

Copyright 2016, ABRACO

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

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

**Avaliação da corrosão de revestimentos de conversão para filme de alumina produzido por *dip coating* em sol-gel**

**Antonio V. C. Braga<sup>a</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>b</sup>, Lilian F. de Senna<sup>c</sup>**

**Abstract**

The sol-gel dip coating technique stands out for producing homogeneous coatings with controlled thickness and porosity. However, in some cases a weakly bound and non-protective oxide is formed on the interface coating/metal during deposition, which results in properties that compromise the coating quality. Thus, the application of conversion coatings is an alternative to facilitate the production of coatings and paintings. In this study we tested different conversion coatings ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  and  $\text{SiO}_2+\text{AlO}(\text{OH})$ ) to alumina coating on 1020 carbon steel substrate, with the purpose of comparing them with the conventional application of zinc phosphate. The surface modifications were determined by scanning electronic microscopy and X-ray diffraction. The corrosion resistance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy tests and polarization curves (anodic and cathodic) in NaCl solution of 3.5% (w/v). All conversion coatings studied under alumina coating seems to improve the corrosion resistance of 1020 carbon steel. The coating that showed the best behavior was the alumina produced upon conversion layer of  $\text{AlO}(\text{OH})$ , indicating that it can replace further the phosphating process.

**Keywords:** Alumina, *Dip coating*, Sol-gel, Conversion coating.

**Resumo**

A técnica de *dip coating* em sol-gel se destaca por produzir revestimentos homogêneos com espessura e porosidade controladas. No entanto, em alguns casos, um óxido fracamente ligado e não protetor é formado na interface revestimento/metal durante a deposição, o que resulta em propriedades que comprometem a qualidade do revestimento. Dessa forma, a aplicação de revestimentos de conversão é uma alternativa para facilitar a produção de revestimentos e pinturas. Neste trabalho foram testadas diferentes camadas de conversão ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  e  $\text{SiO}_2+\text{AlO}(\text{OH})$ ) para revestimento de alumina sobre substrato de aço carbono 1020, com o objetivo de compará-las com a aplicação convencional de fosfato de zinco. As modificações de superfície foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A resistência à corrosão foi avaliada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização (anódica e catódica) em solução de NaCl 3,5% (m/v). Todos os revestimentos de conversão estudados sob revestimento de alumina parecem melhorar a resistências à corrosão do aço carbono 1020. O revestimento que apresentou o melhor comportamento foi o de alumina produzido sobre camada de conversão de  $\text{AlO}(\text{OH})$ , indicando que esta possa substituir, futuramente, o processo de fosfatização.

**Palavras-chave:** Alumina, *Dip coating*, Sol-gel, Revestimento de conversão.

<sup>a</sup> Aluno de Mestrado, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>b</sup> DSc, Professora adjunta – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>c</sup> DSc, Professora adjunta – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

---

## Introdução

---

Um dos revestimentos cerâmicos mais utilizados na indústria são os à base de óxido de alumínio, devido à sua elevada resistência ao desgaste e à corrosão. São utilizados em ambientes mais agressivos, com vida útil geralmente mais longa do que a do material estruturado usado como substrato. Além disso, a alumina apresenta adesão razoável numa grande quantidade de substratos, o que a torna um material atraente para a produção de revestimentos (1).

Uma das técnicas de produção de revestimento de alumina que se destaca por não necessitar de condições elevadas de temperatura e pressão é a deposição por *dip coating* em sol-gel (2, 3, 4), que consiste na retirada de um substrato de uma sol fluida, com a ocorrência de drenagem gravitacional e evaporação do solvente, acompanhadas por reações de hidrólise e condensação, que permitem a deposição de um filme fino (5). As principais vantagens da utilização dessa técnica, substituindo outras mais convencionais, são a homogeneidade do revestimento e o controle da espessura do filme e da sua porosidade (6). Além disso, a técnica possibilita o recobrimento de substratos com diferentes formatos (7) e naturezas (8).

No entanto, em casos em que os substratos são metais que sofrem corrosão facilmente, como o aço carbono ou o aço doce, um óxido fracamente ligado e não protetor é formado na interface revestimento/metal, o que resulta em propriedades ruins do revestimento (9). Vários estudos têm sido relatados na literatura utilizando fosfato de zinco como camada de conversão entre o substrato metálico e o revestimento formado por sol-gel, para diminuir o efeito do fenômeno mencionado (4, 10, 11).

Entretanto, a aplicação da camada de fosfato de zinco requer uma etapa posterior de lavagem para remoção do resíduo ácido, o que gera uma considerável quantidade de efluente na indústria (12). Além disso, apesar do fosfato de zinco melhorar a aderência e a resistência mecânica do revestimento de alumina, estudos anteriores mostraram que o mesmo não melhora a resistência à corrosão desse tipo de revestimento (4, 10). Algumas camadas de conversão alternativas são relatadas na literatura, resultando numa camada de barreira eficiente e aumentando a proteção à corrosão (13).

Neste trabalho, diferentes camadas de conversão alternativas –  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2 + \text{AlO}(\text{OH})$  – foram comparadas com camada de conversão de fosfato de zinco no que tange à resistência à corrosão do aço carbono 1020 recoberto com alumina.

---

## Metodologia

---

### Preparo do substrato

Corpos de prova de aço carbono 1020 de 4 cm<sup>2</sup> foram lixados em lixa d'água de diferentes granulometrias, de 120 mesh a 600 mesh. Em seguida, foram polidos em alumina metalográfica com tamanho de partícula de 3 µm. Imediatamente antes da deposição, os mesmos foram limpos em acetona dentro de ultrassom durante cinco minutos e, em seguida, desengordurados em solução de  $\text{KOH}$  4 mol L<sup>-1</sup> durante 5 minutos a 75°C.

