
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Estudo da temperatura de tratamento térmico de revestimentos de conversão mistos produzidos por *dip coating* em sol-gel

Antonio V. C. Braga^a, Dalva C. B. do Lago^b, Lilian F. de Senna^c

Abstract

In this work, mixed conversion coatings, composed of boehmite and silica, were produced in carbon steel by sol-gel dip coating and subjected to heat treatment at different temperatures, before being coated with an alumina film, also produced by the same deposition technique. Surface and structural modifications of the conversion coatings due to the heat treatment were determined by SEM and XRD. The alumina film, deposited over conversion coating produced under different conditions, was electrochemically evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3.5% (w/v) NaCl solution. The thermogravimetric analysis of the mixture between boehmite and silica xerogel indicated the occurrence of structural and/or composition transformations of these materials with temperature, which was corroborated by the SEM and XRD analysis of the conversion coatings. In addition, it could have influenced on the properties of the alumina film, as the electrochemical characterization showed that the increase of the temperature used in the heat treatment of the conversion coating favored the corrosion protection presented by the system. However, an excessive temperature rise caused the appearance of failures due to the thermal incompatibility between the coating and the substrate, reducing the corrosion resistance of the system.

Keywords: conversion coating, dip coating, sol-gel, heat treatment.

Resumo

Nesse trabalho, revestimentos de conversão mistos, compostos por boehmita e sílica, foram produzidos em aço carbono por *dip coating* em sol-gel e submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas, antes de serem recobertos por um filme de alumina, também produzidos pela mesma técnica de deposição. Modificações superficiais e estruturais das camadas de conversão, devido ao tratamento térmico, foram determinadas por MEV e DRX. O filme de alumina, depositado sobre revestimentos de conversão produzidos sob diferentes condições, foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 3,5% (m/v). A análise termogravimétrica da mistura entre a boehmita e o xerogel de sílica indicou a ocorrência de transformações estruturais e/ou de composição nesses materiais com a temperatura, o que foi corroborado pelas análises de MEV e de DRX dos revestimentos de conversão. Adicionalmente, isso pode ter influenciado as propriedades anticorrosivas do filme de alumina, pois a caracterização eletroquímica mostrou que o aumento da temperatura

^a Aluno de Doutorado, Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^b DSc, Professora associada – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^c DSc, Professora adjunta – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

de tratamento térmico do revestimento de conversão favoreceu a proteção à corrosão apresentada pelo sistema. Contudo um aumento excessivo da temperatura causou o aparecimento de falhas, devido à incompatibilidade térmica entre o revestimento e o substrato, diminuindo a resistência à corrosão do sistema.

Palavras-chave: revestimento de conversão, *dip coating*, sol-gel, tratamento térmico.

Introdução

Revestimentos de alumina são largamente usados nas indústrias eletrônica, automobilística e mecânica, bem como nos setores aeroespacial, petroquímico, biomédico e de construção (1, 2). As propriedades que conferem a estes revestimentos especial destaque frente a outros óxidos de metais do grupo 13 são sua robustez e estabilidade (3, 4). Entre as técnicas usadas para produção de filme de alumina, o *dip coating* em sol-gel apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de um revestimento uniforme, homogêneo, com composição, espessura e porosidade controladas (5, 6). Em contrapartida, apresenta desvantagens, no que tange a adesão de filmes ao substrato, principalmente em casos de substratos que sofrem corrosão facilmente, como o aço carbono e o aço doce (7).

Como uma solução para esses problemas, são aplicados revestimentos de conversão usando processos convencionais, como a fosfatização, de maneira a melhorar a adesão dos recobrimentos finais (8). Entretanto, esse processo tem se destacado negativamente, devido a suas consequências ambientais e de saúde, como a geração de efluentes tóxicos e altamente poluentes (9). Entre as alternativas para os revestimentos de conversão a base de fosfato de zinco, destacam-se aqueles inorgânicos, produzidos também por sol-gel, como os revestimentos de sílica (10, 11), de oxi-hidróxido de alumínio (11, 12, 13) e de compósitos de sílica com oxi-hidróxido de alumínio (11, 14).

No entanto, uma etapa de tratamento térmico do revestimento de conversão é determinante para a qualidade do recobrimento final produzido por *dip coating* em sol-gel, uma vez que o processo de sinterização promove a densificação do filme de xerogel. Graças à energia cedida às partículas, a porosidade é eliminada e a área interfacial sólido-vapor é reduzida (15). Outro efeito do tratamento térmico aplicado a estas camadas de conversão é a formação de estruturas amorfas ou cristalinas, dependendo da temperatura utilizada (16, 17).

Desse modo, o presente trabalho propõe um estudo de diferentes temperaturas de tratamento térmico, para a produção de revestimentos de conversão mistos de boehmita e sílica produzidos através da técnica de *dip coating* em sol-gel. Esses revestimentos serão posteriormente recobertos com alumina, a fim de aumentar a proteção à corrosão de substrato de aço carbono AISI 1020 em meio salino.

