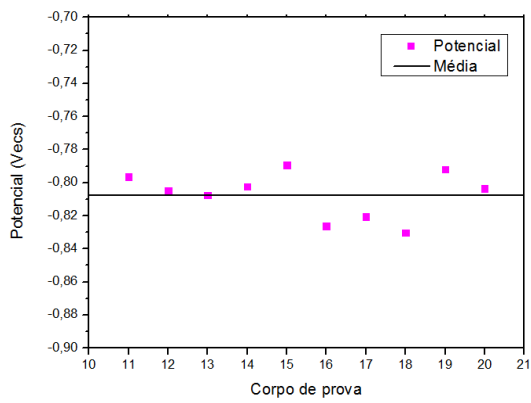
Observa-se também que dentre todas as amostras ensaiadas, as que foram recobertas obtiveram resultados de potencial de corrosão com variações muito menores que os do aço sem revestimento. Ou seja, o revestimento das amostras tem a capacidade de tornar o potencial de corrosão mais uniforme e consequentemente, mais previsível.

A média e o desvio padrão do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente (I_{corr}) do conjunto de 10 corpos de provas, em cada uma das composições do sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 que foi utilizada para revestir o aço AISI 1020 estão apresentadas na Tabela 4.3, bem como, os dados referentes à amostra de aço AISI 1020 sem revestimento.

Observa-se que o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço AISI 1020 revestido com as camadas cerâmicas não variou significativamente com a composição dessas camadas de sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 . Assim, aparenta que a variação da quantidade do precursor de TiO_2 , em relação à quantidade do precursor de Al_2O_3 , não influenciou no potencial de corrosão (E_{corr}).

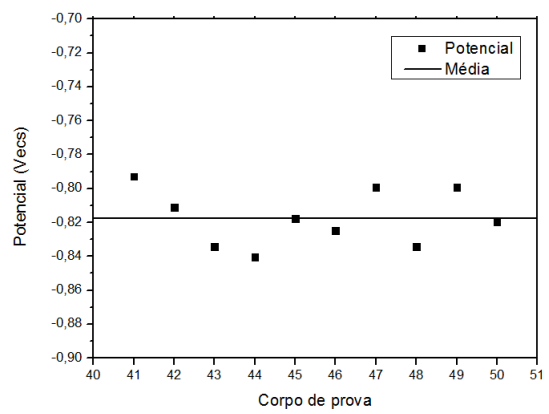
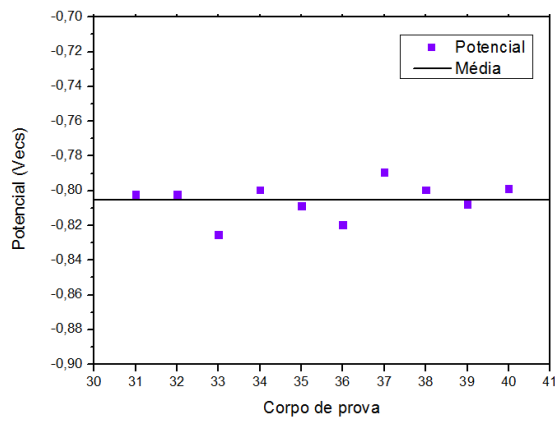
Comparando-se o aço AISI 1020 sem revestimento com os aços revestidos com sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 , em todas as composições, evidencia-se que o potencial de corrosão (E_{corr}) dessas amostras foram sempre mais elevados do que o aço AISI 1020, sem revestimento. Todavia, a diferença entre esses potenciais não é muito elevada. Assim, pode-se assegurar que melhorias nas propriedades anticorrosivas do aço AISI 1020 são observadas quando nele são depositadas camadas cerâmicas de sóis precursores de Al_2O_3/TiO_2 , na composições de precursores de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 .

Figura 4.28 - Média e desvio padrão do potencial de corrosão das amostras de aço AISI 1020



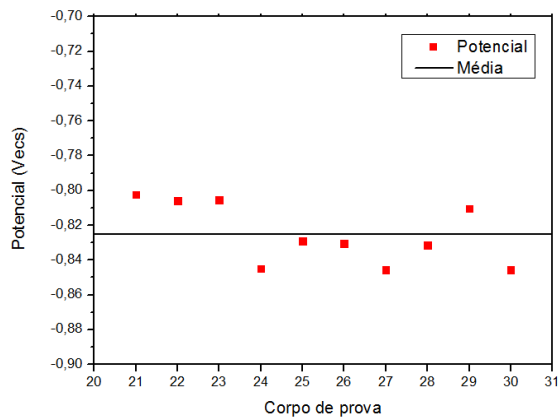
a) Al₂O₃/5%TiO₂

b) Al₂O₃/10%TiO₂



c) Al₂O₃/15%TiO₂

d) Al₂O₃/20%TiO₂



e) Aço AISI 1020 sem revestimento

Fonte: O autor, 2015.

Acredita-se que resultados mais promissores do potencial de corrosão (E_{corr}) poderiam ser desenvolvidos nas amostras de aço AISI 1020, quando nelas revestimentos cerâmicos fossem depositados. Todavia, a possível preexistência de pequenas áreas acometidas por corrosão, antes da realização dos ensaios potenciodinâmicos, como apresentou as análises de microscopia de força atômica, Figuras 4.19 a 4.22, pode ter acelerado esse processo durante os ensaios, tornando as camadas cerâmicas menos eficientes, em relação à proteção à corrosão da superfície do aço AISI 1020.

Assim, apenas uma pequena melhoria das propriedades anticorrosivas foram observadas, com a deposição de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composições de precursores de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 .

A densidade de corrente (I_{corr}) do conjunto de 10 corpos de provas, para cada composição da camada cerâmica, de uma maneira geral, foi inferior à densidade de corrente (I_{corr}) do aço AISI 1020 sem revestimento, demonstrando a eficiência do recobrimento cerâmico na proteção à corrosão desse aço.

O valor mais significativo da densidade de corrente (I_{corr}), ou o valor mais baixo dessa medida, ocorreu para o aço AISI 1020 revestido com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e os aços revestidos com as demais composições apresentaram similaridade em seus resultados. Assim, aparenta que, aumentando-se a quantidade de precursores de TiO_2 , em relação ao precursor de Al_2O_3 , não se observa melhorias na proteção à corrosão do aço AISI 1020.

Tabela 4.3 - Média e desvio padrão dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (I_{corr}) das amostras de aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2

GRUPO	E_{corr} (Vecs)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
AÇO AISI 1020	-0,89 ± 0,03	4,31 ± 4,75
$\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$	-0,81 ± 0,01	2,43 ± 0,73
$\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$	-0,82 ± 0,02	3,23 ± 2,18
$\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$	-0,80 ± 0,01	3,42 ± 1,91
$\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$	-0,82 ± 0,02	3,35 ± 1,52

Fonte: O autor, 2015.

A fim de análises estatísticas sobre o comportamento das amostras, o teste de Tukey foi utilizado para obter informações sobre a semelhança e diferença entre os valores encontrados para os potenciais de corrosão (E_{corr}) e as densidades de corrente (I_{corr}).

O teste de Tukey é uma análise estatística que permite comparar duas médias e seus desvios-padrão, por meio de uma distribuição da amplitude estudentizada, informando se essas duas médias têm diferenças estatísticas ou não (Hines, 2006).

