

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JÉSSICA MACEDO CUNHA

**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PARA PROTEÇÃO
CONTRA CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM ALTA TEMPERATURA EM AÇO
INOX 304 E ALUMÍNIO 5052F**

**BELO HORIZONTE
2018**

JÉSSICA MACEDO CUNHA

**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PARA PROTEÇÃO
CONTRA CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM ALTA TEMPERATURA EM AÇO
INOX 304 E ALUMÍNIO 5052F**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE
2018

JÉSSICA MACEDO CUNHA

**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PARA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM ALTA
TEMPERATURA EM AÇO INOX 304 E ALUMÍNIO 5052F**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

Prof. Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

Prof. Dra. Roberta Viana Ferreira

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por guiar todos os meus passos sempre e me dá forças nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Josefa e Ildeu, por me darem todo o suporte possível para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Clube Atlético Mineiro, por ser alívio de tensões e por sempre me lembrar de lutar com toda raça para vencer.

Agradeço ao CEFET-MG, por me conceder os melhores anos da vida, de maior crescimento profissional e pessoal.

Agradeço ao Quarto A, por serem os melhores amigos e os maiores companheiros dessa luta. Em especial agradeço aos amigos Gabriela e Matheus, por segurarem essa barra lado a lado comigo.

Agradeço a Atlético e a Bateria Infernal, as melhores equipes de competição, por serem válvulas de escapes nos momentos de estresse, bem como os amigos feitos lá, sobretudo a Mariana Maggi e Raphael Severino.

Agradeço ao melhor time do mundo: Investimentos F.C.. Ao Sorvete, por ser companheiro em todos os momentos. Aos professores Portella e Ivete, por serem meus exemplos acadêmicos. Ao professor Marcello pela paciência, disponibilidade e orientação no TCC. Agradeço também a professora Elaine e ao professor Wellington por toda ajuda e apoio dados.

A todos que cruzaram o meu caminho e me ajudaram de alguma forma, obrigada!

"E de repente, num dia qualquer, acordamos e percebemos que já podemos lidar com aquilo que julgávamos maior que nós mesmos. Não foram os

abismos que diminuíram, mas nós que crescemos."

(Fabiola Simões)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA LIGAÇÃO METÁLICA – MAR DE ELÉTRONS.....	16
FIGURA 2: ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO PARA AS LIGAS METÁLICAS.....	18
FIGURA 3: CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS CONFORME NORMA NBR NM 172	19
FIGURA 4: RELAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES VELOCIDADES DE OXIDAÇÃO DE AÇOS AO AR, DURANTE 48 HORAS A 1000° C.....	21
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFUSÃO E PRECIPITAÇÃO DE CARBETOS DE CROMO AO LONGO DO CONTORNO DE GRÃO NO AÇO INOXIDÁVEL E AS RESPECTIVAS ZONAS EMPOBRECIDAS DE CROMO.....	23
FIGURA 6: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO BAYER PARA PRODUÇÃO A PARTIR DA BAUXITA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO E ALUMINA	24
FIGURA 7: FORMAS DE CORROSÃO DOS METAIS E LIGAS METÁLICAS.....	28
FIGURA 8: TIPOS BÁSICOS DE CORROSÕES EM ELEVADAS TEMPERATURAS	29
FIGURA 9: VISÃO GERAL DO PROCESSO SOL-GEL.....	31
FIGURA 10: ESQUEMA DA TRANSIÇÃO SOL-GEL: (A) FORMAÇÃO DO GEL PARTICULADO E (B) FORMAÇÃO DE GEL POLIMÉRICO	33
FIGURA 11: ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO, PRECURSOR DO PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE TIO ₂	35
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR DIP-COATING	37
FIGURA 13: FLUXOGRAMA DE ADIÇÃO DOS REAGENTES.....	40
FIGURA 14: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO	41
FIGURA 15: DETALHAMENTO DAS AMOSTRAS OBTIDAS E AS RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS.....	43
FIGURA 16: MICROESTRUTURA DO AL 5052F	47
FIGURA 17: MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 304	48
FIGURA 18: (A) PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO SOL-GEL E (B) DISPERSÃO PRONTA APÓS 08 HORAS DE AGITAÇÃO.....	50

FIGURA 19: PÓ CERÂMICO APÓS EVAPORAÇÃO EM CAPELA A 80°C	50
FIGURA 20: (A) PÓ SECADO A 350°C; (B) PÓ SECADO POR 550°C AMBOS POR 5 HORAS.....	51
FIGURA 21: ISOTERMAS DE SORÇÃO GASOSA (A) 350 °C E (B) A 550 °C.....	52
FIGURA 22: RECOBRIMENTO POR <i>DIP-COATING</i>	54
FIGURA 23: FILME FINO COM UMA CAMADA APÓS ESTUFA E TRATAMENTO NO FORNO ALUMÍNIO (A) 5 MM/MIN (B) 10 MM/MIN; E AÇO (A) 5 MM/MIN (B) 10 MM/MIN	54
FIGURA 24: MICROGRAFIAS DOS REVESTIMENTOS NAS AMOSTRAS DE I) AL 5052F E II) AISI 304 À ESQUERDA COM 5 MM/MIN E À DIREITA COM 10 MM/MIN DE TAXA DE ASCENSÃO.	55
FIGURA 25: DISPERSÃO ESPECTROMÉTRICA PARA AS AMOSTRAS DE AL 5052F COM I) 5 MM/MIN E II) 10 MM/MIN E DE AISI 304 COM III) 5 MM/MIN E IV) 10 MM/MIN	56
FIGURA 26: AMOSTRAS DE AL 5052F SUBMETIDAS AO FORNO 350°C POR I) 1H; II) 25H; III) 45H; IV) 72H À ESQUERDA REVESTIDAS E À DIREITA SEM REVESTIMENTO.	58
FIGURA 27: AMOSTRAS DE ALSI 304 SUBMETIDAS AO FORNO 550°C POR I) 1H; II) 25H; III) 45H; IV) 72H À ESQUERDA REVESTIDAS E À DIREITA SEM REVESTIMENTO.	60
FIGURA 28: VARIAÇÃO DA MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O AL 5052F...	61
FIGURA 29: VARIAÇÃO DA MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O AISI 304. ...	62
FIGURA 30: AMOSTRAS DE AL 5052F SUBMETIDAS AO FORNO 350°C POR 72H À ESQUERDA REVESTIDAS E À DIREITA SEM REVESTIMENTO.	63
FIGURA 31: AMOSTRAS DE ALSI 304 SUBMETIDAS AO FORNO 350°C POR 72H À ESQUERDA REVESTIDAS E À DIREITA SEM REVESTIMENTO.	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA PADRÃO DO AÇO AISI 304	22
TABELA 2: NOMENCLATURA DAS LIGAS DE ALUMÍNIO	25
TABELA 3: CARACTERÍSTICAS DOS TRÊS METAIS MAIS UTILIZADOS NO MUNDO	26
TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA PADRÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052F	27
TABELA 5: ESPECIFICAÇÕES DOS REAGENTES UTILIZADOS.....	39
TABELA 6: ENSAIOS REALIZADOS NO FORNO.....	42
TABELA 7: RELAÇÃO ENTRE O TEMPO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS NO FORNO E OS NÚMEROS DE PESAGENS REALIZADAS.....	43
TABELA 8: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AL 5052F	46
TABELA 9: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AISI 304.....	47
TABELA 10: MICRODUREZAS DAS LIGAS I) AL 5052F E II) AISI304	49
TABELA 11: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRECIPITADOS REFERENTES ÀS AMOSTRAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DE TEMPERATURA.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEFET-MG – Centro Federal de Estudo Tecnológico de Minas Gerais

CO₂ - Gás carbônico

FRX - Fluorescência de raios X

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg – Miligrama

MO - Microscopia Ótica

PSG - Processo Sol-Gel

TiO₂ - Dióxido de titânio

TiTIP – Tetra-isopropóxido de Titânio

RESUMO

A corrosão é um dos principais fenômenos responsáveis pela alteração dos metais, principalmente quando ocorre em altas temperaturas. Estima-se que aproximadamente 5% das receitas de uma nação industrializada sejam gastos na prevenção e remediação de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão. Em função da necessidade da utilização dos materiais em elevadas temperaturas somado aos elevados gastos com custos da corrosão é essencial à utilização de métodos de proteção à corrosão. A aplicação pelo processo sol-gel de um revestimento com alta resistência a corrosão surge como alternativa promissora para proteção de substratos metálicos. Sabe-se que o titânio (Ti) quando exposto à atmosfera forma-se uma fina camada de óxido devido à presença de oxigênio, e por isso, esse material disponibiliza alta resistência química à corrosão. Diante do exposto, foi verificada a aplicabilidade do recobrimento de substratos metálicos por dióxido de titânio para proteção à corrosão em elevadas temperaturas. Para isto, foram utilizados os reagentes para síntese do precursor Isopropóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), o solvente Álcool Etilíco Absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Ácido etanoico (CH_3COOH) e Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Depois disso, os corpos de prova de Al 5052F e de aço inox AISI 304 foram revestidos por essa solução pelo processo de *dip-coating* com taxa de ascensão constante de 10 mm/min e submetidos às elevadas temperaturas de tratamentos nos fornos equivalentes a 70% das respectivas temperaturas de fusão. As amostras submetidas aos tratamentos aos fornos foram caracterizadas quanto à taxa de corrosão e aspecto visual. Já os filmes finos obtidos foram caracterizados quanto à sua morfologia e composição química. Nos precipitados foram investigados também a composição química e a área superficial específica, tamanho e volume médio dos poros dos filmes formados. Para essas caracterizações foram utilizados os ensaios fluorescência de raios X (FRX), Análise de Área Superficial Específica – Brunauer, Emmett, Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), microscopia ótica (MO) e dureza. O produto preparado neste indicaram ser boas opções para proteção à corrosão em elevadas temperaturas.

Palavras-chave: Corrosão em alta temperatura, taxa de corrosão, sol-gel, óxido de titânio, filmes finos, precipitado, dip-coating.

ABSTRACT

Corrosion is one of the main phenomena responsible for the alteration of metals, especially when it occurs at high temperatures. It is estimated that approximately 5% of the revenues of an industrialized nation are spent on the prevention and remediation of lost or contaminated products as a result of corrosion reactions. Due to the necessity of the use of the materials in high temperatures added to the high expenses with costs of the corrosion is essential to the use of methods of protection to the corrosion. The application by the sol-gel process of a coating with high resistance to corrosion appears as a promising alternative for protection of metallic substrates. It is known that titanium (Ti) when exposed to the atmosphere forms a thin layer of oxide due to the presence of oxygen, and therefore, this material provides high chemical resistance to corrosion. In view of the above, it was verified the applicability of the coating of metallic substrates by titanium dioxide for corrosion protection at high temperatures. For this, the reagents for synthesis of the precursor Titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), the solvent Absolute Ethyl Alcohol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ethanoic acid (CH_3COOH) and citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) were used. After that, the samples of Al 5052F and AISI 304 stainless steel were coated by dip-coating with a constant ascent rate of 10 mm / min and subjected to high treatment temperatures in the furnaces, equivalent to 70% of the respective melting temperatures. The samples submitted to the oven treatments were characterized in terms of corrosion rate and visual appearance. The thin films obtained were characterized by their morphology and chemical composition. The precipitates were also investigated the chemical composition and the specific surface area, size and average volume of the pores of the films formed. X-ray fluorescence (FRX), Specific Surface Area Analysis - Brunauer, Emmett, Teller (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Dispersive Energy (ESD) spectroscopy, optical microscopy (OM) and hardness. The product prepared in this have indicated to be good options for corrosion protection at high temperatures.

Keywords: Corrosion at high temperature, corrosion rate, sol-gel, titanium oxide, thin films, precipitate, dip-coating.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1.	MATERIAIS METÁLICOS.....	16
3.1.1.	Ligas Metálicas.....	17
3.1.1.1.	Aço.....	18
a)	Aços Inoxidáveis.....	20
b)	Aço Inox AISI 304.....	22
3.1.2.	Alumínio.....	23
3.1.2.1.	Ligas de Alumínio.....	24
a)	Alumínio 5052F.....	26
3.2.	CORROSÃO.....	27
3.2.1.	Corrosão em elevadas temperaturas.....	29
3.2.2.	Cálculo de taxas de corrosão.....	30
3.3.	PROCESSO SOL-GEL.....	30
3.3.1.	Reações do processo Sol-Gel.....	32
3.3.2.	Dispersões de isopropóxido de titânio.....	34
3.3.2.1	Filmes de revestimento.....	35
3.3.3.2	Dip-coating.....	36
4.	Procedimento experimental.....	38
4.1	MATERIAIS.....	38
4.2	MÉTODOS.....	39
4.2.1	Filmes e precipitados de TiO ₂	39
4.2.1.1	Preparação do Sol-Gel.....	39
4.2.1.2	Preparação do Substrato de Processo de Recobrimento.....	40
4.2.1.3	Precipitados de TiO ₂	42
4.2.2	Tratamento ao forno.....	42
4.2.2.1.	Análise da Taxa de Corrosão.....	43
4.2.3	Caracterização das amostras.....	43
4.2.3.1.	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	44
4.2.3.2.	Análise de Área Superficial.....	44
4.2.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.2.3.4.	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS).....	44
4.2.3.5.	Microscopia óptica (MO).....	45
4.2.3.6.	Dureza.....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1	SUBSTRATOS.....	46
5.1.1	Fluorescência de Raio-X.....	46
5.1.2	Microscopia Ótica.....	47
5.1.3	Dureza.....	49
5.2	DISPERSÃO SOL-GEL.....	49
5.3	PRECIPITADOS DE TiO ₂	50
5.3.1	Fluorescência de Raios-X.....	51
5.3.2	Adsorção Gasosa.....	52
5.4	FILMES FINOS DE TiO ₂	53
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.4.2	Espectrometria Dispersiva de Raio-X.....	56
5.5	AMOSTRAS TRATADAS AO FORNO.....	58
5.5.1	Aspecto visual.....	58
5.5.2	Análise da Taxa de Corrosão.....	61

5.5.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	63
6.	CONCLUSÃO.....	66
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	68
8.	REFERÊNCIAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

A exigência por processos ambientalmente adequados requerem temperaturas de operação cada vez mais elevadas como em fornos, equipamento e usinas termoelétricas (BRAZ TRINDADE, 2014). Diante disso, para todos esses processos que operam em altas temperaturas demandam que os materiais aplicados sejam resistentes à corrosão em elevadas temperaturas.

Estima-se que os gastos do Brasil com a corrosão seja algo próximo de 20 bilhões de dólares por ano (MEDABER JAMBO; FÓFANO, 2009). Os gastos com corrosão englobam prevenção e remediação de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações do processo. O aço inox AISI 304 é aplicado em várias faixas de temperatura, entre elas turbinas a gás, fornos para tratamentos térmicos e tanques criogênicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A liga de alumínio 5052F também possui vasta gama de aplicações, entre elas uso geral de estamparia, indústria naval e carrocerias (WANG; XU; PAN, 2018). Diante do exposto, ambos os materiais são aplicados em elevadas temperatura, que os deixam susceptíveis às corrosões em elevadas temperaturas.

Em frente à necessidade da utilização dos materiais em elevadas temperaturas somado aos elevados gastos com custos da corrosão, aprofundar nos estudos de proteções à corrosão se tornam necessários. Entre os métodos de proteção dos materiais à corrosão tem se os revestimentos, que mostram serem promissores diante do seu baixo custo de aplicação e baixa temperatura de processamento. Materiais à base de titânio (Ti) se tornam os principais candidatos para a fabricação desses filmes, pois entre as suas principais características estão à ductilidade, baixa densidade e alta resistência mecânica. Quando exposto à atmosfera forma-se uma fina camada de óxido devido a presença de oxigênio. Diante disso, esse material disponibiliza alta resistência química à corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A produção desse revestimento via processo sol-gel apresenta entre as suas vantagens baixa temperatura de processamento, alta homogeneidade do produto e alta versatilidade dos materiais produzidos. Assim, no presente trabalho foram obtidas dispersões de TiO_2 pelo processo sol-gel com o objetivo de recobrir os substratos metálicos de Al 5052F e de aço inox AISI 304 por *dip-coating* para avaliação da eficácia desses recobrimentos na proteção à corrosão atmosférica em elevadas temperaturas. Os filmes finos e precipitados de dióxido de titânio obtidos foram caracterizados a fim de avaliar os aspectos morfológicos e químicos dos mesmos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

- Analisar as taxas de corrosão em temperaturas elevadas para os substratos de aço inox 304 e de alumínio 5052F com e sem revestimento de óxido de titânio;

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os substratos a serem revestidos;
- Obter revestimentos de TiO₂ em aço inox AISI 304 e de alumínio 5052F;
- Avaliar a estabilidade da dispersão;
- Avaliar a influência da taxa de ascensão do substrato no solvente na morfologia do filme;
- Caracterização do filme anticorrosivo de óxido de titânio;
- Realizar a caracterização microestrutural dos filmes e material em pó obtidos.

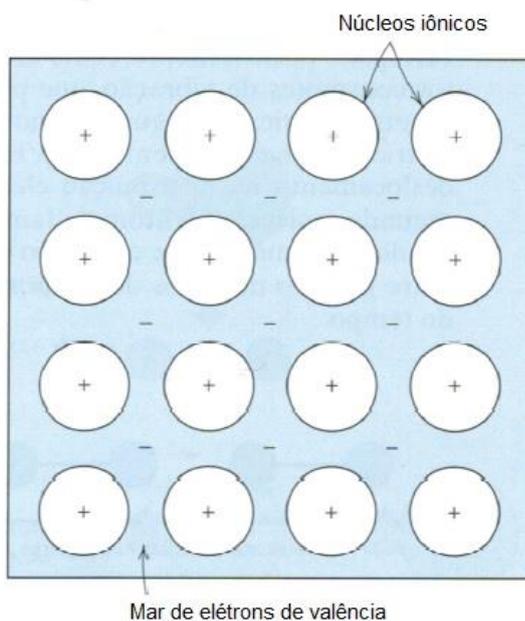
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais Metálicos

Os materiais classificados como metálicos são aqueles que são compostos por um ou mais elementos metálicos e com frequência também por elementos não metálicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Entre os elementos metálicos são exemplos ferro, alumínio, cobre, titânio, ouro e níquel, já em relação aos não metálicos são exemplos carbono, nitrogênio e oxigênio.

Segundo CALLISTER (2012), as ligações encontradas nos materiais metálicos e suas ligas é a ligação metálica. Nesse tipo de ligação os elétrons da camada de valência formam um “mar de elétrons” disperso uniformemente em torno dos núcleos dos íons metálicos e que atua como um tipo de cola para eles.

Figura 1: Representação esquemática da ligação metálica – Mar de elétrons



Fonte: Callister; Rethwisch (2012), p 29.

Os átomos dos materiais metálicos e suas ligas estão organizados de maneira muito ordenada e possuem grande número de elétrons não localizados (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Diante disto, os elétrons não estão ligados a nenhum átomo específico, o que possibilita grande mobilidade eletrônica. Em virtude dessa estrutura os materiais dessa classe possuem propriedades típicas como condutividade térmica e elétrica.