Metodologia

Preparo do substrato

Corpos de prova de aço carbono AISI 1020, de 4 cm² de área, foram lixados em lixa d'água de diferentes granulometrias (100 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 KOH 4 mol L⁻¹, durante 5 minutos, a 75°C.

Formação dos revestimentos de conversão

Produção da sol-gel de sílica (SiO₂)

Para o preparo da sol-gel de sílica utilizou-se tetraetilortosilicato (TEOS) como o silano precursor, etanol (EtOH) como solvente, e ácido acético como catalisador, para a reação de hidrólise necessária para formação do gel. A razão molar de TEOS:H₂O:EtOH utilizada na solução foi de 4:90,5:5,5 (14). O ácido acético concentrado foi adicionado lentamente sob agitação, até que o pH da solução chegasse a 2,5. A solução foi agitada por quatro horas e utilizada depois de 24 horas.

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

Para preparar uma solução de 0,4 mol L⁻¹ em água, foi utilizada Boehmita Disperal P2, gentilmente cedida pela Sasol®. A solução foi agitada por seis horas e utilizada depois de 24 horas.

Produção dos revestimentos de conversão

As temperaturas de tratamento térmico utilizadas para a produção dos revestimentos de conversão mistos de Sílica+Boehmita e Boehmita+Sílica foram determinadas a partir da análise termogravimétrica em uma amostra 1:1, em massa, de boehmita e xerogel de sílica, feita através de mistura simples entre os pós, a temperatura ambiente. Para a produção dessa amostra foi utilizado o pó de boehmita Disperal P2, enquanto que o xerogel de sílica foi obtido a partir da evaporação do solvente da sol ao longo de 10 dias corridos e transformado em pó depois de moído em gral com pistilo. O equipamento utilizado para a análise termogravimétrica foi o SDT Q600 V20.9 Build 20 com fluxo de ar, no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com rampa de 10°C min⁻¹.

O filme de Sílica+Boehmita (SB) 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⁻¹ 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⁻¹ 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 diferentes temperaturas durante 2 horas para formação do revestimento de conversão (14).

O procedimento descrito para a produção do revestimento de Boehmita+Sílica (BS) foi análogo àquele executado para a formação do revestimento de conversão de Sílica+Boehmita (SB), com a diferença de que, no presente caso, o substrato foi imerso antes na solução de boehmita e depois na sol de sílica.

Formação do recobrimento final de alumina

Produção da sol-gel de alumina (Al₂O₃)

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 (18). A sol foi mantida a 70 °C, sob agitação, durante as primeiras 4 horas, sendo mantida posteriormente a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), durante as 14 horas seguintes, com agitação intermitente.

Produção do revestimento de alumina

Os cupons revestidos com os diferentes revestimentos de conversão mistos foram imersos em sol de alumina, onde permaneceram durante 60 segundos, depois dos quais foram retirados com velocidade controlada de 100 mm min⁻¹. 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 de conversão não-recobertos com alumina foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSMG510LV), utilizando aceleração do feixe de 20 kV, detector de elétrons secundários (SEI) e aumento de 7500 x. A identificação de fase estrutural dos componentes dos revestimentos de conversão foi realizada por difração de raios X (DRX), usando um difratômetro modelo BROOKER D8 com radiação α -Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de 2θ de 10° a 90° e passo de 0,05°.

Caracterização eletroquímica

Os corpos de prova revestidos com revestimentos de conversão e recobertos com alumina foram embutidos em resina resistente à água (mistura à base Bisfenol A com Epícloridrina e resina poliamida), de modo a deixar exposta apenas uma de suas faces delimitada com uma área média de 1 cm². Foram também ligados a fios condutores para utilização como eletrodos de trabalho nos ensaios eletroquímicos. Estes ensaios foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo os demais eletrodos o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e o 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 duplicata, utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N.

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{ca}) por 30 minutos, 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 10⁵ Hz.

Resultados e discussão

Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica do xerogel formado a partir da sol de sílica, misturado em gral com o pó da Boehmita Disperal P2, são apresentados na Figura 1.

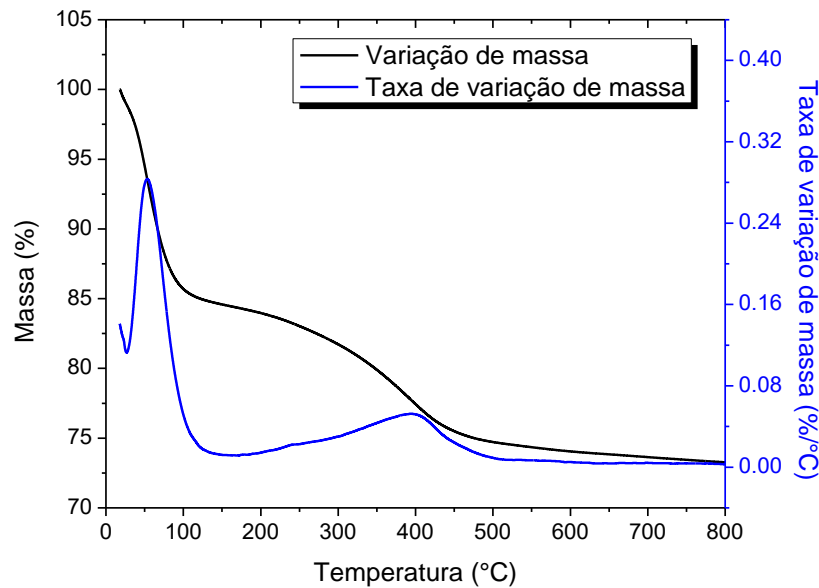


Figura 1 - Termogravimetria e análise de diferencial térmico da mistura entre o xerogel de sílica e o pó de boehmita