### Formação das camadas de conversão

#### Produção do banho de fosfatização

A solução fosfatizante foi preparada segundo a Tabela 1, em água deionizada (14).

**Tabela 1 – Composição da solução de fosfato de zinco**

Substância	Concentração (g L <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	521,4
HNO <sub>3</sub>	363,3
ZnO	160,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,032
NaNO <sub>2</sub>	1,5

#### Produção da sol-gel de sílica (SiO<sub>2</sub>)

Para o preparo da sol-gel de sílica utilizou-se tetraetilortosilicato (TEOS) como o silano precursor, etanol (EtOH) e água como solventes, e ácido acético como catalisador, para a reação de hidrólise necessária para formação do gel. A razão molar de TEOS:H<sub>2</sub>O:EtOH utilizada na solução foi de 4:90,5:5,5. O ácido acético concentrado foi adicionado lentamente durante a agitação até que o pH da solução chegasse a 2,5. A solução foi agitada por quatro horas e utilizada no dia seguinte.

#### Produção da sol-gel de boehmita (AlO(OH))

Foi utilizada Boehmita Disperal P2, gentilmente cedida pela Sasol, para preparar solução de 0,4 mol L<sup>-1</sup> em água. A solução foi agitada por seis horas e utilizada no dia seguinte.

#### Produção das camadas de conversão

A camada de conversão de fosfato foi produzida a partir da imersão dos cupons devidamente preparados na solução fosfatizante durante 12 minutos a 45°C. Depois disso, os cupons foram lavados com água deionizada, etanol e secos em ar frio.

Foram produzidas, utilizando o equipamento de Dip Coating Marconi, três outras diferentes camadas de conversão: Boehmita (AlO(OH)), Sílica (SiO<sub>2</sub>) e Sílica+Boehmita (SiO<sub>2</sub>+AlO(OH)). A primeira foi formada a partir da imersão do substrato devidamente preparado em sol de boehmita durante 60 segundos e retirada com velocidade controlada de 100 mm min<sup>-1</sup>. O filme secou a temperatura ambiente durante 2 minutos e foi levado a forno mufla a 500°C durante 2 horas. O mesmo procedimento foi realizado para a produção da camada de sílica, substituindo a sol de boehmita da descrição anterior, por sol de sílica.

O filme de Sílica+Boehmita foi produzido a partir da imersão do substrato preparado em sol de sílica durante 60 segundos. O substrato foi retirado com velocidade de 100 mm min<sup>-1</sup> e o filme foi seco em temperatura ambiente durante 2 minutos. Em seguida, o mesmo foi imerso em sol de boehmita e permaneceu em contato durante 60 segundos, depois dos quais foi retirado com velocidade 100 mm min<sup>-1</sup> e seco em temperatura ambiente durante 2 minutos. Depois da formação dos dois filmes, um sobre o outro, o cupom foi levado a forno mufla a 500°C durante 2 horas para formação da camada de conversão (13).

## **Formação do revestimento de alumina**

### *Produção da sol-gel de alumina ( $Al_2O_3$ )*

A sol de alumina foi preparada utilizando isopropóxido de alumínio como precursor, ácido acético como catalisador, etanol como solvente e água. As razões molares utilizadas foram água:precursor = 20; solvente:precursor = 5; e solvente:catalisador = 2,5 (7). A sol foi mantida a 70°C sob agitação durante as primeiras 4 horas e depois foi mantida à temperatura ambiente durante as 14 horas seguintes de agitação intermitente.

### *Produção do revestimento de alumina*

Os cupons revestidos com diferentes camadas de conversão foram imersos em sol de alumina, onde permaneceram durante 60 segundos, depois dos quais foram retirados com velocidade controlada de 100 mm min<sup>-1</sup>. Foram secos em temperatura ambiente durante 2 minutos e imersos novamente em sol de alumina para formar revestimento com duas camadas. Os mesmos permaneceram em contato com a sol de alumina por mais 60 segundos e foram retirados com a mesma velocidade usada anteriormente. Foram secos em temperatura ambiente durante 2 minutos e levados a forno mufla a 500°C durante 30 minutos.

## **Caracterização morfológica e estrutural**

Os revestimentos foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSMG510LV), utilizando aceleração do feixe de 20 kV e analisados com detector de elétrons secundários (SEI) e aumento de 7500 x. Também foi realizada análise de mapeamento de composição, utilizando detector para espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) no aumento de 1000 x, menor aumento analisado.

A identificação de fase dos componentes dos revestimentos de conversão foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando o difratômetro Rigaku modelo Ultima IV e radiação  $\alpha$ -Cu.

## **Caracterização eletroquímica**

Os revestimentos de alumina sobre diferentes revestimentos de conversão foram embutidos em resina resistente à água (SOS) de modo a deixar exposta apenas uma face delimitada do substrato revestido, ligados a fios condutores e utilizados como eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos. Estes ensaios foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo os demais o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e um contra-eletrodo (espiral de platina). O meio corrosivo no qual foram realizados os ensaios de caracterização eletroquímica foi uma solução de NaCl 3,5% (m/v). Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos em potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N em duplicata.

### *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)*

Inicialmente, foi realizada a estabilização do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) por 180 minutos. Em seguida, os ensaios de EIE foram realizados, aplicando uma perturbação senoidal de potencial com amplitude de 10 mV e com frequência variando de 0,01 Hz a 10<sup>5</sup>

Hz. Os resultados foram simulados e ajustados através do software Nova 1.10 Metrohm Autolab.