Os resultados das análises utilizando o teste de Tukey são apresentados na Tabela 4.4. Observa-se que os potenciais de corrosão (E_{corr}) entre aço AISI 1020 sem revestimento e o aço recoberto com sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 , em todas as composições, apresentaram médias significativamente diferentes, demonstrando que a aplicação do revestimento causa efeitos positivos em relação à proteção a corrosão do substrato metálico revestido.

Quando se comparou os potenciais de corrosão (E_{corr}) entre os grupos de aços AISI 1020 recobertos com sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 , nas diferentes composições, observou-se que a variação da quantidade do precursor de TiO_2 não alterou de forma significativa o potencial de corrosão.

Para a densidade de corrente (I_{corr}) nenhuma comparação entre grupos apresentou resultados significativamente diferentes, demonstrando que a aplicação de revestimento cerâmico, em qualquer composição, não melhora positivamente a corrente elétrica medida. Estes resultados estatísticos foram determinados considerando uma significância de 0,021% para o potencial de corrosão e 3,31% para a corrente de corrosão.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos através da aplicação do teste de Tukey para as médias de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (I_{corr}) para o aço AISI 1020 com recobrimento de sol precursor de Al_2O_3/TiO_2 , nas composições de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2

GRUPOS COMPARADOS		E_{corr} (Vecs)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
aço AISI 1020 (sem revestimento)	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/5\%TiO_2$	D	I
	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/10\%TiO_2$	D	I
	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/15\%TiO_2$	D	I
	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/20\%TiO_2$	D	I
aço AISI 1020 revestido com $Al_2O_3/5\%TiO_2$	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/10\%TiO_2$	I	I
	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/15\%TiO_2$	I	I
	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/20\%TiO_2$	I	I
aço AISI 1020 revestido com $Al_2O_3/10\%TiO_2$	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/15\%TiO_2$	I	I
	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/20\%TiO_2$	I	I
aço AISI 1020 revestido com $Al_2O_3/15\%TiO_2$	aço AISI 1020 revestido com precursor de $Al_2O_3/20\%TiO_2$	I	I

Legenda: (D) - significativamente diferentes; (I) - significativamente iguais.
Fonte: O autor, 2015.

Na literatura alguns trabalhos tratam do assunto. Yusoff *et al.*, em 2013, estudaram recobrimentos de $Al_2O_3/13\%TiO_2$ em aço carbono, utilizando o método de deposição por pulverização de plasma, obtendo resultados de potencial de corrosão de cerca de - 0,714 Vecs.

Considerando que o CP37 resultou no potencial de $-0,79 \pm 0,01$ Vecs, quando recoberto com uma concentração de 15% de óxido de titânio, o resultado obtido é

muito próximo ao exibido pelos autores. A diferença de -0,075 Vecs pode ser explicada pelo método de deposição aplicado.

Wang *et al.*, em 2009, também estudaram recobrimentos de $\text{Al}_2\text{O}_3/13\%\text{TiO}_2$, depositados em aço, pelo método de pulverização de plasma, obtendo resultado em torno de -0,70 Vecs. Novamente, um comportamento próximo ao obtido neste estudo, sendo que os autores citados utilizaram solução de Na_2SO_4 nos experimentos. A diferença de pH da solução estudada pelo mesmo e da solução utilizada neste trabalho pode ser a explicação para esta variação do potencial de corrosão.

Em 2012, Marin *et al.* estudaram recobrimentos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mas dessa vez utilizando a deposição de camada atômica em aço inoxidável AISI 316L, para solução de 0,9% de NaCl. Os resultados obtidos neste caso estão em cerca de -0,3 Vecs, o que foi creditado ao tipo de aço estudado. Os autores estudaram a influência do número de camadas de óxido depositadas. O interessante é a melhor configuração encontrada, de 4 camadas de óxido, muito próxima a configuração utilizada neste trabalho, de 3 camadas.

Em outro estudo de Marin *et al.*, do mesmo ano citado anteriormente, os autores comparam amostras de aço AISI 316L, recobertas com camadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, apenas Al_2O_3 e apenas TiO_2 . Os resultados obtidos estão em torno de -0,3 Vecs, indicado que a porcentagem dos óxidos não causa efeito, como observado neste estudo.

Vaghari *et al.*, em 2011, estudaram o composto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mas dessa vez variando a porcentagem de óxido de alumínio, em 10, 20, 30 e 40%, recobrindo o aço AISI 316L. Foram encontrados resultados de potencial de corrosão entre -0,4 e -0,3 Vecs, com uma variação de potencial pouco significativa em relação à porcentagem de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, comprovando o que foi observado no presente trabalho, onde a variação da porcentagem de óxido de titânio não causou grandes alterações no resultado final do potencial de corrosão.

Os mesmos autores também compararam o número de camadas depositadas e a influência dessa variável no potencial de corrosão. Foram depositadas uma, três, cinco, sete e nove camadas do nanocomposto supracitado. O melhor resultado encontrado, cerca de -0,35 Vecs corresponde ao aço recoberto com 3 camadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mesma quantidade de deposições utilizada neste estudo.

4.2.4 Monitoramento em Circuito Aberto

O monitoramento em circuito aberto é a medida da diferença do potencial do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, quando não existe potencial de corrente sendo aplicado para a célula, ou seja, o equipamento durante este ensaio não aplica corrente elétrica na amostra.

Este tipo de ensaio tem como objetivo principal a indicação do estado da superfície do filme. A ocorrência de quedas drásticas do potencial aponta para a ruptura ou quebra da camada protetora do aço, seja esta uma camada passiva ou um revestimento aplicado (SILVA, 2014).