Quando a mistura 1:1 em massa do xerogel de sílica e do pó de boehmita é analisada, verifica-se perda de massa de aproximadamente 15%, até aproximadamente 94°C. Essa perda de massa pode ser atribuída à remoção de água adsorvida (19, 20).

Um segundo fenômeno térmico parece se iniciar em 94°C e estender-se até aproximadamente 500°C. Como o material analisado, nesse caso, é composto por sílica e boehmita misturados fisicamente, espera-se que o comportamento reportado no gráfico esteja relacionado aos fenômenos que ocorrem nos dois componentes separados (12). Portanto, é provável que haja a remoção de grupos hidroxilas, tanto do silanol quanto da boehmita, formando sílica e γ -alumina, respectivamente (12, 19). Nesse intervalo, espera-se também que haja a contribuição da evaporação do resíduo do solvente etanol, usado no xerogel de sílica, na redução da massa total (21).

Com base no que foi observado e em resultados anteriores (22) foi definido que as temperaturas de tratamento térmico a serem testadas nos ensaios preliminares, para os revestimentos de conversão estudados, seriam 400°C, 500°C e 600°C, uma vez que é nesse intervalo que ocorrem as modificações estruturais de interesse para os elementos separados (19, 20, 23, 24).

Caracterização morfológica e estrutural

Os difratogramas dos revestimentos de conversão de Sílica+Boehmita (SB) e Boehmita+Sílica (BS) são apresentados nas Figuras 2A e 2B, respectivamente. É possível observar que, em ambos os casos, para a amostra tratada a 400°C, não há o aparecimento de picos relacionados aos óxidos de silício ou de alumínio (óxidos de interesse). Nesse caso, são percebidos apenas os picos bem definidos, referentes ao Fe do substrato aço carbono em $2\theta = 44,67^\circ$; $65,02^\circ$ e $82,33^\circ$ (#06-0696). Isso pode ter acontecido pelo fato do tratamento térmico

a essa temperatura não ser eficiente para promover a densificação do filme misto, dificultando, portanto, a detecção do mesmo através dessa técnica.

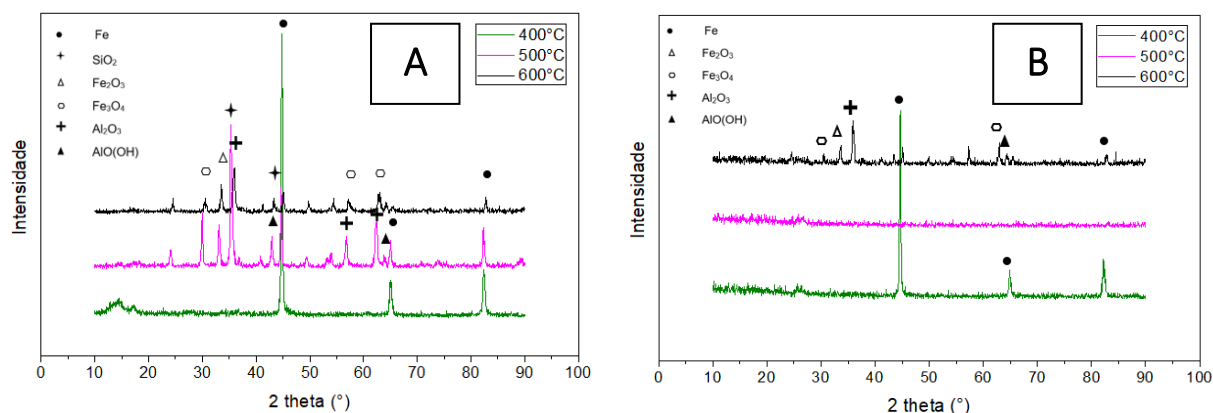


Figura 2 - Padrão de DRX de revestimentos de conversão de (A) Sílica+Boehmita e (B) Boehmita+Sílica sobre aço carbono, produzidos a diferentes temperaturas

Em relação ao revestimento de conversão produzido por SB (Figura 2A), a remoção do solvente e, portanto, a densificação do filme nessa condição pode ter sido dificultada também devido à aplicação da camada aquosa de boehmita sobre o filme de xerogel, produzido a partir da imersão inicial do substrato na sol de TEOS. A formação de uma camada com solvente de ponto de ebulição mais elevado sobre um filme de xerogel com solvente mais volátil, torna mais difícil a remoção da fase líquida aprisionada nos interstícios da fase sólida, exigindo maior temperatura de tratamento térmico para densificação do filme do que o necessário nos casos onde apenas uma camada fora depositada (6, 15, 25). No caso do revestimento de BS (Figura 2B), contudo, é possível que o tratamento térmico a 400 °C não tenha contribuído de maneira satisfatória para aumentar o grau de arranjo das partículas, ou ainda, que não tenha ajudado no aumento do tamanho dos cristais (16, 17, 25).