### *Polarização potenciodinâmica e Resistência Linear*

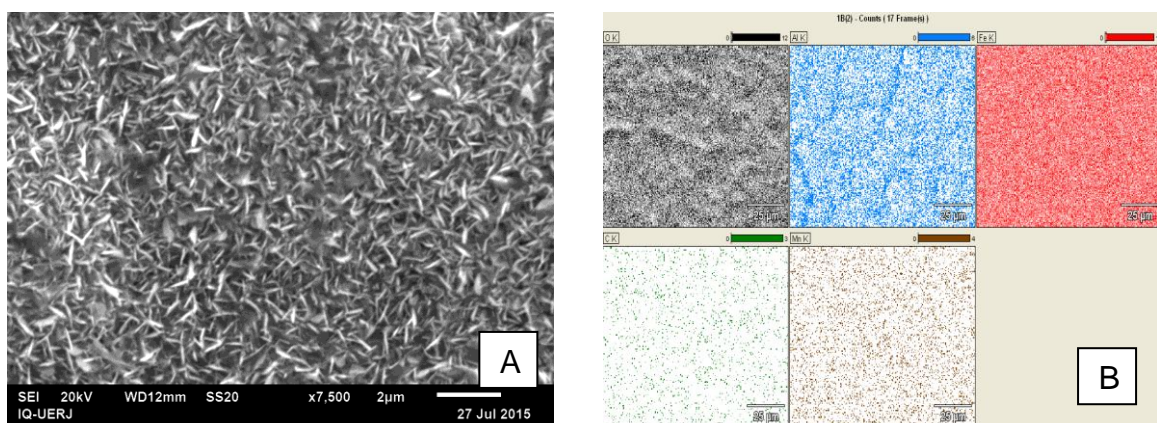
Os revestimentos foram submetidos ao ensaio de Resistência Linear através de uma polarização variando o potencial entre  $\pm 10$  mV em torno do potencial de circuito aberto para determinação do valor de  $R_p$  (resistência à polarização). Posteriormente os mesmos foram submetidos à polarização potenciodinâmica,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

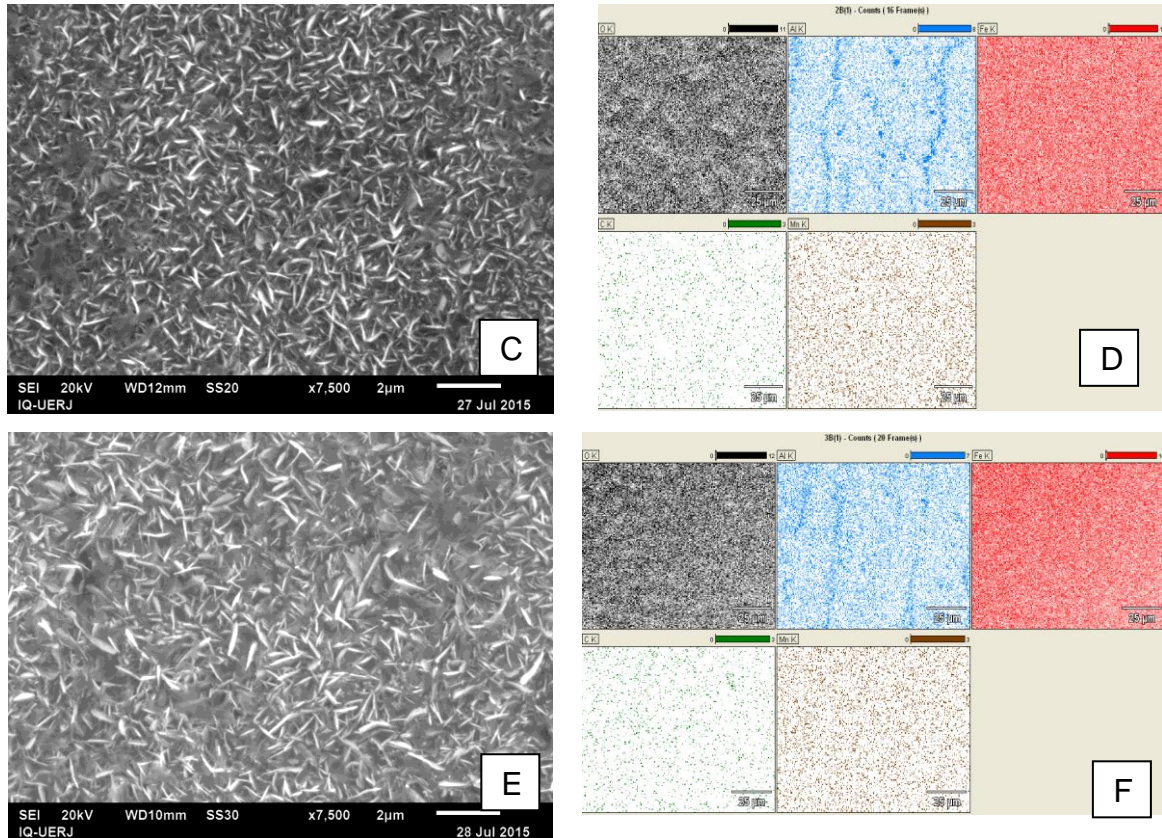
## Resultados e discussão

### Caracterização morfológica e estrutural

Pela Figura 1, pôde-se observar que não há diferença significativa, nem na topografia dos revestimentos de alumina, nem na composição, determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Todos os revestimentos formados não apresentaram defeitos, mas mostraram certa porosidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Singh e colaboradores (15) ao depositar filme de alumina em substrato de liga de alumínio e silício. As partículas apresentaram formato de agulhas, característico de óxidos (4), mostrando que os tratamentos térmicos foram eficientes na remoção dos compostos orgânicos e na oxidação do metal.

