UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GALTIERE CORRÊA RÊGO

Produção e caracterização de revestimentos híbridos a base de
sílica e titânia por sol-gel no aço AISI 1045 e na liga de
alumínio AA7075

SÃO CARLOS
2016

GALTIERE CORRÊA RÊGO

Produção e caracterização de revestimentos híbridos a base de
sílica e titânia por sol-gel no aço AISI 1045 e na liga de
alumínio AA7075

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

Versão Corrigida

Original na unidade

SÃO CARLOS
2016

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

R343p Rego, Galtiere Correa
Produção e caracterização de revestimentos híbridos
a base de sílica e titânia por sol-gel no aço AISI 1045
e na liga de alumínio AA7075 / Galtiere Correa Rego;
orientador . São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. AISI 1045. 2. AA7075. 3. sol-gel. 4. polarização
potenciodinâmica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **GALTIERE CORRÊA RÊGO**

Título da dissertação: "Produção e caracterização de revestimentos híbridos a base de sílica e titânia por sol-gel no aço AISI 1045 e na liga de alumínio AA7075"

Data da defesa: 22.07.2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Amadeu Lombardi Neto**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

APROVADO

Prof. Dr. **Carlos Alberto Picon**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais,
por todo amor e carinho

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela vida, aos meus pais, Zico e Maria José, à memória da minha avó Mundiquinha e aos meus irmãos Waurison, Waldo e Walison e irmãs Janete e Galtiane e a todos da família, pelo apoio, carinho e incentivo.

Ao professor titular Luiz Carlos Casteletti pela orientação, conhecimentos e experiências.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Superfície, Clinton Conegundes, Carolina Soares, Gustavo Bortoluci, Gustavo Takeya, Fábio Mariani e Ricardo Aureliano e ao Laboratório de Polímeros nomeadamente a Ricardo Kramer, Letícia Abdias, Eliane Trovatti, Emanoele Chiromito e Deliane Cabral pela ajuda, amizade e convívio.

A Daiany Carolina pelo amor e compreensão.

Ao Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), especificamente a Rafael Bandeira e Wanderson da Silva, pela ajuda.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da bolsa de estudos.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a
eletricidade e a energia atômica: a vontade”.

Albert Einstein

RESUMO

RÊGO, G. C. **Produção e caracterização de revestimentos híbridos a base de sílica e titânia por sol-gel no aço AISI 1045 e na liga de alumínio AA7075.** 2016. 105f.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O uso de revestimentos protetores consiste na alternativa mais utilizada para a eliminação ou diminuição dos processos corrosivos nos aços, bem como no alumínio e suas ligas, que apresentam uma ampla gama de aplicações, principalmente na indústria aeronáutica, devido à alta razão resistência/peso e, cujas vidas úteis podem ser comprometidas pela corrosão. Neste trabalho foram produzidos revestimentos a base de sílica e titânia obtidos pelo processo sol-gel em substratos constituídos de aço AISI 1045 e liga de alumínio AA7075, para a proteção à corrosão em ambiente salino. As amostras foram revestidas por imersão (*dip-coating*) utilizando-se dois tipos de soluções compostas por Tetraetil-Ortosilicato (TEOS) mais 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM) (S1) e por Isopropóxido de Titânio (IPT) mais 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM) (S2). Tais amostras foram previamente submetidas a pré-tratamentos a 50 °C durante 8 horas, para a evaporação dos compostos voláteis e curadas a 60, 100 e a 130 °C, por 1, 2 e 3 horas em cada temperatura. As caracterizações foram realizadas por microscopias óptica e eletrônica de varredura, riscamento e ensaios de polarização potenciodinâmicas em NaCl (3,5%). Foram obtidos revestimentos homogêneos em ambos os substratos, que resultaram em todos os casos um grande aumento na resistência à corrosão, em comparação com os respectivos substratos. Os revestimentos curados na temperatura superior (130 °C) foram os mais resistentes ao riscamento e proporcionaram as melhores resistências à corrosão em ambos os substratos.

Palavras chave: AISI 1045. AA7075. Sol-gel. Polarização potenciodinâmica.

ABSTRACT

RÊGO, G. C. **Production and characterization of hybrid coatings based on silica and titania by sol-gel process on AISI 1045 steel and aluminum alloy AA7075.** 2016. 105f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Protective coatings are the most widely used alternative to control the corrosive processes in steel and aluminum alloys. These material exhibit a wide range of applications, especially in the aircraft industry due to the high strength/weight ratio but their performance can be compromised by corrosion. In this work silica and titania based coatings were produced by a sol-gel process and applied on AISI 1045 steel and AA7075 aluminum alloy substrates, seeking for corrosion protection in a saline environment. The samples were coated by dipping using two types of solutions: a) a mix of tetraethyl orthosilicate (TEOS) with 3-trimethoxysilyl-propyl methacrylate (TMSPM) (S1) and b) a mix of titanium isopropoxide (IPT) with 3 -Trimetoxisilil-Propyl methacrylate (TMSPM) (S2). The samples were then subjected to a pre-treatment at 50 °C for 8 hours to evaporate the volatile compounds and then cured at 60, 100 and 130 °C for 1, 2 and 3 hours at each temperature. The samples were characterized by optical and scanning electron microscopy, scratching tests and potentiodynamic polarization tests in NaCl (3.5%). Both solutions produced homogeneous coatings on both substrates, resulting in a large increase in the corrosion resistances, when compared to the respective substrates. Coatings cured at highest temperature (130 °C) were the most scratch resistance and provided the best corrosion resistance in both substrates.

Keywords: AISI 1045. AA7075. Sol-gel. Potentiodynamic polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de Pourbaix para o alumínio puro a 25 °C.....	28
Figura 2- Imagem de MEV de uma liga de alumínio com a película de óxido rompida, devido a formação e propagação de bolha na interface metal/película	29
Figura 3 - Esquema apresentando o processo de corrosão eletroquímica.	32
Figura 4 - Diagrama de polarização hipotético mostrando o método de extrapolação de Tafel, apresentando o ramo anódico e catódico das reações.....	35
Figura 5 - Célula eletroquímica	38
Figura 6 - Curva típica de polarização, indicado o E_{corr} e o E_{pit}	39
Figura 7 - Esquema apresentando a rota de obtenção de materiais por meio do processo sol-gel	40
Figura 8 - Estrutura química do TEOS	43
Figura 9 - Estrutura química do Isopropóxido de Titânio (IV)	43
Figura 10 - Esquema simplificado do processo obtenção de filme.	44
Figura 11 - Curvas de polarização de um aço inoxidável revestido com revestimentos híbridos de TEOS com 10 % de MPTS obtido com uma solução recém produzida e com uma solução envelhecida por 15 dias	47
Figura 12 - Taxas de hidrólise e de condensação típicas de silanos com a variação de pH.....	48
Figura 13 - Dependência da taxa de hidrólise e condensação para $Si - (OR)_4$	49
Figura 14 - Esquema apresentando a interconexão de compostos orgânicos-inorgânicos, formando um composto híbrido	52
Figura 15 - Estrutura química do TMSPM.....	52
Figura 16 - Esquema de formação de revestimentos por imersão.	53
Figura 17 - Esquema de interligação de um filme de silano em uma superfície metálica	54
Figura 18 - Esquema da formação de um filme de silano sobre uma superfície metálica (a) interação do filme com a superfície metálica (M) (b) reticulação e interação do filme com a superfície metálica por ligações covalentes.....	55
Figura 19 - Fluxograma dos procedimentos realizados para a elaboração deste trabalho.	57
Figura 20 - Solução precursora, formada a partir de TEOS e TMSPM, utilizada para a obtenção do revestimento S1 (a base de sílica).	60

Figura 21 - Solução precursora, formada a partir de IPT e TMSPM, utilizada para a obtenção do revestimento S2 (a base de sílica e titânia).	61
Figura 22 - Sistema utilizado para a realização do ensaio de polarização potenciodinâmica. (a) potenciostato e computador, (b) célula eletroquímica de três eletrodos.	65
Figura 23 - Esquema do ensaio de riscamento (Fonte: SANGERMANO, MESSORI, 2010). 66	
Figura 24 - Imagens obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço AISI 1045 utilizado para a deposição dos revestimentos.	67
Figura 25 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga de alumínio AA 7075 utilizada para a deposição dos revestimentos.	68
Figura 26 - Seções transversais das amostras curadas a 130 °C por 3 horas (a) revestimento S1 (SiO ₂) no aço AISI 1045 (45/S1/130/3h); (b) revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂) no aço AISI 1045 (45/S2/130/3h)	68
Figura 27 - Seções transversais das amostras curadas a 130 °C por 3 horas (a) revestimento S1 (SiO ₂) na liga AA7075 (75/S1/130/3h); (b) revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga AA7075 (75/S2/130/3h)	69
Figura 28 – Morfologia do revestimento S1 (SiO ₂) no aço AISI 1045 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 45/S1/60/3h e (b) 45/S1/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão.	70
Figura 29 - Morfologia do revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂) no aço AISI 1045 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 45/S2/60/3h e (b) 45/S2/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão.	70
Figura 30 - Morfologia do revestimento S1 (SiO ₂) na liga de alumínio AA7075 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 75/S1/60/3h e (b) 75/S1/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão.	72
Figura 31 - Morfologia do revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga de alumínio AA7075 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 75/S2/60/3h e (b) 75/S2/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão.	72
Figura 32 - (a) Amostra (45/S1/25) com o revestimento S1 (SiO ₂) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (45/S1/130/3h) com o revestimento S1 (SiO ₂) curada a 130 °C por 3 horas.	74
Figura 33 - (a) Amostra (45/S2/25) com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (45/S2/130/3h) com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂) curada a 130 °C por 3 horas.	74
Figura 34 - (a) Amostra (75/S1/25) com o revestimento S1 (SiO ₂) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (75/S1/130/3h) com o revestimento S1 (SiO ₂) curada a 130 °C por 3 horas.	76

Figura 35 - (a) Amostra (75/S2/25) com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (75/S2/130/3h) com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curada a 130 °C por 3 horas. 76

Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 sem revestimento (substrato 1045) e com o revestimento S1 (SiO_2) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (45/S1/25). 78

Figura 37 - (a) Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO_2) curadas a 60 °C, 100 °C e a 130 °C por (a) 1 hora (b) 2 horas e (c) 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a temperatura ambiente (45/S1/25). 79

Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 sem revestimento (substrato 1045) e com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (45/S2/25). 82

Figura 39 – (a) Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curadas a 60 °C, 100 °C e a 130 °C por (a) 1 hora (b) 2 horas e (c) 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a temperatura ambiente (45/S2/25). .. 83

Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras da liga AA7075 sem revestimento (liga AA7075) e com o revestimento S1 (SiO_2) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (75/S1/25). 86

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras na liga AA7075 sem revestimento (liga AA7075) e com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) e curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas, bem como a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (75/S1/25). 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação, elementos de liga e aplicações das ligas de alumínio.	26
Tabela 2 - Nomenclatura dos tratamentos das ligas de alumínio.	27
Tabela 3 - Compostos e íons constituintes do sistema Al/água.....	28
Tabela 4 - Composição química (% p) nominal da liga AA 7075.	30
Tabela 5 - Composição química (% p) da liga AISI 1045.....	31
Tabela 6 - Percursos alcóxidos que podem ser utilizados para a obtenção de revestimentos híbridos.	42
Tabela 7 - Produção dos revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga de alumínio AA7075 e no aço AISI 1045. Tempo de cura de 1 hora.	62
Tabela 8 - Produção dos revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga de alumínio AA7075 e no aço AISI 1045. Tempo de cura de 2 horas.	63
Tabela 9 - Produção dos revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga de alumínio AA7075 e no aço AISI 1045. Tempo de cura de 3 horas.	63
Tabela 10 - Parâmetros utilizados para o cálculo da taxa de corrosão	65
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de riscamento das amostras do aço AISI 1045 com os revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂).	75
Tabela 12 - Resultados dos ensaios de riscamento das amostras da liga de alumínio AA7075 com os revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂).	77
Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO ₂).	80
Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂).	84
Tabela 15 - Médias das taxas de corrosão das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO ₂) e com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂).	85
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos das amostras da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO ₂).	87
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos das amostras da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂).	90
Tabela 18 - Médias das taxas de corrosão das amostras da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO ₂) e com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂).	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVO	23
2.1	Metas.....	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	Alumínio e ligas de alumínio	25
3.2	A liga de alumínio AA7075	30
3.3	Aço AISI 1045	30
3.4	Corrosão	31
3.5	Corrosão eletroquímica.....	32
3.5.1	Taxa de corrosão por ensaio eletroquímico	36
3.6	O processo sol-gel	39
3.6.1	Precursores alcóxidos	41
3.6.2	Reações de hidrólise e condensação	44
3.7	Compostos híbridos orgânicos-inorgânicos	50
3.8	Mecanismos de formação e proteção de substratos metálicos com filmes híbridos	53
3.9	Adesão e cura de revestimentos híbridos	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	Materiais e preparação das amostras	58
4.2	Procedimentos de preparação das soluções.....	58
4.2.1	Solução precursora do revestimento S1 (SiO ₂)	59
4.2.2	Solução precursora do revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂)	60
4.3	Produção e cura dos revestimentos	61
4.3.1	Produção dos revestimentos	61

4.4	Técnicas de caracterização	64
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica.....	64
4.4.2	Ensaio de polarização potenciodinâmica	64
4.4.3	Ensaio de riscamento	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	Imagens das superfícies	67
5.2	Avaliação das resistências dos revestimentos ao riscamento	73
5.2.1	Riscamento dos revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) no aço AISI 1045	73
5.2.2	Riscamento dos revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga de AA7075	75
5.3	Ensaio de polarização potenciodinâmica no aço AISI 1045 com e sem revestimento	
	77	
5.3.1	Aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO ₂)	77
5.3.2	Aço AISI 1045 com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂)	81
5.3.3	Revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) no aço AISI 1045	85
5.4	Ensaio de polarização potenciodinâmica na liga de alumínio AA7075 com e sem	
	revestimento.....	85
5.4.1	Liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO ₂).....	86
5.4.2	Liga de alumínio AA7075 com o revestimento S2 (SiO ₂ -TiO ₂)	88
5.4.3	Revestimentos S1 (SiO ₂) e S2 (SiO ₂ -TiO ₂) na liga de alumínio AA7075.....	91
6	CONCLUSÕES	93
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

A proteção dos metais e suas ligas a ação do ambiente, utilizando revestimentos resistentes à corrosão, consiste num desafio constante nos processos industriais. Tal procedimento objetiva diminuir ou até mesmo cessar o processo corrosivo nos materiais metálicos, responsáveis por imensos prejuízos econômicos e ambientais.

Um estudo realizado nos EUA de 1999 a 2001 pelas companhias *CC Technologies Laboratories* com o apoio da *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) e a *U.S. Federal Highway Administration* (FHWA), sobre custos com a corrosão, estimou que os gastos com a mesma chegavam a 276 bilhões de dólares anuais, representando cerca de 3,1% do produto interno bruto (KOCH et al., 2002).