Com o tratamento a 500°C, tem-se resultados muito diferentes. No revestimento de SB (Figura 2A), já é possível perceber que os óxidos de interesse do revestimento podem ser detectados pela técnica nessa temperatura, havendo o aparecimento de picos referentes à presença de γ - Al_2O_3 , em $2\theta = 56,71^\circ$ (#47-1292) e $62,585^\circ$ (#10-0414). O óxido de alumínio é produto da oxidação térmica do filme de boehmita que recobria o substrato. Essa oxidação parece não ter sido completa, uma vez que também foram observados picos referentes à presença do oxi-hidróxido de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$), em $2\theta = 64,98^\circ$ (#21-1307) e $44,67^\circ$ (#48-0890). Nesse último pico pode também haver a contribuição de um pico de baixa intensidade referente a SiO_2 , em 2θ igual a $44,01^\circ$ (#27-0605).

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

Por outro lado, o padrão de difração de raios X do revestimento BS tratado a 500°C (Figura 2B) mostrou que, nessa temperatura, ocorre o desaparecimento dos picos relacionados à

presença de Fe do substrato, identificados nas amostras tratadas a temperaturas menores. Esse fenômeno pode estar relacionado à densificação do filme, que impede a identificação do substrato. Entretanto, essa temperatura parece não ter sido capaz de promover o arranjo das partículas ou o aumento do tamanho dos cristais, uma vez que exibe padrão de DRX de substância amorfa. Isso torna inviável a identificação de sílica, boehmita ou alumina no revestimento de conversão tratado nessa temperatura.

No revestimento de SB tratado a 600°C (Figura 2A), foram observados picos pouco intensos do substrato, sugerindo que o aumento da temperatura de tratamento térmico tornou o filme misto mais denso, dificultando a detecção do Fe do substrato pela técnica utilizada. A 600°C, esse revestimento também mostrou a presença de mais picos relacionados aos óxidos de ferro, permitindo concluir que, a essa temperatura, provavelmente ocorre um processo de difusão mais intenso dos óxidos do substrato para o seio do revestimento.

A 600°C, foi observada a formação de um revestimento de BS mais complexo, semelhante ao que aconteceu com o revestimento de SB tratado a mesma temperatura. No difratograma da Figura 2B há o aparecimento de diferentes picos de difração: em $2\theta = 30,09^\circ$ e $62,51^\circ$ (#19-0629), referentes à presença de Fe_3O_4 ; em $2\theta = 33,19^\circ$ (#33-0664), referente à presença de Fe_2O_3 ; em $2\theta = 64,980^\circ$ (#21-1307), devido a $\text{AlO}(\text{OH})$; e em $2\theta = 35,891^\circ$ (#37-1462), devido à presença de Al_2O_3 . É importante salientar que, nessa condição, todos os picos identificados foram de baixa intensidade, indicando baixo ordenamento ou cristais muito pequenos.

As micrografias dos revestimentos de conversão de SB produzidos nas condições descritas anteriormente são mostradas na 3. Verifica-se que o filme produzido a 400°C (Figura A), apresenta morfologia heterogênea, com regiões mistas de aglomerados esféricos, cristais pontiagudos e camadas lisas. Na medida em que a temperatura aumenta (Figura B e Figura C) também é possível perceber que o revestimento vai se tornando mais compacto. Esses resultados podem estar relacionados às falhas e trincas tipicamente presentes na parte do revestimento composto apenas por sílica, como é relatado na literatura (11).

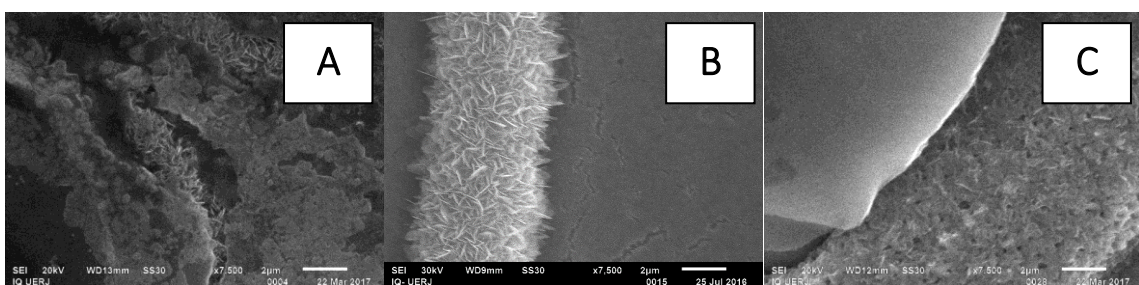


Figura 3 - Micrografia dos revestimentos de conversão de Sílica+Boehmita sobre aço carbono produzidos a A) 400°C; B) 500°C e C) 600°C