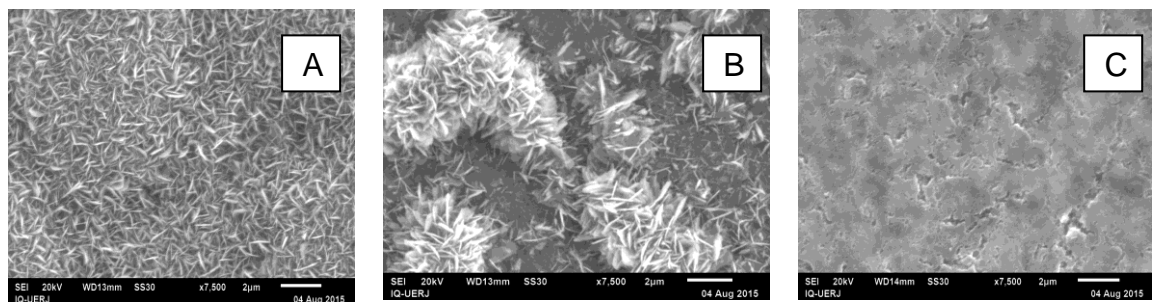
As análises de EDS identificaram os seguintes elementos: alumínio (azul) e oxigênio (preto), característicos do óxido de alumínio formado na camada mais externa do revestimento; carbono (verde), provavelmente associado à manipulação do corpo de prova; ferro (vermelho) e manganês (marrom), provavelmente oriundos do substrato de aço carbono 1020. Esses resultados corroboram com aqueles encontrados por Tiwari e colaboradores (13).





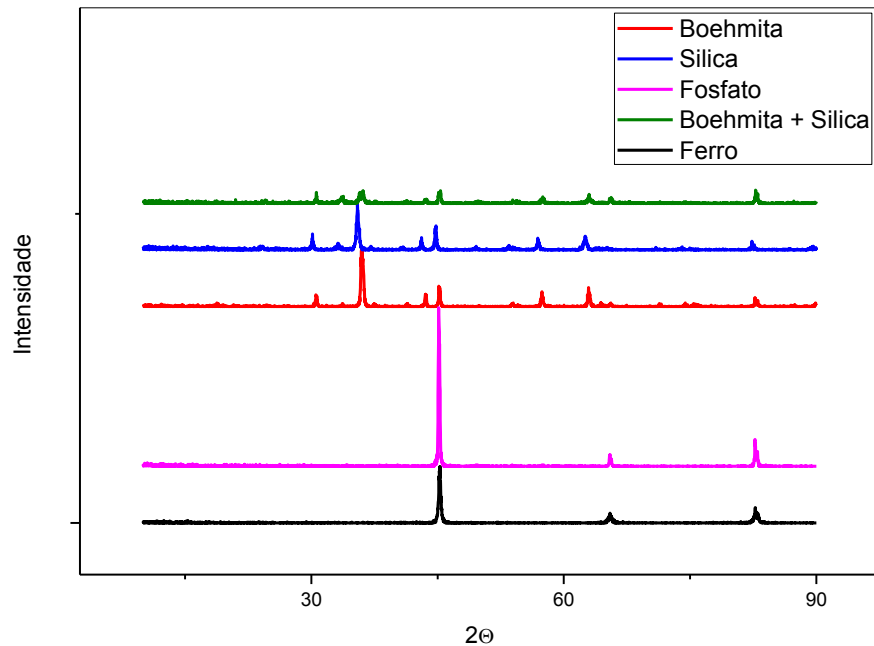
**Figura 1 – Micrografias de revestimentos de alumina depositados sobre: a-b) revestimento de conversão de Boehmita; c-d) revestimento de conversão de Sílica; e-f) revestimento de conversão de Sílica+Boehmita**

Percebe-se, porém, pela Figura 2, que as morfologias superficiais apenas das camadas de conversão são bem diferentes. Apesar de tanto a camada de  $\text{AlO}(\text{OH})$  quanto a de  $\text{SiO}_2$  apresentarem partículas em formato de agulha, é aparente que a camada de Sílica é menos homogênea que a de Boehmita, havendo mais regiões sem recobrimento. Além disso, a camada de conversão de sílica apresenta partículas com tamanhos maiores. Já a camada conjunta de Sílica+Boehmita apresentou superfície bem diferente, com ausência de estruturas pontiagudas (13) e com alguns defeitos. Esse resultado indica que provavelmente a formação do revestimento composto de Sílica+Boehmita se dá através de mecanismos diferentes dos mecanismos de formação dos revestimentos de Sílica e de Boehmita, separados.



**Figura 2 – Micrografias de revestimento de conversão de: a) Boehmita; b) Sílica; c) Sílica+Boehmita**

A análise de difração de raios X das camadas de conversão e do substrato é apresentada na Figura 3. É possível notar que a camada de conversão de fosfato apresenta os mesmos picos encontrados no difratograma de ferro, provavelmente pelo fato da espessura do filme não ser grande o suficiente para o ferro do substrato não ser detectado pela técnica.