A proteção à corrosão dos materiais metálicos é uma área de pesquisa fundamental e, devido ao desenvolvimento tecnológico, uma ampla variedade de revestimentos tem sido pesquisada. Uma variante promissora consiste na produção de revestimentos utilizando nanocerâmicas (sílica, titânia, zircônia, etc.), pelo método de processamento sol-gel (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2014; MATERNE; DE BUYL; WITUCKI, 2012; POZNYAK et al., 2008). Tal método envolve a produção de revestimentos, utilizando compostos orgânicos ou inorgânicos por meio de um mecanismo de hidrólise e condensação, (YASAKAU et al., 2014), formando revestimentos a base do óxido (sílica, titânio, zircônia, etc.) dependendo do precursor utilizado, os quais apresentam boa estabilidade química e térmica, melhorando a resistência à corrosão dos metais e suas ligas (WANG; BIERWAGEN, 2009). Esses revestimentos podem ser aplicados em uma variedade de substratos metálicos, tais como o alumínio e suas ligas (RODIČ; ISKRA; MILOŠEV, 2014; LÓPEZ et al., 2008), magnésio (EL-HADAD et al., 2014), cobre (PENG et al., 2014), e no aço (RAFIAEI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015).

O tecnologia sol-gel é bastante versátil, possibilitando a combinação de compostos orgânicos e inorgânicos, utilizando baixas temperaturas de processamento, e uma vez que os precursores são líquidos, é possível usá-los para a formação de revestimentos em substratos com formas complexas e sem a necessidade de fundi-los (WANG; BIERWAGEN, 2009), e produzindo resíduos de baixa toxicidade (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2014)

O objetivo deste trabalho, consistiu na produção e caracterização de revestimentos obtidos pelo processo sol-gel, buscando-se alcançar a melhor combinação de alcóxidos de

silício e de titânio, para a proteção contra a corrosão do aço AISI 1045 e da liga de alumínio AA7075.

2 OBJETIVO

Produção e caracterização de revestimentos à base de sílica e titânia pelo processo sol-gel no aço AISI 1045 e na liga de alumínio AA 7075, visando o melhoramento das resistências à corrosão dos mesmos.

2.1 Metas

- ✓ Produção adequada dos revestimentos;
- ✓ Verificação da resistência ao riscamento dos revestimentos aos substratos;
- ✓ Estudo do comportamento eletroquímico dos revestimentos em meio salino, utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Alumínio e ligas de alumínio

O alumínio possui grande importância com relação a usos práticos e abundância. Sua baixa densidade, o que pode resultar em elevadas relações resistência/peso, no caso de suas ligas e a sua boa aparência tornam-no adequado a diversas aplicações, tais como, embalagens de alimentos e medicamentos, material estrutural na construção civil, na indústria aeroespacial, automobilística e náutica, entre outras aplicações. O alumínio puro possui boa resistência à corrosão (SUKIMAN et al., 2012), porém apresenta baixa resistência mecânica em aplicações estruturais. A adição de elementos de liga a esse material é utilizada para melhorar as suas propriedades mecânicas.

O sistema de classificação da associação de alumínio (Aluminum Association-AA) é utilizado para distinguir as diversas ligas de alumínio. A série 1XXX identifica o alumínio comercialmente puro em diferentes graus de pureza, desde 99,00 % (denominado 1000) até 99,99 % (denominado 1099). Nesse sistema, os dois últimos algarismos referem-se ao grau de pureza da liga. Assim sendo, o alumínio comercialmente puro com 99,50 % de alumínio é conhecido como 1050, já o alumínio com 99,70 % de pureza é denominado 1070 e assim por diante.

Na Tabela 1 são apresentadas as várias séries de ligas de alumínio de acordo com a AA.

Tabela 1 - Classificação, elementos de liga e aplicações das ligas de alumínio

SÉRIE	ELEMENTOS DE LIGA	APLICAÇÕES PRINCIPAIS
AA1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos.
AA2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica.
AA3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas. Panelas.
AA4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas. Pistões forjados de motores.
AA5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos).
AA6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos. Componentes automotivos.
AA7XXX	Al-Zn-Mg e Al-Zn	Indústria aeronáutica.
AA8XXX	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe)	Várias.

Fonte: Adaptado Destefani (1992)

O sistema de classificação ou nomeação das ligas de alumínio se complementa utilizando uma designação de letras ou letras e números que acompanham a série da liga (exemplo AA7XXX O), indicando o tratamento básico de recozimento da liga e outras subdivisões de tratamento (TOTTEN; MACKENZIE, 2003). Na Tabela 2 são apresentadas as designações básicas dos tratamentos das ligas de alumínio, representadas por um conjunto de letras, as quais indicam o tipo de tratamento.

Tabela 2 - Nomenclatura dos tratamentos das ligas de alumínio

“F”	Como fabricada: liga não submetida a qualquer tratamento
“O”	Liga submetida a recozimento para recristalização para eliminar encruamento
“H”	Ligas submetidas a tratamento mecânico para encruamento por meio de trabalho a frio. “H” é sempre seguido por dois ou mais dígitos.
“W”	Ligas que envelhecem espontaneamente a temperatura ambiente após tratamento de solubilização
“T”	Ligas submetidas a tratamento térmico de envelhecimento artificial. “T” é sempre seguido por um ou mais dígitos

Fonte: Adaptado de Totten e Mackenzie (2003, p.883)

Uma vez que as ligas de alumínio possuem resistências mecânicas superiores às do alumínio puro, elas são aplicadas em estruturas que exigem maior esforço mecânico, como na indústria aeronáutica e automobilística. Entretanto as resistências à corrosão das mesmas são inferiores às do metal puro. De modo geral, o alumínio e suas ligas apresentam resistência à corrosão em atmosfera sob condições normais, com ausência de íons agressivos, devido a uma camada de óxidos que se forma espontaneamente na sua superfície, quando exposta ao oxigênio (EZUBER; EL-HOUD; EL-SHAWESH, 2008).

Os princípios que explicam a passividade do alumínio e controlam o seu comportamento de corrosão podem ser explicados por meio do diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 1. Os diagramas de Pourbaix são construídos, levando em consideração os princípios termodinâmicos e utilizando-se equações eletroquímicas que relacionam o potencial de dissolução do material com o pH e a influencia da concentração de íons envolvidos. No caso do sistema Al/água em solução ácida, o Al se dissolve como Al^{3+} e em solução básica o Al se dissolve como íons aluminatos (AlO_2^-). As espécies químicas envolvidas nessas reações são apresentadas na Tabela 3 (GHALI, 2010; KELLY et al., 2002; MCCAFFERTY, 2010; TOTTEN; MACKENZIE, 2003).

Tabela 3 - Compostos e íons constituintes do sistema Al/água

Íons dissociados	Al^{3+}
	AlO_2^-
	H^+
	OH^-
Compostos	Al
	Al_2O_3
	H_2O

Fonte: Adaptado Totten e Mackenzie (2003, p.97)

O diagrama de Pourbaix indica certas regiões de potencial e pH onde o material considerado é corroído e outras regiões onde o mesmo é protegido contra a corrosão, indicando as regiões de estabilidade do Al com Al^{3+} e AlO_2^- . Para baixo potencial e no intervalo de pH de 4 a 9 o Al é passivo, devido a formação de um filme de Al_2O_3 resistente a corrosão. Fora dessa faixa de pH o filme não se forma e, portanto, em pH abaixo de 4 o Al se oxida, formando Al^{3+} e acima de pH 9 se oxida para AlO_2^- (GHALI, 2010; KELLY et al., 2002).

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio puro a 25 °C

Fonte: Adaptado de Pourbaix¹ (1974 *apud* SUKIMAN et al., 2012, p.52)

¹ POURBAIX (1974)

As características de passivação do filme de óxido formado no alumínio e suas ligas dependem da composição do material. Entretanto, as ligas de alumínio são mais propícias à oxidação, comparadas ao alumínio puro, devido à presença de um grande número de intermetálicos na sua microestrutura, os quais apresentam comportamento eletroquímico diferentes da matriz, induzindo ao desenvolvimento de corrosão localizada, devido a formação de microcélulas galvânicas (SUKIMAN et al., 2012).

O alumínio e suas ligas, quando expostos a um ambiente contendo íons cloretos (Cl^-) que é comumente encontrado em condições de serviço, a camada de óxido se torna instável e degrada localmente, causando corrosão localizada (EZUBER; EL-HOUD; EL-SHAWESH, 2008). A corrosão do filme de óxido pelos íons cloreto ocorre em etapas, sendo a primeira etapa a interação entre os íons cloretos e o filme de óxido, seguida pela migração/penetração dos íons para o interior do filme e finalmente quebra/deslocamento da camada de óxido (FRANKEL², 1998 *apud* NATISHAN; O'GRADY, 2014). A penetração e permanência dos íons na camada de óxido degrada a película na interface filme metal pela formação de bolhas, que se propagam e se rompem, causando corrosão localizada. Na Figura 2 é apresentada uma imagem de MEV de uma liga de alumínio com a película de óxido rompida, devido à ação de íons cloreto (EZUBER; EL-HOUD; EL-SHAWESH, 2008; MCCAFFERTY, 2003; NATISHAN; O'GRADY, 2014).

Figura 2 - Imagem de MEV de uma liga de alumínio com a película de óxido rompida, devido a formação e propagação de bolha na interface metal/película
Fonte: Natishan e McCafferty³ (1989 *apud* NATISHAN; O'GRADY, 2014)

² FRANKEL (1998)

³ NATISHAN; MCCAFFERTY (1989)

3.2 A liga de alumínio AA7075

A liga de alumínio AA7075 pertencente a série AA7XXX contém como principais elementos de liga zinco (Zn) e magnésio (Mg), e a combinação desses elementos resulta na formação de precipitados, tais como $MgZn_2$ e Mg_3Zn , que se localizam nos interiores dos grãos ou nos seus contornos, melhorando as propriedades mecânicas do material pelo bloqueamento das discordâncias, conferindo resistência ao mesmo (KUMAR; REDDY; RAO, 2015; RODIČ; ISKRA; MILOŠEV, 2014). Características tais como, elevada resistência específica e propriedades criogênicas tornam essa liga adequada a aplicações em placas de blindagem, componentes de aeronaves, pontes, vigas, veículos para sistemas de transporte militar, tanques de armazenamento e aplicações marítima. Apesar dessas boas características, sua resistência à corrosão necessita ser melhorada, principalmente para a utilização em ambientes mais corrosivos, tais como o marinho e o aeroespacial (KUMAR; REDDY; RAO, 2015; SUKIMAN et al., 2012). Na Tabela 4 é apresentada a composição química nominal da liga AA 7075.

Tabela 4 - Composição química (% p) nominal da liga AA 7075

Liga	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Si	Fe	Al
AA7075	1,2-2,0	2,1-2,9	5,1-6,1	0,3	0,2-0,3	0,4	0,5	Balanço

Fonte - Destefani (1992)

3.3 Aço AISI 1045

O aço AISI 1045 de médio teor de carbono é amplamente utilizado em construções mecânicas, no setor de máquinas, automóveis e indústria de petróleo, devido as boas propriedades mecânicas associada ao baixo custo (AZEVEDO, 2002; HAFTLANG; HABIBOLAHZADEH; 2014; JIANG; HE; LUO, 2014). Na Tabela 5 é apresentada a composição nominal do aço AISI 1045.

Tabela 5 - Composição química (% p) da liga AISI 1045

Liga	C	Mn	P máx.	S máx.	Fe
AISI 1045	0,42–0,50	0,60–0,90	0.040	0,050	Balanço

Fonte – Lampman e Zorc (1990)

Os aços são largamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, devido, principalmente, as suas propriedades mecânicas e disponibilidade. No entanto esses materiais tendem a corroer na presença de íons haletos, umidade e em ambientes ricos em componentes ácidos (WANG; BIERWAGEN, 2009), resultando na necessidade de proteção superficial. O controle da corrosão constitui-se num desafio permanente do setor industrial. As repinturas e substituição de peças corroídas causa grandes problemas no setor industrial, ocasionando enorme impacto econômico (WANG; BIERWAGEN, 2009).

3.4 Corrosão

A corrosão é um processo natural (espontâneo) de deterioração ou degradação dos materiais, devido à ação do ambiente, incluindo os metais, cerâmicas e polímeros, sendo os ambientes líquidos ou gasosos (STANSBURY; BUCHANAN, 2000). A corrosão pode ocorrer por processos químicos ou eletroquímicos. Nos metais o processo eletroquímico é o mais comum, ocorrendo em meio aquoso, por meio de reações eletroquímicas que acontecem na superfície do material, causando a perda de elétrons, com sua consequente oxidação (LAWRENCE et al., 1987). Esse tipo de corrosão envolve a transferência de elétrons entre anodo (perda de elétrons) e catodo (ganho de elétrons) na presença de um eletrólito (MAKHLOUF, 2014; PEREZ, 2004), cujo esquema está apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema apresentando o processo de corrosão eletroquímica
 Fonte: Adaptado de Kelly et al. (2002)

A corrosão química ou corrosão seca, como é chamada, ocorre com menor frequência que a corrosão eletroquímica e se caracteriza por acontecer na ausência de eletrólitos e, geralmente, a altas temperaturas. Esse tipo de corrosão ocorre por meio de uma reação química entre o ambiente e o material, resultando na sua deterioração.

Apesar de muito mais comum nos metais, a corrosão também acontece em polímeros (plásticos e borrachas), madeira e no concreto. Nesses casos o termo que geralmente se utiliza é deterioração ou cisão molecular, resultantes de reações químicas que causam a cisão das macromoléculas, em geral, danificando as propriedades químicas e físicas do material. A degradação (cisão) da celulose da madeira, degradação das macromoléculas da borracha, levando a perda de elasticidade e deixando-a quebradiça, são alguns exemplos de corrosão ou deterioração que podem acontecer em materiais não metálicos.

3.5 Corrosão eletroquímica

O processo de corrosão eletroquímica acontece por meio de reações de oxidação e redução e exige um contato elétrico entre o catodo e o anodo, assim como um meio de condução. O fluxo de elétrons entre as áreas anódica e catódica quantifica a taxa das reações de oxidação e redução. As reações anódicas ocorrem no metal, por meio da remoção de seus elétrons, conforme processo apresentado na Reação 1, onde um metal (M) oxida-se perdendo

elétrons (e^-), tornando-se um íon com carga positiva (M^+) (LAWRENCE et al., 1987; SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005).

Nesse processo o número de elétrons produzidos é igual ao número de valência do metal, sendo que os elétrons gerados por meio da reação anódica são consumidos na correspondente reação de redução na área catódica.

Para que a corrosão do metal ocorra é necessário que os elétrons produzidos na reação anódica (dissolução do metal) sejam consumidos na reação de redução do hidrogênio e, assim ambas as reações terão prosseguimento. Isso é possível quando a densidade de corrente anódica (i_a) de dissolução do metal for igual a densidade de corrente catódica (i_c) de redução do hidrogênio. Assim, o sistema assumirá um potencial intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio (anódico e catódico) chamado de potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente correspondente a esse potencial é chamada de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Nessas condições, a densidade de corrente da reação anódica (i_a), da reação catódica (i_c) e a densidade de corrente de corrosão são iguais ($i_a = i_c = i_{\text{corr}}$) (SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005; WOLYNEC, 2003).