Esperava-se que as elevadas temperaturas aplicadas no tratamento térmico fossem suficientes para promover a difusão dos filmes e a mistura dos mesmos, com a produção de uma superfície homogênea e complexa que funcionaria como um pré-tratamento adequado para o recobrimento com alumina por *dip coating* em sol-gel, como relatado na literatura (14, 18). Porém, aparentemente, o resultado mais próximo do esperado foi obtido quando os recobrimentos foram submetidos a tratamento térmico a 400°C (Figura A), uma vez que em

temperaturas de 500°C e 600°C (Figura B e 3C, respectivamente) é possível diferenciar mais facilmente regiões com topografias muito diferentes.

É interessante notar que o revestimento de SB tratado termicamente a 500°C (Figura 3B) apresenta claramente uma superfície composta por uma camada lisa com pequenas fendas, relatadas na literatura nas micrografias do revestimento de sílica (11, 26). Sobre esta, aglomerados de partículas pontiagudas estão presentes, as quais são evidenciadas tipicamente em filmes de boehmita tratado a 500°C (12, 27, 28). Enquanto isso, a superfície com o filme misto tratada a 600°C (Figura 3C), apresentou regiões lisas e regiões semelhantes à topografia encontrada no filme de boehmita tratado a essa mesma temperatura (12). Assim, embora possa ser notada uma mescla entre as micrografias das superfícies de boehmita e de sílica tratadas separadamente, nessas condições de temperatura não houve homogeneização das fases.

As micrografias resultantes das análises dos revestimentos de conversão de BS são mostradas na Figura . Estruturas pontiagudas tipicamente associadas a revestimento de boehmita (12, 26, 28) foram encontradas sob uma camada esférica de sílica, no revestimento de conversão tratado a 400°C (Figura A).

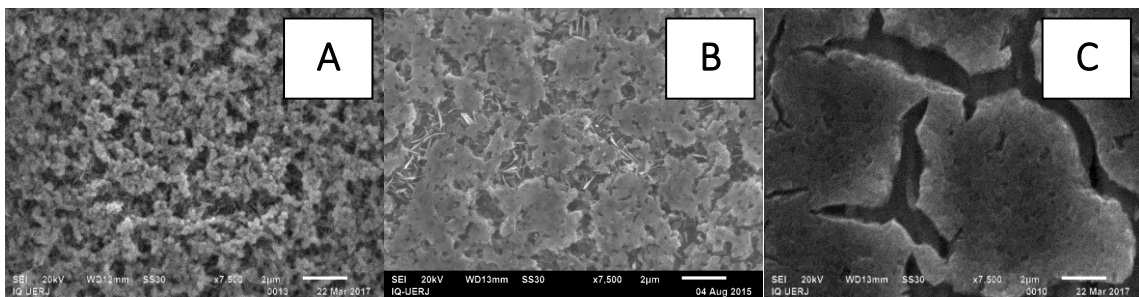


Figura 4 - Micrografia dos revestimentos de conversão de Boehmita+Sílica sobre aço carbono produzidos a A) 400°C; B) 500°C e C) 600°C

A partir de 500°C (Figura B), as estruturas esféricas dão lugar a uma camada lisa, mas com uma quantidade grande de regiões sem recobrimento. Sob esta camada nota-se outra, de estruturas no formato de agulha, indicando que o filme de boehmita foi tratado termicamente de maneira separada a do filme de sílica, embora um esteja depositado sobre o outro. Esses resultados sugerem que, até a temperatura de 500°C, a energia cedida ao sistema não foi suficiente para promover uma difusão efetiva de um filme para o outro (18).

A 600°C (Figura 4C) verifica-se uma mudança na morfologia e o revestimento apresenta trincas maiores e aparentemente mais profundas. Não se verifica o aparecimento das estruturas pontiagudas, mencionadas anteriormente para as menores temperaturas. Esse fato provavelmente indica que, a essa temperatura e nas condições do presente estudo, tenha havido uma mistura das espécies em uma só camada, ainda que a mesma possa ter apresentado falhas, relacionadas à incompatibilidade térmica entre o substrato e o revestimento (29, 30).

Caracterização eletroquímica

Os cupons pré-tratados com revestimentos de conversão de Sílica+Boehmita e de Boehmita+Sílica produzidos em diferentes temperaturas foram recobertos com alumina e analisados por EIE. A Figura 5 mostra o diagrama de Nyquist obtido através do ensaio de EIE realizado no aço carbono sem recobrimento em NaCl 3,5% (m/v), enquanto que as Figuras 6 e 7 mostram os diagramas de Nyquist dos filmes de alumina, produzidos sobre aço carbono pré-tratado com revestimento de conversão SB e BS, respectivamente, no mesmo meio corrosivo.