Quanto as características mecânicas, os materiais metálicos possuem rigidez e resistência consideráveis, apesar disso, ainda são dúcteis e resistentes à fratura (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Tal conjunto de características da maioria dos metais e suas ligas os tornam adequados para aplicações em diversos setores, entre eles: construção civil, utensílios domésticos, aeronáutica, automobilística, implantes dentários e ortopédicos, entre outros (MEDABER JAMBO; FÓFANO, 2009). A fim de melhorar as suas propriedades, como exemplo, resistência mecânica e resistência a corrosão, a maioria dos materiais metálicos são utilizados como ligas metálicas.

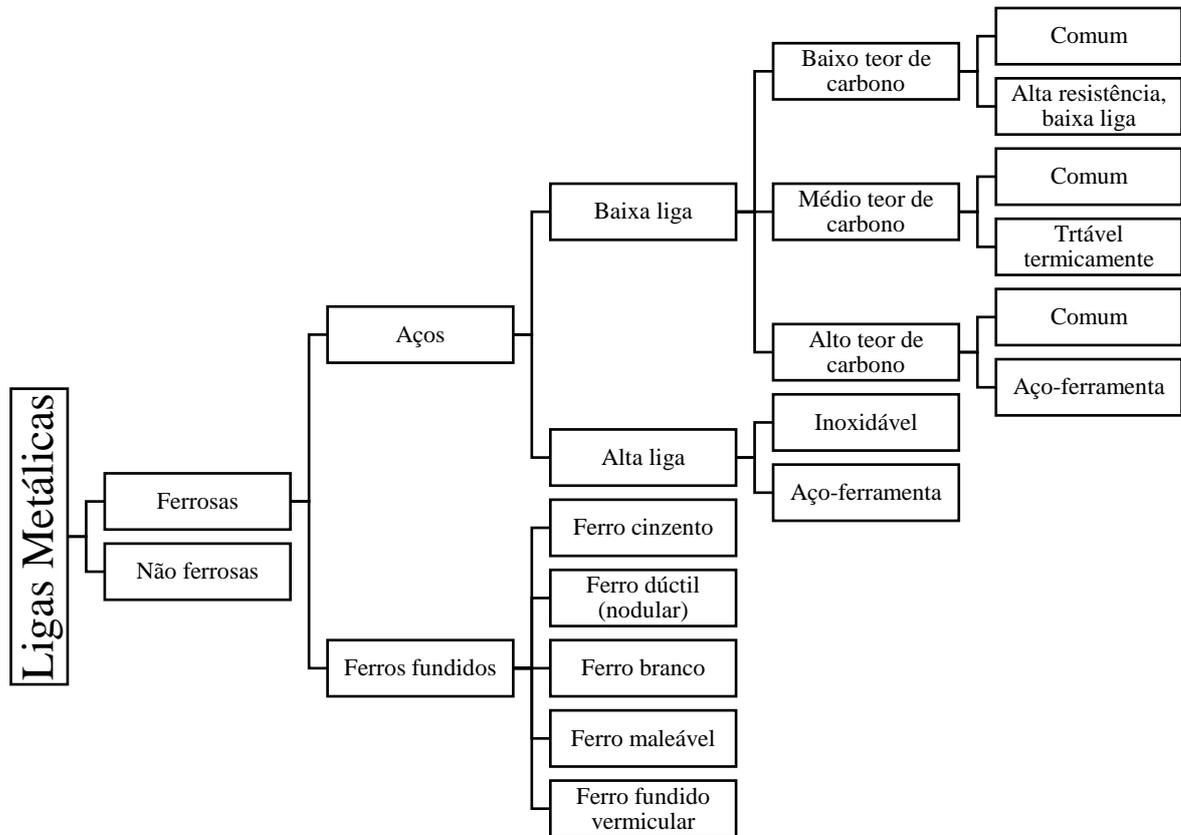
3.1.1. Ligas Metálicas

Grande parte dos metais não são utilizados de forma pura, pelo contrário, são usados como ligas, onde se adicionam propositalmente átomos de impurezas para resultar em características específicas ao material (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). As propriedades químicas e mecânicas dessas ligas dependem de fatores como: elementos que formaram a liga metálica, proporção destes elementos, estrutura cristalina da liga, tratamentos térmicos realizados na liga e entre outros aspectos.

Conforme Callister (2012), as ligas são substâncias metálicas compostas por dois ou mais elementos. Entre esses elementos metálicos, podem incluir semimetais ou não-metals, mas possuem obrigatoriamente predominância de elementos metálicos.

As ligas metálicas podem ser definidas em dois grupos conforme a sua composição química: ferrosas e não ferrosas (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Na primeira classificação, o ferro é o principal constituinte e incluem aços e ferros fundidos. Já na segunda, são todas as ligas metálicas em que o ferro não é o principal constituinte, entre eles encontram-se ligas de cobre, ligas de alumínio, ligas de titânio, ligas de magnésio e entre outras

Figura 2: Esquema de classificação para as ligas metálicas



Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2012), p 336.

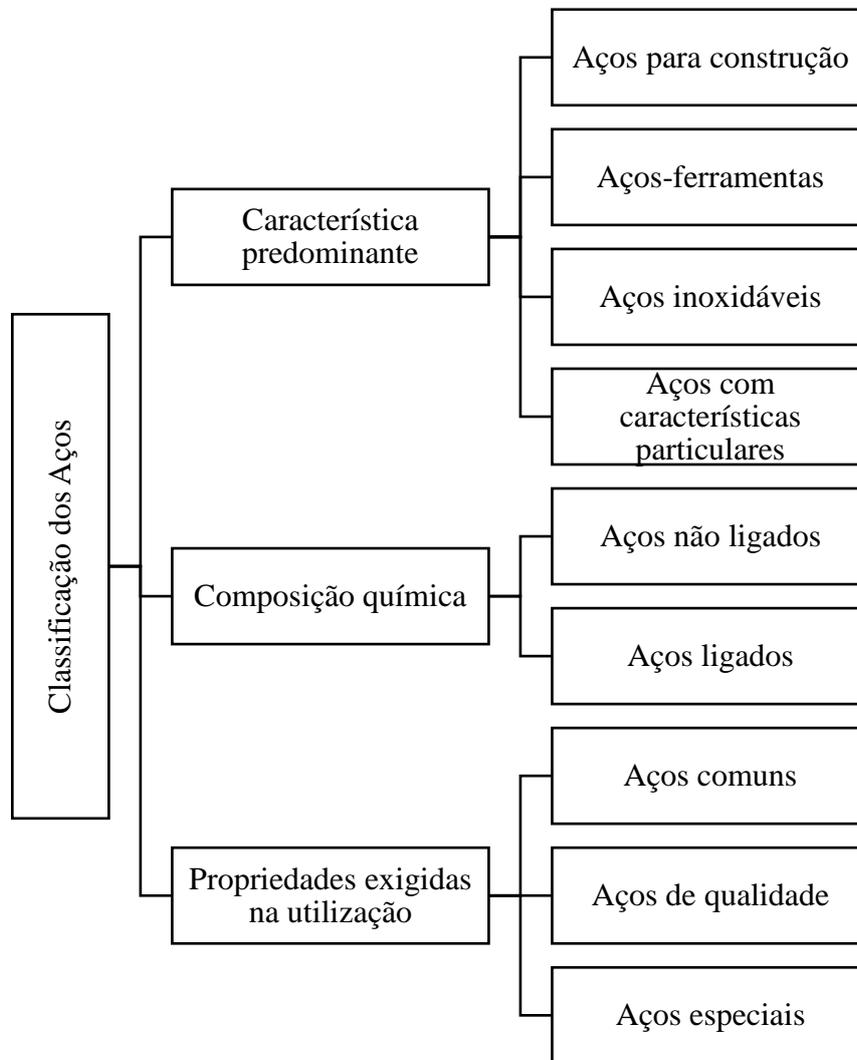
3.1.1.1. Aço

Aços são ligas ferro-carbono, em que o teor do carbono é equivalente 0,002% a 2,0% do peso da liga, como também outros elementos de liga nas mais variadas quantidades. A composição química dos aços-carbonos contem apenas os elementos carbono, silício, manganês, cromo, enxofre e fósforo, porém podem ser encontrados outros elementos em quantidades residuais (MOURÃO et al., 2011).

Existem várias formas para designação dos aços, entre elas *Society of Automotive Engineers* (SAE), *American Iron and Steel Institute* (AISI), *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT) e normas técnicas internacionais (ASTM e ISO) (MOURÃO et al., 2011). Entre as diversas possibilidades, os aços podem ser classificados conforme as características predominantes, as composições químicas e as propriedades exigidas na sua utilização (TÉCNICAS, 2000a). Dessa forma os aços e ligas especiais são classificados para que se

diferenciem quanto a sua utilização – aços para construção e aços ferramentas -, quanto a composição química – aços carbono e aço ligado – e quanto as propriedades que serão exigidas conforme aplicação – comuns, de qualidade e especiais.

Figura 3: Classificação dos aços conforme Norma NBR NM 172



Fonte: Próprio autor.

Dentro da classificação de composição química os aços se dividem entre aços não ligados – aço carbono – e aços ligados. Em primeiro lugar, os aços carbono são classificados conforme a concentração: baixo, médio e alto teor de carbono (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Assim, os aços baixo-carbono possuem no máximo 0,30% de carbono, os aços médio-carbonos possuem de 0,30% a 0,60% e os aços de alto-carbono possuem de 0,60% a 1,00% (MOURÃO et al., 2011). A composição química dos aços-carbono mais usuais cotê além de carbono e ferro, uma baixa porcentagem de manganês e concentrações residuais de outras impurezas.

Em segundo lugar, em relação a composição química dos aços-liga além de carbono, ferro e manganês, outros elementos de liga são adicionados propositalmente em concentrações específicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). As classificações dos aços ligados é feita conforme a porcentagem de cada elemento presente na liga (TÉCNICAS, 2000b). Esses elementos de liga são adicionados aos aços para obter-se propriedades especiais, como por exemplo, maior resistência à corrosão.

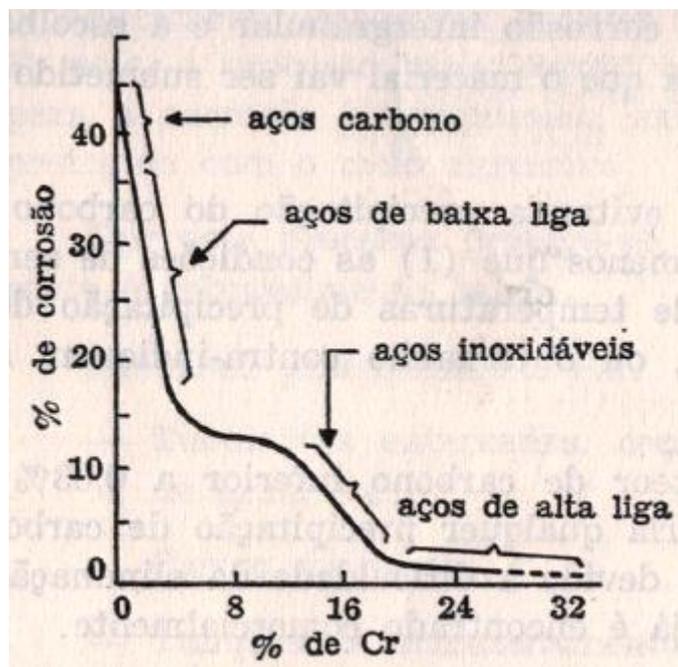
a) Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são aços alta liga que contem ferro, carbono e pelo menos 10,5% de cromo. O cromo é o elemento mais considerável, pois é o que promove nos aços inoxidáveis elevada resistência a corrosão, porém outro elemento presente neste tipo de liga é o níquel, que contribui para a melhoria das propriedades mecânicas (CARBÓ, 2008).

Nesses casos, a adição do cromo (Cr) como elemento de liga permite a proteção do metal base contra a oxidação por meio da formação de um filme extramamente fino de óxido (FURTADO DA SILVA, 1981). Os filmes passivantes são formados quando o cromo (Cr) do aço inoxidável entra em contato com o oxigênio presente no ar e por meio da reação química é oxidado formando o óxido passivante de cromo. Diante disso, o cromo (Cr) permite a sua corrosão seletiva, o que possibilita a proteção do metal base como um todo.

No caso do elemento químico ferro (Fe) também oxida-se formando uma camada passiva, porém, o óxido formado é facilmente atacado, não promovendo a proteção devida do metal base (FURTADO DA SILVA, 1981). No gráfico abaixo é possível evidenciar a diminuição do percentual de velocidade de corrosão do metal-base a medida que o percentual do elemento de liga cromo (Cr) é aumentado na liga, passando do aço carbono ao aço de alta liga.

Figura 4: Relação entre as diferentes velocidades de oxidação de aços ao ar, durante 48 horas a 1000° C.



Fonte: (FURTADO DA SILVA, 1981), p183.

A classificação dos aços inoxidáveis é dada conforme o seu principal constituinte de microestrutura, sendo as três classes: ferríticos, austeníticos e martensíticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Os aços inoxidáveis podem ser divididos em dois grupos: a série 400 e a série 300.

A série 400 corresponde aos aços inoxidáveis ferríticos, que são aços magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado, com composição química basicamente Fe-Cr. Os aços dessa série são divididos em dois grupos: ferríticos e martensíticos. No grupo dos ferríticos o percentual de cromo é mais alto e o de carbono mais baixo e já os martensíticos apresentam percentual de cromo mais baixo e um carbono mais alto quando comparados aos ferríticos (CARBÓ, 2008).

Do outro lado, a série 300 correspondem aos aços inoxidáveis austeníticos, aços que são não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas e composição de ligas Fe-Cr-Ni (CARBÓ, 2008). Em todos os aços inoxidáveis, além do carbono, também existem os elementos chamados residuais entre eles o silício (Si), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre(S) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

b) Aço Inox AISI 304

Esse aço é o mais versátil e o mais aplicado entre os aços inoxidáveis austeníticos (KANT et al., 2018). O aço AISI 304 possui em peso na sua composição química até 0,80 % de carbono, 19 % de cromo, 9 % de níquel, 2 % de manganês e o restante da composição constituída por ferro (ASM INTERNATIONAL, 2001). O níquel é adicionado na liga com o objetivo de estabilizar a austenitita na temperatura ambiente, uma vez que essa fase constituinte só é estável nos aços carbono entre 910 e 1400 °C (FURTADO DA SILVA, 1981). Essa adição de elemento de liga permite uma mudança nas propriedades do material, como o aumento da ductilidade e do limite de resistência à tração (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Desse modo, o aço inox AISI 304 pertence à série de aços inoxidável 300 com fase constituinte austenítica predominante.

Tabela 1: Composição química padrão do aço AISI 304

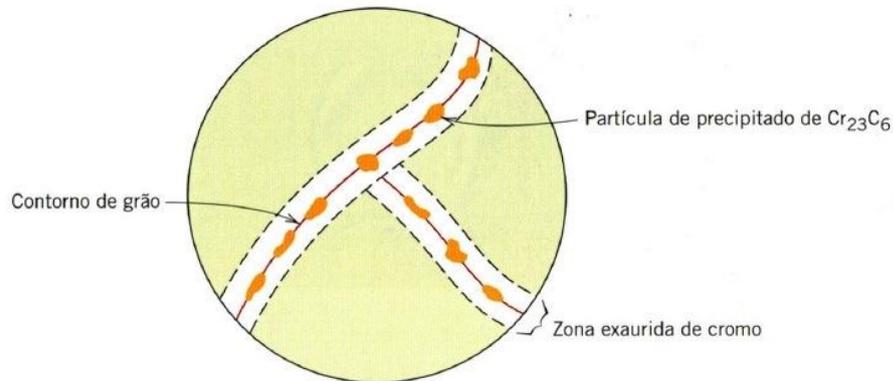
Elemento	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Si
(Em peso) %	0,8	18	66,345	2,0	8,0	0,045	0,03	1,0
% (Máximo)	Máx	20	74	Máx	12	Máx	Máx	Máx

Fonte: (ASM INTERNATIONAL, 2001)

Os aços inoxidáveis austeníticos diferentemente de outros materiais são aplicados em variadas faixas de temperatura, entre elas temperatura ambiente, elevadas temperaturas – até 1.150° C- e em baixíssimas temperaturas – condições criogênicas (CARBÓ, 2008). Diante da ampla faixa de temperatura de uso o aço AISI 304 possui vastas possibilidades de aplicações. Entre os materiais que empregam esse aço temos: garfos e panelas de cozinha, turbinas a gás, caldeiras de vapor para altas temperaturas, fornos para tratamentos térmicos, mísseis, aeronaves e entre outras aplicações.

Entretanto, o uso do aço AISI 304 em elevadas temperaturas é limitado pela sua vulnerabilidade à corrosão intergranular (KINA et al., 2008). Esse tipo de corrosão é dado por meio da precipitação e difusão de carbonetos de cromo para os contornos de grão, o que deixa a região adjacente aos contornos extremamente suscetíveis à corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Nestes casos, é dito que os aços encontram-se sensibilizados, ou seja, propensos à corrosão intergranular.

Figura 5: Representação esquemática da difusão e precipitação de carbeto de cromo ao longo do contorno de grão no aço inoxidável e as respectivas zonas empobrecidas de cromo.



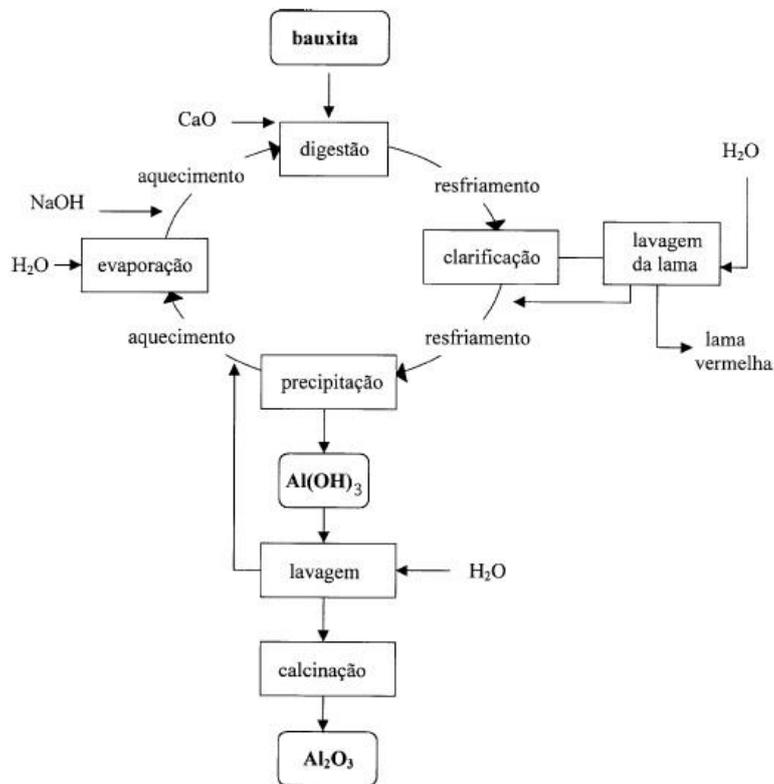
Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), p 594.