Para uma reação eletroquímica em equilíbrio a velocidade de transferência é igual a zero, que é equivalente dizer que a velocidade das reações anódica (v_a) e catódica (v_c) são iguais, ($v_a = v_c$). Esses parâmetros servem para medir a taxa de corrosão, relacionando a densidade de corrente anódica (i_a) e a velocidade (v) do processo corrosivo, por meio da lei de Faraday, Equação 1 (SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005).

$$v = \frac{i_a A}{\eta F} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, A é a massa atômica, η é o número de elétrons trocados na reação e F é a constante de Faraday (96500 C). No entanto, a densidade de corrente não pode ser medida diretamente, uma vez que no equilíbrio a corrente anódica tem valor igual ao da corrente catódica, porém no sentido oposto, e, portanto, a corrente de corrosão não poderá ser medida por métodos diretos. Nesse caso uma maneira de estudar o sistema é tira-lo do equilíbrio, perturbando-o por meio da imposição de um potencial diferente do potencial de equilíbrio, causando a polarização do eletrodo (SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005; WOLYNEC, 2003). Nessas

condições a densidade de corrente (i) gerada ou densidade de corrente resultante relaciona-se com o sobrepotencial aplicado por meio da equação geral da cinética de eletrodo, também conhecida como equação de Butler-Volmer, Equação 2 (PEREZ, 2004; SAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005; WANG, 2006; YUAN et al., 2009; ZHANG et al., 2006).

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, η corresponde à diferença entre o potencial aplicado (E) e o potencial de corrosão (E_{corr}), denominado de sobrepotencial ($\eta = E - E_{corr}$), α é o coeficiente de transferência de carga eletroquímica que pode variar entre 0 e 1 e indica uma medida da inclinação dos perfis de energia. Normalmente o valor dessa variável encontra-se em torno de 0,5, significando que o complexo ativado se encontra na metade entre produtos e reagentes (WANG, 2006; ZHANG et al., 2009).

No entanto, a equação de Butler-Volmer não permite expressar η em função da densidade de corrente gerada (i), porém ela pode ser simplificada para valores de sobrepotenciais superiores a 0,03 volts, situação em que um dos termos torna-se desprezível em relação ao outro (WOLYNEC, 2003). Para os casos de corrosão, utiliza-se uma relação entre a equação de Butler-Volmer e a equação de Tafel (PEREZ, 2004; STANSBURY; BUCHANAN, 2000; WOLYNEC, 2003; YUAN et al., 2009).

Em 1905, Julius Tafel concluiu que para um certo número de reações em um eletrodo, o sobrepotencial poderia ser expresso em função da densidade de corrente, como apresentado na Equação 3 e, na plotagem do $\log i$ (logaritmo da densidade de corrente) vs E (potencial) obtém-se a plotagem de Tafel, correspondente a curva do ramo anódico e catódico. Essa relação é conhecida como lei de Tafel e indica que o logaritmo da densidade de corrente varia linearmente para altos potenciais (MCCAFFERTY, 2005; STANSBURY; BUCHANAN, 2000; YUAN et al., 2009; ZHANG et al., 2009).

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{corr}} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, β é a inclinação de Tafel, i é a densidade de corrente gerada e i_{corr} é densidade de corrente de corrosão. O método da extrapolação de Tafel envolve a determinação das inclinações β_a e β_c das seções lineares do diagrama $\log i$ vs E correspondentes ao ramo anódico e catódico, respetivamente.

Na Figura 4 é apresentado um esquema hipotético de uma curva de polarização ($\log i$ vs E), indicando a densidade de corrente de corrosão i_{corr} , potencial de corrosão E_{corr} e as regiões denominadas catódica e anódica com suas respectivas inclinações de Tafel (ASTM, 2010b; PEREZ, 2004; TRESEDER, 2002).

Figura 4 - Diagrama de polarização hipotético mostrando o método de extrapolação de Tafel, apresentando o ramo anódico e catódico das reações
Fonte: ASTM (2010b)

Por meio da análise das curvas de Tafel obtém-se informações sobre o comportamento do material no meio corrosivo. Essas curvas apresentam um comportamento linear no registro E vs $\log i$ o qual é chamado de comportamento de Tafel e, são utilizadas para a determinação da inclinação anódica (β_a) e catódica (β_c) que servem para a obtenção da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) (PEREZ, 2004). A polarização linear envolve a obtenção de dados de corrente à medida que o potencial varia, em torno do potencial de corrosão em sobrepotenciais anódico (η_a) e catódico (η_c) (PEREZ, 2004; SHOESMITH⁴, 1997 *apud* PEREZ, 2004).

⁴ SHOESMITH (1997)

3.5.1 Taxa de corrosão por ensaio eletroquímico

A taxa de corrosão dos metais pode ser determinada, por meio da técnica de polarização eletroquímica, incluindo a Extrapolação de Tafel e a Resistência de Polarização. A equação base dos métodos de polarização eletroquímica é obtida a partir da Equação 2 da qual obtêm-se a Equação 4. Essa equação relaciona a corrente aplicada (i_{apl}) ao sobrepotencial ($E - E_{corr}$) e as constantes anódica (β_a) e catódica de Tafel (β_c) (SOUZA, 2007; WOLYNEC, 2003).

$$i_{apl} = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[- \frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right\} \quad \text{Eq. 4}$$

A resistência de polarização (R_p) (Equação 5), é dada pela relação entre o potencial e a densidade de corrente da tangente à curva de polarização ($\log i$ vs E) (PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003).

$$R_p = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i} \right] = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2,303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

Onde R_p é dada em ohm.cm^2 . Rearranjando a Equação 5, obtém-se a Equação 6, a qual é utilizada para a obtenção da densidade de corrente de corrosão i_{corr} em $\mu\text{A/cm}^2$ (microampère por centímetro quadrado) a qual indica a resistência à corrosão do material (ASTM 2010a; KELLY et al., 2002).

$$i_{corr} = \frac{1}{(2,303 R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \right) = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\text{Onde, } B = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c)} \right)$$

A taxa de corrosão (TC) é obtida a partir da i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$) por meio da Equação 7.

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \left(\frac{i_{corr}}{\rho} \right) \cdot Ew \quad \text{Eq. 7}$$

Onde TC é dada em mm/ano, ρ em g/cm³, $3,27 \times 10^{-3}$ mm·g/μ·A·cm·ano é um fator de conversão de unidades e Ew é a massa equivalente dada em gramas, a qual corresponde a relação entre a massa atômica da liga e a valência da reação, fornecendo o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação (ASTM, 2010b, 2014; WOLYNEC, 2003). Matematicamente Ew pode ser obtida por meio da Equação 8 (SOUZA, 2007). Cada termo dessa equação representa um elemento que compõe a liga estudada, e, portanto, a quantidade de termos depende da quantidade de elementos que compõem a liga em estudo.

$$Ew = 100 \left[\left(\frac{\%E_1}{MA_1} \right) Nox_1 + \left(\frac{\%E_2}{MA_2} \right) Nox_2 + \left(\frac{\%E_3}{MA_3} \right) Nox_3 + \left(\frac{\%E_4}{MA_4} \right) Nox_4 \dots \right]^{-1} \text{Eq. 8}$$

Onde, %E é o percentual dos elementos na liga, MA é a massa atômica do elemento, Nox é o número de oxidação do elemento e os números (1, 2, 3 e 4, etc.), que acompanham cada um dos termos da equação, dependem da quantidade de elementos que compõem a liga.

3.5.1.1 Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é uma técnica para a obtenção de curvas de polarização, permitindo avaliar o comportamento corrosivo de um material. Essa técnica é realizada impondo experimentalmente ao eletrodo estudado o potencial desejado, por meio de uma fonte externa (potenciostato), registrando a corrente de polarização em função do potencial (WOLYNEC, 2003). O potenciostato tem a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado, por meio de um sistema composto, normalmente por três eletrodos, um eletrodo de trabalho (ET), sendo no caso o próprio material em estudo, um eletrodo de referência (ER) e um contra eletrodo (CE), esquema apresentado na Figura 5. Nesse esquema são apresentados três eletrodos, a solução eletrolítica (meio de avaliação da corrosão do material) e a área testada do eletrodo de trabalho. Os eletrodos de referência mais comumente utilizados são de calomelano saturado (ECS) e de Ag/AgCl, o contra eletrodo é feito de um material que normalmente não sofre oxidação eletroquímica, evitando contaminar o eletrólito, usualmente é feito de platina (STANSBURY; BUCHANAN, 2000). Esse último eletrodo mantém o potencial constante, sendo em relação a esse eletrodo que o potencial do ET é medido (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; YUAN et al., 2009).

Figura 5 - Célula eletroquímica
Fonte: Saaka, Kozuka e Almeida (2005, p.409)

Na Figura 6 é apresentada uma curva típica de polarização potenciodinâmica. Essa curva é obtida realizando-se uma varredura linear de potenciais a partir da região catódica e seguindo para valores mais positivos de potenciais. O comportamento corrosivo do material é avaliado pela obtenção de parâmetros tais como potencial de corrosão E_{corr} , potencial de pite E_{pit} , resistência a polarização R_p e densidade de corrente de corrosão i_{corr} , a partir da qual obtém-se a taxa de corrosão TC. O potencial de corrosão é o potencial onde é atingido o equilíbrio entre as reações anódicas e catódicas, o qual indica a tendência de uma reação eletroquímica ocorrer (SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005). É comum ocorrer a corrosão por pite em metais que apresentam passivação, tais como as ligas de alumínio e aços inoxidáveis, entre outros e, devido a passividade do material, a densidade de corrente é inicialmente baixa (10^{-6} a 10^{-5} A/cm²), variando muito pouco com o aumento do potencial. Entretanto, ocorre um aumento brusco da densidade de corrente quando o potencial de pite (E_{pit}) é atingido, devido a um ataque de corrosão altamente localizado (WOLYNEC, 2003).

Figura 6 - Curva típica de polarização, indicado o E_{corr} e o E_{pit}
 Fonte: Cavanaugh (2009, p.44)

3.6 O processo sol-gel

O processo sol-gel é conhecido há muito tempo, sendo que os primeiros síls de sílica foram produzidos em 1845 por M. Ebelman e Graham, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS). Esses pesquisadores observaram que a hidrólise desse composto produzia SiO_2 em forma de um vidro. Depois por um longo período, os géis adquiriram um considerável interesse e, em torno da década de 1950, Roy et al. investigaram e produziram óxidos cerâmicos, tais como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , AlO_2 , etc., utilizando a técnica de sol-gel (HENCH; WEST, 1990).

A técnica de processamento, sol-gel, tem sido muito útil nas últimas décadas, dando uma nova visão no processo de fabricação de vidros e cerâmicas, ganhando importância na química ao longo das linhas de fabricação de materiais, a partir de precursores químicos. Na década de 1970, foram feitas inúmeras publicações no campo dos géis e colóides inorgânicos produzidos pela rota de sol-gel. Isso levou a um número crescente de produções e aplicações de cerâmicas interessantes e de alta tecnologia. O interesse nessa técnica é motivado por diversos fatores, tais como baixa temperatura de processamento, baixo custo de fabricação, pureza e homogeneidade dos produtos obtidos (HENCH; WEST, 1990; PIERRE, 2013).

Quimicamente o processo sol-gel refere-se a um meio de síntese de materiais inorgânicos ou híbridos (orgânico-inorgânico) nos quais num determinado momento ocorre a passagem do sistema sol para um sistema gel (BRINKER; SCHERER, 1990; STERN, 1996). O termo sol é utilizado para caracterizar uma dispersão de partículas (núcleos) em um fluido

e, por meio de uma sequência de reações químicas, entre as próprias partículas de sol, devido a desestabilização eletrostática e evaporação de solventes, o sol se transforma em um gel. O gel é um sistema mais rígido caracterizado por uma estrutura que contém um esqueleto sólido contínuo e que envolve a fase líquida (ALFAYA; KUBOTA, 2002; STERN, 1996). A transição do sistema sol para gel resulta na formação de um agregado de partículas que podem ser moldadas na forma de filmes, fibras, microesferas, materiais densos, aerogeis, membranas e pós.

Na Figura 7 é apresentado um esquema das várias formas de transformações e obtenção de produtos por meio do processo sol-gel. As partículas amorfas ou parcialmente cristalinas obtidas por esse processo representam a mais antiga aplicação comercial e tecnológica do sistema sol-gel (CHOI; BEM-NISSAN, 2014; LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY, 2005; STERN, 1996).

Figura 7 - Esquema apresentando a rota de obtenção de materiais por meio do processo sol-gel
Fonte: Lawrence Livermore National Laboratory (2005)

No entanto, dados mais científicos tais como processos químicos e físicos do processo sol-gel só foram amplamente discutidos em 1990 no livro “Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing” de autoria de Brinker and Scherer (SAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005). Em 2001 Osborne utilizou o método sol-gel para a produção de revestimentos anticorrosivos para a proteção de materiais metálicos, mostrando que revestimentos híbridos apresentavam propriedades de adesão e anticorrosivas promissoras (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2014; OSBORNE, 2001). Nos últimos anos esse método foi extensivamente estudado para a produção de filmes anticorrosivos e, revestimentos a partir de

zircônia (NOROUZI; GAREKANI, 2014), titânia (GÖKDEMIR et al., 2014; YASAKAU et al., 2014) e sílica (RAFIAEI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; RAMYA; ARUNCHANDRAN; GEORGE, 2014).

3.6.1 Precursores alcóxidos

Os alcóxidos metálicos pertencem a uma classe de compostos metalorgânicos que possuem um ligante orgânico unido a um átomo de metal por meio de um átomo de oxigênio (metal-oxigênio-carbono), sendo resultante da reação direta ou indireta de um metal (M) e um álcool (ROH). Os alcóxidos metálicos não podem ser considerados compostos organometálicos uma vez que os organometálicos apresentam um átomo de metal ligado diretamente a um átomo de carbono. A fórmula geral dos alcóxidos é composta por um grupo alquil (R) ligado a um átomo de oxigênio (O) que está ligado a um átomo metálico (M), formando um grupo alcóxido metálico (MOR) (BRINKER; SCHERER, 1990; SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005).

A grande maioria dos alcóxidos são líquidos e solúveis em seus álcoois de origens, possuindo como característica comum a solubilidade em solventes orgânicos, sendo facilmente transformados em óxidos por hidrólise, formando grupos do tipo $M-(OH)_n$, que conseqüentemente são aglomerados, formando estruturas como $M-O-M$ cada vez mais complexas (SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005). Onde M: metal ou semi-metal (Si, Ti, Zr, etc.) e R: grupo alquil, como metil ($-CH_3$), etil ($-C_2H_5$), isopropil ($CH_3-CH-CH_3$), etc.

Em geral os alcóxidos metálicos são muito reativos e isso depende da eletropositividade do átomo metálico ou não-metálico. Quanto mais eletropositivo for o metal mais suscetível será ao ataque nucleofílico e, portanto, mais reativo (LEVY; ZAYAT, 2015). Por exemplo, o silício é substancialmente menos eletropositivo que o titânio e o zircônio e, portanto, a hidrólise e a condensação dos alcóxidos de silício ocorrem a taxas muito menores (STERN, 1996), mesmo possuindo os grupos alcóxidos iguais. A ordem de reatividade dos seguintes alcóxidos é: $Si(OR)_4 \ll Ti(OR)_4 < Zr(OR)_4$, tendo o alcóxido de silício muito menor capacidade de hidrolisar comparado aos outros alcóxidos (BRINKER; SCHERER, 1990; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005).