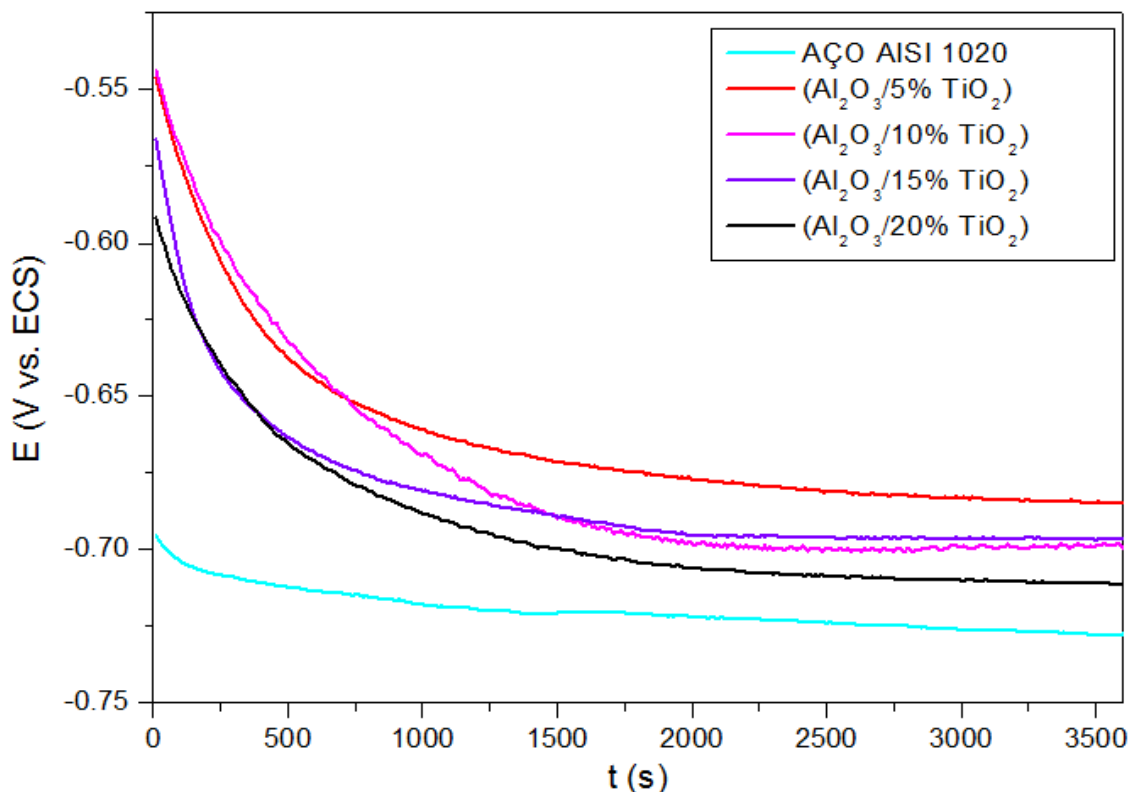
Mesmo este sendo o primeiro ensaio, ao qual as amostras são submetidas, as curvas de polarização potenciodinâmica foram apresentadas anteriormente para que fossem indicadas as amostras mais significativas de todos os lotes ensaiados. Desta forma, este estudo será realizado apenas com as amostras que mais se aproximaram do comportamento médio de seu grupo.

A Figura 4.29 apresenta o potencial de circuito aberto para o aço AISI 1020 sem revestimento e para as quatro amostras recobertas com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, em porcentagens diferentes.

Na Figura 4.29 é possível observar que o potencial diminui de acordo com o decorrer do tempo, indicando uma diminuição na eficiência do revestimento. A amostra sem revestimento tem uma pequena queda de potencial, se comparada às amostras recobertas, isso ocorre, por conta da inexistência de uma camada protetora no metal.

Próximo ao final do tempo de ensaio é possível observar que, todas as amostras recobertas têm potenciais próximos ao da amostra sem revestimento. Isso indica que, durante este período, a camada de óxidos depositada via sol-gel já sofreu processos corrosivos do meio, e, conseqüentemente, pode ter sido degradada. Outra suposição que pode explicar a similaridade entre os potenciais de corrosão das amostras com revestimento e do aço não recoberto, é a forte polarização catódica, que pode ter produzido bolhas de hidrogênio que causaram o descolamento, ainda que parcial, do revestimento.

Figura 4.29 - Potencial circuito aberto para o aço AISI 1020 sem recobrimento e amostras recobertas com sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



Fonte: O autor, 2015.

Estes fatos podem explicar a baixa eficiência do recobrimento na proteção à corrosão. Possivelmente o meio corrosivo foi agressivo a ponto gerar trincas e defeitos na camada, ainda durante os ensaios de monitoramento do circuito elétrico, ou seja, quando a polarização potenciodinâmica era estudada, boa parte da camada de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ já estava deteriorada, permitindo o aparecimento de produtos de corrosão.

Ainda de acordo com os resultados encontrados nos ensaios de polarização potenciodinâmica, as porcentagens de 5 e 15% se mostraram ligeiramente superiores às demais porcentagens.

Em um estudo de 2006, Liu *et al.* caracterizaram o potencial de circuito aberto entre amostras de aço AISI 316L sem recobrimento e recobertas com camadas de titânio e nitreto de titânio (Ti/TiN), chegando à conclusão de uma melhora significativa para o aço sem recobrimento. Também é possível observar que

neste caso o potencial das amostras aumenta com o decorrer do tempo, diferentemente do que foi encontrado no presente estudo.

Rath *et al.*, em 2012, estudaram recobrimentos de titânia e hidroxiapatita em ligas de titânio, obtendo potenciais de circuito aberto próximos à zero para a liga recoberta. Tanto a amostra recoberta quanto a sem recobrimento apresentaram também aumento do potencial com o decorrer do tempo, também oposto deste trabalho.

4.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi estudada com o objetivo de obter informações sobre o comportamento corrosivo das amostras e a influência do ponto de vista eletroquímico do recobrimento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

A Figura 4.30 apresenta os resultados relacionados à espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo também estudadas nesta seção, apenas as amostras mais significativas de cada um dos lotes apresentados na seção de polarização potenciodinâmica.

Na figura 4.30a, observa-se que a impedância das amostras recobertas apresenta pequenas diferenças, sendo que para as amostras recobertas com as porcentagens de óxido de titânio de 5% e 10%, os valores de impedância são praticamente os mesmos. Isso se deve também à semelhança de comportamento apresentada por estas amostras inclusive no ensaio de polarização potenciodinâmica, levando a crer novamente que a alteração da concentração de óxido de titânio no composto não imprime grandes diferenças no comportamento final da amostra. O módulo da amostra sem recobrimento se apresenta muito inferior se comparado a demais amostras, comprovando novamente uma pequena superioridade no comportamento corrosivo, para as amostras com recobrimento.

No diagrama que leva em consideração frequência e ângulo de fase, Figura 4.30b, é possível notar um comportamento muito próximo das curvas representadas pela amostra sem recobrimento e as amostras recobertas com 10% e 20% de óxido de titânio em óxido de alumínio. Este fato evidencia o desempenho ruim dessas concentrações em comparação com o aço AISI 1020, como já havia sido apontado

nas curvas de polarização. Frequências menores foram registradas para as amostras que apresentaram melhor comportamento anticorrosivo.

No diagrama de Nyquist, Figura 4.30c, quanto maior é o semicírculo descrito, melhor a resistência à corrosão da amostra, sendo assim, o resultado é muito parecido ao encontrado nos ensaios de polarização já exibidos.