3.1.2. Alumínio

O Alumínio (Al) constitui cerca de 8% da crosta terrestre, sendo, portanto, o elemento metálico mais abundante da terra (PADILHA, 2000). Entretanto, este metal não é encontrado na sua forma elementar, mas sim exclusivamente em combinações, entre as principais os óxidos e os silicatos (J. BUECKEN, 1942).

A bauxita é o principal mineral para obtenção do alumínio entre os principais minerais de importância a nível industrial. Todavia, a bauxita não é um mineral propriamente dito, mas sim um material heterogêneo formado por uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) e impurezas. Entre os principais constituintes tem-se a gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, e os polímeros boehmita, $\gamma-AlO(OH)$, e o diaspório, $\gamma-AlO(OH)^3$ (CONSTANTINO et al., 2002). Quanto as principais impurezas presentes na bauxita encontram-se óxidos de ferro, sílicas, óxido de titânio e aluminossilicatos. As proporções de cada constituinte e impurezas presentes na bauxita dependem da localização geográfica do minério extraído. O processo Bayer é a rota comercial mais importante para purificação da bauxita, que é utilizado para produção de hidróxido e óxido de alumínio.

Figura 6: Fluxograma simplificado do processo Bayer para produção a partir da bauxita de hidróxido de alumínio e alumina



Fonte: Adaptado de (BÜCHNER et al., 1989), p. 247-255.

Entre as propriedades do alumínio destacam-se boa aparência, baixa densidade, resistência à corrosão (CONSTANTINO et al., 2002). Essas características aliadas a sua abundância fazem desse material extremamente atrativo. Entretanto, o alumínio puro possui baixa resistência mecânica e por isto, adicionam-se elementos de liga a fim de melhorar essa propriedade.

3.1.2.1. Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio são ligas não ferrosas no qual o metal básico é o alumínio com adição de elementos de liga, entre eles cobre, magnésio, manganês, silício e zinco (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Estas ligas são amplamente utilizadas devido a suas propriedades de elevada resistência a corrosão em vários tipos de ambientes e de alta relação resistência/peso (SAKAIRI; OTANI; SASAKI, 2014).

De maneira geral, as ligas de alumínio são agrupadas entre fundidas e forjadas. Para ambas classificações as composições químicas são especificadas por um código com quatro

dígitos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Conforme evidenciado na tabela abaixo, o primeiro número indica os principais elementos de liga, o segundo representa o limite de pureza e o terceiro e o quarto indentificam a liga de alumínio.

Tabela 2: Nomenclatura das ligas de alumínio

Tipo da Liga	Principal elemento de liga	Propriedades
1xxx	pureza > 99% de alumínio (Al)	Excelente resistência a corrosão; Alta condutividade térmica e elétrica; Baixas propriedades mecânicas
2xxx	Cobre (Cu)	Baixa resistência a corrosão; Propriedades mecânicas parecidas com aço baixo carbono
3xxx	Manganês (Mn)	Não termicamente tratável; Possuem 20% a mais de resistência mecânica que 1xxx
4xxx	Silício (Si)	Não termicamente tratável
5xxx	Magnésio (Mg)	Não termicamente tratável; De moderada a alta resistência mecânica
6xxx	Magnésio (Mg) e Silício (Si)	Boa maleabilidade; Boa soldabilidade; Boa resistência mecânica e à corrosão
7xxx	Zinco (Zn)	Excelente resistência mecânica
8xxx	Outros elementos	-----
9xxx	Não usado	-----

Fonte: (ASM INTERNATIONAL, 1990)

Para as ligas fundidas depois desses números é acrescentado um hífen com uma letra que indicam tratamentos mecânicos e/ou térmicos no qual a liga foi submetida. Por exemplo: H, F e O, que significam respectivamente os estados encruado, como fabricado e recozido.

As ligas de alumínio apresentam alta ductibilidade, uma vez que o alumínio tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, [s.d.]). Contudo, como mencionado anteriormente, o alumínio puro apresenta baixa resistência mecânica, porém essa resistência pode ser aumentada por meio de dois processos: trabalho a frio e formação de ligas. Esses dois caminhos, entretanto,

diminuem a resistência à corrosão do alumínio (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A elevada resistência a corrosão ocorre também para as ligas de alumínio por meio formação de filmes óxidos protetores, chamados de filmes passivos, assim como mencionado anteriormente para os aços (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, [s.d.]).

Sendo assim, a combinação dessas propriedades faz do alumínio um dos mais versáteis materiais utilizados na engenharia, arquitetura e indústria em geral. Na tabela abaixo é possível realizar uma comparação entre os três metais mais utilizados em nível mundial e compara-los quanto suas principais propriedades físicas.

Tabela 3: Características dos três metais mais utilizados no mundo

Propriedades físicas típicas	Alumínio	Aço	Cobre
Densidade (g/cm ³)	2,70	7,86	8,96
Temperatura de fusão (°C)	660	1500	1083
Módulo de elasticidade (MPa)	70000	205000	110000
Coefficiente de dilatação térmica (L/°C);	23.10-6	11,7.10-6	16,5.10-6
Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)	0,53	0,12	0,94
Condutibilidade elétrica (%IACS)	61	14,50	100

Fonte: (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, [s.d.])

a) Alumínio 5052F

A liga de alumínio 5052-F é também conhecida simplesmente por alumínio naval. Esta liga possui vasta gama de aplicações, entre elas uso geral de estamparia, indústria naval, placas de sinalização, carrocerias e tanques de gasolina. (WANG; XU; PAN, 2018).

Essa diversa gama de aplicações é reflexo dos atributos que este metal incorpora, como por exemplo, alta resistência à corrosão, soldabilidade excelente, baixa resistência mecânica, porém endurecida rapidamente por trabalho a frio. Além disso, não só a liga 5052F em específico, mas todas as ligas de alumínio possuem alta reciclabilidade, o que permite que o meio ambiente seja favorecido pela economia de matérias-primas proporcionadas pela reciclagem e redução de resíduos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, [s.d.]).

Conforme evidenciado na sua nomenclatura, 5052F, essa liga é usada no estado como fabricado, ou seja, sem nenhum tratamento. O principal elemento de liga do alumínio naval é

o magnésio (Mg), com porcentagens que variam de 2,2 e 2,8%. A composição química completa da liga é evidenciada na tabela 3.

Tabela 4: Composição química padrão da liga de alumínio 5052F

Elemento	Al	Mg	Cu	Fe	Cr	Mn	Si	Zn	Outros
(Em peso) %	95,7	2,2	0,1	0,4	0,15	0,1	0,25	0,1	0,05
% (Máximo)	97,7	2,8	Máx	Máx	0,35	Máx	Máx	Máx	0,15

Fonte: (ASM INTERNATIONAL, 1990)

Nesta liga, bem como em todas da série 5000, a presença significativa do magnésio (Mg) permite a formação do composto intermetálico $MgZn_2$. Esse composto é formado a partir da precipitação dos elementos magnésio (Mg) e zinco (Zn) e proporcionam na sua forma intermetálica o endurecimento por precipitação da liga (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Porém, se esses precipitados crescerem excessivamente, por meio de tratamentos térmicos em elevadas temperaturas ou por tempos muito longos, pode ocorrer o favorecimento da movimentação de discordâncias que provoca a diminuição da dureza da liga, este processo é denominado por superenvelhecimento.

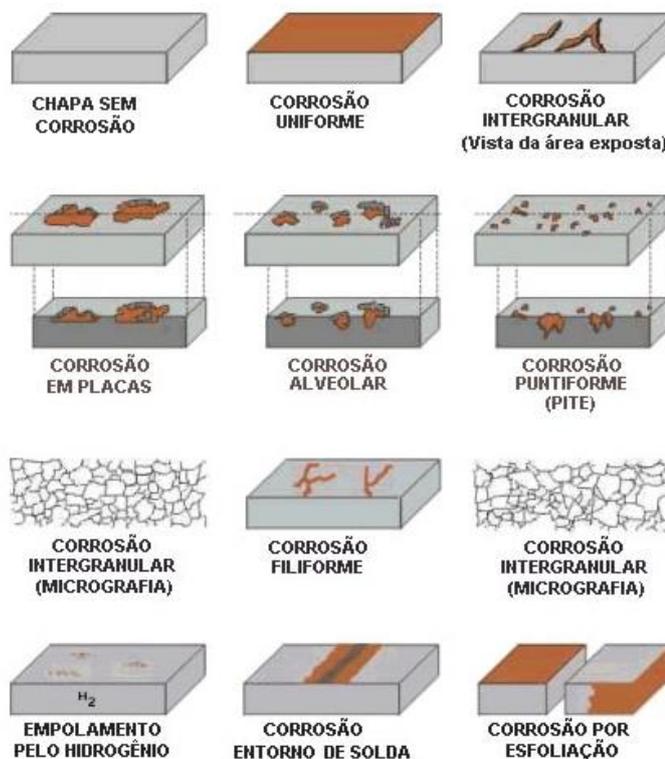
3.2. Corrosão

Em geral, quase todos os materiais metálicos - salvo raras exceções - possuem grande tendência em reagirem com o meio ambiente formando óxidos, hidróxidos e entre outros compostos químicos (CARBÓ, 2008). Entretanto, a corrosão não se restringe aos metais, ela também ocorre nos materiais poliméricos e cerâmicos. O maior problema, porém, é que os materiais metálicos apresentam proporção mais significativa em termos econômicos. Estima-se que aproximadamente 5 % das receitas de uma nação industrializada sejam gastos na prevenção e remediação de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

O processo de corrosão é definido como a deterioração de um corpo sólido por meio de uma ação química ou eletroquímica, provocada pelo meio ambiente (FURTADO DA SILVA, 1981). A reação de corrosão é estabelecida por um agente corrosivo, o meio em que atua e o produto da corrosão, que também influencia no processo corrosivo. Em geral, essa reação de corrosão consome o material e leva ao desuso da peça, pois deixa de cumprir sua finalidade de uso, seja pela mudança nas dimensões, na estrutura, na composição química ou até mesmo no seu aspecto estético.

A corrosão pode ser classificada quanto ao meio onde ocorre e a sua forma (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Em primeiro lugar, no que se refere aos meios corrosivos, a corrosão se classifica em dois tipos: química e eletroquímica. De um lado, a corrosão química o meio é não-iônico, sendo eles: gases, baixa e elevadas temperaturas, líquidos anidros e metais fundidos. Do outro lado, na corrosão eletroquímica o meio é iônico e portanto, envolve água, por isso é chamada de corrosão úmida (FURTADO DA SILVA, 1981). Em segundo lugar, as formas da corrosão são utilizadas para ponderar os danos em si causados pela corrosão. Esse tipo de classificação representada na figura abaixo se baseia na inspeção visual, ou seja, na aparência do metal corroído.

Figura 7: Formas de corrosão dos metais e ligas metálicas



Fonte: Adaptado (FURTADO DA SILVA, 1981).

Diante disso, as causas da corrosão, que originam a deterioração dos materiais metálicos são diversas. Portanto, é essencial para a escolha de um material o entendimento das formas de corrosão. Dessa forma, para uma dada aplicação além de se considerar as propriedades mecânicas também que se considerarem os processos corrosivos a qual estará submetido.

3.2.1. Corrosão em elevadas temperaturas

Por corrosão em altas temperaturas entendem-se todas as formas de reações químicas entre o material e a atmosfera em altas temperaturas, em que o meio eletrolítico aquoso não está presente (BRAZ TRINDADE, 2014). Assim, como foi dito anteriormente a corrosão em altas temperaturas se encaixa como corrosão química.

Para essa classificação o oxigênio (O_2) é o principal agente da corrosão. Isso ocorre porque o elemento constitui 21 % do volume do ar e possui elevada reatividade com quase todos os metais (FURTADO DA SILVA, 1981). Diante disso, quando o oxigênio entra em contato com as superfícies metálicas ocorre à formação de óxidos termodinamicamente estáveis. Essa camada de óxido externa atua como camada protetora, pois ela diminui o progresso da corrosão.

As corrosões metálicas em altas temperaturas são divididas em quatro tipos: oxidação, carbonetação, nitretação e sulfetação (BRAZ TRINDADE, 2014). Esses quatro tipos de corrosões também podem acontecer de maneiras combinadas.

Figura 8: Tipos básicos de corrosões em elevadas temperaturas

Oxidação	Externa: formação de camada(s) Interna: zona de precipitados
Carbonetação	Formação interna de carbonetos
Nitretação	Interna: formação de nitretos Externa: rara formação de camada de nitretos
Sulfetação	Externa: formação de camada de sulfetos Interna: formação de zona de sulfetos

Fonte: (BRAZ TRINDADE, 2014), p15.

Dessa forma, primeiramente, define-se a oxidação que é a reação entre o metal e o oxigênio da atmosfera que resulta a formação de óxidos. Segundamente, a carbonetação consiste na entrada de carbono quando a atividade desse elemento na atmosfera é maior do que na liga e quando o limite de solubilidade é ultrapassado ocorrendo à formação de carbonetos internamente. A nitretação, terceiramente, depende da composição química da atmosfera, temperatura e tipo de liga. Esse processo ocorre em ambientes com altas concentrações de amônia que é dissociada na superfície. Por último, a sulfetação ocorre de maneira similar à oxidação, porém de uma forma muito mais destrutiva, uma vez que a cinética da sulfetação é muito superior à de oxidação.

À vista disso, sabendo que o oxigênio, os gases que contém enxofre, gases de amônia e mais vários outros gases estão presentes em várias unidades de processos na indústria e no dia-a-dia faz-se extremamente necessário o monitoramento dessas estruturas metálicas de modo que se aumente a vida útil do material. As perdas de materiais causadas por corrosões em elevadas temperaturas resultas em prejuízos econômicos decorrentes de reposições de peças e paradas de processo e devem ser evitadas a todo custo.

3.2.2. Cálculo de taxas de corrosão

A taxa de corrosão pode ser entendida como a taxa de penetração da corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). É fundamental o estudo desse parâmetro a fim de utiliza-lo como entendimento das reações de corrosão e seus mecanismos.

Os fatores que influenciam a taxa de corrosão são: áreas de contato dos metais, a temperatura e a composição do meio (DE ARAÚJO PONTE, 2003). Sabe-se que quanto maior a área de contato do metal com a atmosfera, maior é a taxa de ataque.

Entre os vários métodos de monitoramento da corrosão, um dos mais simples e práticos é o método gravimétrico (MEDABER JAMBO; FÓFANO, 2009). Devido a essas características ele é um dos mais usados para determinar as taxas de corrosão. O método consiste na monitoração da massa, por meio de uma balança de alta precisão, do corpo de prova que estará sujeito a sofrer corrosão em um forno em elevadas temperaturas.

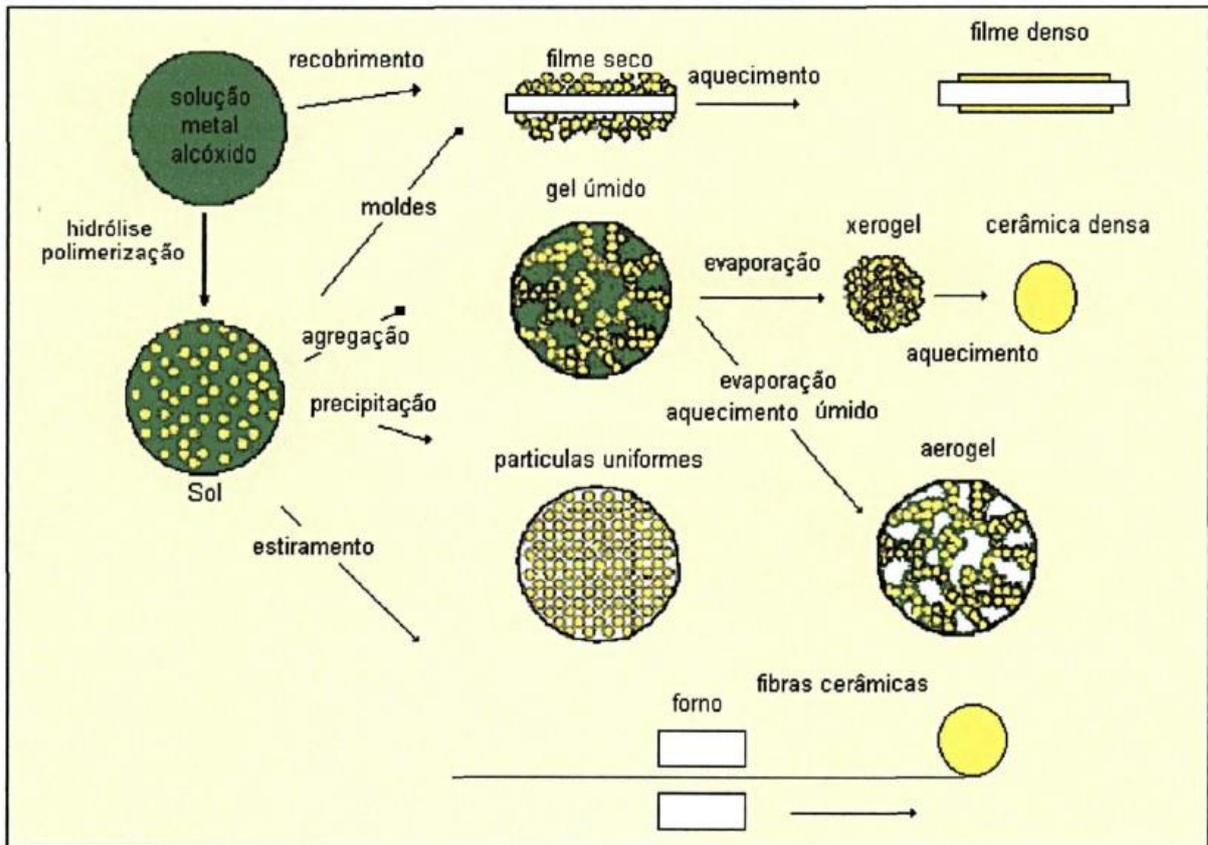
A investigação das taxas de reações e cinéticas geram informações importantes sobre o mecanismo da reação, que é o fator mais importante da cinética da reação. Com a medida cinética é possível verificar as medidas quantitativas do comportamento da reação de corrosão, o que comprova os modelos teóricos. Entretanto, não é somente essa medida o fator determinante para a compreensão da oxidação, também é extramente necessário identificar os produtos da corrosão. A análise desses produtos permite caracterizar os mecanismos de formação e determinar a microestrutura do produto e do metal base (BRAZ TRINDADE, 2014).

3.3. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel recebeu muita atenção ao longo do passado, pois apresenta entre as suas vantagens baixa temperatura de processamento, alta homogeneidade do produto final, capacidade de produzir materiais com propriedades de superfície adequadas e alta

versatilidade dos materiais produzidos. Essa diversidade de produção de materiais pode ser evidenciada na figura abaixo com a produção de fibras cerâmicas, filmes de revestimentos, cerâmicas densas e aerogéis. Entretanto, entre as desvantagens desse processo estão as dificuldades na estabilidade das soluções e dos reagentes precursoros geração de resíduos líquidos (DE JESUS, 2015).