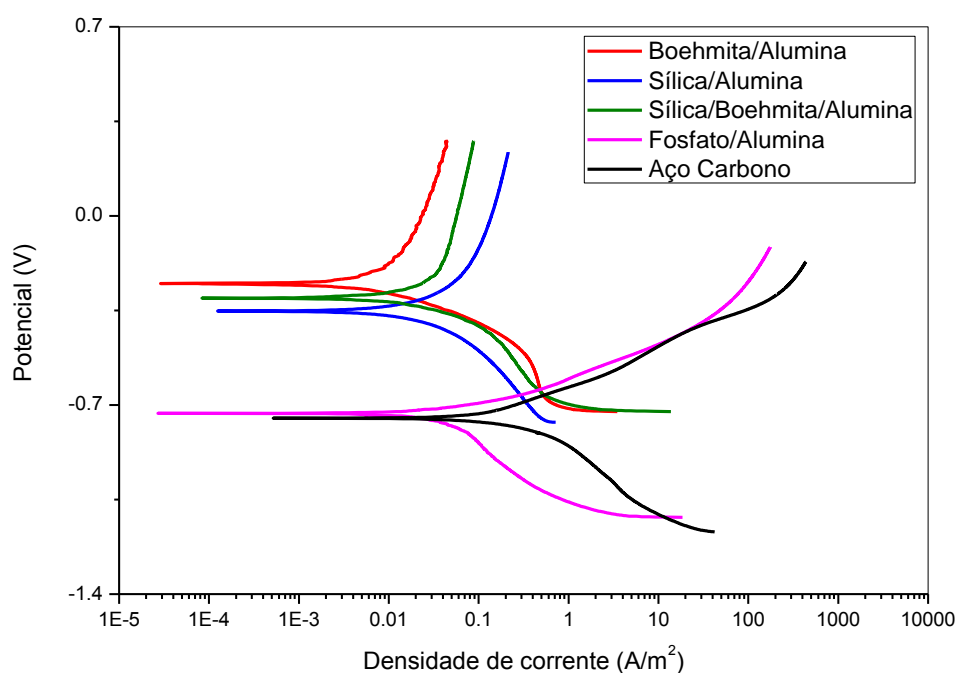
**Figura 3 – Difração de raios X dos revestimentos de conversão e do aço carbono**

Os difratogramas das camadas de conversão alternativos estudados nesse trabalho apresentam picos característicos de ferro menos intensos, o que é um indicativo de que pode haver um recobrimento mais eficiente nesses casos. Comparando os picos em  $2\theta$  igual  $35,6^\circ$  e  $43,6^\circ$ , característicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é possível notar uma ligeira diferença na intensidade, sendo o difratograma do filme de Boehmita o que apresenta maior intensidade nos picos mencionados e o de Sílica+Boehmita, aquele que apresenta menor intensidade. Esse resultado mostra que os filmes de conversão formados podem apresentar diferentes graus de cristalinidade, concordando com as micrografias mostradas na Figura 2.

## Caracterização eletroquímica

### *Polarização potenciodinâmica*

O comportamento eletroquímico dos revestimentos de alumina depositados sobre diferentes revestimentos de conversão (Fosfato de Zinco, Boehmita, Sílica e Sílica+Boehmita), sob polarização catódica e anódica em NaCl 3,5% (m/v), é mostrado na Figura 4.



**Figura 4 – Polarização potenciodinâmica de aço carbono sem e com revestimento de alumina usando diferentes camadas de conversão, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de NaCl 3,5% (m/v)**

Com base nos gráficos de polarização da Figura 4, é possível perceber que os revestimentos de alumina, independente de sobre qual revestimento de conversão foi depositado, agem aumentando a proteção à corrosão do substrato de aço carbono, apresentando potenciais de corrosão deslocados para valores de potenciais mais nobres. Porém, as curvas dos revestimentos produzidos sobre as camadas de conversão testadas no presente trabalho estão deslocadas para valores de potenciais ainda mais positivos e para densidades de corrente menores, sugerindo que revestimentos mais protetores tenham sido formados nestas condições, em comparação com os revestimentos de alumina sobre o aço submetido à fosfatização.

Na Tabela 2 estão listados os resultados dos parâmetros obtidos através da aproximação de Tafel realizada utilizando o software GPES 4.9 ( $E_{\text{corr}}$  = potencial de corrosão;  $I_{\text{corr}}$  = densidade de corrente de corrosão) e através da técnica de resistência linear ( $R_p$  = resistência à polarização). É possível observar que o revestimento com maior eficiência anticorrosiva, comparado ao aço carbono sem recobrimento, foi o revestimento de alumina depositado sobre camada de conversão de Boehmita.

Os resultados dos revestimentos produzidos sobre camadas de conversão de Sílica e de Sílica+Boehmita são muito semelhantes e, ainda que ajam na proteção à corrosão, comparando-se ao aço carbono sem recobrimento, não se mostram como uma opção tão superior ao fosfato de zinco, com base nos resultados de polarização potenciodinâmica. Provavelmente, a presença de defeitos e a falta de uniformidade nestas camadas de conversão de Sílica+Boehmita ou de Sílica, mostradas nas microscopias da Figura 2, aumentaram a taxa de difusão de espécies oxidadas do substrato para o eletrólito via interface



revestimento/solução, diminuindo assim a eficiência anticorrosiva, quando comparados ao revestimento de alumina produzido sobre camada de Boehmita (4).

**Tabela 2 – Parâmetros extraídos da extrapolação da curva de Tafel**

ENSAIO	$E_{corr}$	$I_{corr}$	$R_p$	Eficiência
	$V_{ECS}$	$A/m^2$	$\Omega$	%
<b>Boehmita/Alumina</b>	-0,249	$2,71 \times 10^{-3}$	12100	85,67
<b>Sílica/Alumina</b>	-0,352	$7,64 \times 10^{-3}$	4367	59,56
<b>Sílica+Boehmita/Alumina</b>	-0,305	$7,63 \times 10^{-3}$	4307	59,62
<b>Fosfato/Alumina</b>	-0,731	$9,73 \times 10^{-3}$	752,5	48,20
<b>Aço carbono</b>	-0,749	$1,89 \times 10^{-2}$	390,2	-

A camada de conversão de fosfato de zinco, recoberto com alumina, apresentou resultados próximos aos do aço carbono, em termos de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ . Entretanto, a formação da camada de fosfato de zinco e a boa interação entre o zinco e o alumínio podem ter levado ao pequeno, porém presente, aumento da resistência à corrosão do aço carbono no meio testado, com eficiência anticorrosiva de 48,20%. Resultados semelhantes foram encontrados por Ruhi e colaboradores (4) utilizando aço doce pré-tratado com camada de fosfato de zinco como substrato para o revestimento de alumina.