Na Tabela 6 são apresentados alguns dos principais alcóxidos metálicos que podem ser utilizados para a produção de filmes, empregando-se o método sol-gel, sendo também

apresentados alguns agentes acopladores de silanos, que podem ser combinados tanto com alcóxidos de silício quanto com outros alcóxidos.

Tabela 6 - Precursores alcóxidos que podem ser utilizados para a obtenção de revestimentos híbridos

ORGANOALCOXISILANOS	FÓRMULA QUÍMICA
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Tetrametilortosilicato (TMOS)	$(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
Metiltrimetoxisilano	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltriethoxisilano (MTES)	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Viniltrimetoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Viniltriethoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-1,2 (triethoxisililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Agentes acopladores	
3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM)	$\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-amino-propil-dietoxi-silano	$(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)$
3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS)	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
ALCÓXIDOS DE TITÂNIO	
Isopropóxido de titânio (IV) (IPT)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
Etóxi de titânio	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Butóxido de titânio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
ALCÓXIDOS DE ZIRCÔNIO	
Propóxido de zircônio	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$
Tetraisopropóxido de zircônio	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

Fonte: Adaptado de Gabbardo (2014, p.24)

O interesse no método sol-gel como meio de preparação de revestimentos protetores de superfícies metálicas, utilizando organossilanos ou combinando-os com outros alcóxidos ou usando outros alcóxidos tais como de titânio, zircônio, cério, estanho e de alumínio, incorporado substâncias inorgânicas ou compostos inteiramente orgânicos, ganhou muita

importância nas pesquisas científicas das últimas décadas (DURAN et al., 2007; MATERNE; DE BUYL; WITUCKI, 2012; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005).

Yasakau et al. (2014) produziram revestimentos sob condições ácidas combinando propóxido de titânio (IV) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), estudando o efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento como parâmetros que influenciam a reatividade química e as propriedades protetivas contra à corrosão, e apontaram que o envelhecimento da solução a temperatura ambiente afeta negativamente o efeito de proteção à corrosão, pois quanto mais condensado estiver o agregado de partículas, mais poroso fica o revestimento e, portanto, diminuindo as propriedades de barreira.

Os alcóxidos mais comumente utilizados para a obtenção de óxidos inorgânicos são os organoalcóxissilanos (HENCH; WEST, 1990; LEVY; ZAYAT, 2015). O tetra-alcóxissilano TEOS é muito empregado na obtenção de sílica (HENCH; WEST, 1990; INNOCENZI; ZUB; KESSLER, 2008; LEVY; ZAYAT, 2015), sendo a molécula desse composto formada por quatro grupos alcóxidos ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) ligados a um átomo de silício (Figura 8). Assim como o TEOS, alcóxidos de titânio, tal como o Isopropóxido de titânio (IV) (Figura 9) também podem ser utilizados na produção de revestimentos e produtos afins. Esses compostos se hidrolisam dando origem a uma rede tridimensional de óxidos constituída de pequenas partículas (SiO_2 e TiO_2) dispersas em solução, permitindo a produção de revestimentos resistentes à abrasão. (MATERNE; DE BUYL; WITUCKI, 2012).

Figura 8 - Estrutura química do TEOS

Figura 9 - Estrutura química do Isopropóxido de Titânio (IV)

3.6.2 Reações de hidrólise e condensação

Na Figura 10 é apresentado um fluxograma simplificado dos principais processos discutidos neste item. Observa-se por meio desse fluxograma, que a reação de hidrólise é a principal reação no processo de obtenção da solução precursora para a produção dos revestimentos e, que os filmes obtidos a partir de soluções recém produzidas apresentam resistência à corrosão superior à dos filmes produzidos a partir de soluções envelhecidas, devido as indesejáveis reações de condensação durante o processo de envelhecimento, as quais tornam a solução precursora viscosa, levando a formação de gel, que não é adequado para a formação de revestimentos (STERN, 1996).

Figura 10 - Esquema simplificado do processo obtenção de filme

As reações mais comuns que ocorrem no processo sol-gel são as de hidrólise e as de condensação. As reações de hidrólise ocorrem pela substituição dos grupos alcóxidos ($-OR$) do precursor por hidroxilas ($-OH$), formando os grupos silanois $Si-(OH)_4$ e um álcool (ROH). Normalmente, quatro moléculas de água são necessárias para a hidrólise completa de um alcóxido do tipo $Si-(RO)_4$ (SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005).

Nas reações 2 listadas abaixo são apresentados os processos de hidrólise de um alcóxido de silício, formando grupos silanois parcialmente ou totalmente hidrolisados, com liberação de álcool. Nas Reações 3 e 4 são apresentados os processos de condensações dos grupos silanois parcialmente hidrolisados, formando grupo siloxanos ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), água (Reação 3) e álcool (Reação 4). As reações de condensação ocorrem pelas interações entre hidroxilas ($-\text{OH}$) (Reação 3), formando siloxano e água ou entre hidroxila e um grupo alcóxidos ($-\text{OR}$) (Reação 4), produzindo siloxano e álcool (ROH). A continuação dessas reações leva à formação de estruturas poliméricas cada vez mais complexas e com maiores massas molares, tornando-se gradativamente um gel e, subsequentemente ocorre a formação de uma estrutura completamente sólida (BRINKER; SCHERER, 1990; STERN, 1996; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005).

Reações de Hidrólise

Reações 2

Reações de Condensação

Reação 3

Reação 4

Normalmente, as reações de condensação são iniciadas antes do fim das reações de hidrólise. Entretanto a taxa das reações de hidrólise é maior que a taxa das reações de condensação e, uma vez que as reações no processo sol-gel acontecem em estágios, por um mecanismo de nucleação e crescimento, é essencial que as transformações, devido as reações químicas, não ocorram rapidamente, a fim de garantir a existência de uma solução estável, formada por um sol, onde as partículas mais densas que o líquido circundante sejam pequenas o suficiente para permanecerem em suspensão (PIERRE, 2013). Para a produção de revestimentos é imprescindível que o precursor origine uma solução de sol que permaneça estável, permitindo a obtenção de filmes uniformes com baixas porosidades (STERN, 1996; TUROVA et al., 2002). O ideal é que as reações de hidrólise ocorram e as reações de

condensação sejam retardadas, pois o aumento da taxa das reações de condensação tornam a solução precursora cada vez mais viscosa, tornando-a imprópria para utilização, ou produzindo filmes mais porosos e, portanto, suscetíveis à penetração de agente corrosivos (CHOU et al., 2001).

Na Reação 8 é apresentado o processo de hidrólise do TEOS, formando grupo silanol e álcool e na Reação 9 é apresentado o processo de condensação dos grupos silanois, constituindo uma estrutura cada vez mais complexa, em forma de uma rede de grupos siloxanos, que serve de base para a formação de revestimentos (MATERNE; DE BUYL; WITUCKI, 2012). As reações de hidrólise e condensação que acontecem no caso do TEOS são semelhantes às que ocorrem no caso isopropóxido de titânio (IPT). Para o IPT essas reações também levam a formação de uma rede tridimensional, nesse caso de TiO_2 , o qual pode ser utilizado como base para a formação de revestimentos, principalmente devido a sua baixa reatividade química (KIM; KWAK, 2007).

Reação 8 - Mecanismo de hidrólise a partir da estrutura molecular do TEOS

Reação 9 - Mecanismo de condensação, formando uma rede de grupos siloxanos

Na Figura 11 são apresentadas as curvas de polarização obtidas por Chou et al. (2001), que avaliaram a capacidade protetiva à corrosão, em meio salino, de um revestimento obtido a partir de TEOS e 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato, aplicado em um aço

inoxidável. A proteção à corrosão foi avaliada em uma camada obtida a partir de uma solução recém produzida e de uma camada obtida a partir da solução envelhecida por 15 dias. A camada produzida com a solução nova apresentou capacidade protetiva à corrosão superior ao da camada referente a solução envelhecida. O revestimento obtido com a solução envelhecida é mais duro e rígido, devido ao crescimento das cadeias poliméricas e, portanto, mais resistente a remoção dos solventes, o que leva a formação de poros durante o processo de secagem, permitindo o acesso do meio corrosivo ao substrato. O envelhecimento resulta em um crescimento das cadeias poliméricas, tornando-as mais rígidas, devida a ocorrência das reações de condensação. Porém, diferentes estratégias são utilizadas a fim controlar a taxa dessas reações (STERN, 1996; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005).

Figura 11 - Curvas de polarização de um aço inoxidável revestido com revestimentos híbridos de TEOS com 10 % de MPTS obtido com uma solução recém produzida e com uma solução envelhecida por 15 dias

Fonte: Adaptação de Chou et al. (2001)

O controle da reatividade dos precursores alcoóxidos em geral é feito utilizando-se ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, acetilacetona, dentre outros compostos (POZNYAK et al., 2008; VARMA et al., 2009). Esses compostos modificam a reatividade dos precursores alcoóxidos, tornando-os menos reativos, evitando as reações de condensação, que prejudicariam o processo, uma vez que a condensação resultaria na formação de um gel, estrutura que é impossível de ser utilizada (STERN, 1996; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005). Na literatura, o ácido acético é muito utilizado como agente inibidor (VASCONCELOS et al., 2012; MECHIAKH et al., 2011) da reação dos precursores alcóxidos, sendo também utilizados ácidos inorgânicos, tais como soluções de ácido nítrico

(CHERAGHI; SHAHMIRI; SADEGHIAN, 2012; YASAKAU et al., 2014) e ácido clorídrico (RESENDE et al., 2014; YE et al., 2011). Existem diversos fatores que afetam as cinéticas das reações de hidrólise e condensação, tais como a concentração dos precursores, a temperatura de processamento e o pH (WANG; BIERWAGEN, 2009; YASAKAU et al., 2014). O pH da solução é um fator bastante pesquisado, devido ao seu forte efeito na taxa das reações de hidrólise (ALTUBE et al., 2012; GABBARDO, 2014) e na condensação de precursores, tais como de silício, titânio e zircônio (BRINKER, 1988; POZNYAK et al., 2008; VARMA et al., 2009).

Na Figura 12 é apresentada uma relação das taxas das reações de hidrólise e de condensação com a variação do pH para um silano. Segundo Van Ooij et al. (2005) as taxas das reações são altas tanto em pH ácido quanto em pH básico. Observa-se que no mínimo das curvas, as taxas das reações de hidrólise e de condensação são lentas e que essas reações podem ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio básico. Nota-se que essas duas reações apresentam diferentes dependência com o pH. Na região em destaque (em torno do pH 4) a taxa da reação de hidrólise é muito superior à taxa da reação de condensação, que deve ser minimizada, uma vez que a condensação produz uma gelificação indesejável, que impediria a formação do filme (VAN OOIJ et al., 2005).

Figura 12 - Taxas de hidrólise e de condensação típicas de silanos com a variação de pH
 Fonte: Adaptação de Plueddemenn⁵ (1991 *apud* GABBARDO, 2014; VAN OOIJ et al., 2005)

Levy e Zayat (2015) também apresentaram uma relação da taxa de hidrólise e de condensação de um silano $\text{Si}(\text{OR})_4$ com a variação do pH, como mostrado na Figura 13. Segundo esses autores a taxa mínima da reação de hidrólise acontece em pH 7, enquanto a

⁵ PLUEDDEMENN (1991)

taxa mínima da reação de condensação ocorre em pH em torno de 4,5. Em $\text{pH} < 5$, a hidrólise é favorecida, formando um grande número de grupos Si-OH (silanois). Ao contrário, em $\text{pH} > 5$ as reações de condensação são progressivamente favorecidas, sendo que as espécies hidrolisadas são rapidamente consumidas, devido as rápidas reações de condensação, a qual em pH intermediário, é proporcional a quantidade de íons hidroxila (HO^-) (LEVY; ZAYAT, 2015).

Figura 13 - Dependência da taxa de hidrólise e condensação para $\text{Si} - (\text{OR})_4$
 Fonte: Levy e Zayat (2015, p.10)

Portanto, o pH da solução é um fator muito importante na produção da solução precursora para a obtenção de revestimentos. É preferível que as reações ocorram numa faixa de pH onde a hidrólise seja favorecida e que a condensação e consequentemente a gelificação ocorram mais lentamente. É desejável que a condensação ocorra durante o processo de secagem do filme (evaporação dos solventes) a fim de garantir melhor interação dos grupos silanois com o substrato metálico (ALTUBE et al., 2012).

A hidrólise e a condensação são reações que acontecem simultaneamente, porém uma delas pode ser retardada ou acelerada em condições específicas (ALTUBE et al., 2012). Em condições de pH básico os átomos de oxigênio do grupo alcóxido repelem o grupo nucleófilo (OH^-) (Reações 5). Nesse caso a hidrólise é desfavorecida, ocorrendo mais lentamente (ALTUBE et al., 2012; SARMENTO, 2005).

Em condições de pH ácido, esquema apresentado na Reação 6a, quando a reação se processa, o grupo alcóxido é protonado (próton H^+) rapidamente, e isso facilita o ataque da água (nucleófilo) ao átomo de silício, favorecendo a reação de hidrólise. O esquema de ataque da água ao átomo de silício está representado na Reação 6b, (ALTUBE et al., 2012; SARMENTO, 2005).

Em meio ácido onde a hidrólise é favorecida, cadeias mais lineares e fáceis de se dispersarem são formadas, resultando em baixa gelificação. Em solução alcalina, na qual a hidrólise é desfavorecida, cadeias ramificadas e mais condensadas são produzidas, não apresentando boa dispersão na matriz polimérica, resultando em rápida gelificação (VAN OOIJ et al., 2005; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005).

3.7 Compostos híbridos orgânicos-inorgânicos

Uma das maiores vantagens do processo sol-gel é a possibilidade da incorporação de compostos orgânicos numa rede de materiais inorgânicos, originando compostos híbridos com

propriedades úteis, multifuncionais e diferentes possibilidades de aplicações (TUROVA et al., 2002). Esse método é adequado para a combinação de compostos orgânico-inorgânicos, principalmente devido as suas condições moderadas de processamento, possibilitando a interconexão de compostos diferentes por meio de ligações químicas ou físicas, permitindo a combinação de propriedades, tais como estabilidade química e térmica inerentes dos materiais inorgânicos e flexibilidade dos materiais orgânicos, resultando em revestimento com excelentes propriedades protetivas, adesivas, baixa permeabilidade a umidade, resistência química, flexibilidade, resistência ao impacto, fácil aplicação e boa durabilidade (LEVY; ZAYAT, 2015; MAKHLOUF, 2014; SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005).

Os processos convencionais de síntese de materiais cerâmicos, geralmente usam altas temperaturas, não permitindo a incorporação de materiais orgânicos. Entretanto o processo sol-gel permite a incorporação desses materiais sem degradá-los, formando nanocompósitos homogêneos, proporcionando benefícios múltiplos em uma ampla gama de sistemas de revestimentos e produtos de alta tecnologia (LEVY; ZAYAT, 2015; SAAKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005).