Figura 9: Visão geral do processo sol-gel



Fonte: Adaptado de (BRINKER; SCHERER, 1990).

O processo sol-gel consiste em um sistema de transição entre uma solução líquida e uma solução sólida. A expressão sol significa uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, em que essa fase dispersa possui dimensões entre (1 e 100) nanômetros (BRINKER; SCHERER, 1990). Do outro lado, o termo gel representa a estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que é responsável por imobilizar a fase líquida nos seus interstícios.

Sendo assim, a simplicidade na produção dessa tecnologia do sol-gel está provando ser uma ferramenta altamente eficiente na produção de materiais com as mais diversas características físico-químicas, para as mais diversas aplicações.

3.3.1. Reações do processo Sol-Gel

Sabe-se que o processo Sol-Gel é o fenômeno em que há formação de uma fase sólida amorfa, gel, por meio de um líquido homogêneo de uma dispersão coloidal homogênea. Segundo WANG, 2009, as reações do processo Sol-Gel podem ser divididas em quatro etapas:

- 1) Formação do Sol;
- 2) Gelificação;
- 3) Envelhecimento;
- 4) Secagem;
- 5) Calcinação.

Na primeira etapa a formação do sol ocorre por meio da mistura de todos os componentes a fim de se formar uma solução límpida. Existem dois métodos para a preparação do sol: inorgânico e orgânico, sendo o segundo o mais utilizado (WANG; BIERWAGEN, 2009).

O método inorgânico envolve a evolução de redes através da formação de uma suspensão coloidal, geralmente de óxidos, para formar uma rede em fase líquida contínua. Já o método mais amplamente utilizado, método orgânico, começa com uma solução de metal monomérico ou precursores de alcóxido de metaloide $M(OR)_n$ em um álcool ou outro solvente orgânico de baixo peso molecular. Neste caso, a letra M representa elementos de formação de rede, entre eles: titânio (Ti), silício (Si), Alumínio (Al) e entre outros, e a letra R representa um alquila (C_xH_{2x+1}).

A reação química que ocorre na primeira etapa é a hidrólise do grupo alcóxido diante à substituição nucleofílica de grupos alcóxidos (O-R) por grupos hidroxilas (O-H), pois a alta eletronegatividade do grupo alcóxido faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. Essa reação é representada na equação abaixo por meio da formação do dióxido de titânio.

Hidrólise:

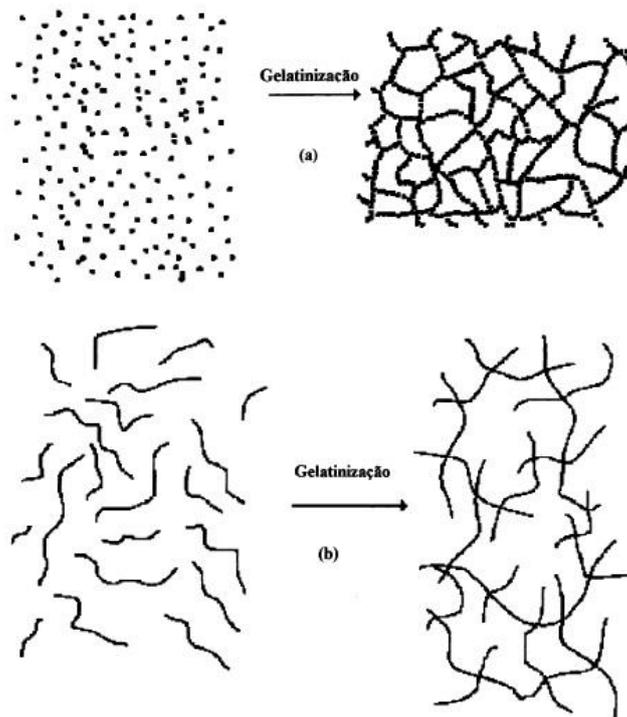


Na segunda etapa ocorre a gelificação ocorre à transição do estado sol para o estado gel, sendo possível perceber por meio do aumento da viscosidade do sistema. Essa gelificação

ocorre por meio de processamento dentre os quais podem envolver a concentração do sol, controle do pH, adição de determinados reagentes, temperatura e agitação do sistema (BRINKER; SCHERER, 1990). Agentes adicionados na etapa anterior como grupos orgânicos ou alguns sais podem ser adicionados ao sistema para facilitar a gelificação por meio da atração iônica, de pontes de hidrogênio e da redução da tensão superficial das partículas.

Nessa etapa em questão o sistema possui basicamente duas fases: rede tridimensional de óxidos e a fase solvente no interior desses poros. Conforme HIRATSUKA (1995), os géis coloidais são resultados da agregação linear de partículas primárias, Figura 10a, em que só decorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas das suspensões. Enquanto isso, os géis poliméricos são preparados a partir de soluções que promovem a polimerização, em que a gelatinização ocorre pela interação entre as cadeias poliméricas lineares, Figura 10b.

Figura 10: Esquema da transição sol-gel: (a) formação do gel particulado e (b) formação de gel polimérico



Fonte: (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995)

A reação química responsável pela formação do gel é a reação de condensação dos grupos $M(OH)_n$ formados na hidrólise, resultando ligações Metal-Oxigênio-Metal e subprodutos como água ou álcool (BRINKER; SCHERER, 1990). Essas reações podem ocorrer de duas maneiras: condensação aquosa e condensação alcoólica (LENZA;

VASCONCELOS, 2002). Essas reações são representadas respectivamente nas equações abaixo por meio da formação do dióxido de titânio.

Condensação aquosa:



ou Condensação alcoólica:



É importante salientar que as duas primeiras etapas do processo sol gel ocorrem simultaneamente.

Na terceira etapa, ocorre o envelhecimento da dispersão sol-gel. Nessa etapa o gel fica em repouso antes da secagem, a fim de que ocorra a evaporação lenta do solvente no interior dos poros.

Na quarta etapa, ocorre de fato a secagem do gel e é a parte mais delicada do processo sol-gel. Nessa parte do processo pode ocorrer a retração não uniforme do gel, o que produz tensões residuais que na maioria das vezes causam deformações nas peças e trincas (CHEN; HSIANG; YEN, 2008).

Por fim, na última etapa ocorre a calcinação do gel por meio do tratamento térmico para se obter partículas de óxido do metal no precursor. Essas temperaturas de tratamentos são elevadas para que ocorra a formação da fase estável do material em questão (BRINKER; SCHERER, 1990). Nesta etapa ocorre muita perda de massa, tal fato é devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas que são utilizadas na síntese do sol.

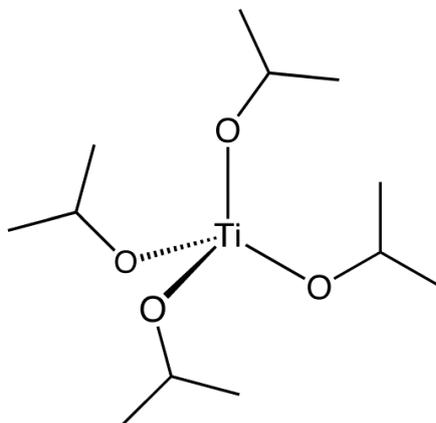
3.3.2. Dispersões de isopropóxido de titânio

O titânio é classificado como o nono elemento mais abundante e constitui cerca de 0,62% da massa da crosta terrestre. Entre as suas principais características estão a ductilidade, baixa densidade e alta resistência mecânica.

Quando exposto à atmosfera forma-se uma fina camada de óxido devido a presença de oxigênio. Diante disso, esse material disponibiliza alta resistência química à corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A soma dessas características e propriedades fazem desse composto um potencial candidato para aplicações em que se desejam proteger materiais susceptíveis à corrosão.

Entre os diversos precursores utilizados para a formação do óxido de titânio (TiO_2) tem-se o isopropóxido de titânio ou tetraisopropilortotitanato (TTIP) de estrutura representada na figura a seguir.

Figura 11: Isopropóxido de titânio, precursor do processo sol-gel para obtenção de TiO_2



Fonte: (HANZL, 2009).

Para a produção do óxido de titânio normalmente utiliza-se uma rota não-aquosa, utilizando como solvente um álcool, que é adicionado com o intuito de evitar a separação inicial das fases durante o processamento sol-gel (AVCI et al., 2009). Esse solvente utilizado no processo é de extrema importância, pois o tipo de álcool interfere diretamente na estrutura do óxido formado.

Cerca de 50 % do emprego dos pigmentos de dióxido de titânio é na fabricação de tintas e vernizes (SCHNITZLER, 2003). Isso é devido ao seu alto índice de refração, opacidade, o poder de encobrir imperfeições das superfícies onde são aplicados, inércia química e toxicidade nula.

Diante disso, as dispersões com o isopropóxido de titânio possuem excelente aplicabilidade para o revestimento de materiais que estão submetidos a condições agressivas de exposição. Entre estas condições estão as elevadas temperaturas, atmosferas corrosivas e entre outros meios.

3.3.2.1 Filmes de revestimento

Os revestimentos consistem em películas muito finas de materiais com espessuras na faixa de nanômetros (10-9m) a até alguns micrômetros (10-6m). Esses revestimentos podem ser metálicos, não metálicos inorgânicos ou orgânicos, e podem ser produzidos de diversas

formas. Uma das possíveis rotas para o desenvolvimento de filmes de revestimento é o processo sol-gel (BRINKER; SCHERER, 1990).

Sabe-se que os materiais metálicos possuem a própria resistência a corrosão, porém essa resistência pode ser aumentada por meio da utilização de técnicas de proteção anticorrosiva. Entre essas técnicas tem-se o emprego de revestimentos para a proteção de substratos metálicos a meios corrosivos. A proteção à corrosão por meio de filmes revestidos consiste na aplicação de materiais resistentes a este processo, como o óxido de titânio mencionado anteriormente, no substrato metálico a fim de protegê-lo deste fenômeno.

Dessa maneira, graças a aplicação de filmes anticorrosivos pelo método sol-gel é possível usar os materiais metálicos praticamente em todos os meios corrosivos com a durabilidade dentro dos parâmetros desejados. Esses filmes podem ser depositados em substratos de diferentes maneiras que são classificadas conforme a fase do meio contendo o precursor.

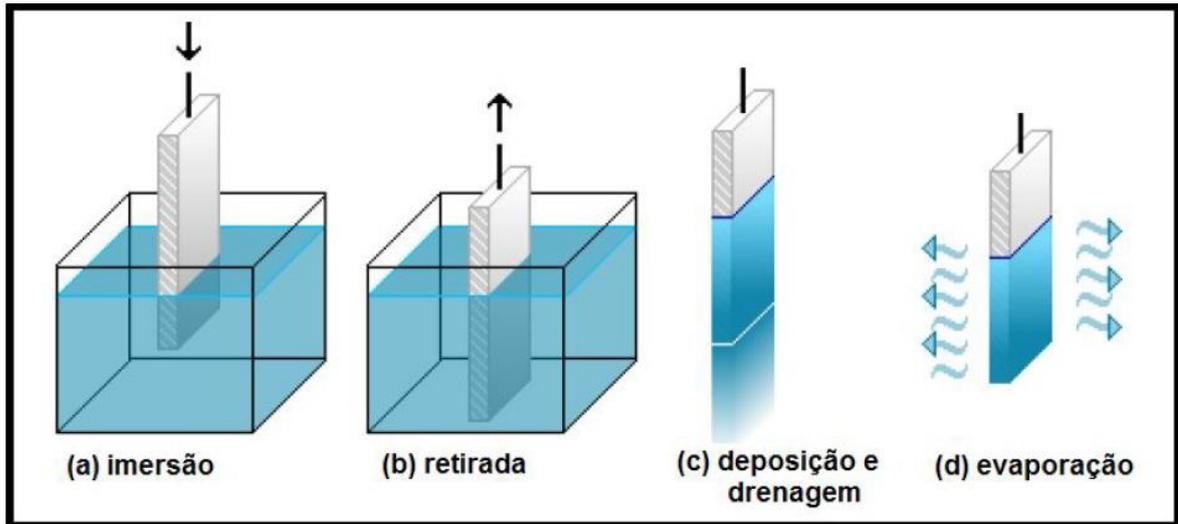
3.3.3.2 *Dip-coating*

Entre os principais métodos de revestimento de substrato está o *dip-coating* (NASSAR; CIUFFI; GONÇALVES, 2003). Junto a esse método existe outros também como *spin-coating*, *roll-coating* e entre outros.

Essa técnica possui com vantagem o revestimento com alta pureza, homogeneidades dos filmes obtidos, baixas temperaturas de processamento, simplicidade do processo e baixo custo.

O processo de *dip-coating* se dá pela imersão perpendicular do substrato a ser recoberto na solução que servirá de revestimento (BRINKER; SCHERER, 1990). Esse processo de imersão do substrato na solução pode ser repetida várias vezes até que se atinja a espessura desejada do filme. As etapas que consistem o processo de *dip-coating* são: imersão, retirada, deposição e drenagem e evaporação, que podem ser visualizada na figura a seguir.

Figura 12: Representação esquemática das etapas processo de deposição por dip-coating



Fonte: (MACHADO VIANA, 2011)

Entre os principais parâmetros que influenciam na espessura e morfologia do filme estão a velocidade de retirada, a viscosidade da dispersão coloidal, umidade atmosférica e o tempo de permanência do material na solução (BRINKER; SCHERER, 1990). Dessa forma, esses parâmetros devem ser controlados de modo que a velocidade seja constante e o processo seja ausente de vibrações ou interferências externas, para que se garanta a deposição de um filme homogêneo com boas características superficiais.

Diante disso, essa técnica de revestimento de materiais para serem expostos em atmosferas agressivas de corrosão mostra ser bastante promissora. O custo baixo de obtenção e processamento dos filmes aliados a baixa temperatura de processamento garantem a melhoria da resistência à corrosão dos substratos metálicos. Essas vantagens podem diminuir os custos referentes à remediação de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta etapa, estão evidenciados os materiais e os métodos utilizados neste trabalho para o desenvolvimento de filmes finos de TiO₂ para aplicação em substratos metálicos.

Após a definição da rota Sol-Gel e a sua preparação, partiu-se para os demais parâmetros do processo, tais como: limpeza do substrato, velocidade de ascensão, temperatura de secagem utilizada após a deposição de cada camada e temperatura de tratamento ao forno elétrico.

Uma vez determinados os substratos e a composição da dispersão sol-gel, foi definida a rota de avaliação da taxa de corrosão das amostras, variando-se em corpos de prova revestidos pela solução e não revestidos submetidos às 72h a elevada temperatura no forno de maneira interrompida. As amostras foram revestidas com dois objetivos. O primeiro, investigar e comparar a taxa de corrosão das amostras revestidas e não revestidas. O segundo, avaliar o aspecto dos filmes formados com diferentes taxas de ascensões para o processo de revestimento. Por fim, os filmes finos e os precipitados foram caracterizados quanto às suas propriedades e morfologias.

Os estágios para obtenção, processamento e caracterização dos filmes e dos pós precipitados serão detalhados separadamente nos próximos tópicos.

4.1 Materiais

Os substratos metálicos utilizadas foram dois tipos de materiais: aço inoxidável AISI 304 e alumínio 5052F.

Esses materiais foram utilizados da forma como recebidos, sem nenhum tipo de tratamento. Foram produzidos 12 corpos de prova de cada material com dimensões aproximadas de (15 x 45 x 03) mm.

Para a preparação da dispersão sol-gel foram utilizados os reagentes conforme tabela com especificações abaixo.

Tabela 5: Especificações dos reagentes utilizados

Reagente	Fornecedor	P.M. (g.mol ⁻¹)
Isopropóxido de titânio (IV) P.A. (Ti(OC ₃ H ₇) ₄) 97%	Aldrich™ Chemistry	284,22
Álcool Etilíco Absoluto P.A. (CH ₃ CH ₂ OH) 95%.	Labsynth	46,07
Ácido acético P.A. (CH ₃ COOH) 99,8%	Neon	60,05
Ácido cítrico P.A. (C ₆ H ₈ O ₇) 99,8%	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	210,14

Fonte: Próprio autor.

4.2 Métodos

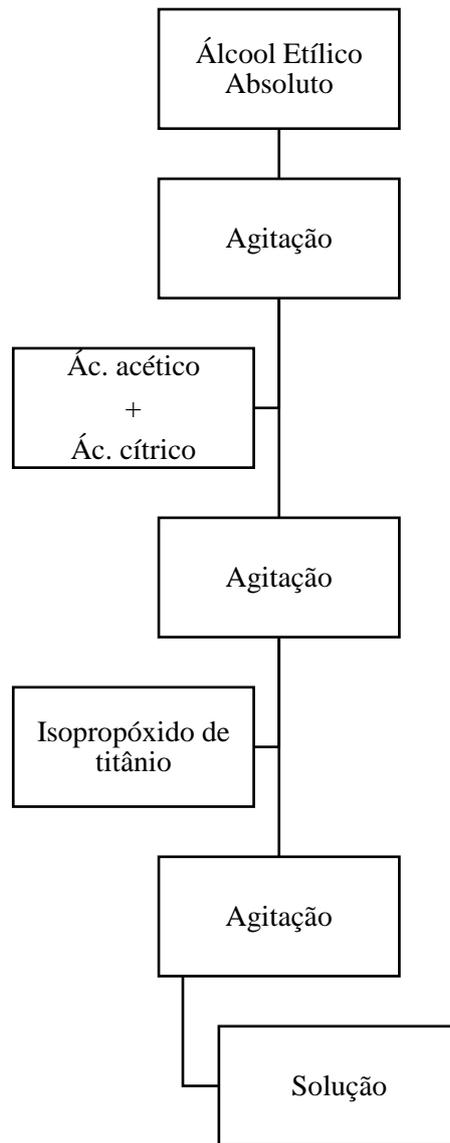
4.2.1 Filmes e precipitados de TiO₂

4.2.1.1 Preparação do Sol-Gel

Primeiramente, foi adicionado em um béquer 100 mL de CH₃CH₂OH com auxílio de uma proveta. A proporção molar seguida de álcool:isopropóxido:ácido:ácido foi de 16:01:01:01 (VASCONCELOS et al., 2011). Diante disso, em um segundo momento, foram adicionadas 22,50 g de C₆H₈O₇ em 6,10 mL de CH₃COOH. Essa mistura foi adicionada ao béquer com o álcool mantendo a solução em agitação. Por último, foi adicionado lentamente na solução acima sob agitação 32 mL do precursor (Ti(OC₃H₇)₄).

A solução foi mantida sob agitação durante 08 horas à temperatura ambiente e isolada por um filme fino de polietileno (PE) tampando o béquer. Após as 08 horas, foi interrompida a agitação e o pH foi aferido. O resultado dessa aferição foi igual a 1. A solução foi mantida em repouso durante 48 horas para iniciar a etapa de dip-coating nos substratos.