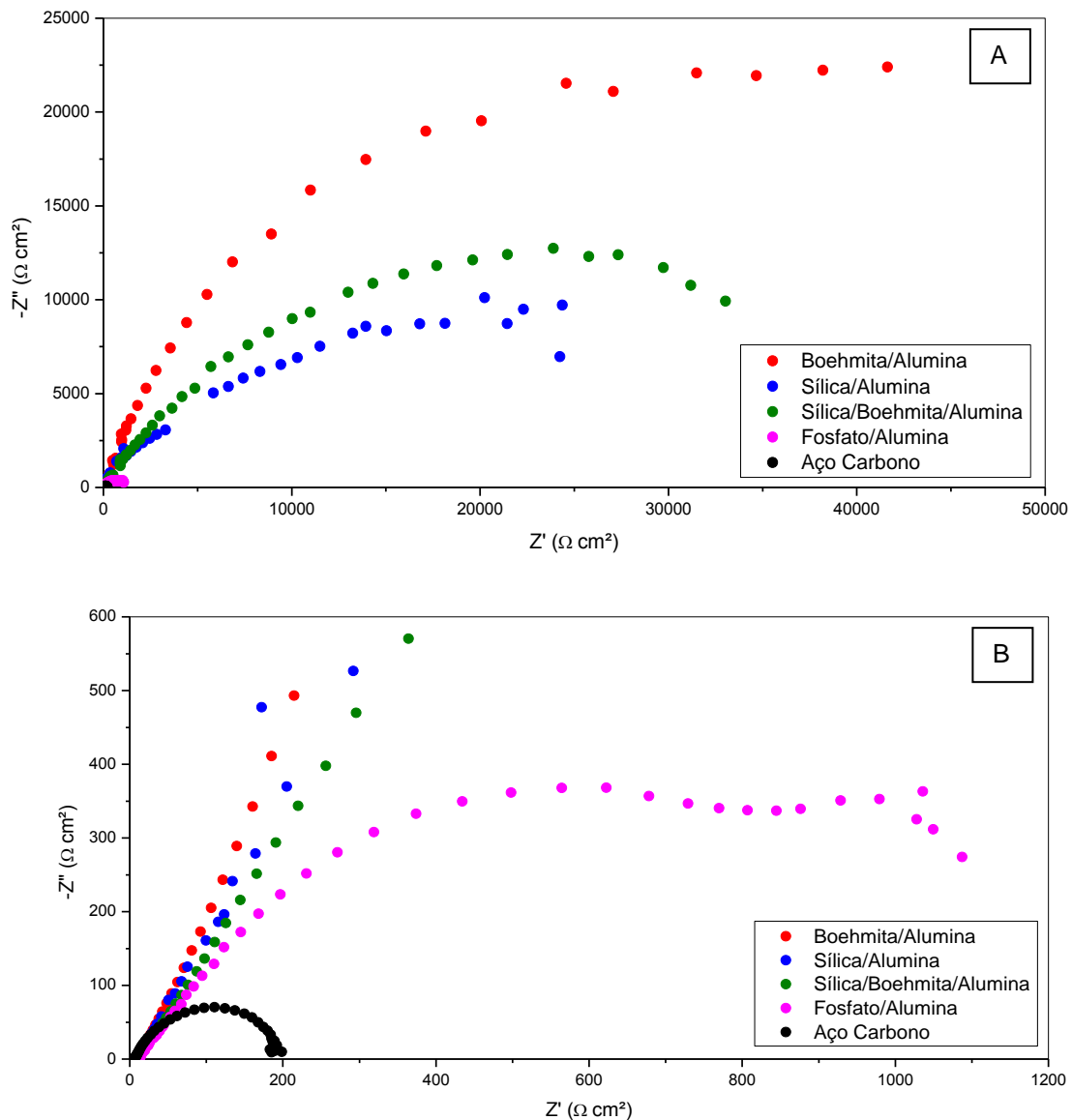
Diferente do aço carbono puro e do revestimento de alumina sobre camada de conversão de fosfato de zinco, o comportamento dos revestimentos de alumina depositados sobre as camadas de conversão alternativas estudadas demonstra o início de uma possível formação de um filme de passivação, com uma região significativa onde os valores de densidades de corrente permanecem aproximadamente constantes com a variação do potencial aplicado. Esse comportamento pode corroborar os resultados encontrados por Tiwari e colaboradores (13, 16) para revestimentos de alumina produzidos por *dip coating* em sol-gel sobre camadas de conversão de Sílica+Boehmita e sobre camada de Sílica.

#### Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os revestimentos também foram submetidos à análise de espectroscopia de impedância eletroquímica para obter mais informações quanto ao seu comportamento frente ao fenômeno de corrosão. A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist para os revestimentos e para o aço carbono sem recobrimento.

É possível perceber resultados semelhantes àqueles encontrados na polarização potenciodinâmica, confirmando que todos os revestimentos agem na proteção ao substrato de aço carbono no meio estudado, com arcos capacitivos maiores que o do aço. O arco capacitivo do revestimento de alumina produzido sobre o filme de Boehmita é bem maior que o dos demais. Esse comportamento, característico de revestimento protetor (17), também confirma os resultados de polarização.