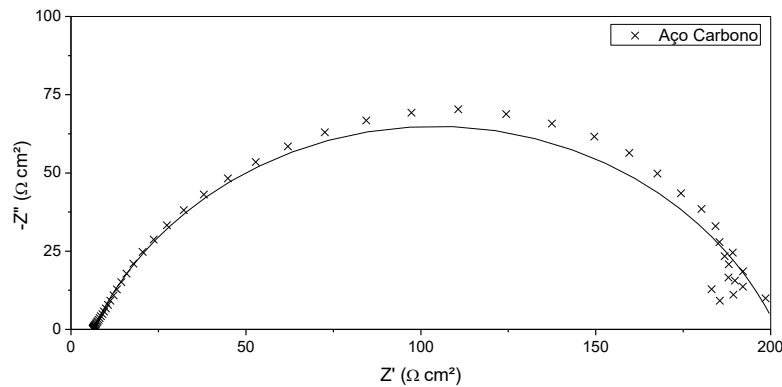


Figura 5 - Diagrama de Nyquist do aço carbono sem recobrimento em meio de NaCl ,5% (m/v)

Considerando que o diâmetro do arco capacitivo é uma boa estimativa da resistência à corrosão do sistema revestimento/substrato, os resultados da Figura 6 mostram que, independente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção do revestimento de conversão, o filme de alumina produzido sobre o xerogel de Sílica+Boehmita tratado termicamente, aumentou a resistência à corrosão do sistema, se comparado com os resultados do ensaio realizado no aço carbono sem recobrimento (Figura 5Figura).

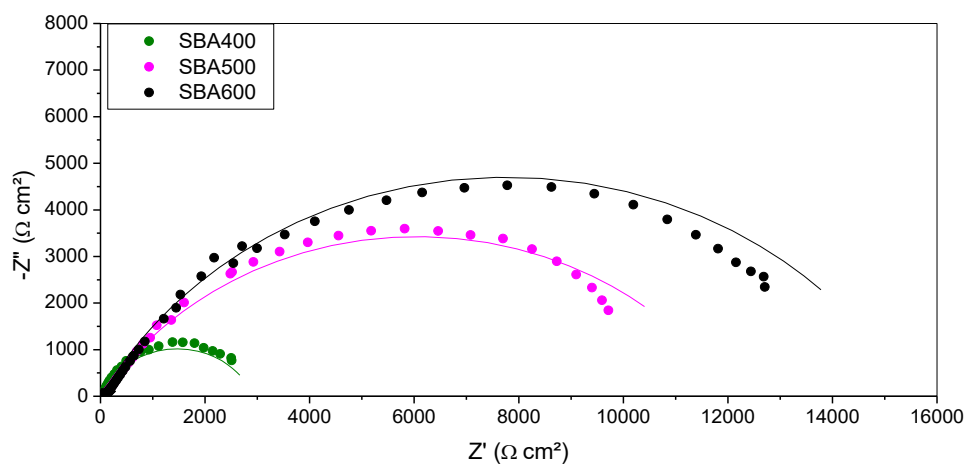


Figura 6 - Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de Sílica+Boehmita produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% (m/v)

É possível perceber que o aumento da temperatura de tratamento térmico influenciou diretamente no diâmetro dos arcos e, conseqüentemente, na resistência à corrosão dos sistemas. Assim, o ensaio com menor diâmetro do semicírculo foi aquele referente ao revestimento de conversão tratado termicamente a 400°C, enquanto que um sistema com maior diâmetro de arco capacitivo e maior resistência à corrosão foi verificado para o revestimento submetido a tratamento térmico a 600°C.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da temperatura, o revestimento de conversão foi se tornando mais complexo, com presença de diferentes espécies, inclusive óxidos de ferro, como mostrado nos padrões de difração em elevadas temperaturas (Figura 2A). Isso indica maior difusão das espécies para superfície.

Tiwari e colaboradores (14) relataram que os óxidos de ferro presentes nos revestimentos de conversão têm papel importante na redução da taxa de corrosão. Segundo estes autores, os óxidos de ferro formados na interface sofrem difusão na direção dos poros presentes no revestimento de conversão compósito de Sílica+Boehmita. Isso, por si só, já promove a redução da porosidade e do tamanho dos poros, aumentando a ligação entre o recobrimento de alumina e o substrato. Além disso, o íon Fe (III), presente no revestimento devido à oxidação térmica do substrato, tem papel na transformação do xerogel de boehmita e de pseudoboehmita em alumina. Esse íon, proveniente do α -Fe₂O₃, forma um composto do tipo (Fe_xAl_{1-x})₂O₃, entrando na matriz Al-O. Esse fenômeno pode ser o responsável pela diminuição da temperatura de formação de um filme de alumina aderente e estável nas condições testadas, elevando a proteção à corrosão do sistema (31). Desse modo, a presença de íons Fe (III), presente nos revestimentos de conversão em função das maiores temperaturas de tratamento térmico usadas (500°C e 600°C) poderia explicar a transformação de toda a boehmita em alumina, ao contrário dos experimentos em 400°C, como verificado na Figura 2A. Isso teve efeito direto no desempenho anticorrosivo do sistema.