Figura 13: Fluxograma de adição dos reagentes



Fonte: Próprio autor

4.2.1.2 Preparação do Substrato de Processo de Recobrimento

Os substratos metálicos de AISI 304 e de alumínio 5052F foram cuidadosamente limpos com acetona diluída e secos com papel para que pudessem prosseguir para a etapa de revestimento.

As amostras foram revestidas apenas com uma camada da dispersão. O recobrimento dos substratos pela solução dispersora de TiO₂ foi realizado 48 horas após a preparação da

solução utilizando a técnica de deposição dip-coating. Para tal, foi utilizado o equipamento de tração Instron modelo 5982.

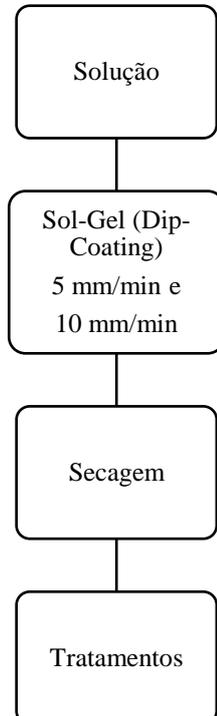
Para a avaliação da taxa de corrosão foram revestidas 10 amostras: 5 de AISI 304 e 5 de Al 5052F. A máquina foi programada para retirar as amostras da solução com uma taxa de ascensão constante de 10 mm/min.

Para avaliação da morfologia do filme foram revestidas 4 amostras: 2 de AISI 304 e 2 de Al 5052F. Essas amostras tiveram duas taxas de ascensões da solução: 5 mm/min e 10 mm/min. Dessa forma, duas amostras – uma de aço e outra de alumínio – foram imergidas e retiradas com uma taxa de 5 mm/min, e as outras duas diferentes amostras – uma de aço e outra de alumínio – foram imergidas e retiradas com uma taxa de 10 mm/min.

Dos 12 corpos de prova de cada material, 5 de cada foram revestidos e 5 ficaram sem revestimento para o ensaio de corrosão; os outros dois foram revestidos com taxas de ascensões diferentes para avaliar a influência desse fatos na formação dos filmes.

Após esta etapa, os filmes foram secos em uma estufa a 80°C por 1 horas, como apresentado no fluxograma da figura a seguir.

Figura 14: Fluxograma do processo de recobrimento



Fonte: Próprio autor.

4.2.1.3 Precipitados de TiO_2

Após o recobrimento o restante da solução foi seca em capela a 80°C até virar pó, depois disso, foi moída em um graal e pistilo.

O material foi separado e juntamente com os substratos revestidos foi submetido a tratamento térmico por 5 horas. Dessa forma, uma parte do pó de TiO_2 foi tratado nos fornos a mesma temperatura de tratamento dos substratos de alumínio, e a outra parte, foi tratado na mesma temperatura de tratamento do aço.

4.2.2 Tratamento ao forno

Foram adotadas duas temperaturas diferentes, uma para cada tipo de metal base considerando-se 70 % da temperatura de fusão em Kelvin, sem que ocorra a mudança de fase. Assim, para o aço foi adotada a temperatura de 550 °C e para o alumínio 350 °C nos fornos BRASIMET- K R170. Para o teste de taxa de corrosão, as 10 amostras de cada material (5 revestidas e 5 não revestidas) foram expostas às altas temperaturas por 72 horas descontínuas. Outras 4 amostras (2 de aço revestidas e 2 de alumínio revestidas) também ficaram exposta às altas temperaturas, porém apenas por 3 horas, tempo esse que é o considerado para a calcinação completa do filme.

Assim, os tratamentos realizados no forno estão evidenciados na Tabela 6.

Tabela 6: Ensaios realizados no forno.

Ensaio	Amostra	Parâmetro de revestimento	Nº de amostras		Tratamento no forno	
		Taxa de ascensão (mm/min)	Revestidas	Não revestidas	Temperatura do forno (°C)	Tempo total de forno (h)
Taxa de corrosão	AISI 304	10	5	5	550	72
	Al 5052F	10	5	5	350	72
Avaliação da morfologia do filme	AISI 304	5	1	-	550	3
		10	1	-	550	3
	Al 5052F	5	1	-	350	3
		10	1	-	350	3

Fonte: Próprio autor.

4.2.2.1. Análise da Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão foi calculada a partir da variação da massa em função do tempo de exposição às altas temperaturas. Para isto foi adotado como referência o modelo de ensaio gravimétrico (BRAZ TRINDADE, 2014).

As amostras foram monitoradas e pesadas com a balança analítica de precisão Bioscale-FA2204. A massa das amostras foram averiguados a cada 1 hora nas primeiras 5 horas de exposição ao forno. Após essa primeira etapa os corpos de prova foram analisados a cada 5 horas até completarem um tempo de forno total equivalente a 45 horas. Depois disso, as amostras foram monitoradas cada 10 horas até atingirem um tempo de forno de 65 horas. Por último, os corpos de prova permaneceram por mais 7 horas até atingir as 72 horas. O número de pesagens realizadas no processo por ser visualizado na Tabela 7.

Tabela 7: Relação entre o tempo de exposição das amostras no forno e os números de pesagens realizadas

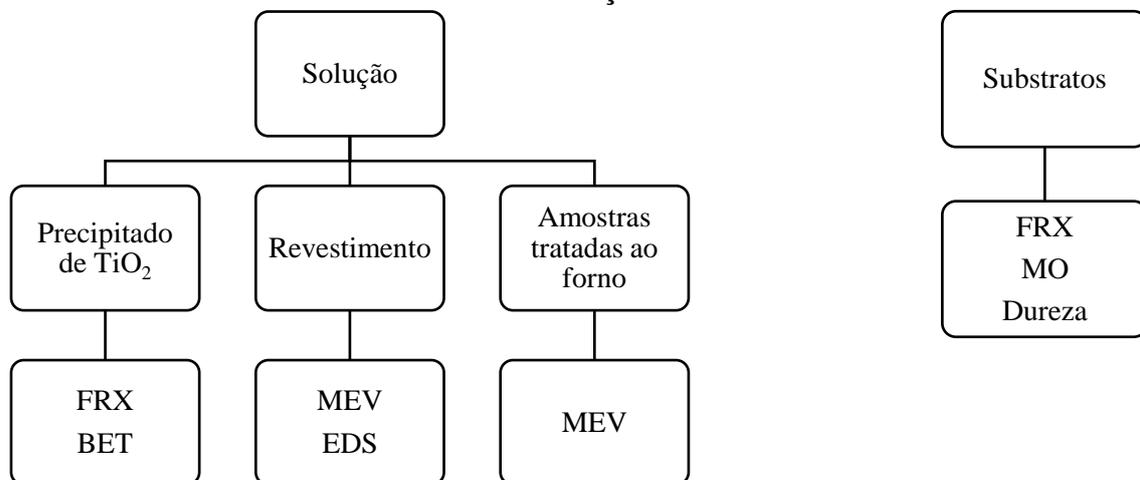
Exposição no forno	Primeiras 5h	Somadas 45h	Somadas 65h	Somadas 72h
Número de pesagens	6	8	2	1

Fonte: Próprio autor.

4.2.3 Caracterização das amostras

Os ensaios realizados estão resumidos na Figura 16.

Figura 15: Detalhamento das amostras obtidas e as respectivas caracterizações realizadas



Fonte: Próprio autor.

4.2.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para verificar a composição química das amostras foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios-X, para tal utilizou-se o Shimadzu EDX-720. Condições de operação com ar atmosférico e sem spin.

4.2.3.2. Análise de Área Superficial

Os pós-cerâmicos obtidos foram submetidos ao ensaio de adsorção gasosa utilizando o equipamento NOVA 2200e marca Quantachrome. As isotermas foram obtidas a 77 K. O cálculo da área superficial específica foi realizado pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET) multiponto e as análises da distribuição do tamanho de poros e volume de poros calculados pelo modelo DFT (density functional theory) e pelo modelo Monte Carlo considerando o modelo de equilíbrio NLDFT para poro cilíndrico de carbono à 77 K. As análises de tamanho de poros e volume de poros foi calculada utilizando o método Barret, Joyner e Halenda (BJH) considerando o preenchimento dos poros à 77 K (THOMMES et al., 2015).

4.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos filmes finos formados e as superfícies após ensaio de corrosão foram realizadas no equipamento Shimadzu SSX-550. Foram realizadas ampliações de 200 vezes, 500 vezes e 10.000 vezes nas amostras (ampliações de referência no equipamento).

4.2.3.4. Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de EDS foi realizada com o intuito de identificar os principais componentes químicos presentes no revestimento. O revestimento foi analisado pontualmente e também foram reconstruídos mapas químicos de uma região aleatória. O equipamento utilizado foi o mesmo do MEV, o Shimadzu SSX-550.

4.2.3.5. Microscopia óptica (MO)

A técnica de microscopia ótica foi realizada utilizando o microscópio Fortel com sistema de captura de imagens Kontrol modelo M713.

Para essa análise as amostras foram embutidas à quente com baquelite por 3 minutos de cura com 170 °C de aquecimento e 60° de resfriamento a uma de pressão de 125 kgf/mm² na embutidora Aratec – PRE30Mi. Depois disso, as amostras foram submetidas ao procedimento padrão de lixamento mecanográfico, utilizando lixadeira PLo2 ED da Telago e Politrix Mobil Polyrex EM da Struers.

O alumínio foi atacado com ácido fluorídrico, 0,5 % v/v e o aço com Marble 10 % m/v, ambos os processos realizados por imersão por 5 minutos, limpos com etanol e secos em ar quente.

4.2.3.6. Dureza

A dureza das amostras foram medidas utilizando o ensaio de Microdureza Vickers com o equipamento Shimadzu HMV-2T E. Para o aço AISI 304 foi utilizado como parâmetros uma carga de 200 gf com aplicação de 30s. Já para o Al5052F os parâmetros utilizados foi uma carga de 100 gf, aplicada durante 30s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Substratos

Os resultados da caracterização dos substratos estão evidenciados abaixo.

5.1.1 Fluorescência de Raio-X

Na Tabela 8 estão representados os elementos químicos e as suas respectivas proporções no alumínio naval.

Tabela 8: Composição química do Al 5052F

Elemento	Qtde %
Al	99,3
Fe	0,4
K	0,2
Cr	< 0,1
Ti	< 0,1
Zn	< 0,1

Fonte: Próprio autor.

Conforme (ASM INTERNATIONAL, 1990) entre os elementos e as proporções obtidas no ensaio correspondem à composição tabela da liga de Al 5052F. Entretanto, era também esperado a presença de Mg na liga, porém não foi detectado por meio do FRX. Esse fato decorre da limitação da técnica utilizada, em que elementos com baixo número atômico apresentarem baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão (SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, 2013). Diante do exposto e sabendo que o Mg apresenta número atômico 12, o equipamento não conseguiu detectar a presença do elemento.

Na Tabela 9 é possível verificar a composição química encontrada para o aço AISI 304. De acordo com ASM INTERNATIONAL, 2001, as proporções e elementos encontrados também correspondem de fato à liga comprada. Porém, bem como apresentado anteriormente, devido à limitação do FRX não foi possível detectar a presença de carbono, pois como o Mg, também apresenta baixo número atômico, igual a 6, e não permite a detecção pela técnica.

Tabela 9: Composição química do AISI 304

Elemento	Qtde %
Fe	71,1
Cr	19,1
Ni	8,1
Mn	1,3
Mo	< 0,1

Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Microscopia Ótica

Na Figura 16 visualiza-se a microestrutura da liga de Al 5052F e na Figura 17 a microestrutura do AISI 304.

Figura 16: Microestrutura do Al 5052F

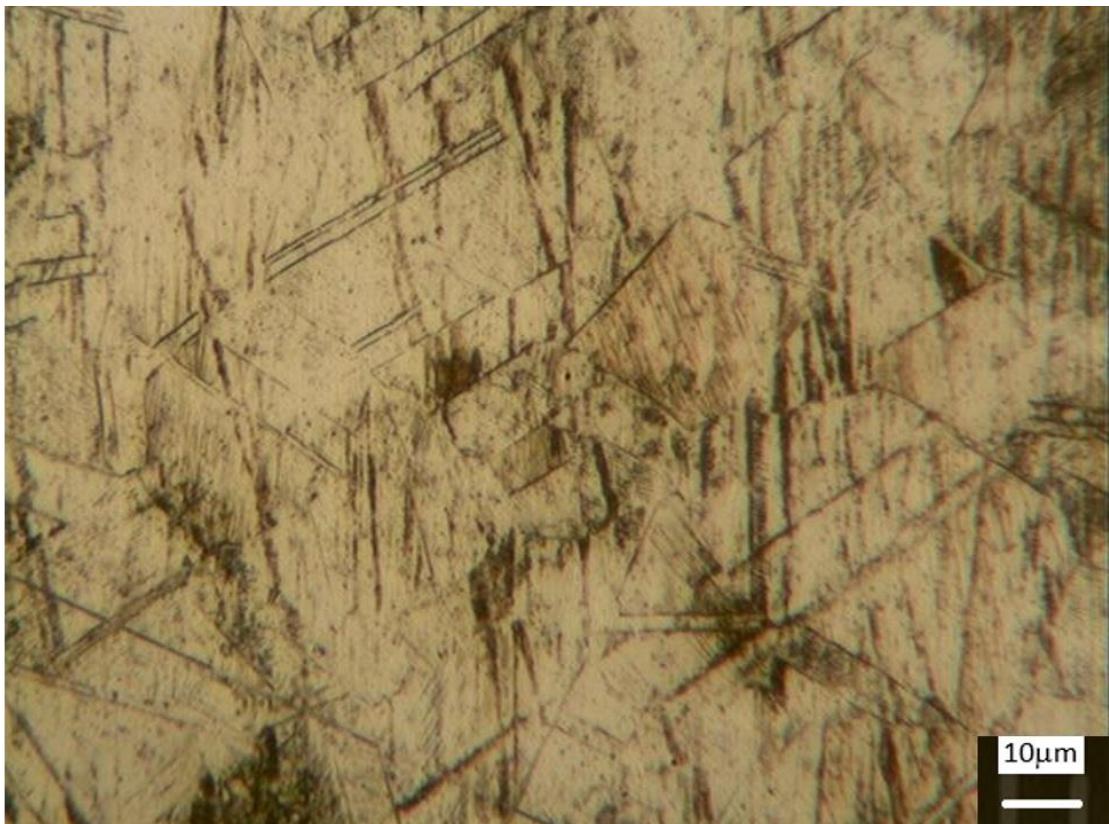


Fonte: Próprio autor.

Na imagem acima é possível verificar a matriz de alumínio com pontos mais escuros decorrentes do ataque químico dos microconstituintes como $MgZn_2$, Mg_2Si e $MgAl_2$. Nesse tipo de liga os elementos Mg, Si e Zn são capazes de formar compostos intermetálicos - $MgZn_2$, Mg_2Si - endurecedores da liga, porém esses compostos não afetam a resistência à corrosão da liga (DE AZEVEDO COUTINHO, 1980).

Do outro lado, para a amostra de AISI 304 é possível verificar na imagem abaixo grãos de austenita e ripas de martensita. A formação de martensita não esperada para a amostra, já que foi comprada sem nenhum tratamento térmico e indeformada. No entanto, as amostras foram cortadas com por uma guilhotina que pode ter fornecido energia suficiente para induzir transformação. Esse resultado corrobora com relatos de outros autores (SILVA et al., 2018). A fase martensita é representada pelas bandas mais escuras da micrografia. Os contornos de grão e as regiões escuras no interior dos grãos indicam a formação da martensita. Morfologicamente, esta fase consiste em ripas paralelas, pois a nucleação de martensita ocorre nas faixas de cisalhamento e suas interseções, que são formadas devido à deformação plástica (TALONEN et al., 2005).

Figura 17: Microestrutura do aço AISI 304



Fonte: Próprio autor.

5.1.3 Dureza

Os valores de microdureza das ligas utilizadas estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Microdurezas das ligas I) Al 5052F e II) AISI304

		Média	Desvio Padrão
I)	Micro-dureza [HV 0.1]	40,85	2,84
II)	Micro-dureza [HV 0.2]	232,3	15,39

Fonte: Próprio autor.

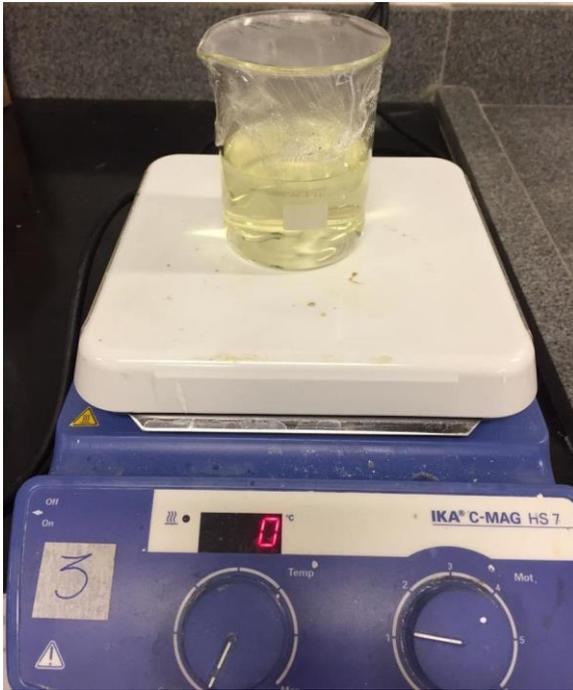
Nota-se que o valor de microdureza encontrado para a liga de AA 5052F está relacionado à dureza da matriz de alumínio (WANG; XU; PAN, 2018). Além disso, nota-se que o baixo desvio padrão indica que a amostra está homogênea, ou seja, sem grandes desvios nos valores de dureza.

Já em relação ao aço AISI 304 o valor de microdureza mostra-se equivalente as durezas de da matriz austenítica (KINA et al., 2008). É válido ressaltar que o valor médio de microdureza reflete apenas a matriz, já a fase martensita possui uma dureza maior do que a fase austenita. O valor de dureza da martensita por ser até 168 % maior do que a dureza encontrada (DE LIMA LESSA et al., 2011).

5.2 Dispersão Sol-Gel

Após a preparação da dispersão e agitação por 8 horas, a solução obtida apresentou-se homogênea, isenta de precipitados ou aglomerados, límpida e com coloração pouco amarelada. A coloração amarelada transparente é um indicativo de boa qualidade para produção de filmes aderentes e livres de trincas (DE LUCCA BRAGA, 2018). Além disso, foi possível verificar que a solução permaneceu estável, mesmo após a utilização nos recobrimentos, por um período de 45 dias. Essas características estão demonstradas na Figura 18.

Figura 18: (a) Preparação da dispersão Sol-Gel e (b) Dispersão pronta após 08 horas de agitação.



(a)



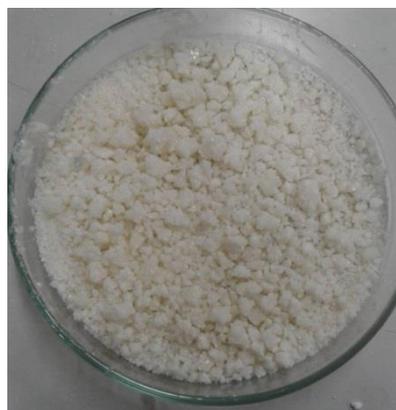
(b)

Fonte: Próprio autor.