O arco capacitivo encontrado na impedância do revestimento de alumina produzido sobre camada de fosfato de zinco apresenta um ligeiro aumento, se comparado com o aço carbono puro. Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados nas curvas de polarização, o que mostra que o revestimento de conversão de fosfato de zinco, apesar de melhorar a adesão do filme de alumina e possivelmente sua resistência mecânica, não aumenta a resistência à corrosão do substrato significativamente.



**Figura 5 – Diagrama de Nyquist dos a) revestimentos produzidos e b) ampliação para melhor visualização dos dados para aço carbono e Fosfato/Alumina, em solução de NaCl 3,5% (m/v)**

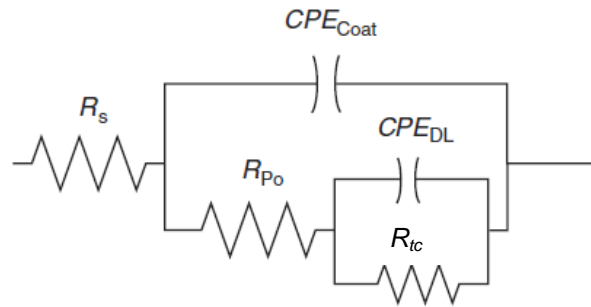
Para simular os dados de EIE dos revestimentos foi utilizado um circuito elétrico equivalente (13), como o que consta na Figura 6, onde  $R_s$  representa a resistência da solução,  $CPE_{Coat}$  representa o elemento de fase constante do revestimento,  $R_{Po}$  representa a resistência dos poros,  $CPE_{DL}$  representa o elemento de fase constante da dupla camada e  $R_{tc}$  representa a resistência à transferência de carga na interface. O ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1% (18).

As capacitâncias foram substituídas por elementos de fase constante (CPE) para melhor consistência do modelo usado com os resultados das medidas. Isso é necessário para evitar considerações que levem à perda de significado físico, já que, se tratando de um ensaio eletroquímico real, um capacitor ideal faria com que os resultados fossem ajustados de maneira menos exata (19). A capacitância é calculada em função do elemento de fase constante através da Equação 1, onde  $C_{DCE}$  é a capacitância da dupla camada elétrica, CPE é o

elemento de fase constante,  $R_{tc}$  é a resistência à transferência de carga e  $N$  é um termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo (20).

$$C_{DCE} = (CPE)^{\frac{1}{N}} \times R_{tc}^{\left(\frac{1}{N}-1\right)}$$

Equação 1



Adaptado de Cano; Lafuente; Bastidas, 2010.

Figura 6 – Circuito elétrico equivalente utilizado

Esse modelo com dois elementos capacitivos e a presença de uma resistência dos poros foi escolhido com base no diagrama de Bode (Figura 7), que apresenta dispersão em valores de baixa frequência que são associadas à porosidade no revestimento (21). Comportamento semelhante foi encontrado por Ruhi e colaboradores (10) para revestimento de alumina produzido por *dip coating* em sol-gel sobre substrato de aço doce pré-tratado com fosfatização.

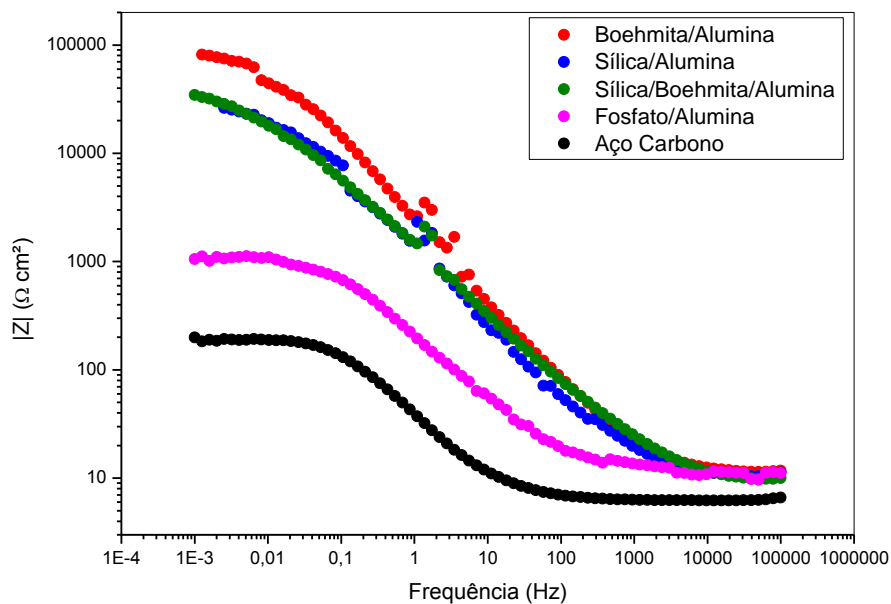


Figura 7 – Diagrama de Bode do revestimento de alumina produzido sobre diferentes revestimentos de conversão em solução de NaCl 3,5% (m/v)

Na Tabela 2 são encontrados os valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo mencionado anteriormente.