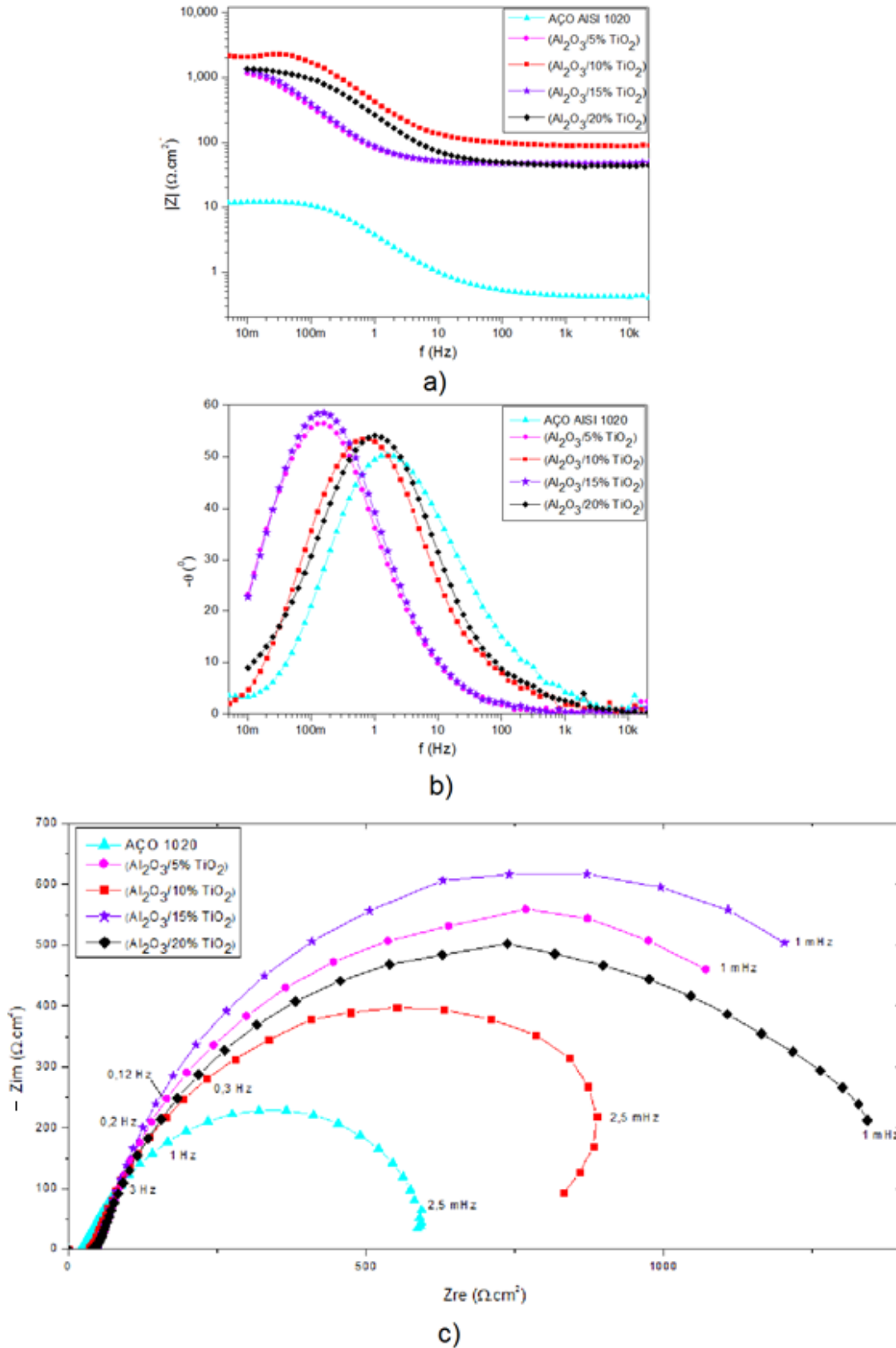
A diferença entre os valores de Z_{im} mostra que existe uma pequena melhora na corrosão da amostra, mas esta não é tão significativa quanto o esperado para um inibidor de corrosão realmente eficiente.

Em 2013, Yusoff *et al.* estudaram o comportamento corrosivo de $Al_2O_3/13\%TiO_2$ depositados por spray de plasma em substratos metálicos. As curvas de Nyquist de tal ensaio apresentaram resultados muito eficientes, valores de Z_{im} entre $1000 \Omega cm^2$ até cerca de $3000 \Omega cm^2$. Ou seja, valores muito superiores dos apresentados neste estudo, provavelmente por conta da diferença do método de deposição e de preparação das amostras.

Vargas *et al.*, em 2013, realizaram estudos com o mesmo recobrimento e método de deposição citado anteriormente, mas dessa vez em substratos de alumínio, chegando a resultados de Z_{im} de $5000 \Omega cm^2$ até $16000 \Omega cm^2$. Novamente a diferença do substrato, método de deposição e preparação das amostras explicam as grandes diferenças encontradas para o presente trabalho.

Por último, Travessa *et al.*, em 1998, estudaram a aplicação de Al_2O_3/TiO_2 em substratos de alumínio através da técnica de sol-gel. Os valores encontrados no diagrama de Nyquist apresentados pelos autores chegam a $120 M\Omega$, diferenciando significativamente do encontrado no presente trabalho, que foi de $600 \Omega cm^2$, como observado na Figura 4.30c.

Figura 4.30 - Espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras de aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



4.2.6 Circuito Elétrico Equivalente

Para melhor compreensão dos resultados obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, e para melhor caracterização do comportamento da camada de óxidos nano estruturados, os dados obtidos foram ajustados com os circuitos demonstrados nas Figuras 3.2 e 3.3 na seção materiais e métodos.

Apenas o ajuste para os diagramas de Nyquist das amostras serão apresentados, para uma melhor avaliação. A curva correspondente ao aço AISI 1020 sem recobrimento foi ajustada com o circuito da Figura 3.2, já que a amostra não apresenta nenhum tipo de recobrimento, o circuito elétrico equivalente apresenta uma quantidade menor de parâmetros.

As curvas recobertas, independente da porcentagem de óxido de titânio que apresentavam, foram todas ajustadas usando o circuito elétrico equivalente da Figura 3.3. Por conta da complexidade da camada, este circuito apresenta uma quantidade de parâmetros maior, o que pode inclusive tornar o ajuste menos preciso.

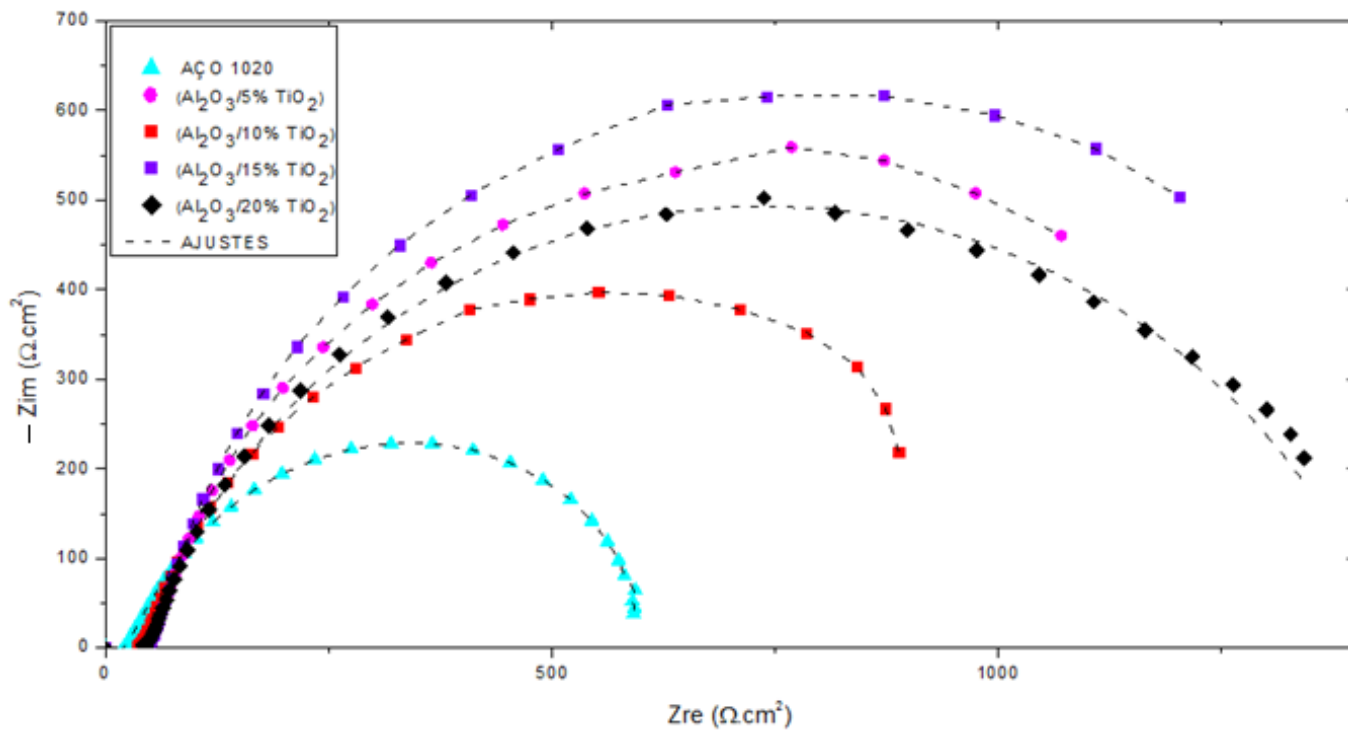
A Figura 4.31 apresenta os resultados obtidos pelo ajuste para os ensaios de impedância eletroquímica. A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros para o circuito elétrico equivalente para as diversas amostras estudadas, juntamente com os erros obtidos durante o ajuste.