A incorporação de componentes orgânicos numa rede de materiais inorgânicos, resulta em associações por meio de diferentes tipos de ligações, produzindo materiais com propriedades que não se limitam apenas as contribuições individuais de cada componente (TUROVA et al., 2002). O tipo de interação orgânica-inorgânica caracteriza a classe a que pertence o material híbrido: os híbridos de classe I são formados por compostos orgânicos incorporados em uma matriz inorgânica, na qual são unidos por forças fracas. Os híbridos da classe II são caracterizados por apresentarem interações químicas mais fortes, tal como ligações covalentes ou parcialmente covalentes (LEVY; ZAYAT, 2015; PIERRE, 2013; TUROVA et al., 2002; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005). Uma variedade de componentes orgânicos, tais como, corantes, biomoléculas, pequenas partículas, etc., pode ser incorporada numa matriz inorgânica, formando compostos híbridos (LEVY; ZAYAT, 2015). Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos incluem os materiais formados por uma matriz inorgânica ligada estrategicamente a um composto puramente orgânico ou a um polisilano, tal como um agente acoplador, o qual permite a interconexão entre compostos orgânicos e inorgânicos, formando revestimentos híbridos (GU; KONDO; KONNO, 2004). Na Figura 14 é apresentado um esquema de formação de um composto híbrido onde uma matriz inorgânica está ligada a um agente acoplador, que está ligado a um componente puramente orgânico.

Figura 14 - Esquema apresentando a interconexão de compostos orgânicos-inorgânicos, formando um composto híbrido

Alguns híbridos de classe II são caracterizados por serem formados por compostos que apresentam um grupo polimerizável e outro que se hidrolisa, ou seja, um composto com dupla reatividade que se interconecta por meio de ligações químicas a uma matriz inorgânica e/ou a uma matriz orgânica. Comumente, para a formação desse tipo de híbrido, utiliza-se um alcóxido formador da matriz inorgânica, tais como TEOS, TMOS, MTES e IPT e um agente acoplador do tipo $R'-Si(OR)_3$, onde R' é um grupo orgânico polimerizável, tal como o metacrilato. Compostos acopladores, formados por uma parte orgânica e outra inorgânica, tais com o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) e o 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM), cuja molécula é apresentada na Figura 15, são comumente utilizados com o propósito de interconectar componentes orgânicos e inorgânicos (CRIADO et al., 2015; LEVY; ZAYAT, 2015). A dupla reatividade desses compostos torna-os excelentes para a formação de materiais híbridos, evitando separação de fases (YU; CHEN; CHEN, 2003).

Figura 15 - Estrutura química do TMSPM

As propriedades dos materiais híbridos estão fortemente relacionadas ao tipo de interação dos compostos orgânico-inorgânico, e fortes interações produzem materiais com excelentes propriedades. Em particular, as propriedades mecânicas dependem da homogeneidade do sistema, que é característica das interações entre as fases constituintes (PIERRE, 2013).

3.8 Mecanismos de formação e proteção de substratos metálicos com filmes híbridos

A formação dos revestimentos pode ser conseguida por meio da deposição a partir de uma fase líquida, utilizando técnicas de imersão (*dip-coating*) ou rotação (*spin-coating*), entre outras. Essas técnicas são simples e requerem poucos equipamentos, permitindo a aplicação de filmes em materiais sensíveis a temperaturas elevadas, uma vez que a síntese da solução precursora é feita a baixas temperaturas, geralmente abaixo de 90 °C (STERN, 1996).

O processo *dip-coating* (revestimentos por imersão) refere-se à formação de filmes por imersão e após a evaporação dos solventes mais voláteis forma-se um filme contínuo, como esquematizado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema de formação de revestimentos por imersão

O processo *spin-coating* (revestimento por rotação) envolve a deposição de um excesso da fase líquida (que dá origem ao filme) sobre a superfície do material e, por meio de uma rotação fixa o líquido é radialmente jogado para fora da superfície, de maneira uniforme, dando origem ao revestimento (BIRNIE, 2004; STERN, 1996).

Na Figura 17 é apresentado um esquema de interação dos grupos silanois com o substrato metálico, (-Si-O-M). Essa interação forma uma rede contínua e reticulada sobre a superfície metálica, por meio de ligações fortes do tipo covalente entre o substrato e o revestimento, e quanto mais reticulado for o filme e quanto mais forte a interação filme-substrato, menor a possibilidade da penetração de corrosivos atuantes (DE GRAEVE et al., 2007; SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005; VAN OOIJ et al., 2005).

Figura 17 - Esquema de interligação de um filme de silano em uma superfície metálica

Fonte: Adaptado de Zheludkevich, Salvado e Ferreira (2005)

A proteção à corrosão de substratos metálicos é uma das principais aplicações de revestimentos puramente orgânicos ou híbridos, os quais não funcionam apenas como uma barreira física entre o substrato e o agente corrosivo. Esses revestimentos protegem a integridade do substrato pela formação de uma barreira resistente a contaminantes, protegendo as pequenas área do substrato, evitando a propagação de danos, limitando a passagem de corrente e, impedindo a penetração de eletrólitos (DAVIS⁶, 2001 *apud* FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2014; MAKHLOUF, 2014; MATERNE; DE BUYL; WITUCKI, 2012; VAN OOIJ et al., 2005). Nos últimos anos por meio da tecnologia sol-gel diversos tipos de revestimentos com múltiplas aplicações foram pesquisados, tais como revestimentos que respondem aos estímulos ambientais (revestimentos “inteligente” os quais são capazes de se recompor em caso de danos causados por fatores externos), revestimentos anti-incrustante e revestimentos super-hidrofóbicos. O surgimento desses revestimentos proporcionou o conhecimento necessário ao desenvolvimento de uma nova geração de sistemas de proteção à corrosão, diferentes daqueles já existentes, principalmente com o intuito de evitar perdas econômicas, com substituições de peças danificadas pela corrosão, remoção de produtos de corrosão e sistemas de repinturas (MAKHLOUF, 2014).

3.9 Adesão e cura de revestimentos híbridos

Uma boa adesão do revestimento ao substrato, minimiza a ocorrência de falhas ou defeitos superficiais, impedindo a penetração de agentes corrosivos. O processo de limpeza

⁶ DAVIS (2001)

superficial adequado antes da deposição de filme é fundamental para uma boa interação com o substrato. Estudos mostram que o processo de limpeza alcalina é o melhor tratamento do substrato antes da aplicação do filme, devido a interação dos grupos hidroxilas (-OH) com os grupos silanois presentes na solução precursora (FRANQUET; TERRYN; VEREECKEN, 2004; VAN OOIJ et al., 2005).

Após a deposição do revestimento, o processo de cura é realizado à temperatura ambiente ou por aquecimento, sendo o processo de aquecimento geralmente feito em temperatura abaixo de 200 °C (SAKKA; KOZUKA; ALMEIDA, 2005). Por meio desse processo os produtos mais voláteis são eliminados, ajustando o grau de polimerização e a reticulação entre as cadeias poliméricas. O objetivo da cura é aliviar as tensões internas pela quebra e formação de novas ligações, tornando o filme mais denso e com menor espessura (BRINKER, 1988; WANG; BIERWAGEN, 2009; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005). A diferença no processo de expansão do metal e a retração do filme durante a cura pode resultar em tensões internas, portanto o processo de cura deve ser feito de maneira controlada (MATERNE; DE BUYL; WITUCKI, 2012).

Na Figura 18 é apresentado um esquema do processo de interação dos grupos silanois (18a) com uma superfície metálica e eliminação de água (18b) durante o processo de secagem, ou envelhecimento do revestimento, o qual é resultante do processo de condensação e eliminação de produtos voláteis (ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005; ZHU; VAN OOIJ, 2003). Esse processo é importante nas características finais do revestimento, devido a sua influência diretamente na morfologia do filme, bem como redução de volume comparado ao volume inicial (BRINKER; SCHERER, 1990).

Figura 18 - Esquema da formação de um filme de silano sobre uma superfície metálica (a) interação do filme com a superfície metálica (M) (b) reticulação e interação do filme com a superfície metálica por ligações covalentes

Fonte: Adaptado de Zhu, Van Ooij (2003)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos e técnicas utilizados na produção e caracterização dos revestimentos. Na Figura 19 apresenta-se o fluxograma dos procedimentos realizados para a elaboração deste trabalho.

Figura 19 - Fluxograma dos procedimentos realizados para a elaboração deste trabalho

4.1 Materiais e preparação das amostras

Para a formação dos revestimentos foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Alumínio AA7075;
- ✓ Aço AISI 1045;
- ✓ Tetraetoxilano ou TEOS (Tetraetil Ortosilicato) 99,00%; massa molar: 208,00 g/mol, densidade: 0,933 g/ml;
- ✓ 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM) 98,00%; massa molar: 248,35 g/mol; densidade: 1,045 g/ml;
- ✓ Isopropóxido de Titânio (IV) (IPT) 97%; massa molar: 284,22 g/mol; densidade: 0,96 g/ml;
- ✓ Álcool isopropílico (AIP): massa molar: 60,10 g/mol; densidade: 0,786 g/ml.
- ✓ Álcool etílico anidro (EtOH); massa molar: 46,07 g/mol; densidade: 0,789 g/ml;
- ✓ Água destilada: massa molar: 18,00 g/mol; densidade: 1,00 g/ml;
- ✓ Ácido acético glacial; massa molar: 60,05 g/mol; densidade: 1,05 g/ml.

Amostras da liga de alumínio AA7075 com dimensões de 30 mm x 30 mm x 0,5 mm e do aço AISI 1045 com tamanho de 30 mm x 30 mm 0,5 mm foram preparadas com lixas d'água de granulação 120, 220, 320, 400, 500 e 600, sendo depois limpas no ultrassom com 10 minutos com acetona e 10 minutos com álcool anidro e secas com fluxo de ar, a fim de se obter boa adesão dos revestimentos aos substratos.

4.2 Procedimentos de preparação das soluções

Neste estudo foram produzidas duas soluções, as quais foram utilizadas para a produção de dois tipos de revestimentos. As composições das soluções foram determinadas por meio de estudos na literatura e por experimentos feitos em laboratório.

Nesta seção são apresentados os procedimentos utilizados para a produção das soluções a partir das quais foram produzidos os revestimentos. Para a determinação das proporções dos constituintes, foram testadas preliminarmente 3 composições para cada

solução precursora, visando a obtenção da viscosidade adequada das soluções, uma vez que soluções excessivamente viscosas produzem revestimentos muito espessos, com níveis de porosidade elevados. O revestimento produzido a partir da solução composta pelos precursores alcóxidos Tetraetil-Ortosilicato (TEOS) e 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM) foi nomeado como revestimento S1 (a base de SiO_2), cujo processo de produção da solução está descrito no item 4.2.1 e, o revestimento produzido a partir da solução composta pelos precursores alcóxidos Isopropóxido de Titânio (IPT) e 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM) foi nomeado como revestimento S2 (a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), cujo processo de produção da solução está descrito no item 4.2.2.

4.2.1 Solução precursora do revestimento S1 (SiO_2)

Na obtenção deste revestimento, foram utilizados TEOS, TMSPM, água, álcool etílico anidro (EtOH) e ácido acético nas razões molares iguais a $\text{TEOS/TMSPM}=1/1$; $\text{H}_2\text{O/TEOS} + \text{TMSPM}=5,5/1$; $\text{H}_2\text{O/EtOH}=2/1$.

No processo de preparação da solução, foram homogeneizados água e álcool etílico e o pH da solução foi ajustado para 4, utilizando ácido acético, adicionando-se em seguida TEOS e TMSPM. Essa solução foi submetida a agitação magnética por 1 hora e 30 minutos a $70\text{ }^\circ\text{C}$, resultando numa solução homogênea e transparente, cuja imagem está apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Solução precursora, formada a partir de TEOS e TMSPM, utilizada para a obtenção do revestimento S1 (a base de sílica)

4.2.2 Solução precursora do revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)

Os reagentes utilizados neste procedimento foram Isopropóxido de Titânio (IPT), TMSPM, água destilada, álcool isopropílico (AIP) e ácido acético, nas razões molares de $\text{AIP/IPT}=8,61/1$; $\text{AIP/TMSPM}=4,67/1$. Para minimizar a reatividade da água com o IPT na preparação dessa solução utilizou-se água ácida, a qual foi preparada na razão molar de 6,48 moles de água para 1 mol de ácido acético.

No processo de produção da solução, álcool isopropílico, TMSPM e 3 ml de água ácida foram submetidos a agitação magnética por 2 horas à temperatura ambiente. Em outro recipiente foram homogeneizados álcool isopropílico e IPT e submetidos a agitação magnética por 1 hora e adicionou-se 0,5 ml de água ácida com agitação por mais 1 hora. Após esse processo a solução com IPT foi adicionada a solução contendo TMSPM. A solução resultante foi submetida a agitação magnética por 1 hora, resultando numa solução homogênea e transparente, cuja imagem está apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Solução precursora, formada a partir de IPT e TMSPM, utilizada para a obtenção do revestimento S2 (a base de sílica e titânia)

4.3 Produção e cura dos revestimentos

Os revestimentos foram produzidos nas amostras por imersão (*dip-coating*), sendo que cada amostra foi imersa em sua respectiva solução, permanecendo nela por um tempo pré-determinado e retirada à velocidade de 5 mm/s. Os revestimentos foram depositados em substratos constituídos do aço AISI 1045 e a liga de alumínio AA7075, sendo tais revestimentos curados em diferentes temperaturas por diferentes tempos. O procedimento detalhado desse processo está descrito no item 4.4.1.

4.3.1 Produção dos revestimentos

As amostras da liga AA7075 e do aço AISI 1045 foram imersas na solução precursora do revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) e permaneceram na mesma durante 5 minutos, retiradas à velocidade de 5 mm/s e secas à temperatura ambiente por 5 minutos, sendo posteriormente imersas na solução por 1 minuto e secas novamente a temperatura ambiente por 5 minutos. Esse último processo, imersão por 1 minuto e secagem por 5 minutos, foi

repetido três vezes. O processo de produção dos filmes na liga AA7075, utilizando a solução S1 (SiO_2), foi semelhante.

Devido à maior interação entre a solução precursora do revestimento S1 e o substrato do aço AISI 1045, formando consequentemente revestimentos mais espessos, foram produzidas apenas duas camadas. Nesse processo as amostras foram imersas na solução permanecendo por 30 segundos colocadas para secar à temperatura ambiente por 5 minutos. Após esse tempo foram imersas na solução novamente e retiradas imediatamente, formando assim a camada.

As amostras foram secadas a vácuo por 8 horas a 50 °C. Posteriormente foram curadas a 60 °C, 100 °C e 130 °C por 1, 2 e 3 horas. Nas Tabelas 7, 8 e 9 são apresentados os processos de produção dos revestimentos, nos quais é identificada cada amostra de acordo com o substrato, a solução utilizada para produção do revestimento, o tratamento térmico e os tempos de cura. Por exemplo, a amostra nomeada como **75/S1/60/1h** significa amostra da liga AA7075, com o revestimento **S1** (SiO_2), curada a **60 °C** por **1 hora**.