Os diagramas de Nyquist da Figura 7, obtidos a partir dos ensaios de EIE para os sistemas contendo o revestimento de conversão de BS, mostram que, independente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção do revestimento de conversão, o filme de alumina produzido sobre o xerogel de BS, aumentou a resistência à corrosão, se comparado com o resultado obtido no ensaio do aço carbono sem recobrimento (Figura 5).

Foi observado que o sistema que apresentou o maior arco capacitivo e, conseqüentemente, o melhor comportamento anticorrosivo foi aquele onde o filme de alumina foi formado sobre revestimento de conversão de Boehmita+Sílica, tratado termicamente a 500°C (BSA-500). Apesar dos resultados encontrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para esse revestimento de conversão, antes do recobrimento com alumina, indicarem que o filme formado era amorfo, sem identificação de picos dos óxidos de interesse, a micrografia correspondente (Figura 4B) mostra que, nesse caso, o substrato pode ter sido totalmente coberto com uma camada homogênea de boehmita, seguida de uma camada de sílica, com fendas.

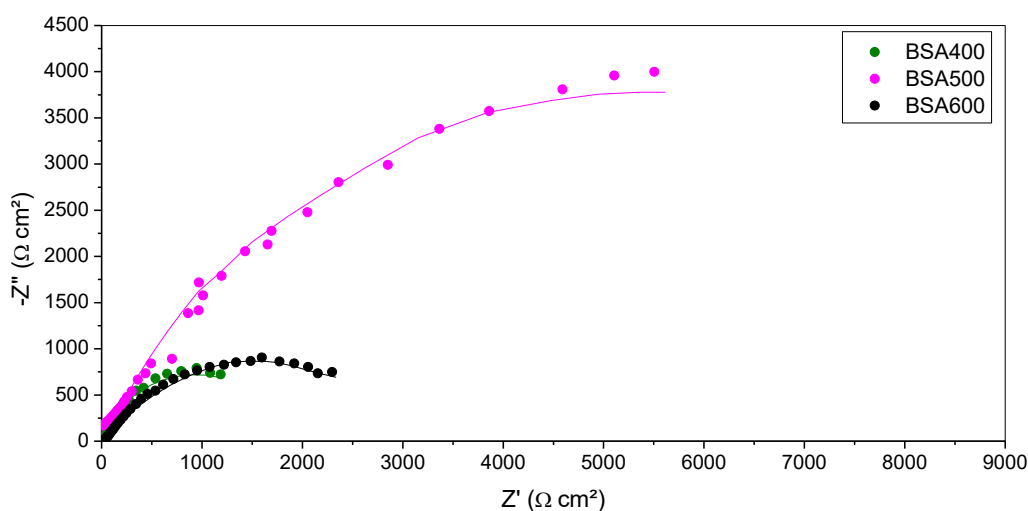


Figura 7 - Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre revestimentos de conversão de Boehmita+Sílica produzidos em diferentes temperaturas em NaCl 3,5% (m/v)

Essa pode ser uma justificativa para a amostra BSA-500 ter apresentado comportamento eletroquímico mais desejável do que aquele verificado para a amostra BSA-600 (tratada termicamente a 600°C). Ainda que, quando tratado a 600°C, o revestimento de conversão de BS tenha apresentado uma composição mais complexa, com picos de difração definidos, referentes a óxidos de silício, de alumínio e de ferro (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), as micrografias obtidas indicam que, a essa temperatura há a formação de uma camada única e espessa, com presença de falhas mais largas (Figura C). Esse fato pode ter facilitado o acesso do eletrólito ao substrato e, conseqüentemente, ter prejudicado seu desempenho anticorrosivo.

Conclusões

A aplicação de revestimentos de conversão mistos de sílica e boehmita, independente da ordem em que os filmes de xerogel foram depositados, e da temperatura de tratamento térmico utilizada, contribuiu para a maior proteção à corrosão, em meio salino, de sistemas recobertos com filme de alumina, se comparado com o aço carbono sem recobrimento.

A composição estrutural dos revestimentos de conversão mistos de sílica e boehmita foi diretamente afetada pela temperatura de tratamento térmico aplicada em sua produção, independente da ordem em que os filmes de xerogel foram depositados sobre o substrato de aço. Em ambos os casos, o aumento da temperatura de tratamento térmico, principalmente a 600°C, promoveu a formação de um revestimento de conversão mais denso, com uma composição química mais complexa e com estrutura menos amorfa.

Independente da temperatura de tratamento térmico aplicada foi possível observar separação de fases referentes aos filmes de boehmita e de sílica pelas micrografias. Isso indica que, nas condições testadas, não ocorre mistura completa dos filmes nem a formação de um revestimento de conversão homogêneo.

Para os sistemas contendo camada intermediária de Sílica+Boehmita, o melhor desempenho anticorrosivo foi obtido quando foi aplicada a maior temperatura estudada (600°C) na produção do revestimento de conversão. Em contrapartida, para os sistemas contendo camada intermediária de Boehmita+Sílica, a temperatura que contribuiu para o melhor resultado eletroquímico foi de 500°C.