5.3 Precipitados de TiO_2

A dispersão após evaporação dos solventes gerou precipitados de coloração branqueada como é o observado na Figura 19.

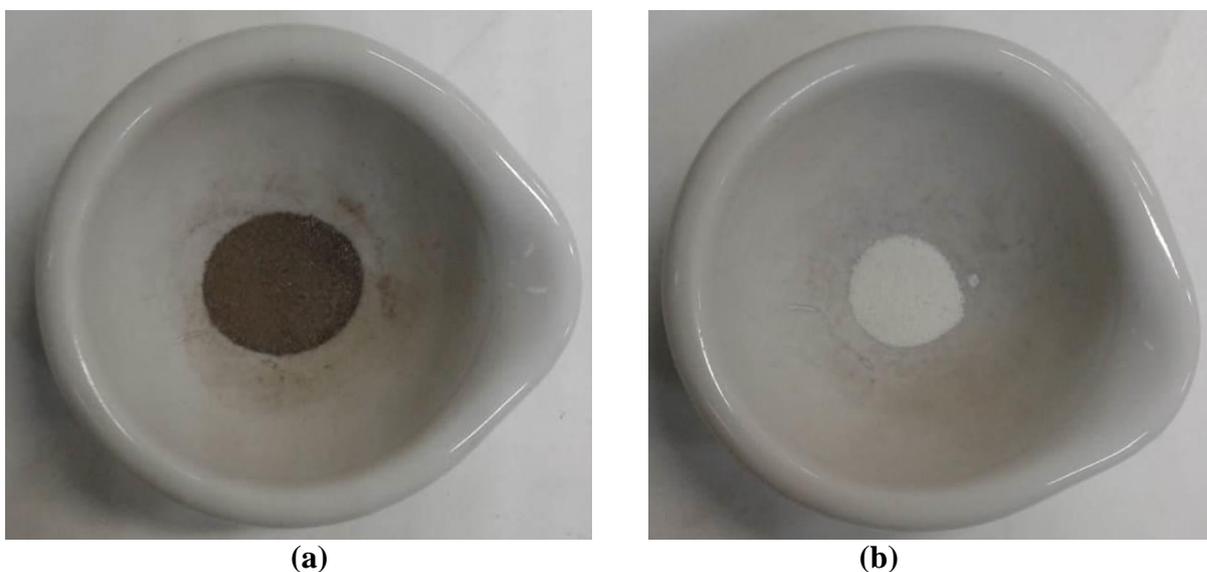
Figura 19: Pó cerâmico após evaporação em capela a 80°C



Fonte: Próprio autor.

Este sólido obtido foi moído em graal e pistilo, depois disso o pó foi dividido em duas partes que seguiram para as mesmas temperaturas de tratamentos dos filmes por 5 horas. Assim, na Figura 20 (a) pode-se observar parte do pó de TiO_2 exposto à temperatura de tratamento dos filmes que foram utilizados para revestir o alumínio em $350\text{ }^\circ\text{C}$ e na Figura 20 (b) exposto à temperatura de tratamento dos filmes que foram utilizados para revestir o aço em $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 20: (a) Pó secado a 350°C ; (b) Pó secado por 550°C ambos por 5 horas.



Fonte: Próprio autor.

5.3.1 Fluorescência de Raios-X

Os resultados do ensaio FRX estão apresentados na Tabela 11, em que se podem verificar os elementos químicos presentes, bem como estabelecer uma proporção em que cada elemento está presente na amostra. Os resultados estão expressos na forma de óxidos e estão coerentes com o esperado.

Devido a elevada pureza dos reagentes analíticos espera-se a obtenção somente de TiO_2 , como observado, evidenciando que os dois tratamentos eliminaram totalmente os resíduos dos solvente na obtenção das soluções. Entretanto, é possível perceber que ambas as amostras possuem uma contaminação de CaO e que a amostra tratada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ possui também Fe_2O_3 . Essas contaminações provavelmente se devem a contaminações adquiridas nos fornos elétricos durante o tratamento ou contaminações no equipamento de análise química.

Tabela 11: Composição química dos precipitados referentes às amostras nos diferentes tratamentos de temperatura

Amostras	TiO ₂ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
350 °C	99,8	0,2	-
550 °C	99,8	< 0,1	< 0,1

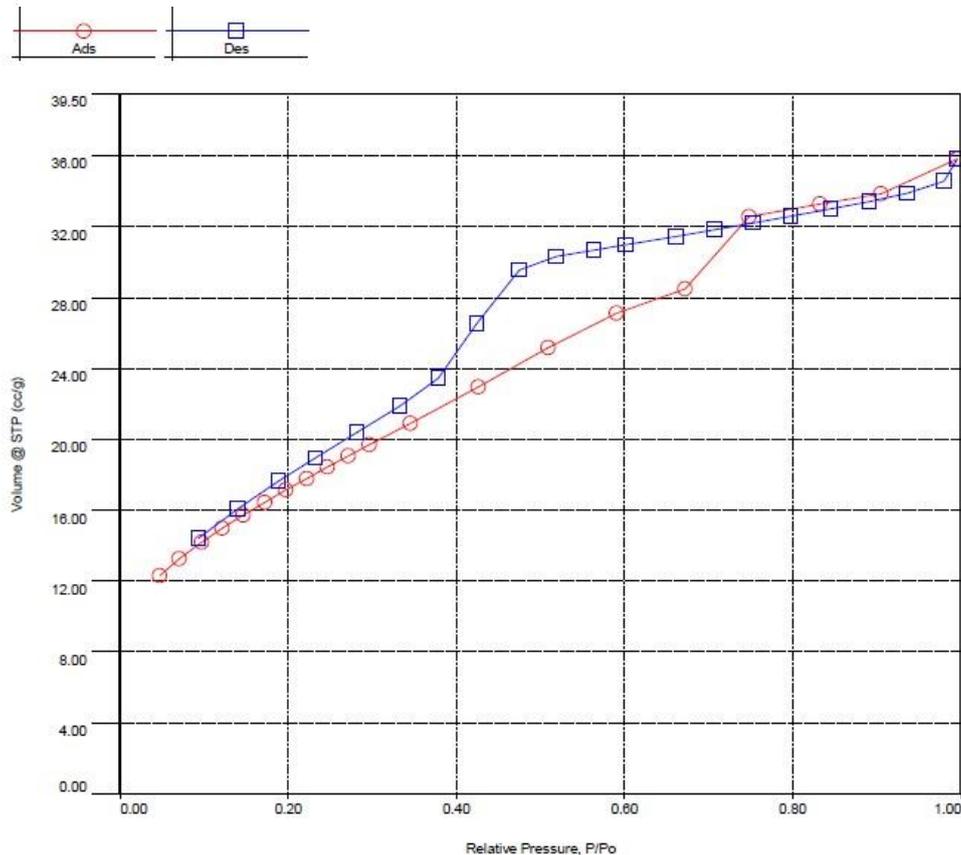
Fonte: Próprio autor.

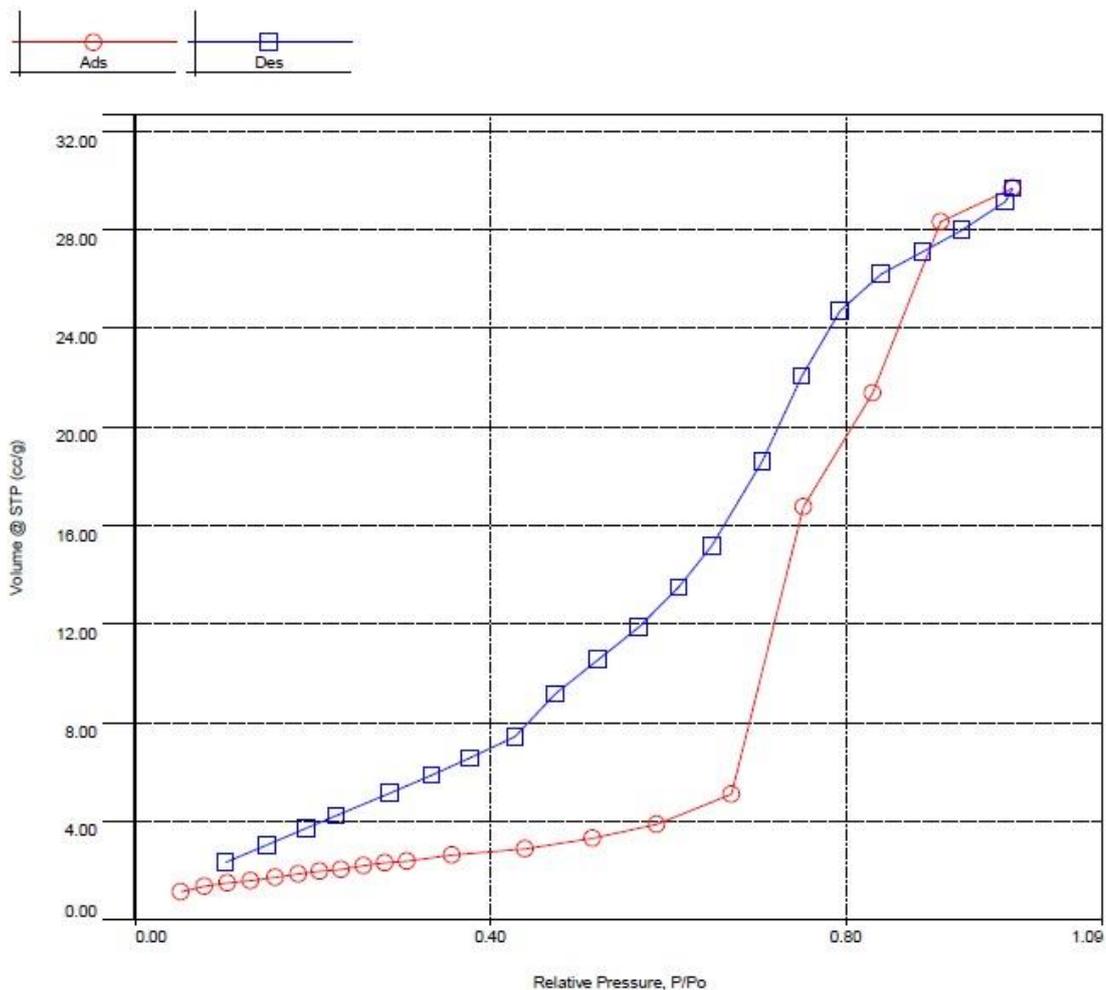
5.3.2 Adsorção Gasosa

As isotermas obtidas estão demonstradas na Figura 21. São isotermas são similares ao Tipo IV com a presença de Histerese do tipo H2, que indicam a presença de mesoporos com larga distribuição de tamanho e forma (THOMMES et al., 2015).

O valor de área superficial específica, obtidos pelo método BET, foi de 62 m²/g para a amostra submetida ao tratamento a 350 °C e 7 m²/g para a amostra submetida ao tratamento a 550 °C. Tamanho médio de poros (raio) e o volume de poros foram de 19 Å e 0,03 cm³/g para a amostra tratada a 350 °C e de 38 Å e 0,06 cm³/g para a amostra tratada a 550 °C. Por meio destes dados pode-se observar uma diminuição considerável da área superficial específica com o aumento da temperatura de tratamento.

Figura 21: Isotermas de sorção gasosa (a) 350 °C e (b) a 550 °C.



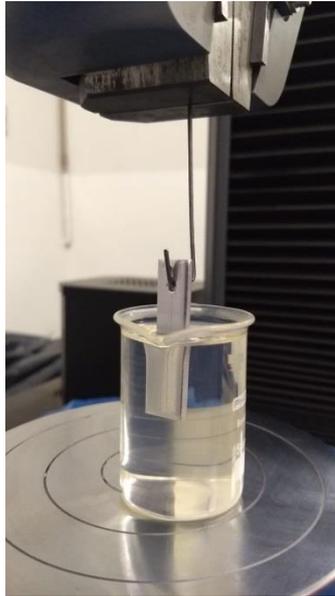


Fonte: Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments.

5.4 Filmes Finos de TiO₂

Com a dispersão Sol-Gel as amostras foram revestidas com uma camada variando a taxa de ascensão pelo método *dip-coating* com o auxílio do equipamento de tração conforme evidenciado na Figura 22.

Figura 22: Recobrimento por *dip-coating*



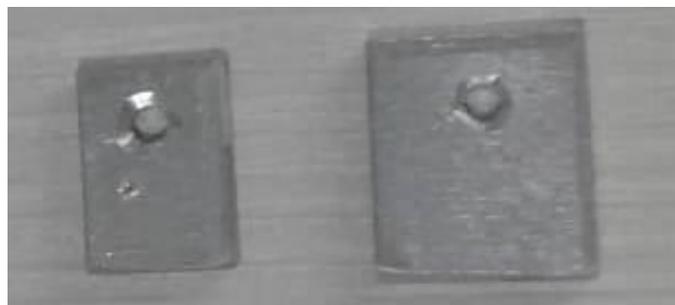
Fonte: Próprio autor.

Após 1 hora de secagem à 80 °C e mais 5 horas de tratamento na temperatura de tratamento de 350 °C para o alumínio e 550 °C para o aço.

De um lado, na Figura 23 (a) e (c) têm-se as amostras retiradas da dispersão sol-gel com uma taxa de ascensão de 5 mm/min. De outro lado, na Figura 23 (b) e (d) têm-se os corpos de prova removidos com a taxa de ascensão de 10 mm/min.

Após o tratamento ambos os filmes com diferentes taxas de ascensão se mostraram visivelmente aderentes e transparentes como se visualiza na Figura 23.

Figura 23: Filme fino com uma camada após estufa e tratamento no forno alumínio (a) 5 mm/min (b) 10 mm/min; e aço (a) 5 mm/min (b) 10 mm/min



(a)

(b)



(c)

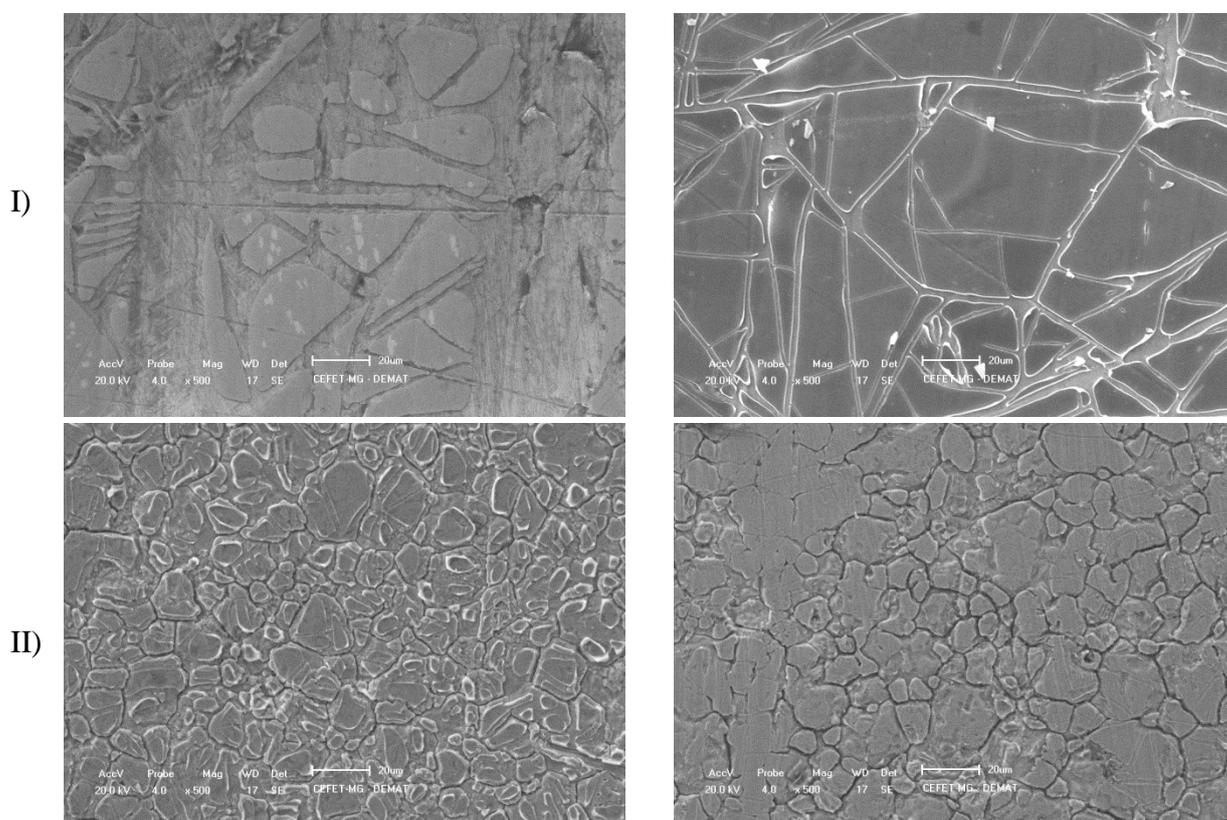
(d)

Fonte: Próprio autor.

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas ao microscópio eletrônico de varredura são apresentadas na Figura 24.

Figura 24: Micrografias dos revestimentos nas amostras de I) Al 5052F e II) AISI 304 à esquerda com 5 mm/min e à direita com 10 mm/min de taxa de ascensão.



Fonte: Próprio autor.

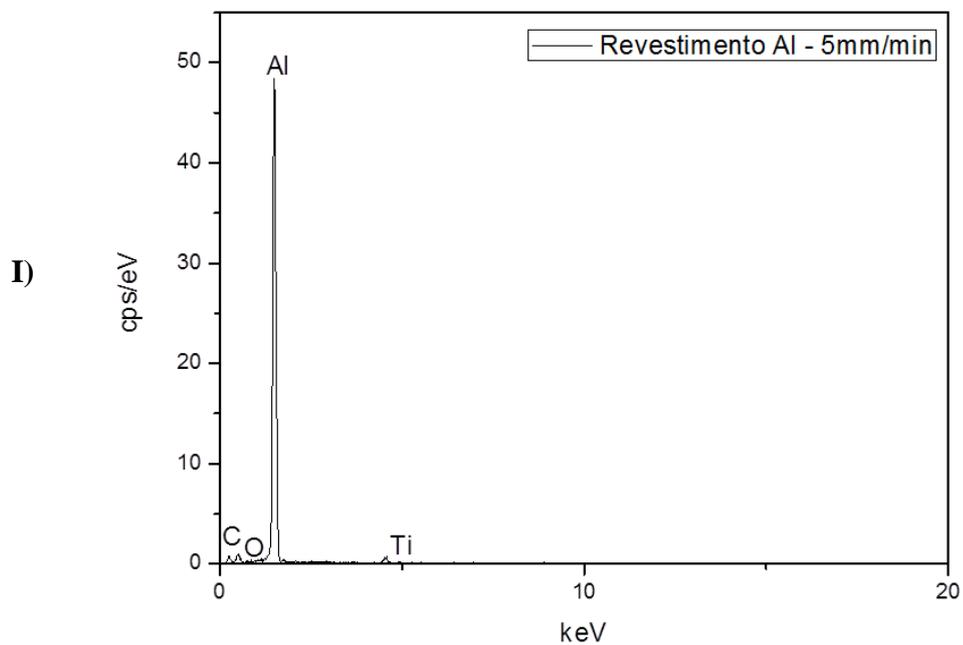
Pelo ensaio de MEV foi avaliada a morfologia dos filmes de uma camada formados para as taxas de ascensão de 5 mm/min e 10 mm/min pelo processo *dip-coating*. Por meio deste ensaio pode-se confirmar a presença de trincas nos filmes produzidos.