Os parâmetros Q e α apresentaram os menores valores de desvio-padrão para o circuito elétrico equivalente, mantendo valores relativamente baixos para todos os experimentos realizados.

Os outros parâmetros analisados, ou seja, os valores de resistência apresentaram maiores erros percentuais, além de também terem apresentados valores mais altos em todas as análises.

A amostra recoberta com $Al_2O_3/15\%TiO_2$ apresenta os maiores valores de erro para os parâmetros R . Os menores valores de erros encontrados foram para a amostra sem recobrimento. O circuito equivalente desta amostra tem menos parâmetros que para as amostras recobertas, isso explica o menor valor percentual para os erros.

Figura 4.31 - Resultados obtidos com o ajuste de circuito elétrico equivalente dos ensaios de impedância eletroquímica das amostras de aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



Fonte: O autor, 2015.

Tabela 4.5 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente de impedância para o aço AISI 1020 sem revestimento e com revestimento de sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

	AISI 1020	$\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$
E (Vecs)	$-0,89 \pm 0,03$	$-0,81 \pm 0,01$	$-0,82 \pm 0,02$	$-0,80 \pm 0,01$	$-0,82 \pm 0,02$
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$21,1 \pm 0,16$	$47,01 \pm 0,08$	$35,39 \pm 0,11$	$47,38 \pm 0,06$	$43,24 \pm 0,12$
Q_1 ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$)	$1252,60 \pm 19,68$	$3187,30 \pm 205,12$	$574,76 \pm 277,72$	$2515,1 \pm 307,35$	$686,76 \pm 32,03$
α_1	$0,75 \pm 0,004$	$0,83 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,004$
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$623,10 \pm 7,15$	$94,71 \pm 25,29$	$17,67 \pm 6,05$	$72,86 \pm 24,70$	$30,8 \pm 4,19$
Q_2 ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$)	-	$1112,5 \pm 208,92$	$864,40 \pm 280,59$	$1269,50 \pm 318,45$	$231,86 \pm 29,70$
α_2	-	$0,93 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,02$
R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	-	$1288 \pm 18,96$	$1025 \pm 7,91$	$1445 \pm 20,87$	$1370 \pm 7,41$

Fonte: O autor, 2015.

Yusoff *et al.*, em 2013, estudaram o circuito elétrico equivalente para recobrimentos de $\text{Al}_2\text{O}_3/13\%\text{TiO}_2$, que inclusive foi utilizado como modelo para este estudo. De acordo com os autores, os valores de Q e α são regidos pela Equação 4.1.

$$Z_{\text{CPE}} = 1/(j\omega)^\alpha Q \quad (4.1)$$

Ainda segundo os autores, quando $\alpha = 0$, CPE é uma resistência ideal, e se $\alpha = 1$ descreve um capacitor ideal. Existem diversas interpretações físicas do significado deste parâmetro, sendo o mais usual aquele que o associa a imperfeições da superfície do eletrodo. Assim, acredita-se que quanto mais o parâmetro α se aproxima de 1, melhor seria a resistência da camada cerâmica.

Na primeira parte do circuito, esta afirmativa pode ser constatada, o maior valor de α , corresponde à amostra que apresentou melhores resultados nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Já na segunda parte, observa-se o oposto, os maiores valores de α , são referentes às amostras que apresentaram os piores comportamentos no que diz respeito à resistência à corrosão. Provavelmente este fato está ligado a defeitos e porosidades da própria camada cerâmica.

Ainda de acordo com a equação, com respeito ao parâmetro Q , quanto maior seu valor, menor a resistência à corrosão da camada. Observa-se de acordo com a Tabela 4.5, são exibidos maiores valores de Q para as amostras que apresentam melhores comportamentos corrosivos, tanto para Q_1 quanto para Q_2 .

CONCLUSÃO

Sóis liofilizados precursores de óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com diferentes porcentagens do precursor de TiO_2 (5%, 10%, 15% e 20%, em valores nominais), foram caracterizados por diversas técnicas e suas propriedades anticorrosivas avaliadas, quando os mesmos foram utilizados como recobrimentos superficiais para o aço AISI 1020.

Nos ensaios de difração de raios X apenas duas fases cristalinas foram observadas, o anatase (TiO_2) e a boemita (AlOOH). No entanto, com baixa cristalinidade do sol liofilizado para os dois compostos.

As análises dos raios X, utilizando a técnica de refinamento de *Rietveld*, indicaram que o tamanho dos cristais da fase anatase e da fase boemita são nanométricos, com tamanho de cristais similares, em todas as concentrações do sol precursor da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. O tamanho médio do cristalito de anatase foi de 3,25 nm e de boemita 3,07 nm.

Na análise térmica as composições do sol precursor da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ apresentaram comportamentos térmicos diferentes. Em baixas quantidades do sol precursor de TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, foram observadas declives abruptos, formando degraus, na curvas de TG, indicando a eliminação rápida de compostos, acompanhados de picos exotérmicos intensos, observados nas curvas DSC. Esses comportamentos não foram observados nas composições do sol precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$, que apresentaram perda de massa suave, para essa mesma faixa de temperatura.

Todavia, em temperaturas acima de 500°C , a desidroxilação das composições com maiores quantidades nominais de titânio, foram mais acentuadas do que em composições mais baixas.

Foi observado que a composição do sol liofilizado precursor da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ influenciou na temperatura de cristalização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para os sóis com mais baixas quantidades dos precursores de TiO_2 , composições $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$, a temperatura de cristalização da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi ligeiramente superior e em quantidades mais elevada, composições $\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{TiO}_2$, a temperatura foi a mesma, como segue; 1136°C (5% TiO_2), 1121°C (10% TiO_2), 1103°C (15% TiO_2) e 1103°C (20% TiO_2).