Tabela 7 - Produção dos revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) na liga de alumínio AA7075 e no aço AISI 1045. Tempo de cura de 1 hora

Metal	Designação das amostras	Revestimentos	Temperaturas de cura (°C)	Tempo de cura
Amostras da liga AA7075	75/S1/25	S1	25	1 hora
	75/S2/25	S2		
	75/S1/60/1h	S1	60	
	75/S2/60/1h	S2		
	75/S1/100/1h	S1	100	
	75/S2/100/1h	S2		
	75/S1/130/1h	S1	130	
	75/S2/130/1h	S2		
Amostras aço AISI 1045	45/S1/60/1h	S1	60	
	45/S2/60/1h	S2		
	45/S1/100/1h	S1	100	
	45/S2/100/1h	S2		
	45/S1/130/1h	S1	130	
	45/S2/130/1h	S2		

Tabela 8 - Produção dos revestimentos S1 (SiO₂) e S2 (SiO₂-TiO₂) na liga de alumínio AA7075 e no aço AISI 1045. Tempo de cura de 2 horas

Metal	Designação das amostras	Revestimentos	Temperaturas de cura (°C)	Tempo de cura	
Amostras do aço AISI 1045	45/S1/25	S1	25	Tempo de cura	
	45/S2/25	S2	25		
	45/S1/60/2h	S1	60	2 horas	
	45/S2/60/2h	S2			
	45/S1/100/2h	S1	100		
	45/S2/100/2h	S2			
	45/S1/130/2h	S1	130		
	45/S2/130/2h	S2			
Amostras da liga AA7075	75/S1/60/2h	S1	60		
	75/S2/60/2h	S2			
	75/S1/100/2h	S1	100		
	75/S2/100/2h	S2			
	75/S1/130/2h	S1	130		
	75/S2/130/2h	S2			

Tabela 9 - Produção dos revestimentos S1 (SiO₂) e S2 (SiO₂-TiO₂) na liga de alumínio AA7075 e no aço AISI 1045. Tempo de cura de 3 horas

Metal	Designação das amostras	Revestimentos	Temperaturas de cura (°C)	Tempo de cura
Amostras da liga AA7075	75/S1/60/3h	S1	60	3 horas
	75/S2/60/3h	S2		
	75/S1/100/3h	S1	100	
	75/S2/100/3h	S2		
	75/S1/130/3h	S1	130	
	75/S2/130/3h	S2		
Amostras do aço AISI 1045	45/S1/60/3h	S1	60	3 horas
	45/S2/60/3h	S2		
	45/S1/100/3h	S1	100	
	45/S2/100/3h	S2		
	45/S1/130/3h	S1	130	
	45/S2/130/3h	S2		

4.4 Técnicas de caracterização

Nesta seção são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica

Para a verificação transversal das camadas, as amostras usadas na microscopia óptica foram embutidas em resina poliéster e lixadas até a lixa grana 2000, com polimento final em solução de alumina com granulometria de 0,05 μm . As imagens foram obtidas sem a necessidade de ataque metalográfico.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo INSPECT F50 com a técnica de elétrons secundários e as análises de microscopia ópticas (MO) foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Superfícies do SMM da EESC/USP por meio um microscópio óptico marca Carl Zeiss, modelo AxioTech para captação das imagens, utilizando a técnica de campo escuro.

4.4.2 Ensaio de polarização potenciodinâmica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 128N acoplado a um computador, utilizando o software GPES 4.9. As análises foram realizadas utilizando uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl saturado, o contra eletrodo (CE) de Platina e o eletrodo de trabalho (ET). A imagem do equipamento está apresentada na Figura 22.

Todos os ensaios foram realizados em meio aquoso constituído de solução de NaCl 3,5 % aerada, pH = 6,4, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, utilizando 1 cm^2 do eletrodo de trabalho e as medidas foram realizadas em triplicata.

Figura 22 - Sistema utilizado para a realização do ensaio de polarização potenciodinâmica. (a) potenciostato e computador, (b) célula eletroquímica de três eletrodos

Por meio das curvas de polarização, usando-se a extrapolação da curva de Tafel foram obtidos os valores de E_{corr} , i_{corr} , e a taxa de corrosão (TC) e o E_{pit} foi obtido por leitura diretamente na curva. Para a realização dos cálculos da taxa de corrosão utilizou-se os parâmetros apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros utilizados para o cálculo da taxa de corrosão (ASTM G102-89)

Metais	Massa Equivalente (g)	Densidade (g/cm^3)
Aço AISI 1045	27,92	7,86
Liga AA7075	9,58	2,81

4.4.3 Ensaio de riscamento

O ensaio de riscamento, foi usado para medir a habilidade de suportar danos devidos a deformação total, tipicamente associada com a indentação decorrente de asperezas deslizantes, que podem envolver compressão, sulcamento e cisalhamento de revestimentos. O ensaio envolve a aplicação de uma força normal (F_N) variável, sobre a camada por meio de um indentador, que é movimentado sobre ela, resultando nos mecanismos de deformação

elástica, plástica e fratura da mesma (ASTM, 2013). O esquema do processo está apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Esquema do ensaio de riscamento
Fonte: Sangermano e Messori (2010)

A força tangencial (F_T) consiste na força presente na interface entre a ponta do indentador e a amostra, agindo na direção oposta ao movimento do indentador, e μ_A consiste na relação entre F_N e F_T . Esse coeficiente é uma medida da resistência do material ao risco. A menor carga ao longo do risco, que ocorre no ponto de falha (fratura), devida ao início da formação de microcrateras e escamações, é considerada como a carga normal crítica, a partir da qual se identifica a região danificada decorrente do rompimento da camada (ASTM, 2013; 2015).

Na realização do ensaio de riscamento foi usado um equipamento marca Nanovea modelo PB1000, com um indentador com de raio 200 μm , força normal variando de 0,5 N a 10 N, utilizando 3 mm de comprimento do risco e uma taxa de carregamento de 5 N/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras do aço AISI 1045 e da liga de alumínio AA7075 sem revestimentos e revestidas com os revestimentos S1 (obtido pela combinação de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) e Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (TMSPM)) e o revestimento S2 (obtido pela combinação de TMSPM e Isopropóxido de Titânio (IPT)). São apresentadas as imagens das superfícies obtidas por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies das amostras sem e com revestimentos, das regiões nas quais foram realizados os ensaios de corrosão, e das resistências dos revestimentos ao risco, obtidos por meio do ensaio de riscamento, finalizando com a apresentação dos resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmicas.

5.1 Imagens das superfícies

Nas figuras 24 e 25 são apresentadas as imagens das superfícies dos substratos utilizados para as deposições dos revestimentos.

Figura 24 - Imagens obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço AISI 1045 utilizado para a deposição dos revestimentos

Figura 25 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga de alumínio AA 7075 utilizada para a deposição dos revestimentos

Na Figura 26 são apresentadas as imagens das seções transversais das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO_2) (a) e com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) (b) e na Figura 27 as seções transversais das amostras com o revestimento S1 (SiO_2) (a) e do revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) (b) na liga de alumínio AA7075, respectivamente. Estes dados mostram que foram produzidas camadas em ambos os substratos, utilizando ambos os revestimentos.

No caso do aço, ambos os revestimentos apresentaram espessuras de aproximadamente $18\ \mu\text{m}$ e na liga de alumínio AA7075 os revestimentos apresentaram espessura em torno de $5\ \mu\text{m}$.

Figura 26 - Seções transversais das amostras curadas a $130\ ^\circ\text{C}$ por 3 horas (a) revestimento S1 (SiO_2) no aço AISI 1045 (45/S1/130/3h); (b) revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) no aço AISI 1045 (45/S2/130/3h)

Figura 27 - Seções transversais das amostras curadas a 130 °C por 3 horas (a) revestimento S1 (SiO_2) na liga AA7075 (75/S1/130/3h); (b) revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) na liga AA7075 (75/S2/130/3h)

Nas imagens (a) e (b) da Figura 28 são apresentadas as morfologias obtidas por MEV das amostras (antes da realização do ensaio de corrosão) do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO_2), curadas a 60 °C e a 130 °C por 3 horas, respectivamente. E nas imagens (a) e (b) da Figura 29 são apresentadas as morfologias das amostras (antes da realização do ensaio de corrosão) do aço AISI 1045 com revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curadas a 60 °C e 130 °C por 3 horas, respectivamente.

Observa-se nas morfologias das amostras que os revestimentos foram produzidos livres de defeitos e/ou fissuras que pudessem comprometer de maneira significativa a proteção à corrosão. Os demais revestimentos produzidos sobre aço AISI 1045 apresentaram morfologias semelhantes às apresentadas nas Figuras 28 e 29.

Nas imagens, identificadas pelas letras “c” e “d” das Figuras 28 e 29, são apresentadas as morfologias das amostras obtidas por microscopia óptica após a realização dos ensaios de corrosão. Observa-se que o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) apresentou menos suscetibilidade à corrosão. Segundo Din et al. (2016) e Zubillaga et al. (2009) partículas de TiO_2 podem ter efeito benéfico, que pode ser devido ao melhoramento das propriedades de barreiras, uma vez que as mesmas podem minimizar a presença de poros no revestimento, inibindo a atividade corrosiva. A maior temperatura de tratamento resultou também em revestimentos mais resistentes à corrosão, com menores áreas corroídas, uma vez que o revestimento se torna mais compacto, devido a evaporação dos solventes mais voláteis, tornando-se mais resistente a penetração de eletrólitos.

Figura 28 – Morfologia do revestimento S1 (SiO_2) no aço AISI 1045 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 45/S1/60/3h e (b) 45/S1/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão

Figura 29 - Morfologia do revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) no aço AISI 1045 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 45/S2/60/3h e (b) 45/S2/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão

Nas imagens (a) e (b) da Figura 30 são apresentadas as morfologias das amostras obtidas por MEV (antes da realização do ensaio de corrosão) da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO_2) curadas a 60 °C e a 130 °C por 3 horas. Nas imagens (a) e (b) da Figura 31 são apresentadas as morfologias das amostras (antes da realização do ensaio de corrosão) da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curadas a 60 °C e a 130 °C por 3 horas. E nas imagens, identificadas pelas letras “c” e “d” nessas Figuras, são apresentadas as morfologias das amostras obtidas por microscopia óptica após a realização do ensaio de corrosão.

Observa-se nas imagens antes do ensaio de corrosão que os revestimentos produzidos na liga de alumínio AA7075 não apresentaram defeitos e/ou trincas que pudessem interferir de maneira significativa na proteção à corrosão. Os demais revestimentos produzidos na liga de alumínio AA7075 apresentaram morfologias semelhantes às apresentadas nas Figuras 30 e 31. Observa-se que a corrosão localizada (pite) predominou na liga de alumínio AA7075, uma vez que é observado nas morfologias de ambos os revestimentos nessa liga o ponto no qual houve a ruptura do revestimento durante o ensaio de corrosão. A presença de um grande número de intermetálicos na microestrutura dessa liga, os quais apresentam comportamento eletroquímico diferentes da matriz, tornam-na suscetível à corrosão localizada. No entanto, uma das funções do revestimento é diminuir a tendência a essa forma de corrosão. Os revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) apresentaram comportamentos semelhantes em relação à corrosão. Os resultados obtidos por polarização potenciodinâmica com as comparações a disposição à corrosão desse material sem e com revestimentos são apresentados nos itens 5.4.1 e 5.4.2.

Figura 30 - Morfologia do revestimento S1 (SiO_2) na liga de alumínio AA7075 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 75/S1/60/3h e (b) 75/S1/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão

Figura 31 - Morfologia do revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) na liga de alumínio AA7075 curado a 60 °C e 130 °C por 3 horas. (a) amostras 75/S2/60/3h e (b) 75/S2/130/3h sem corrosão; (c) e (d) morfologias das amostras após o ensaio de corrosão

5.2 Avaliação das resistências dos revestimentos ao riscamento

São apresentados em seguida as morfologias dos riscos e os gráficos referentes às forças normal e de atrito para o aço AISI 1045 e para a liga de alumínio AA7075 com os revestimentos S1 (a base de SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$). As forças críticas consideradas foram as forças normais obtidas nos pontos a partir dos quais as camadas se romperam. Tais pontos foram obtidos a partir das imagens dos riscos onde se iniciaram os processos de fraturas nos mesmos. As curvas obtidas referentes às forças de atrito não se mostraram adequadas à obtenção de tais dados, uma vez que não apresentaram desempenhos uniformes.

5.2.1 Riscamento dos revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) no aço AISI 1045

Nas Figuras 32 (a) e (b) e nas 33 (a) a (b) são apresentados os gráficos referentes as forças de riscamento e as imagens das morfologias dos riscos das amostras do aço AISI 1045 com revestimento S1 e o revestimento S2, respectivamente. Cada caso refere-se às amostras curadas à temperatura ambiente e curada 130 °C por 3 horas. As setas nos gráficos indicam as forças críticas e as distâncias de rompimentos dos revestimentos.

Observa-se por meio das morfologias dos riscos que o revestimento S1 (Fig. 32 (a) e (b)) apresentou para ambos os casos um ponto de fratura, caracterizando a força crítica. O revestimento S2 curado a temperatura ambiente não apresentou esse comportamento, uma vez que a carga mínima aplicada foi suficiente para danificar o revestimento desde o início do risco.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos ensaios de riscamento das amostras do aço AISI 1045 com os revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$). Nota-se que os revestimentos curados à temperatura superior apresentaram os melhores desempenhos quanto a resistência ao riscamento. Dentre eles o revestimento S1 (SiO_2) apresentou o melhor desempenho. Esse comportamento se deve ao fato de que o revestimento S1 (SiO_2) ser mais sensível ao efeito da temperatura, o qual elimina mais facilmente os compostos voláteis, melhorando a reticulação entre as cadeias do revestimento e, tornando-se mais rígido até mesmo quando curado a temperatura ambiente, apresentando melhor desempenho ao riscamento.

Figura 32 - (a) Amostra (45/S1/25) com o revestimento S1 (SiO_2) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (45/S1/130/3h) com o revestimento S1 (SiO_2) curada a 130 °C por 3 horas

Figura 33 - (a) Amostra (45/S2/25) com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (45/S2/130/3h) com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curada a 130 °C por 3 horas

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de riscamento das amostras do aço AISI 1045 com os revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)

Revestimentos	Amostras	Força normal crítica (N)	Distância do rompimento do filme após início do risco (mm)
S1 (SiO_2)	45/S1/25	2,5	0,6
	45/S1/130/3h	4,4	1,0
S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)	45/S2/25	Rompeu no início	-
	45/S2/130/3h	3,7	1,0

5.2.2 Riscamento dos revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) na liga de AA7075

Nas Figuras 34 (a) e (b) e nas 35 (a) e (b) são apresentados os perfis das forças de riscamento e as imagens das morfologias dos riscos das amostras da liga de alumínio AA7075 com revestimento S1 (SiO_2) e o revestimentos S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), respectivamente. Cada caso refere-se as amostras curadas à temperatura ambiente e a temperatura de 130 °C por 3 horas. As setas nos gráficos indicam as forças críticas e as distâncias de rompimentos dos revestimentos. Na Tabela 12 é apresentado a força normal crítica e a distância do rompimento do revestimento após início do risco das amostras da liga de alumínio AA7075 curadas a temperatura ambiente e curadas a 130 °C por 3 horas com os revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$).