Com o auxílio das imagens é possível perceber que os recobrimentos realizados com uma taxa de 10 mm/min de ascensão mostraram-se mais efetivos, já que apresentam-se com menos rachaduras e mais íntegros. Além disso, é possível inferir que o número de revestimentos nos substratos é de fundamental importância para a obtenção de filmes ausente de trincas. Ou seja, um número maior de camadas de revestimento poderiam ter ocultado as imperfeições do filme.

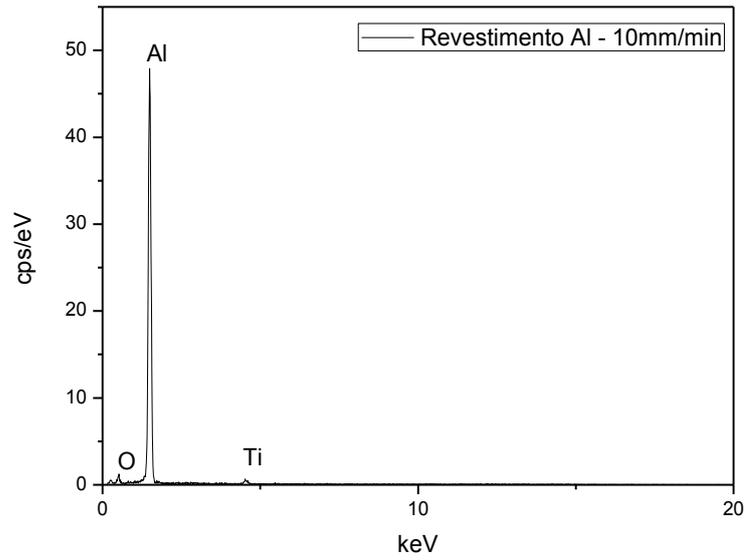
5.4.2 Espectrometria Dispersiva de Raio-X

O resultado de EDX é mostrado na Figura 25:

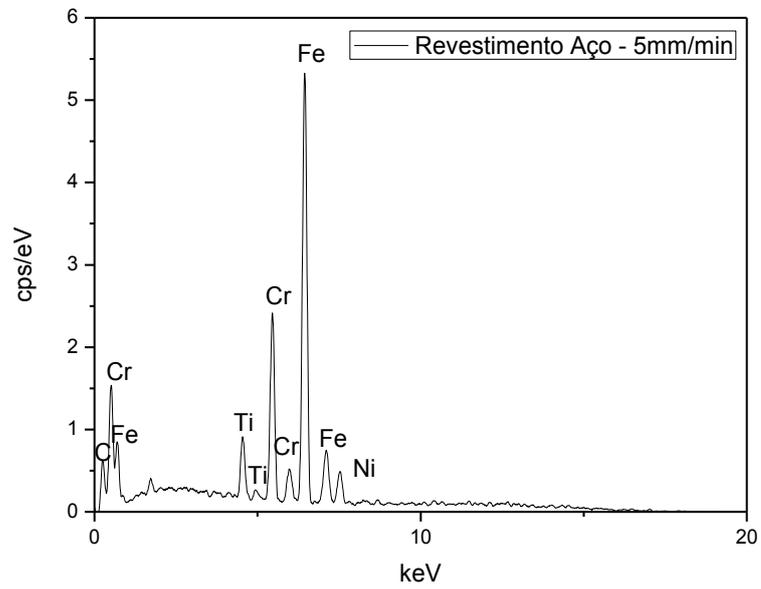
Figura 25: Dispersão Espectrométrica para as amostras de Al 5052F com I) 5 mm/min e II) 10 mm/min e de AISI 304 com III) 5 mm/min e IV) 10 mm/min



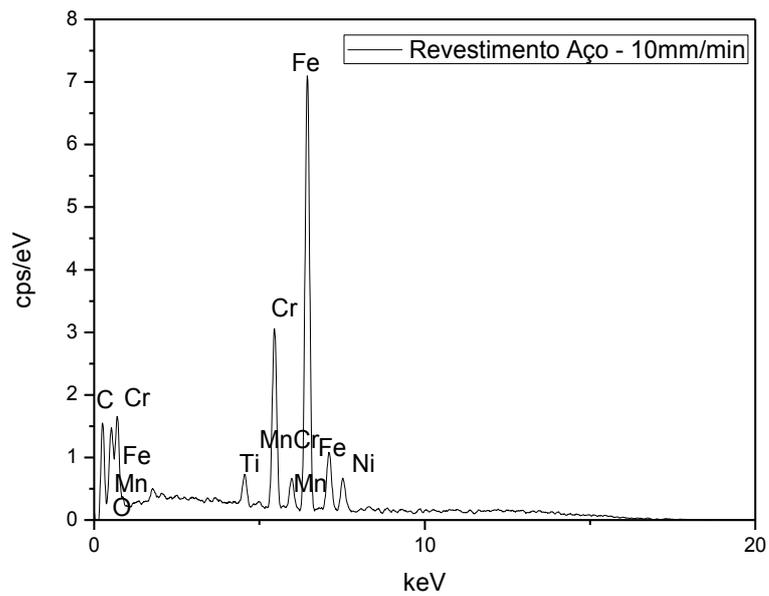
II)



III)



IV)



Fonte: Próprio autor.

Por meio da análise de EDS realizada nas amostras foi possível verificar os principais elementos químicos presentes no filme fino e no metal base para as diferentes taxas de ascensão dos substratos na dispersão.

Para ambas as amostras de Al 5052F foram identificadas na composição de dióxido de titânio no revestimento, pela presença dos elementos oxigênio e titânio. Além dos elementos químicos do filme também é possível visualizar o Al representa composição majoritária na liga.

Já as amostras da liga AISI 304 os principais elementos presentes na sua composição são ferro, cromo e níquel. Nessa liga, o oxigênio está relacionado com a formação do dióxido de titânio e também ao óxido de ferro e cromo que podem ter sido formados em maior intensidade. O elemento de titânio é a evidência a eficiência na produção de titânia da formação do recobrimento.

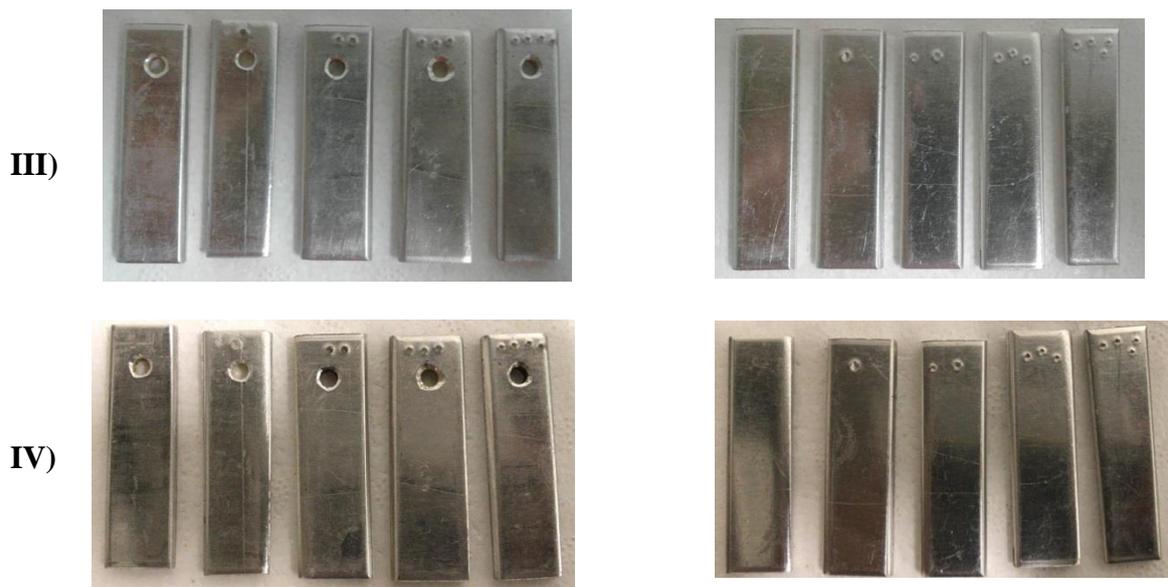
5.5 Amostras tratadas ao forno

5.5.1 Aspecto visual

Os resultados obtidos visualmente para as amostras submetidas ao tratamento ao forno estão evidenciados na Figura 26 e na Figura 27.

Figura 26: Amostras de Al 5052F submetidas ao forno 350°C por I) 1h; II) 25h; III) 45h; IV) 72h à esquerda revestidas e à direita sem revestimento.





Fonte: Próprio autor.

Nas imagens obtidas para o alumínio é possível verificar que aparentemente não apresentaram nenhuma diferença visual mesmo com o passar do tempo após a exposição em altas temperaturas no forno.

Isso se deve ao fato de que quando o alumínio reage com o oxigênio forma-se óxido de alumínio (Al_2O_3), que é transparente e aderente ao metal base (FERRAI, 2008).

Diante disso, por este método, mesmo em altas temperaturas não é possível verificar a eficácia do recobrimento de titânio.

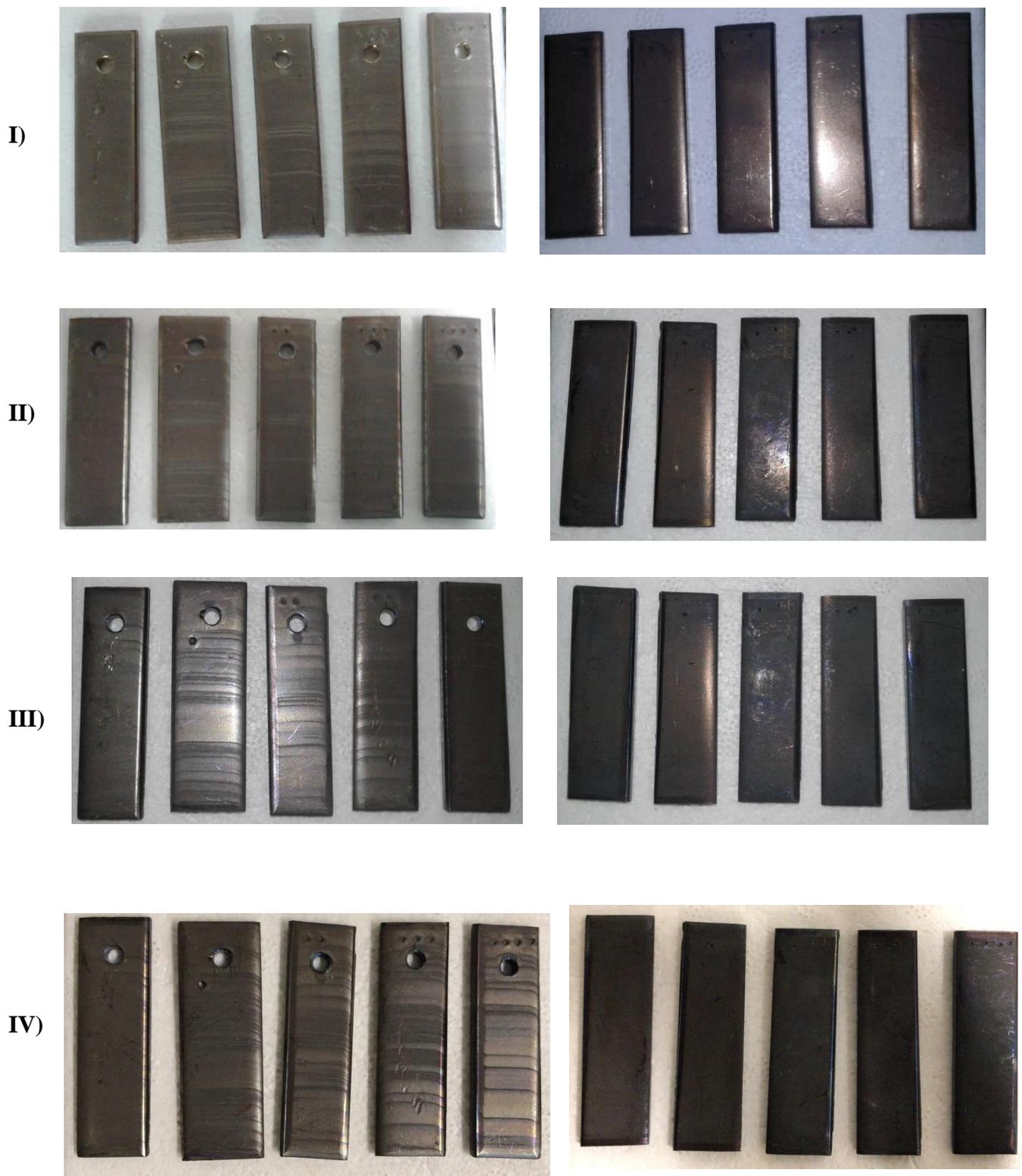
Nas imagens obtidas para o aço, conforme Figura 27, foi possível verificar que as amostras revestidas se apresentaram com um aspecto visual melhor do que as não revestidas.

O aço AISI 304 ao ser oxidado forma-se o óxido de ferro (Fe_2O_3) também, além de se formar o óxido de cromo. O óxido de ferro, diferente do óxido de alumínio, possui baixa aparência estética e também baixa aderência. Devido a sua coloração avermelhada a presença deste pode ser facilmente notada a olho nu (ANTUNES et al., [s.d.]).

Conforme se pode notar a ausência da coloração avermelhada nos corpos de prova de aço revestidos pelo TiO_2 indicam que as amostras foram menos susceptíveis a formação de Fe_2O_3 . Essa hipótese é um indicativo que se formaram apenas óxidos de cromo, presente na composição do aço, e titânio, presente na dispersão Sol-Gel.

Outro aspecto observado no aço revestido foram as marcações perpendiculares ao comprimento das amostras que evidenciam a secagem do filme. Essas marcações ficam cada vez mais intensas conforme o tempo de exposição ao forno.

Figura 27: Amostras de AISI 304 submetidas ao forno 550°C por I) 1h; II) 25h; III) 45h; IV) 72h à esquerda revestidas e à direita sem revestimento.



Fonte: Próprio autor.

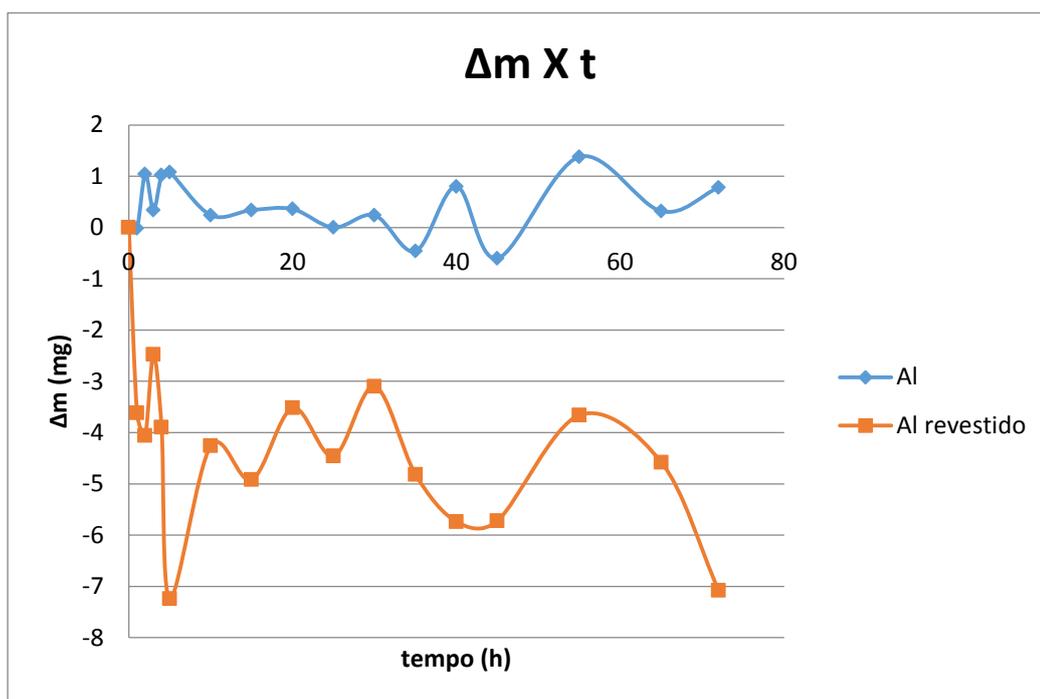
Diante desses resultados, o alumínio se mostrou menos susceptível aparentemente ao efeito do recobrimento do que o aço.

Para o aço a aplicação do recobrimento de titânio no quesito estético mostrou-se favorável. Além disso, tudo indica que o filme de titânio diminui a atividade de formação de óxidos de ferro do metal base. Entretanto, as amostras de aço revestidas apresentaram marcações de secagem.

5.5.2 Análise da Taxa de Corrosão

Os cálculos das taxas de corrosão foram analisados conforme a variação da massa em função do tempo de exposição ao forno. Na Figura 28 estão demonstrados os dados do Alumínio.

Figura 28: Variação da massa em função do tempo para o Al 5052F.



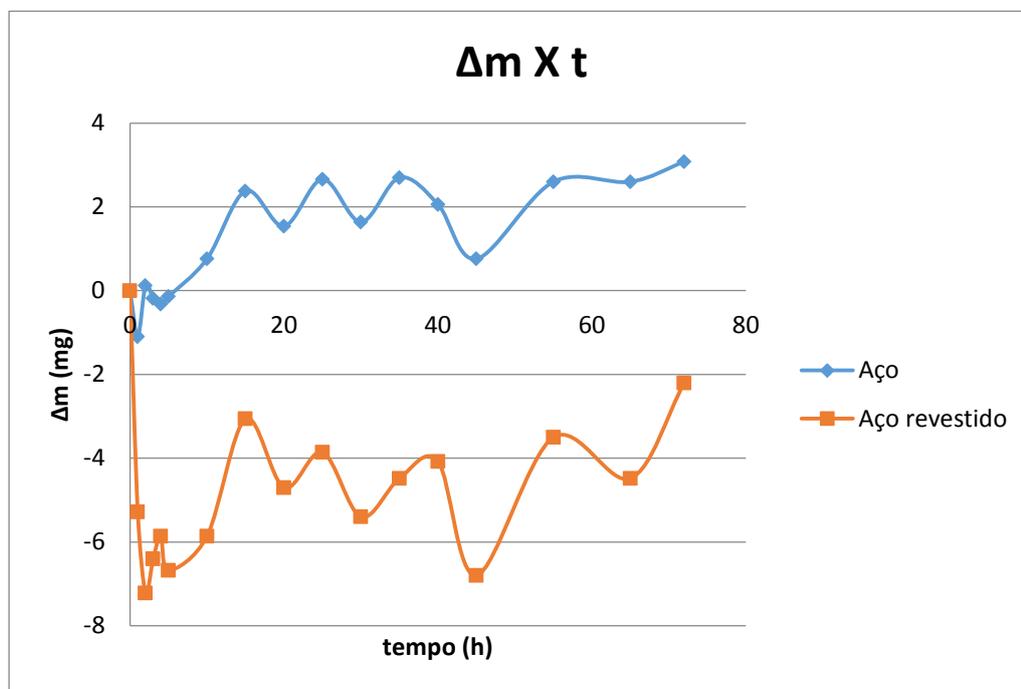
Fonte: Próprio autor.