No estudo dos sóis liofilizados precursores da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a composição não interferiu nas bandas apresentadas, nem nas intensidades delas. Foram detectadas bandas de absorção relativas a ligações químicas dos íons Ti, Al, O, C e H, sem, no entanto a intensidade delas terem sido modificadas, pela variação da quantidade dos precursores de TiO_2 e Al_2O_3 .

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram observadas que os sóis liofilizados precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ distribuição homogênea dos elementos químicos Al, Ti, O, C e Au, em todas as composições. A presença do C decorre dos compostos orgânicos utilizados na síntese sol-gel e do Au, é devido ao recobrimento das espécies para a realização do ensaio. Foram observados que os sóis, em todas as composições, após a liofilização, apresentaram-se na forma aglomerada.

A análise do tamanho de partículas demonstrou os sóis liofilizados da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ eram formados por partículas nanométricas, para todas as composições. Com essa informação conclui-se que esses sóis são nanocompósitos precursores de óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, uma vez que na análise de raios x fases do anatase e da boemita foram identificadas.

Adicionalmente, conclui-se que a distribuição do tamanho de partícula é monomodal, apresentando apenas uma família de tamanho e que, o tamanho das partículas, de cada composição, não sofreu alterações consideráveis pela variação da quantidade do precursor de TiO_2 que foi usada na síntese desses sóis.

As análises das camadas depositadas por microscopia de força atômica sugeriram a presença de pontos de corrosão na superfície do metal sem recobrimento.

As imagens de AFM obtidas nas superfícies dos aços revestidos com os sóis liofilizados da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, permitem concluir que as camadas desses sóis são uniformes, livres de trincas e fissuras, com morfologia em grânulos. A morfologia em grânulos não foi perfeitamente identificada para a composição $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{TiO}_2$. No entanto, acredita-se que problemas operacionais podem ter interferido na obtenção desse resultado.

Nas imagens de AFM das composições $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$ identifica-se que antes da realização do ensaios foram observadas protuberâncias, semelhantes

aquelas do aço sem revestimento, que podem ser pontos de corrosão na amostra, antes da realização do ensaio, por exemplo na amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%\text{TiO}_2$.

As imagens obtidas através da microscopia óptica apresentam pequenos pontos com coloração diferente do restante da camada antes dos ensaios eletroquímicos, gerando a suspeita de que pontos de corrosão ocorrem nas amostras, antes destas serem ensaiadas. Esta suspeita pôde ser confirmada pela microscopia de força atômica, onde estes pontos aparecem claramente como picos nas imagens, que quando comparadas à amostra sem recobrimento e as referências, indicam que realmente existe a presença de corrosão antes da realização de ensaios eletroquímicos.

Acredita-se que o processo de deposição das amostras teve grande influência neste resultado, pois, apesar de todos os cuidados tomados para a realização do “*dip-coating*”, não foi possível eliminar por completo a corrosão pré-existente nas amostras. O fato do meio de redispersão do sol liofilizado escolhido ter sido água deionizada também pode ter influenciado o resultado final, já que o meio pode ter contribuído para o surgimento dos pontos de corrosão antes dos ensaios.

As curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas exibem uma melhoria no comportamento corrosivo das amostras recobertas com as porcentagens de 5% e 15% de óxido de titânio, se comparadas à amostra sem recobrimento. Possivelmente estas amostras apresentavam menor concentração de pontos de corrosão antes dos ensaios, levando a crer que é necessário um melhor controle do processo de deposição. Com respeito à densidade de corrente, a amostra recoberta com o teor de 5% de óxido de titânio apresenta o menor valor dentre todos os corpos de prova ensaiados.

Outro aspecto importante observado na análise das curvas de polarização é a melhoria da reprodutibilidade do potencial de corrosão das amostras recobertas, se comparadas às amostras sem recobrimento, sendo visível que as amostras recobertas pelo sol liofilizado apresentam uma menor dispersão dos resultados.

O teste de Tukey demonstrou em relação ao comportamento estatístico, que com respeito ao potencial de corrosão, todas as amostras recobertas são significativamente diferentes das amostras sem recobrimento, o mesmo teste realizado entre as amostras recobertas não demonstra diferença significativa; o mesmo encontrado para a comparação do resultado de densidade de corrente para todos os grupos estudados.

No monitoramento de circuito aberto, observa-se uma queda do potencial ao fim do período de ensaio, podendo indicar a presença de trincas e defeitos puntiformes na camada, sendo também uma explicação para os resultados dos potenciais de corrosão não serem tão satisfatórios quanto o esperado.

A espectroscopia de impedância eletroquímica exibe o módulo das amostras recobertas superior ao da amostra sem recobrimento, indicando uma leve melhoria do comportamento corrosivo, conforme observado nas curvas de polarização potenciodinâmica.

O emprego do circuito elétrico equivalente indicou um aumento dos valores do parâmetro Q exatamente para as amostras que exibiram melhores comportamentos corrosivos, indicando uma coerência com os resultados apresentados.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, F.; BENSABA, R.; TARORÉ, H. Effect of Hg^{2+} doping and of the annealing temperature on the nanostructural properties of TiO_2 thin films obtained by sol-gel method. *Comptes Rendus Chimie*, n. 17, p. 1176 – 1183, 2014.
- AHENACH, J.; COOL, P.; VASANT, E. Enhanced Bronsted acidity created upon Al-grafting of porous clay heterostructures via aluminium acetylacetonate adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, p. 5750 – 5755, 2000.
- AHK – Losungen Durch Technik. *Dip-Coating*. Deutschland, 2015. Disponível em: <<http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1>>. Acesso em: 14 jan. 2015.
- ANTONIASSI, J. L. *A difração de raios x com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*. 2010. 111f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ARIER, U. O. A.; TEPEHAN, F. Z. Influence of Al_2O_3 - TiO_2 ration on the structural and optical properties of Al_2O_3 - TiO_2 nano-composite films produced by sol gel method. *Composites: part B*, n. 58, p. 147 – 151, 2014.
- BALTES, H.; BRAND, O.; WAELTI, M. Packaging of CMOS MEMS. *Microelectronics Reability*, v. 40, p. 1255 – 1262, 2000.
- BENITO, H.; SÁNCHEZ, T.; ALAMILLA, R.; HERNÁNDEZ, J.; ROBLES, G.; DELGADO, F. Synthesis and physicochemical characterization of titanium oxide and sulfated titanium oxide obtained by thermal hydrolysis of titanium tetrachloride. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 737 – 745, 2014.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARVALHO, J. B. R.; SILVA, R. S.; CESARINO, I.; MACHADO, S. A. S.; EGUILUZ, K. I. B.; CAVALCANTI, E. B.; SALAZAR-BANDA, R. Influence of the annealing temperature and metal salt precursor on the structural characteristics and anti-corrosion barrier effect of CeO_2 sol-gel protective coatings of carbon steel. *Ceramics International*, n. 40, p. 13437 – 13446, 2014.
- CHANG, S.; CHEN, J; HSIAO, S.; LIN G. Nanohardness, corrosion and protein adsorption properties of $CuAlO_2$ films deposited on 316L stainless steel for biomedical applications. *Applied Surface Science*, n. 289, p. 455 – 461, 2014.
- CHERAGHI, H.; SHAHMIRI, M.; SADEGHIAN, Z. Corrosion behavior of TiO_2 – NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, n. 522, p. 289 – 296, 2012.