Por meio dos resultados apresentados nas Figuras 34 e 35 e na Tabela 12 observa-se que a temperatura superior de cura dos revestimentos resultou em revestimentos com os melhores desempenhos de resistência ao riscamento, sendo que o revestimento S1 (SiO_2) apresentou o melhor desempenho. Esse comportamento se deve ao fato de que o revestimento a base de SiO_2 (S1) ser mais sensível ao afeito da temperatura e, torna-se mais rígido até mesmo a temperatura ambiente, devido a eliminação de voláteis, melhorando a reticulação entre as cadeias que formam a sua estrutura.

Assim como no caso do aço AISI 1045 (item 5.2.1), os revestimentos na liga AA7075 curados em temperatura superior (130 °C) apresentaram os melhores desempenhos quanto ao riscamento. O revestimento S1 (SiO_2) apresentou o melhor desempenho comparado ao revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), uma vez que apresentou uma maior força normal crítica

necessária para ruptura do revestimento. Esse comportamento se deve ao fato de o revestimento S1 (SiO_2) tornou-se mais rígido, devido à eliminação mais facilmente de produtos voláteis, levando a reticulação das cadeias do filme e, tornando-se mais resistente ao riscamento.

Figura 34 - (a) Amostra (75/S1/25) com o revestimento S1 (SiO_2) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (75/S1/130/3h) com o revestimento S1 (SiO_2) curada a 130 °C por 3 horas

Figura 35 - (a) Amostra (75/S2/25) com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curada a temperatura ambiente e (b) amostra (75/S2/130/3h) com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) curada a 130 °C por 3 horas

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de riscamento das amostras da liga de alumínio AA7075 com os revestimentos S1 (SiO₂) e S2 (SiO₂-TiO₂)

Revestimentos	Amostras	Força normal crítica (N)	Distância do rompimento do filme após início do risco (mm)
S1 (SiO ₂)	75/S1/25	0,88	0,27
	75/S1/130/3h	2,86	0,76
S2 (SiO ₂ -TiO ₂)	75/S2/25	Rompeu no início	-
	75/S2/130/3h	2,28	0,57

5.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica no aço AISI 1045 com e sem revestimento

Nesta seção apresenta-se os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, referentes as amostras com o revestimento S1 (SiO₂) (subseção 5.3.1) e os resultados das amostras com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂) (subseção 5.3.2). Em cada caso, verifica-se o efeito do tempo e da temperatura de cura em relação à corrosão, comparando as curvas de polarização mantendo-se a temperatura de cura dos revestimentos constante e em seguida comparou-se as mesmas curvas mantendo-se o tempo de cura constante, visando-se facilitar as verificações referentes aos efeitos das modificações tempo e temperatura no comportamento corrosivo dos revestimentos.

5.3.1 Aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO₂)

Na Figura 36 (a), (b) e (c) são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas da amostra do aço AISI 1045 sem revestimento e com o revestimento S1 (SiO₂) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (45/S1/25).

Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 sem revestimento (substrato 1045) e com o revestimento S1 (SiO₂) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (45/S1/25)

Na Figura 37 (a), (b) e (c) comparou-se as curvas de polarização mantendo-se o tempo de cura dos revestimentos constante.

Figura 37 - (a) Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO₂) curadas a 60 °C, 100 °C e a 130 °C por (a) 1 hora (b) 2 horas e (c) 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a temperatura ambiente (45/S1/25)

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização do aço AISI 1045 sem revestimento e com o revestimento S1 (SiO₂) curadas a 60, 100 e a 130 °C por 1, 2 e 3 horas.

Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO₂)

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (μA/cm ²)	*TC (mm/ano) (10 ⁻³)	Média da TC (mm/ano) (10 ⁻³)
Substrato 1045	- 0,589	3,589	41,700	
45/S1/25	-0,324	0,850	9,880	
45/S1/60/1h	-0,371	0,688	8,000	8,166
45/S1/60/2h	-0,372	0,532	6,180	
45/S1/60/3h	-0,346	0,888	10,320	
45/S1/100/1h	-0,314	0,320	3,730	3,660
45/S1/100/2h	-0,364	0,427	4,960	
45/S1/100/3h	-0,309	0,197	2,290	
45/S1/130/1h	-0,265	0,042	0,490	0,533
45/S1/130/2h	-0,337	0,045	0,524	
45/S1/130/3h	-0,441	0,050	0,585	

*média da taxa de corrosão (TC) dado por temperatura de cura das amostras.

A curva de polarização para o aço AISI 1045 sem revestimento (substrato1045) foi obtida a fim de se verificar a efetividade dos revestimentos no melhoramento das resistências à corrosão. Na Tabela 13 observa-se que o potencial de corrosão obtido nesse material foi de E_{corr} = -0,589 V. O aumento da varredura para potenciais mais positivos, levou a um aumento da densidade de corrente, caracterizando atividade corrosiva do material. A densidade de corrente de corrosão obtida foi de i_{corr} = 3,589 μA/cm², resultando numa taxa de corrosão de 4,170 · 10⁻² mm/ano. A curva de polarização e os parâmetros extraídos dela foram semelhantes aos obtidos por Yin e Li (2005) em condições semelhantes.

Nota-se por meio do comportamento das curvas apresentadas na Figura 36 que as amostras com revestimentos proporcionaram melhor proteção à corrosão, comparadas ao material sem revestimento. Esse comportamento é observado na Tabela 13, uma vez que o substrato apresentou taxa de corrosão 5 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 60 °C, 11 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 100 °C e 78 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 130 °C.

Observa-se (Figs. 36 (c) e 37 (c)) que o potencial de corrosão se deslocou para valores mais negativos à medida que as amostras foram expostas a 130 °C por tempos mais longos, indicando maior tendência à corrosão com aumento do tempo de cura nessa temperatura. Segundo Materne, De Buyl e Witucki (2012) esse efeito, que se evidencia em temperaturas mais elevadas é resultante da diferença de expansão do metal e a retração do filme durante o tratamento cura do revestimento, podendo resultar em tensões internas, afetando a eficiência do revestimento à corrosão.

Segundo Zheludkevich, Salvado e Ferreira (2005) em temperaturas mais elevadas, acima de 100 °C e apenas o suficiente para não levar a degradação do revestimento, ocorre uma maior evaporação de solventes, levando a reticulação das cadeias da estrutura do filme, tornando-o mais resistente a penetração de eletrólitos e, portanto, proporcionando maior resistência à corrosão. Esse comportamento foi observado por meio das morfologias das amostras após a realização do ensaio de corrosão (Fig. 28, item 5.1), onde foi notado que as amostras curadas a 130 °C apresentaram as menores áreas corroídas, indicando menor agressividade do meio corrosivo. Por meio dos resultados dos ensaios de riscamento observou-se que as mesmas amostras com o revestimento S1 (a base de SiO₂) e curadas a temperaturas mais altas apresentaram também maior resistência ao riscamento, devida ao aumento da reticulação na estrutura do revestimento.

5.3.2 Aço AISI 1045 com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂)

Nas Figuras 38 (a), (b) e (c) são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas das amostras do aço AISI 1045 sem e com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂).

Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 sem revestimento (substrato 1045) e com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (45/S2/25)

Nas Figuras 39 (a), (b) e (c) são apresentadas as curvas de polarização, as quais foram plotadas mantendo-se fixos os tempos de cura dos revestimentos.

Figura 39 – (a) Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂) curadas a 60 °C, 100 °C e a 130 °C por (a) 1 hora (b) 2 horas e (c) 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a temperatura ambiente (45/S2/25)

Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização da amostra do aço AISI 1045 sem revestimento e das amostras com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂) tratadas a 60, 100 e a 130 °C por 1, 2 e 3 horas.

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂)

Amostras	E _{corr} (V)	i _{corr} (μA/cm ²)	*TC (mm/ano) (10 ⁻³)	Média da TC (mm/ano) (10 ⁻³)
Substrato 1045	- 0,589	3,589	41,700	
45/S2/25	-0,295	3,179	36,930	
45/S2/60/1h	-0,265	1,476	17,040	20,770
45/S2/60/2h	-0,185	2,007	23,320	
45/S2/60/3h	-0,260	1,890	21,950	
45/S2/100/1h	-0,267	1,464	17,010	6,680
45/S2/100/2h	-0,123	0,239	2,773	
45/S2/100/3h	+0,366	0,231	0,268	
45/S2/130/1h	+0,191	0,016	0,186	0,250
45/S2/130/2h	+0,210	0,0165	0,191	
45/S2/130/3h	+0,168	0,032	0,371	

*média da taxa de corrosão (TC) dado por temperaturas de cura das amostras.

Verifica-se na Figura 38 que as amostras com revestimento apresentaram melhor desempenho à corrosão, comparadas ao substrato. Esse comportamento é indicado na Tabela 14, uma vez que o substrato apresentou taxa de corrosão 2 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 60 °C, 6 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 100 °C e 166 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras tratadas a 130 °C.

Observou-se também (Fig. 39) que as amostras curadas a 130 °C e aquela curada a 100 °C por 3 horas (Fig. 39 (c)) apresentaram desempenhos à corrosão muito superiores aos das demais amostras. Isto ocorre porque os revestimentos curados nas temperaturas mais elevadas tornaram-se mais densos, o que dificulta a penetração de eletrólitos. Segundo Duran et al. (2007) a temperatura de cura deve ser alta o suficiente para garantir uma alta densificação do revestimento, resultando em melhor proteção à corrosão.

5.3.3 Revestimentos S1 (SiO₂) e S2 (SiO₂-TiO₂) no aço AISI 1045

Observou-se por meio dos resultados apresentados que ambos os revestimentos proporcionaram uma boa proteção ao substrato do aço AISI 1045 contra à corrosão nas condições de ensaio.

Na Tabela 15 por meio das médias das taxas de corrosão observa-se que o revestimento S1 (SiO₂) proporcionou melhor proteção à corrosão quando curado a 60 °C e a 100 °C, comparado ao revestimento S2 (SiO₂-TiO₂) que proporcionou melhor proteção à corrosão quando curado a 130 °C. Segundo Fallet et al. (2001) revestimentos a base de titânia apresentam melhores propriedades à corrosão em temperaturas mais elevadas comparados a revestimentos a base de sílica, uma vez que a sílica é mais sensível aos efeitos da temperatura de cura. Em temperaturas mais baixas de cura, revestimentos a base de titânia tem desempenho inferior porque tais temperaturas não são suficientes para a reticulação adequada, resultando em fracas ligações entre os componentes do revestimento. Consequentemente, ocorre uma maior permeabilidade do meio corrosivo. Isto também se reflete na menor resistência ao riscamento.

Tabela 15 - Médias das taxas de corrosão das amostras do aço AISI 1045 com o revestimento S1 (SiO₂) e com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂)

Temperaturas de cura dos revestimentos (°C)	Médias das *TC das amostras com o revestimento de S1. (10 ⁻³)	Médias das TC das amostras com o revestimento S2. (10 ⁻³)
60	8,16	20,77
100	3,66	6,68
130	0,53	0,25

*TC: Taxa de Corrosão

5.4 Ensaio de polarização potenciodinâmica na liga de alumínio AA7075 com e sem revestimento

São apresentadas em seguida as curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica para o caso da liga de alumínio. Apresenta-se inicialmente as curvas das

amostras com o revestimento S1 (SiO_2) e em seguida as curvas obtidas para as amostras com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$).

As curvas obtidas para as amostras estão comparadas em cada Figura de acordo com o tempo de cura, mantendo-se a temperatura de cura dos revestimentos constante. Esse procedimento foi adotado para ambos os revestimentos na liga de alumínio AA7075.

5.4.1 Liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO_2)

Na Figura 40 (a), (b) e (c) são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas das amostras da liga de alumínio AA7075 sem e com o revestimento S1 (SiO_2).

Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras da liga AA7075 sem revestimento (liga AA7075) e com o revestimento S1 (SiO_2) curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas e a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (75/S1/25)

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização da liga AA7075 sem revestimento e das amostras com o revestimento S1 (SiO₂) curadas a 60, 100 e a 130 °C por 1, 2 e 3 horas.

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos das amostras da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO₂)

Amostras	E _{corr} (V)	E _{pit} (V)	i _{corr} (nA/cm ²)	TC (mm/ano) (10 ⁻⁵)	*Média da TC (mm/ano) (10 ⁻⁵)
Liga AA 7075	- 0,875	-0,634	503,400	561,200	
75/S1/25	-0,959	-0,537	1,200	1,338	
75/S1/60/1h	-0,810	-0,500	2,840	3,161	3,137
75/S1/60/2h	-0,788	-0,520	1,450	2,535	
75/S1/60/3h	-0,758	-0,553	3,330	3,715	
75/S1/100/1h	-0,808	-0,473	2,720	3,032	3,059
75/S1/100/2h	-0,778	-0,469	3,620	4,039	
75/S1/100/3h	-0,742	-0,456	1,880	2,105	
75/S1/130/1h	-0,742	-0,550	1,270	1,417	1,637
75/S1/130/2h	-0,775	-0,518	2,000	2,230	
75/S1/130/3h	-0,828	-0,557	1,330	1,263	

*média da taxa de corrosão (TC) dado por temperatura de cura das amostras.

A curva de polarização da liga de alumínio AA7075 sem revestimento foi obtida a fim de se verificar a efetividade dos revestimentos no melhoramento das resistências à corrosão. Na Tabela 16 observa-se que o potencial de corrosão obtido desse material foi de E_{corr} = - 0,875 V e E_{pit} = -0,634 V. A densidade de corrente de corrosão obtida foi de i_{corr} = 503,4 nA/cm², resultando numa taxa de corrosão de 5,612 · 10⁻² mm/ano. Estes parâmetros são semelhantes aos encontrados na literatura, tais como os obtidos em condições análogas por Younis, El-Sabbah e Holze (2012) e Cavanaugh, Birbilis e Buchheit (2012). Segundo Andreatta, Terryn e De Witt (2004) a presença de intermetálicos, tais como Al₇Cu₂Fe e (Al, Cu)₆(Fe, Cu), contribuem para a corrosão localizada dessa liga, representando um problema para as aplicações deste material.

As amostras com revestimentos apresentaram resistências à corrosão muito superiores e reduziram a tendência a corrosão por pite comparadas ao material sem revestimento. Isto é verificado na Tabela 16, uma vez que o substrato apresentou taxa de corrosão 180 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 60 °C e a 100 °C e 340 vezes superior à média da taxa de corrosão das amostras curadas a 130 °C. Os revestimentos tornaram-se mais resistentes à penetração de eletrólito com o aumento da temperatura de cura. Deve-se a isso o aumento crescente nas resistências à corrosão.

Segundo Rodič, Iskra e Milčević (2014) a proteção à corrosão de filmes a base de sílica é atribuída as fortes ligações entre Si-O-Si, as quais são as principais ligações que formam a estrutura do revestimento e, a resistência à corrosão de ligas de alumínio pode ser melhorada com revestimentos híbridos.

5.4.2 Liga de alumínio AA7075 com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂)

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas das amostras da liga de alumínio AA7075 sem e com o revestimento a base de SiO₂-TiO₂ (S2).

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras na liga AA7075 sem revestimento (liga AA7075) e com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) e curadas a: (a) 60 °C; (b) 100 °C e a (c) 130 °C durante 1, 2 e 3 horas, bem como a curva correspondente à amostra curada a 25 °C (75/S1/25)

Na Tabela 17 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização da liga de alumínio sem revestimento e das amostras com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) tratadas a 60, 100 e a 130 °C por 1, 2 e 3 horas.

Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos das amostras da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S2 (SiO₂-TiO₂)

Amostras	E _{corr} (V)	E _{pit} (V)	i _{corr} (nA/cm ²)	TC (mm/ano) (10 ⁻⁵)	*Média da TC (mm/ano) (10 ⁻⁵)
Liga AA 7075	- 0,875	-0,634	504,3	561,200	
75/S2/25	-0,783	-0,407	13,59	15,150	
75/S2/60/1h	-0,569	-0,388	2,08	2,326	1,243
75/S2/60/2h	-0,630	-0,413	0,668	0,745	
75/S2/60/3h	-0,675	-0,372	0,466	0,659	
75/S2/100/1h	-0,850	-0,585	3,269	3,644	2,654
75/S2/100/2h	-0,774	-0,587	2,04	2,774	
75/S2/100/3h	-0,767	-0,568	1,384	1,543	
75/S2/130/1h	-0,772	-0,548	1,569	1,749	1,117
75/S2/130/2h	-0,823	-0,600	0,414	0,538	
75/S2/130/3h	-0,910	-0,620	0,954	1,063	

*média da taxa de corrosão (TC) dado por temperatura de cura das amostras.

Verifica-se na Figura 42 que as amostras com revestimentos apresentaram maiores resistências à corrosão e tiveram reduzida a tendência a corrosão por pite, comparadas ao material sem revestimento. Observa-se na Tabela 16, que o substrato apresentou potencial de pite muito superior aos das amostras com revestimentos.

A amostra curada à temperatura ambiente (75/S2/25) apresentou menor resistência à corrosão, comparada as demais amostras, o que pode estar relacionado à maior permeabilidade do revestimento ao meio corrosivo.

Na Tabela 17 nota-se que a densidade de corrente de corrosão da amostra sem revestimento é muito superior as das amostras com revestimentos, resultando numa taxa de corrosão muito superior. Observou-se que assim como nos casos anteriores a média da taxa de corrosão das amostras curadas a 130 °C foi inferior comparada as médias das demais temperaturas de cura. Segundo Liu et al. (2010) revestimentos contendo TiO₂, principalmente na forma de nanopartículas proporcionam excelentes propriedades anticorrosivas a ligas de

alumínio em água do mar, uma vez que o TiO_2 é um excelente material anticorrosivo que possui baixa condutividade elétrica.

5.4.3 Revestimentos S1 (SiO_2) e S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) na liga de alumínio AA7075

Por meio dos resultados apresentados observou-se que nas condições de ensaios ambos os revestimentos aumentaram bastante a resistência à corrosão da liga de alumínio AA7075 comparado ao material sem revestimento.

Nota-se na Tabela 18 que o revestimento à base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresentou as menores médias das taxas de corrosão em todas as temperaturas de cura dos revestimentos, proporcionando melhor proteção à liga de alumínio AA7075 contra à corrosão. De forma geral ambos os revestimentos proporcionaram maior resistência à liga de alumínio AA7075 quando tratados a 130 °C.

Tabela 18 - Médias das taxas de corrosão das amostras da liga de alumínio AA7075 com o revestimento S1 (SiO_2) e com o revestimento S2 ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)

Temperaturas de cura dos revestimentos (°C)	Médias das *TC das amostras com o revestimento S1. (10^{-5})	Médias das TC das amostras com o revestimento S2. (10^{-5})
60	3,137	1,243
100	3,059	$2,654 \cdot 10^{-5}$
130	1,637	$1,117 \cdot 10^{-5}$

*TC: Taxa de corrosão

6 CONCLUSÕES

As adaptações nas proporções das soluções permitiram a obtenção de camadas homogêneas e sem porosidades.

As camadas curadas na temperatura mais elevada (130 °C) apresentaram as maiores resistências ao riscamento de ambos os revestimentos aos substratos. No caso do aço, o revestimento a base de SiO₂ apresentou o melhor desempenho quanto ao riscamento. As resistências ao riscamento nos revestimentos produzidos no aço AISI 1045 foram superiores aos da liga AA7075. Na liga de alumínio AA7075, os dois tipos de revestimentos apresentaram resistências semelhantes.

Todos os revestimentos aumentaram as resistências à corrosão de ambos os materiais, em comparação com o substrato. Os revestimentos curados na temperatura mais elevada (130 °C) apresentaram os melhores desempenhos quanto a corrosão.

No aço AISI 1045, o revestimento SiO₂-TiO₂ (S2) apresentou resistência à corrosão superior a do SiO₂ (S1) apenas no caso da cura a 130 °C.

Na liga AA7075, o revestimento de SiO₂-TiO₂ (S2) proporcionou a melhor resistência à corrosão para todas as temperaturas de cura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudo das superfícies dos substratos do aço AISI 1045 e da liga de alumínio AA7075, para determinação da rugosidade ideal para a deposição dos revestimentos.
- ✓ Determinação da perda de massa dos revestimentos em função da temperatura.
- ✓ Determinação da dureza das camadas por meio do ensaio de nanodureza.
- ✓ Identificação de todas as fases presentes nas camadas por meio de ensaios de raios-X.

REFERÊNCIAS

- ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L. T. A Utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ALTUBE, A. et al. Influence of deposition conditions on the protective behavior of tetraethyl orthosilicate sol-gel films on AA5754 aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 2, p. 281-287, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G102-89**: Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. Philadelphia, 2010a.
- _____. **ASTM G3-89**: standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. Philadelphia, 2010b.
- _____. **ASTM D7027-13**: Standard test method for evaluation of scratch resistance of polymeric coatings and plastics using an instrumented scratch machine. Philadelphia, 2013.
- _____. **ASTM G59-97**: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. Philadelphia, 2014.
- _____. **ASTM D7187-15**: Standard test method for measuring mechanistic aspects of scratch/mar behavior of paint coatings by nanoscratching. Philadelphia, 2015.
- ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J. H. W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17, p. 2851-2862, 2004.
- AZEVEDO, A. G. L. **Aplicação da técnica da dupla camada na soldagem do aço ABNT 1045**. 2002. 108p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002.
- BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1, p. 31-50, 1988.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, W. G. **Sol-gel science-physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.
- CAVANAUGH, M. K. **Modeling the environmental dependence of localized corrosion evolution in AA7075-T651**. 2009. 257p. Thesis (PhD.) - The Ohio State University, Ohio, 2009.
- CAVANAUGH, M. K.; BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Modeling pit initiation rate as a function of environment for aluminum alloy 7075-T651. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 336-345, 2012.
- CHERAGHI, H.; SHAHMIRI, M.; SADEGHIAN, Z. Corrosion behavior of TiO₂-NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 522, p. 289-296, 2012.

CHOI, A. H.; BEN-NISSAN, B. Advancement of sol-gel technology and nanocoatings in Australia. **Journal of the Australian Ceramics Society**, v. 50, n. 1, p. 121-136, 2014.

CHOU, T. P. et al. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 290, n. 2, p. 153-162, 2001.

CRIADO, M. et al. Steel corrosion in simulated carbonated concrete pore solution its protection using sol-gel coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 228-236, 2015.

DE GRAEVE, I. et al. Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 224-229, 2007.

DESTEFANI, J. D. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. In: ASM handbook. 10thed. Ohio: ASM International, 1992. v. 2, p. 1770.

DIN, R. U. et al. Microstructure and corrosion performance of steam-based conversion coatings produced in the presence of TiO₂ particles on aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 296, p. 1-12, 2016.

DURAN, A. et al. Protection and surface modification of metals with sol-gel coatings. **International Materials Reviews**, v. 52, n. 3, p. 175-192, 2007.

EL-HADAD, A. A. et al. Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 11, p. 1642-1652, 2014.

EZUBER, H.; EL-HOUD, A.; EL-SHAWESH, F. A Study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. **Materials & Design**, v. 29, n. 4, p. 801-805, 2008.

FALLET, M. et al. Electrochemical behaviour of ceramic sol-gel coatings on mild steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293, p. 527-533, 2001.

FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 1, p. 1-35, 2014.

FRANQUET, A.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 8, p. 681-684, 2004.

GABBARDO, A. D. **Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce (III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado.** 2014. 98p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GHALI, E. **Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing.** New York: John Wiley, 2010.

GÖKDEMİR, F. P. et al. Formation of TiO₂ thin films by a modified sol-gel route and characterization of structural, optical and electrochromic properties. **Advanced Materials Letters**, v. 5, n. 7, p. 367-371, 2014.

GU, S.; KONDO, T.; KONNO, M. Preparation of silica-polystyrene core-shell particles up to micron sizes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, n. 2, p. 314-320, 2004.

HAFTLANG, F.; HABIBOLAHZADEH, A.; SOHI, M. H. Duplex treatment of AISI 1045 steel by plasma nitriding and aluminizing. **Vacuum**, v. 107, p. 155-158, 2014.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

INNOCENZI, P.; ZUB, Y.; KESSLER, V. (Ed.). **Sol-gel methods for materials processing: focusing on materials for pollution control, water purification, and soil remediation**. Berlin: Springer, 2008. (NATO Science for Peace and Security Series).

JIANG, L.; HE, Y.; LUO, J. Effects of pH and oxidizer on chemical mechanical polishing of AISI 1045 steel. **Tribology Letters**, v. 56, n. 2, p. 327-335, 2014.

KELLY, R. G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. New York: CRC Press, 2002.

KIM, D. S.; KWAK, S.-Y. The Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: general**, v. 323, p. 110-118, Apr. 2007.

KOCH, G. H. et al. **Corrosion cost and preventive strategies in the United States**. Houston: NACE International Leaders in Corrosion Control Technology, 2002.

KUMAR, P. V.; REDDY, G. M.; RAO, K. S. Microstructure and pitting corrosion of armor grade AA7075 aluminum alloy friction stir weld nugget zone—effect of post weld heat treatment and addition of boron carbide. **Defence Technology**, v. 11, n. 2, p. 166-173, 2015.

LAMPMAN, S. R.; ZORC, T. B. Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. In: **METALS Handbook**. Ohio: American Society for Metals, 1990. v. 1.

LAWRENCE, J. K. et al. **Metals handbook: corrosion**. Ohio: ASM International, 1987. v.13.

LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY. Novel materials from sol-gel chemistry. **Science and technology**, 2005.

LEVY, D.; ZAYAT, M. (Ed.). **The Sol-gel handbook: synthesis, characterization and applications**. New York: John Wiley, 2015.

LIU, T. et al. Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2335-2339, 2010.

LÓPEZ, A. J. et al. Protection against corrosion of aluminium-SiC composites by sol-gel silica coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 16, p. 3755-3763, 2008.

MAKHLLOUF, A. S. H. **Handbook of smart coatings for materials protection**. Sawston: Woodhead, 2014.

MATERNE, T.; DE BUYL, F.; WITUCKI, G. L. **Organosilane technology in coating applications: review and perspectives**. Midland: Dow Corning, 2012.

MCCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1421-1438, 2003.

_____. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3202-3215, 2005.

_____. **Introduction to corrosion science**. New York: Springer Verlag, 2010.

MECHIAKH, R. et al. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2, p. 243-249, 2011.

NATISHAN, P. M.; O'GRADY, W. E. Chloride ion interactions with oxide-covered aluminum leading to pitting corrosion: a review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 9, p. 421-432, 2014.

NOROUZI, M.; GAREKANI, A. A. Corrosion protection by zirconia-based thin films deposited by a sol-gel spin coating method. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2857-2861, 2014.

OSBORNE, J. H. Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 280-286, 2001.

PENG, S. et al. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol-gel coating on copper surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 251, p. 135-142, 2014.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2004.

PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.

POZNYAK, S. K. et al. Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 2, p. 226-235, 2008.

RAFIAEI, F.; NADERI, R.; DEHGHANIAN, C. Impact of curing on the corrosion performance of an eco-friendly silane sol–gel coating on 304L stainless steel. **RSC Advances**, v. 5, n. 54, p. 43225-43233, 2015.

RAMYA, S.; ARUNCHANDRAN, C.; GEORGE, R. P. Studies on hybrid sol–gel silica/PVP coatings on modified 9Cr–1Mo steel. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 68, n. 4, p. 513-519, 2014.

RESENDE, S. F. et al. Simple sol–gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 211-217, 2014.

RODIČ, P.; ISKRA, J.; MILOŠEV, I. A Hybrid organic–inorganic sol–gel coating for protecting aluminium alloy 7075-T6 against corrosion in Harrison's solution. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, n. 1, p. 90-103, 2014.

SAKKA, S.; KOZUKA, H.; ALMEIDA, M. R. **Handbook of sol-gel science and technology processing characterization and applications**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005. 3v.

SANGERMANO, M.; MESSORI, M. Scratch resistance enhancement of polymer coatings. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 7, p. 603-612, 2010.

SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

SOUZA, R. E. A. **Corrosão de liga com memória de forma de Cu-Al-Ni em fluido produzido de campo terrestre de petróleo**. 2007. 149p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. Ohio: ASM International, 2000.

STERN, K. H. **Metallurgical and ceramic protective coatings**. Berlin: Springer Science & Business Media, 1996.

SUKIMAN, N. L. et al. **Durability and corrosion of aluminum and its alloys: overview, property space, techniques and developments**. Croatia: INTECH Open Access, 2012.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. (Ed.). **Handbook of aluminum**. New York: CRC Press, 2003. v.1: Physical metallurgy and processes.

TRESEDER, R. S. **NACE corrosion engineer's reference book**. 3thed. Houston: NACE, 2002. p.82.

TUROVA, N. Y. et al. **The Chemistry of metal alkoxides**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2002.

VAN OOIJ, W. J. et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.

VARMA, P. R. et al. Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol–gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, n. 4, p. 406-411, 2009.

VASCONCELOS, D. C. L. et al. Optical characterization of 316L stainless steel coated with sol–gel titania. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 22, p. 3042-3047, 2012.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327-338, 2009.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley, 2006.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. (Acadêmica, 49).

YASAKAU, K. A. et al. Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol–gel coatings applied on AA2024. **Surface and Coatings Technology**, v. 246, p. 6-16, 2014.

YE, H. et al. Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol–gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 8, p. 2347-2351, 2011.

YIN, S. B.; LI, D. Y. Corrosion and corrosive wear of annealed, impact-fractured and slow bending-fractured surface layers of AISI 1045 steel in a 3.5% NaCl solution. **Wear**, v. 259, n. 1, p. 383-390, 2005.

YOUNIS, A. A.; EL-SABBAH, M. M. B.; HOLZE, R. The Effect of chloride concentration and pH on pitting corrosion of AA7075 aluminum alloy coated with phenyltrimethoxysilane. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 3, p. 1033-1040, 2012.

YU, Y. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, W. C. Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly (acrylic) and monodispersed colloidal silica. **Polymer**, v. 44, n. 3, p. 593-601, 2003.

YUAN, X. Z. R. et al. **Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2009.

ZHANG, J. et al. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 532-537, 2006.

ZHANG, X. L. et al. Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the tafel slopes and corrosion current density. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 581-587, 2009.

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

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution: part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, 2003.

ZUBILLAGA, O. et al. Synthesis of anodic films in the presence of aniline and TiO₂ nanoparticles on AA2024-T3 aluminium alloy. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6742-6746, 2009.