**Tabela 2 – Parâmetros extraídos da simulação dos dados de EIS, usando o circuito elétrico equivalente da Figura 6.**

ENSAIOS	$R_s$	$R_{Po}$	$R_{tc}$	$C_{DL}$	N	$C_{Coat}$	N
	$\Omega cm^2$	$\Omega cm^2$	$k\Omega cm^2$	$\mu F cm^{-2}$		$\mu F cm^{-2}$	
<b>Boehmita/Alumina</b>	11,0	89,2	626,0	1,72	0,74	7,67	1,1
<b>Sílica/Alumina</b>	9,9	26,2	279,0	1,72	0,69	1,58	1,1
<b>Sílica/Boehmita/Alumina</b>	9,0	37,2	345,0	5,50	0,63	3,31	0,72
<b>Fosfato/Alumina</b>	11,3	36,5	587,0	9,00	0,70	1,24	0,68
<b>Branco</b>	6,3	-	196,0	1,59	0,74		

Os valores de resistência dos poros ( $R_{Po}$ ) e de resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ) são maiores para o revestimento de alumina produzido sobre revestimento de Boehmita. Esse resultado evidencia que a aplicação da camada intermediária de Boehmita provavelmente recobre uniformemente o aço carbono e melhora a adesão do revestimento de alumina, formando uma camada de proteção efetiva. Desse modo, são confirmados os resultados encontrados nos experimentos de polarização potenciodinâmica, estando também de acordo com as micrografias das camadas de conversão mostradas na Figura 2, onde a camada de Boehmita é mais uniforme e livre de falhas que as demais observadas.

## Conclusões

Revestimentos de alumina foram produzidos por *dip coating* em sol-gel, utilizando Boehmita, Sílica ou Sílica+Boehmita em conjunto como camadas de conversão alternativas para substituição do processo convencional de fosfatização. Em todos os casos mencionados, o revestimento de alumina agiu como camada protetora contra corrosão, melhorando o desempenho quando comparado com o aço carbono puro.

Com base nas micrografias obtidas dos revestimentos produzidos, foi possível identificar algumas diferenças morfológicas e, a partir dessas diferenças, sugerir alguns fenômenos que diferenciam a produção do revestimento de alumina utilizando diferentes camadas de conversão.

O revestimento de alumina produzido sobre camada de conversão de Boehmita apresentou os melhores resultados quanto à resistência à corrosão frente aos demais estudados, incluindo aqueles produzidos sobre superfície fosfatizada. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a camada de conversão de Boehmita apresentou-se em formato de agulha, uniforme e livre de defeitos.

A falta de homogeneidade e a presença de defeitos nas camadas de conversão de Sílica e de Sílica+Boehmita comprometeram o desempenho anticorrosivo do revestimento final de alumina, apresentando menor proteção que o revestimento produzido após fosfatização. Possivelmente, o processo de produção destas camadas de conversão precisa ser otimizado para que possam também ser usados como alternativa à fosfatização.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) LIANG, X.; KING, D. M.; WEIMER, A. W. *Ceramic ultra-thin coatings using atomic layer deposition*. Colorado: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- (2) ARIES, L.; ROY, J.; SOTOUL, J.; PONTET, V.; COSTESEQUE, P.; AIGOUY, T. Electrochemically induced alumina coatings on stainless steel: composition and behaviour at high temperature. **Journal of applied electrochemistry**, v. 26, n. 6, p. 617-622, 1996.
- (3) HALVARSSON, M.; VUORINEN, S. Microstructure and performance of CVD  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. **Materials Science and Engineering: A**, v. 209, n. 1, p. 337-344, 1996.
- (4) RUHI, G.; MODI, O.; SINHA, A.; SINGH, I. Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel. **Corrosion science**, v. 50, n. 3, p. 639-649, 2008.
- (5) BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.
- (6) DISLICH, H. Thin films from the sol-gel process. In: KLEIN, L. (Ed.). *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specialty Shapes*. New Jersey: Noyes Publications, 1988. p.50-79.
- (7) VASCONCELOS, D. C.; NUNES, E. H.; VASCONCELOS, W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 11, p. 1374-1379, 2012.
- (8) JING, C.; ZHAO, X.; ZHANG, Y. Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film. **Materials research bulletin**, v. 42, n. 4, p. 600-608, 2007.
- (9) PERDOMO, F. K.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; DE LIMA-NETO, P. Oxygen-free deposition of ZrO<sub>2</sub> sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 4, p. 295-298, 1998.
- (10) RUHI, G.; MODI, O.; SINGH, I.; JHA, A.; YEGNESWARAN, A. Wear and electrochemical characterization of sol-gel alumina coating on chemically pre-treated mild steel substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3, p. 1866-1872, 2006.
- (11) ZHOU, M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Effect of substrate surface modification on alumina composite sol-gel coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 8, p. 2800-2804, 2006.
- (12) NARAYANAN, T. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 9, p. 130-177, 2005.

- (13) TIWARI, S.; SAHU, R. K.; PRAMANICK, A.; SINGH, R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating for enhancement of corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21, p. 4960-4967, 2011.
- (14) BANCZEK, E. P. **Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/níquel e zinco/nióbio**. 2008. f (Tese de Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Pulo, 2008.
- (15) SINGH, I. B.; SINGH, M.; DAS, S.; YEGNESWARAN, A. H. Corrosion behaviour of sol-gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated Al-Si alloy in 3,5% NaCl solution. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 17, p. 419-424, 2010.
- (16) TIWARI, S.; MISHRA, T.; GUNJAN, M.; BHATTACHARYYA, A.; SINGH, T.; SINGH, R. Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 16, p. 7582-7588, 2007.
- (17) WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49*. Edusp, 2003.
- (18) BAYOUDH, S.; OTHMANE, A.; PONSONNET, L.; OUADA, H. B. Electrical detection and characterization of bacterial adhesion using electrochemical impedance spectroscopy-based flow chamber. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 318, n. 1, p. 291-300, 2008.
- (19) MASALSKI, J.; GLUSZEK, J.; ZABRZESKI, J.; NITSCH, K.; GLUSZEK, P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 349, n. 1, p. 186-190, 1999.
- (20) CASTANEDA, H.; BENETTON, X. D. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 4, p. 1169-1183, 2008.
- (21) CANO, E.; LAFUENTE, D.; BASTIDAS, D. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 3, p. 381-391, 2010.