DENARI, G. B. *Princípios e aplicações de análise térmica*. 2012. 40f. Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2012.

ELIAS, V.; FISHMAN, K. L.; CHRISTOPHER, B. R.; BERG, R. R. Corrosion/Degradation of Soil Reinforcements for Mechanically Stabilized Earth Walls and Reinforced Soil Slopes. *U. S. Department of Transportation Publication Federal Highway Administration*, No. FHWA-NHI-09-087, 2009.

FARIA, E.; MARÇAL, A.; NASSAR, E.; CIUFFI, K.; CALEFI, P. Sol-gel TiO₂ thin films sensitized with the mulberry pigment cyanidin. *Materials Research*, n. 4, p. 413 – 417, 2007.

FEI, Y. H.; HUANG, C. Z.; LIU, H. L.; ZOU, B. Mechanical properties of Al₂O₃-TiC-TiN ceramic tool materials. *Ceramic International*, n. 40, p. 10205 – 10209, 2014.

FERREIRA, A. R.; MARTINS, M. J. F.; KONSTANTINOVA, E.; CAPAZ, R. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations. *J. Solid State Chem.*; v. 184, p. 1105-1111, 2011.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A.A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Rev. Virtual Quim.* V. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.

FUERTES, V.; NEGRE, C.; OVIEDO, M.; BONAFÉ, F.; OLIVA, F.; SÁNCHEZ, C. A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO₂. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, n. 25, p. 1-7, 2013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, n. 238, p. 37, 1972

GIACCHERO, L. F. *Estudo da resistência à corrosão de filmes orgânicos para proteção temporária do aço-carbono e aço galvanizado*. 2013. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013.

GUIZARD, C.; VACASSY, R.; PALMERI, J.; COT, L. Influence of the interface on the filtration performance of nanostructured zirconia ceramic. *Nanostructured Materials*, n. 1, p. 77-88, 1998.

HANAOR, D.; SORRELL, C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 855 – 874, 2011.

HINES, W.; MONTGOMERY, D.; GOLDSMAN, D.; BORROS, C. *Probabilidade e Estatística na Engenharia*. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

IMI TAMI – Israel Chemical Research Center. *Corrosion testing*. 2011. Disponível em: <<http://www.tami-imi.com/corrosion-testing>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

JANOSOVITS, U.; ZIEGLER, G.; SCHARF, U.; WOKAUN, A. Structural characterization of intermediate species during synthesis of Al₂O₃ – aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 210, p. 1-13, 1997.

JIANXIN, D. Friction and wear behaviour of Al₂O₃/TiB₂/SiC_w ceramic composites at temperatures up to 800°C. *Ceramics International*, n. 27, p. 135 – 141, 2001.

KASHYAP, D.; DWIVEDI, P. K.; PANDEY, J. K.; KIM, Y. H.; KIM G. M.; SHARMA, A.; GOEL, S. Application of electrochemical impedance spectroscopy in bio-fuel cell characterization: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 39, p. 20159 – 20170, 2014.

KENANAKIS, G.; VERNARDOU, D.; DALAMAGKAS, A.; KATSARAKIS, N. Photocatalytic and electro oxidation properties of TiO₂ thin films deposited by sol-gel. *Catalysis Today*, n. 240, p. 146 – 152, 2005.

KIRTAY, S. Preparation of hybrid silica sol-gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, n. 77, p. 1861 – 1866, 2014.

KYTÖKIVI, A.; RAUTIAINEN, A.; ROOT, A. Reaction of acetylacetone vapour with - alumina. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 93, p. 4079-4084, 1997.

LAMBERT, C. K.; GONZALEZ, R. D. Effect of binder addition on the properties of unsupported -Al₂O₃ membranes. *Materials Letters*, n. 38, p. 145-149, 1999.

LATIFI, A.; IMANI, M.; KHORASANI, M. T.; JOUPARI, M. D. Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications. *Surface & Coatings Technology*, n. 21, p. 1-12, 2013.

LIU, C.; LIN, G.; YANG, D.; QI M. In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316L stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, n. 200, p. 4011 – 4016, 2006.

M&S – Manutenção e suplementos. *Dióxido de titânio e óxido de alumínio*. 2015. Disponível em: <<http://www.manutencao.esuprimentos.com.br/conteudo/6480-oxido-de-aluminio/>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. *Cerâmicas*, n. 51, p. 52 – 57, 2005.

MARIN, E.; GUZMAN, L.; LANZUTTI, A.; ENSINGER, W.; FEDRIZZI, L. Chemical and mechanical characterization of TiO₂/Al₂O₃ atomic layer depositions on AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, n. 211, p. 84-85, 2012.

MARIN, E.; GUZMAN, L.; LANZUTTI, A.; ENSINGER, W.; FEDRIZZI, L. Multilayer Al₂O₃ / TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel. *Thin Solid Films*, n. 522, p. 283 – 288, 2012.

- MASANTA, M.; GANESH, P.; KAUL, R.; CHOUDHURY, A. Microstructure and mechanical properties of $TiB_2 - TiC - Al_2O_3 - SiC$ composite coatings developed by combined SHS, sol-gel and laser technology. *Surface & Coatings Technology*, n. 204, p. 3471 – 3480, 2010.
- MASANTA, M.; SHARIFF, S. M.; CHOUDHURY, A. R. A comparative study of the tribological performances of laser clad $TiB_2 - TiC - Al_2O_3$ composite coatings on AISI 1020 and AISI 304 substrates. *Wear*, n. 271, p. 1124 – 1133, 2011.
- MENDONÇA, C. G.; RAETANO, C. G. Tensão superficial estática de soluções aquosas com óleos minerais e vegetais utilizados na agricultura. *Engenharia Agrícola*, n. 27, p. 16-23, 2007.
- MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. V.; MAINIER, F. B. Corrosão: Um exemplo do fenômeno químico. *Química Nova na Escola*, n. 19, p. 11 – 14, 2004.
- MIKHELASHVILI, V.; EISENSTEIN, G. Composition, surface morphology and electrical characteristics of $Al_2O_3 - TiO_2$ nanolaminates and AlTiO films on silicon. *Thin Solid Films*, n. 515, p. 346 – 352, 2006.
- MOHAMMADI, M. R. Semiconductor $TiO_2 - Al_2O_3$ thin film gas sensors derived from aqueous particulate sol-gel process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, n. 27, p. 711 – 718, 2014.
- NARASINGHA, P. Effects of Particle Size Distribution and Packing Characteristics on the Preparation of Highly-Loaded Coal-Water Slurry. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, n. 1, p. 31 – 35, 2012.
- NASCIMENTO, S. F. *Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos $Nb_2O_5 - Al_2O_3$* . 2005. 153f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.
- OLARTE, O.; BARBÉ, K.; MOER, W. V.; INGELGEM, Y. V.; HUBIN, A. Measurement and characterization of glucose in NaCl aqueous solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomedical Signal processing and Control*, n.14, p. 9 – 18, 2014.
- OLIVEIRA, D. M. F. *Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico)*. 2009.153f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2009.
- PASCHOAL, A. L. *Avaliação da resistência à corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitrato de titânio*. 1998. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo – São Carlos, 1998.
- PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D.; 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, p. 1584-1587, 1997.