Referências bibliográficas

- (1) PHILIP, A. **Preparation and characterization of high-k aluminum oxide thin films by atomic layer deposition for gate dielectric applications**. 2011. f Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Department of Instrumentation, Conchin University of Science and Technology, Kerala, India, 2011.
- (2) ADAMIAN, R.; MEDINA, H. V.; WEISZ, J. *Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos*. COPPE/UFRJ, 2009.
- (3) BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1171-1176, 2009.
- (4) LIANG, X.; KING, D. M.; WEIMER, A. W. *Ceramic ultra-thin coatings using atomic layer deposition*. Colorado: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- (5) DISLICH, H. *Thin films from the sol-gel process*. New Jersey: Noyes Publications, 1988.
- (6) 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.
- (7) PERDOMO, F. K.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; DE LIMA-NETO, P. Oxygen-free deposition of ZrO₂ sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 4, p. 295-298, 1998.
- (8) OGLE, K.; BUCHHEIT, R. G. Conversion Coatings. In: (Ed.). *Encyclopedia of Electrochemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p.
- (9) TAMILSELVI, M.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREES, M.; DEVIKALA, S.; JOHN, S. Progress in Zinc Phosphate Conversion Coatings: A Review. **International Journal of Advanced Chemical Science and Applications (IJACSA)**, v. 1, n. 3, p. 25-41, 2015.
- (10) 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.

-
- (11) BRAGA, A. V. C.; DO LAGO, D. C. B.; DE SENNA, L. F. **Avaliação da corrosão de revestimentos de conversão para filme de alumina produzido por dip coating em sol-gel.** CONGRESSO INTERNACIONAL DE CORROSÃO - INTERCORR. ABRACO. Búzios 2016.
- (12) BRAGA, A.; DO LAGO, D.; DE SENNA, L. **Estudo da temperatura de tratamento térmico para formação de camada de conversão de boehmita, produzida por dip coating em sol-gel.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal 2016.
- (13) TIWARI, S.; TRIPATHI, M.; SINGH, R. Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method. **Corrosion Science**, v. 63, p. 334-341, 2012.
- (14) TIWARI, S.; SAHU, R. K.; PRAMANICK, A.; SINGH, R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21, p. 4960-4967, 2011.
- (15) BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic press, 1990.
- (16) JAYARAMAN, V.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G. Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique. **Materials Letters**, v. 30, n. 2, p. 157-162, 1997.
- (17) HU, B.; YAO, M.; YANG, P.; SHAN, W.; YAO, X. Preparation and dielectric properties of dense and amorphous alumina film by sol-gel technology. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7613-7618, 2013.
- (18) 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.
- (19) EDUOK, U.; SULEIMAN, R.; KHALED, M.; AKID, R. Enhancing water repellency and anticorrosion properties of a hybrid silica coating on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 93, p. 97-108, 2016.
- (20) ALPHONSE, P.; COURTY, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. **Thermochimica Acta**, v. 425, n. 1, p. 75-89, 2005.
- (21) HSHIEH, F.-Y. Note: correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds. **Fire and Materials**, v. 21, n. 6, p. 277-282, 1997.
- (22) BRAGA, A. V. C. **Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por dip coating em sol-gel.** 2017. 160f (Dissertação de Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

- (23) KRISHNA PRIYA, G.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G.; DAMODARAN, A.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of materials science letters**, v. 16, n. 19, p. 1584-1587, 1997.
- (24) ZHANG, X.; JÄRN, M.; PELTONEN, J.; PORE, V.; VUORINEN, T.; LEVÄNEN, E.; MÄNTYLÄ, T. Analysis of roughness parameters to specify superhydrophobic antireflective boehmite films made by the sol-gel process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 11, p. 2177-2181, 2008.
- (25) ZHELUDKEVICH, M.; SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 48, p. 5099-5111, 2005.
- (26) ADELKHANI, H.; NASOODI, S.; JAFARI, A. Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 142-145, 2014.
- (27) JAMNAPARA, N.; MUKHERJEE, S.; KHANNA, A. Phase transformation of alumina coating by plasma assisted tempering of aluminized P91 steels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 464, p. 73-79, 2015.
- (28) ZHANG, X.; HONKANEN, M.; PORE, V.; LEVÄNEN, E.; MÄNTYLÄ, T. Effect of heat treating gel films on the formation of superhydrophobic boehmite flaky structures on austenitic stainless steel. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1559-1564, 2009.
- (29) GALLARDO, J.; DURÁN, A.; GARCÍA, I.; CELIS, J.-P.; ARENAS, M.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-based sol-gel coatings. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 27, n. 2, p. 175-183, 2003.
- (30) OLDING, T.; SAYER, M.; BARROW, D. Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation. **Thin Solid Films**, v. 398, p. 581-586, 2001.
- (31) STÖBER, R.; NOFZ, M.; FEIST, M.; SCHOLZ, G. Fe³⁺-assisted formation of α -Al₂O₃, starting from sol-gel precursors. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 652-664, 2006.