- QUIANCHENG. *1020 Steel Pipe*. China, 2015. Disponível em: <<http://www.steelpipechn.com/steelpipe1/sta889.html>>. Acesso em: 20 jan. 2015.
- RATH, P. C.; BESRA, L.; SINGH, B. P.; BHATTACHARJEE, S. Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies. *Ceramics International*, n. 38, p. 3209 – 3216, 2012.
- RIOS, E. C.; ZIMER, A. M.; PEREIRA, E. C.; MASCARO, L. H. Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. *Electrochimica Acta*, n. 124, p. 211 – 217, 2014.
- RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E.; MAFLA, A.; ANDRADE, G.; LATORRE, G. Obtencion de soles estables de sílice – titânia utilizando como acomplejant acetilacetato. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v. 22, n.1, 2002.
- SAHNESARAYI, M.K.; SARPOOLAKY, H.; RASTEGARI, S. Effect of heat treatment temperature on the performance of nano-TiO₂ coating in protecting 316L stainless steel against corrosion under UV illumination and dark conditions. *Surface and Coatings Technology*, n. 258, p. 861 – 870, 2014.
- SCHMIDT, H.; MENNIG, M. Wet coating technologies for glass. *INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany, 2000*. Disponível em: <<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>>. Acesso em : 20 jan. 2015.
- SHARIFNABI, A.; FATHI, M. H.; EFTEKHARI YEKTA, B.; HOSSAINALIPOUS, M. The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. *Applied Surface Science*, n. 288, p. 331-340, 2014.
- SHARMA, P. K.; VARADAN, V. V.; VARADAN V. K. A critical role of Ph in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size α -Al₂O₃ with high surface area. *Journal of European Ceramic Society*, n. 23, p. 659 – 666, 2003.
- SHEN, G. X.; CHEN, Y. C.; LIN, C. J. Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, n.489, p.130 – 136, 2005.
- SILVA, D. P. *Comportamento tribocorrosivo do aço inoxidável e de ligas de titânio em meio salino*. 2014. 167f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.
- SILVA, M.; FREDERICO, A.; SILVA, A.; MONTANUCCI, J.; JUNIOR, O.; MELQUIADES R.; DALL'ANTONIA, L. Óxidos mistos de Al₂O₃/ZrO₂ como inibidores de corrosão em aço SAE 1020. *Orbital: the Electronic Journal of Chemistry*, n. 4, p. 264 – 270, 2013.

SIMIN, J.; REZA, M.; ABDOLREZA, N. Synthesis of spongelike mesoporous anatase and its photocatalytic properties. *J. Chem. Chem. Eng.*, n.2, p. 37 – 42, 2010.

SMIRNOV, B. I.; NIKOLAEV, V.I.; ORLOVA, T.S.; SHPEIZMAN, V.V.; ARELLANO-LOPEZ, A.R.; GORETTA, K.C.; SINGH, D.; ROUTBOURT, J.L.. Mechanical properties and microstructure of an Al₂O₃–SiC–TiC composite. *Materials Science and Engineering: A*, n. 242, p. 292 – 295, 1998.

SUJITH KUMAR, S.; SERESH, S.; ANEESH, C. R.; SANTHOSH KUMAR, M.C.; PRAVEEN, A.S.; RAJI K. Flow boiling heat transfer enhancement on copper surface using Fe doped Al₂O₃ – TiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science*, n. 334, p. 102 – 109, 2015.

TANG, A.; DENG, Y.; JIN, J.; YANG, H. ZnFe₂O₄ Nanoparticles within Mesoporous MCM-41. *Scientific World Journal*, p. 1-8, 2012.

TAYLOR, D. J.; FLEIG, P. F.; SCHWAB, S. T.; PAGE, R. A. Sol-gel derived , nanostructured oxide lubricant coatings. *Surface and Coating Technology*, n. 120-121, p. 465-469, 1999.

TRAVESA, E.; BARONCINI, M.; BARTOLOMEO, E.; GUSMANO, G.; INNOCENZI, P.; MARTUCCI, A.; BEARZOTTI, A. Electrical humidity response of sol-gel processed undoped and álcali-doped TiO₂ – Al₂O₃ thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, n.9, p. 753 – 758, 1999.

VAGHARI, H.; SADEGHIAN, Z.; SHAHMIRI, M. Investigation on synthesis, characterization and electrochemical properties of TiO₂-Al₂O₃ nanocomposites thin film coated on 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, n 205, p. 5414 – 5421, 2011.

VILLEGAS, M. A.; APARICIO, M.; DURAN, A. *Journal of Non- Crystalline Solids*, n. 218, p. 146, 1997.

WANG, X.; GAO, Y.; LI, Y.; YANG, T. Effect of yttrium on the corrosion behavior of 09CrCuSb alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*, n. 87, p. 211 – 217, 2014.

WANG, Y.; TIAN, W.; ZHANG, T.; YANG, Y. Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed Al₂O₃ – 13%TiO₂ coatings. *Corrosion Science*, n. 51, 2924 – 2931, 2009.

WOODLEY, S.; CATLOW, C. Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm. *Computational Materials Science*, vol. 45, no. 1, p. 84-95, 2009.

WU, Z.; WU, Q.; DU, L.; JIANG, C.; PIAO, L. Progress in the synthesis and applications of hierarchical flower-like TiO₂ nanostructures. *Particuology*, n. 12, p. 61 – 70, 2014.

YAMAGUCHI, N.; TADANAGA, K.; MATSUDA, A.; MINAMI, T.; TATSUMISAGO, M. Formation of anti-reflective alumina films on polymer substrates by the sol-gel

process with hot water treatment. *Surface and Coatings Technology*, n.201, p. 3653-3657, 2006.

YILMAZ, R. ; KURT, A.O.; DEMIR, A.; THAT, Z. Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃ – TiO₂ plasma spraying coating. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 27, p. 1319 – 1323, 2007.

YILMAZ, S.; IPEK, M.; CELEBI, G. F.; BINDAL, C. The effect of bond coat on mechanical properties of plasma-sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃ – 13%TiO₂ coatings on AISI 316L stainless steel. *Vacuum*, n. 77, p. 315 – 321, 2005.

YUSOFF, N. H. N.; GHAZALI, M. J.; ISA, M. C.; DAUD, A. R.; MUCHTAR, A. Effects of powder size and metallic bonding layer on corrosion behavior of plasma-sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ coated mild steel in fresh tropical seawater. *Ceramics International*, n.39, p. 2527 – 2533, 2013.

ZARAVEH , M. A.; SARHAN, A. A. D. M.; RAZAK, B. B. A.; BASIRUN, W. J. Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications. *Ceramics international*, n. 40, p. 14267 – 14277, 2014.

ZURLINI, P.; LORENZI, A.; ALFIERI, I.; GNAPPI, G.; MONTERO, A.; SENIN, N.; GROPPETTI, R.; FABBRI, P. Titanium and zirconium hard coatings on glass substrates prepared by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, n. 517, p. 5881 – 5887, 2009.