Conforme observado às amostras de alumínio revestidas e não revestidas apresentaram diferentes comportamentos de variação de massa. Para os corpos de prova sem revestimento, a exposição ao forno proporcionou um aumento de massa. Esse fato se deve a formação de Al_2O_3 , que resulta da incorporação de massa do elemento de oxigênio (BRAZ TRINDADE, 2014).

Por outro lado, para os corpos de prova revestidos a exposição ao forno resultou em uma perda inicial de massa. Essa perda de massa foi mais acentuada nas horas iniciais devido a calcinação do filme de TiO_2 . Em seguida a variação de massa oscila devido à incorporação de oxigênio para a formação dos óxidos. Mesmo com essa incorporação de massa as amostras de Al revestido possuem balanço negativo de massa, pois a perda de massa inicial para o término de secagem e formação do óxido do filme foi muito maior do que a incorporação de O_2 no momento da oxidação. Como a variação é muito pequena não se deve desprezar possíveis oscilações nas medidas das massas como fonte de erro no experimento.

Na Figura 29 estão demonstrados os dados do AISI 304.

Figura 29: Variação da massa em função do tempo para o AISI 304.



Fonte: Próprio autor.

A variação de massa em função do tempo de exposição ao forno o aço AISI 304 também apresentou diferentes comportamentos para as amostras revestidas e não revestidas.

Nas amostras de aço sem revestimento foi possível observar um aumento de massa após a exposição ao forno. Essa incorporação de massa é oriunda da formação de óxidos na superfície do aço. Em contrapartida, as amostras de aço revestido apresentaram queda brusca em relação a massa inicial. Isso pode ser explicado, assim como no alumínio, devido a

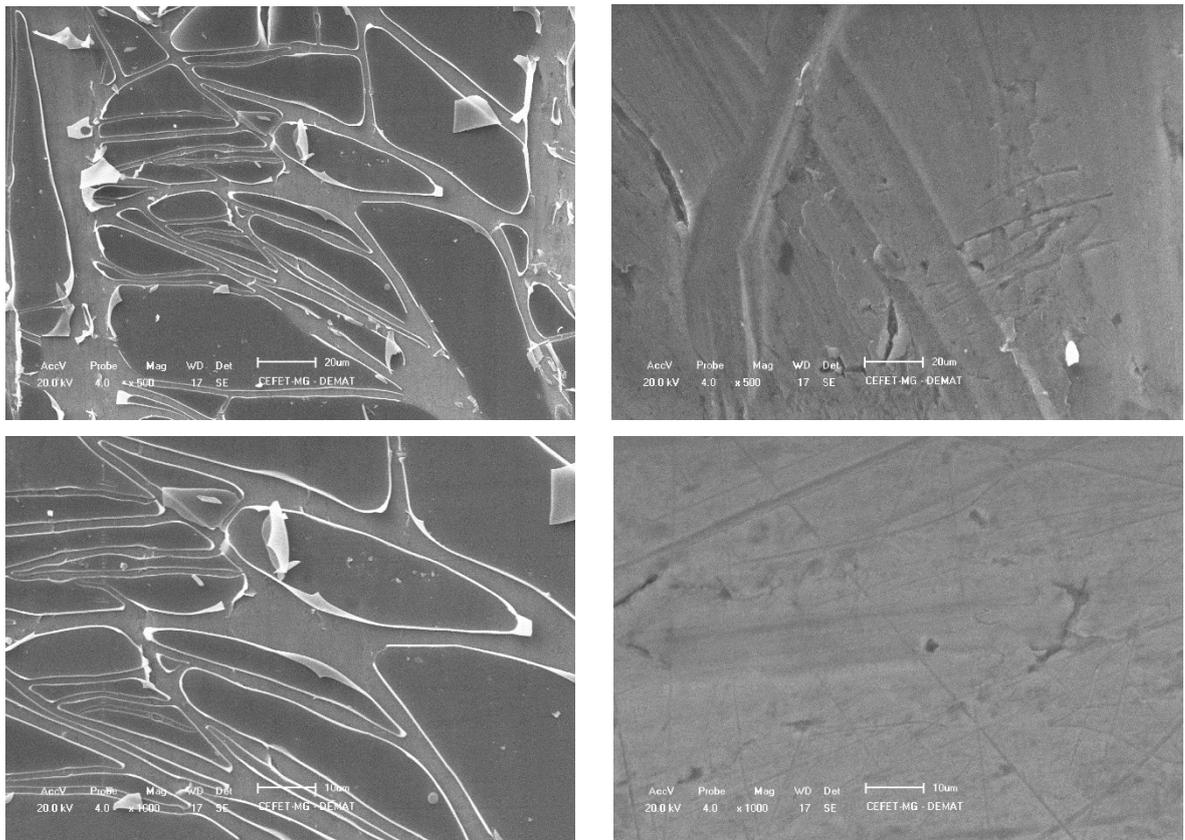
calcinação e consolidação do recobrimento de titânio. Como consequência disso, os corpos de prova de aço revestido também apresentaram balanço negativo de massa.

Por fim, comparando os dois gráficos é possível perceber que para os dois tratamentos aos fornos, 350 °C e 550 °C, o filme de óxido de titânio apresentou o mesmo tempo de calcinação, em torno de 15 horas. Além disso, também é possível observar conforme a variação de massa que para as amostras sem revestimento houve mais formação de óxidos na superfície do aço do que do alumínio. Por último, também é válido destacar que as variações das massas foram muito pequenas, na ordem de miligramas.

5.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas ao MEV após amostras expostas ao forno por 72 horas são mostradas na Figura 30 e na Figura 31.

Figura 30: Amostras de Al 5052F submetidas ao forno 350°C por 72h à esquerda revestidas e à direita sem revestimento.

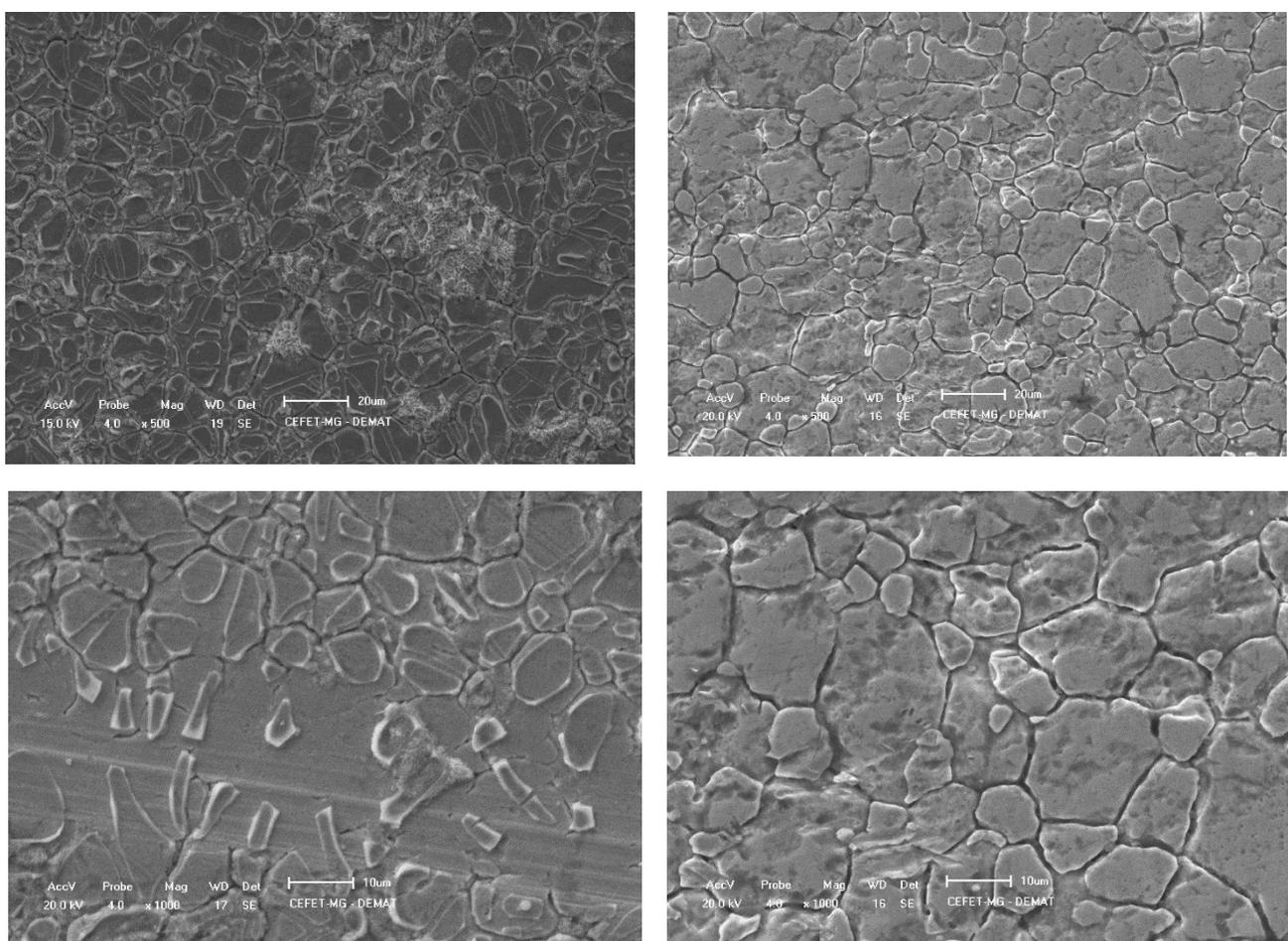


Fonte: Próprio autor.

Nota-se nas imagens da amostra de Al 5052F revestidas a formação do filme fino. É possível observar que o revestimento na sua maior parte está aderido ao substrato, porém existem algumas partes que estão soltas do substrato. Além disso, o recobrimento se apresenta com um aspecto fragmentado.

Em termos de oxidação não se notam grande diferenças entre o aspecto visual do óxido de Al_2O_3 formado no metal base para o TiO_2 formado pelo filme.

Figura 31: Amostras de AISI 304 submetidas ao forno 350°C por 72h à esquerda revestidas e à direita sem revestimento.



Fonte: Próprio autor.

Nas amostras de AISI 304 também foi possível perceber a formação da camada de filme de óxido de titânio. O revestimento se mostrou aderido ao substrato, porém apresenta morfologia bastante trincada.

Para os aços revestidos o metal base possui aparência um pouco melhor do que o metal base das amostras sem revestimento no que se refere ao aspecto de corrosão, indicando que os filmes de óxido de titânio foram efetivos para proteção à corrosão em altas temperaturas.

Diante disso, apesar da aderência do recobrimento de óxido de titânio ser mais evidente no substrato de aço do que no de alumínio, nos aços é possível perceber que o filme se apresentou com um aspecto menos inteiriço do que no alumínio.

6. CONCLUSÃO

A rota e os reagentes utilizadas para a produção da solução pelo processo Sol-Gel apresentaram resultados promissores no que se referem a sua estabilidade após longo tempo de preparação e composição química adequada para recobrimentos de TiO_2 . O resultado obtido pelo FRX dos precipitados mostrou a formação de dióxido de titânio para ambas as temperaturas de tratamento das amostras de alumínio e aço. Além disso, ficou evidente a eliminação total do solvente para obtenção da solução para revestimento, não apresentando nenhum contaminante. Os precipitados de TiO_2 apresentaram mesoporos com larga distribuição de tamanho e forma e aumento considerável da área superficial específica com o aumento da temperatura de tratamento.

Os filmes finos formados pelo processo de recobrimento das amostras de Al 5052F e AISI 304 pelo processo sol-gel utilizando o método *dip-coating* apresentaram bons resultados referentes à deposição de TiO_2 . Foi possível confirmar por meio dos resultados de EDS das amostras revestidas os picos referentes ao elemento químico titânio e oxigênio, comprovando a formação do dióxido de titânio.

Em termos da morfologia dos filmes formados com uma camada estes apresentaram aspectos a serem melhorados, entre eles a adesão ao substrato e a diminuição do número de trincas. Os resultados do MEV para as amostras de alumínio revestidas mostraram o deslocamento de algumas partes do filme. Ademais, o recobrimento presente em ambos os substratos apresentou-se com trincas. Esse aspecto de rachaduras foi diminuído quando aumentou-se a taxa de ascensão das amostras na dispersão no momento do revestimento pelo *dip-coating*, validando que quanto maior a taxa de ascensão, menos rachaduras o filme apresenta.

As características morfológicas dos recobrimentos poderiam ser melhoradas por meio do número de camadas de revestimento da dispersão pelo método sol-gel. Tudo indica que quanto maior o número de imersões realizadas pelo *dip-coating* pode levar a maior compactação do revestimento e conseqüentemente, menos trincas e rachaduras no filme formado.

A aplicabilidade do revestimento de TiO_2 pelo processo sol-gel nas amostras de AISI 304 e Al 5052F demonstrou-se eficiente para proteção contra corrosão atmosférica em altas temperaturas. Pelo ensaio da taxa de corrosão as amostras sem revestimentos mostraram maior incorporação de massa do que as amostras revestidas. Esse resultado indica que a formação do recobrimento protegeu os substratos contra a corrosão atmosférica em elevada

temperatura. É importante salientar também que, as variações das massas foram na ordem de miligramas.

Ficou evidente por meio dos resultados do MEV que às amostras revestidas e não revestidas submetidas às elevadas a temperatura por longo período de tempo não apresentou grandes mudanças morfológicas quando comparadas umas com as outras. Outro ponto notório é que apesar da aderência do recobrimento de óxido de titânio ser mais evidente no substrato de aço do que no de alumínio, nos aços é possível perceber que o filme se apresentou com um aspecto menos inteiriço do que no alumínio.

Entre os pontos a serem melhorados tem-se o aumento do número de camadas protetoras a fim de produzir um filme mais íntegro. Além disso, aderência do filme também pode ser melhorada por meio de uma limpeza mais eficaz dos substratos.

Os produtos preparados neste trabalho apresentam grande potencial, pois indicam ser boas opções para proteção à corrosão em elevadas temperaturas. Além disso, o produto mostra-se um possível candidato para substituição de tintas poliméricas utilizadas para proteção de outros meios corrosivos em diversos materiais.

7. TRABALHOS FUTUROS

Entre os futuros pontos de estudo e desenvolvimento temos:

- Estudar o efeito do número de camadas de revestimento na morfologia do filme e na proteção à corrosão em elevada temperatura;
- Estudar o ponto ótimo do número de camadas de revestimento para aplicações contra corrosão;
- Estudar a viabilidade da substituição de tintas poliméricas por revestimentos a base de dióxido de titânio por via sol-gel;
- Estudar a efetividade do recobrimento em outros meios corrosivos;
- Estudar o efeito em longo prazo dos recobrimentos em elevadas temperaturas.

8. REFERÊNCIAS

- ANTUNES, T. B. et al. ANÁLISE E ACOMPANHAMENTO DE CORROSÃO EM CUPONS DE AÇO AISI 304. p. 25–28, [s.d.].
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 2 Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials.** [s.l: s.n.].
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook: Volume 1 Properties and selection: irons steels and high performance alloys.** [s.l: s.n.].
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL. **Associação Brasileira do Alumínio - ABAL.** Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso em: 27 nov. 2018.
- AVCI, N. et al. Characterization of TiO₂ powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 424–431, 2009.
- BRAZ TRINDADE, V. **CORROSÃO de ligas metálicas em altas temperatura.** Vila Velha: [s.n.].
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing.** [s.l: s.n.].
- BÜCHNER, W. et al. **Industrial Inorganic Chemistry.** [s.l: s.n.].
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução.** [s.l: s.n.].
- CARBÓ, H. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações.**
- CHEN, C. C.; HSIANG, H. I.; YEN, F. S. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of coprecipitated Al₂O₃-ZrO₂ powders. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 9, n. 1, p. 13–18, 2008.
- CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490–498, 2002.
- DE ARAÚJO PONTE, H. **FUNDAMENTOS DA CORROSÃO.** Curitiba: [s.n.].
- DE AZEVEDO COUTINHO, T. **METALOGRAFIA DE NÃO-FERROSOS.** [s.l: s.n.].
- DE JESUS, M. A. **Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel.** [s.l: s.n.].
- DE LIMA LESSA, C. R. et al. Estudo da microestrutura formada no processo de soldagem

por atrito em aço C-Mn com pino consumível. **Soldagem e Inspecao**, v. 16, n. 1, p. 2–11, 2011.

DE LUCCA BRAGA, R. M. **DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS E PRECIPITADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PELO PROCESSO SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO**. [s.l: s.n.].

FERRAI, R. B. Caracterização de liga metálica a base de alumínio - magnésio obtida por método convencional após tratamentos termomecânicos visando estruturas monocristalinas. **D**, v. IPEN, p. 83, 2008.

FURTADO DA SILVA, P. **INTRODUÇÃO À CORROSÃO E PROTEÇÃO DAS SUPERFÍCIES METÁLICAS**. Belo Horizonte: [s.n.].

HANZL, E. R. Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes. **Dissertação De Mestrado**, p. 90, 2009.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V. [UNESP; PULCINELLI, S. H. [UNESP. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, 1995.

J. BUECKEN, F. **TECNOLOGIA DO ALUMÍNIO**. [s.l: s.n.].

KANT, R. et al. Fabrication and characterization of weldments AISI 304 and AISI 316 Used in industrial applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 9, p. 18475–18481, 2018.

KINA, A. Y. et al. Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service. **Materials Characterization**, v. 59, n. 5, p. 651–655, 2008.

LENZA, R.; VASCONCELOS, W. Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel. **Materials Research**, v. 5, n. 4, p. 497–502, 2002.

MACHADO VIANA, M. ESTUDO DE FILMES FINOS E MATERIAIS PARTICULADOS DE TiO₂ E DE Ag/TiO₂ PRODUZIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL. p. 138, 2011.

MEDABER JAMBO, H. C.; FÓFANO, S. **CORROSÃO Fundamentos, Monitoração e Controle**. [s.l: s.n.].

MOURÃO, M. B. et al. **Introdução à Siderurgia**. [s.l.] Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2011.

NASSAR, E.; CIUFFI, K.; GONÇALVES, R. Filmes de titânio-silício preparados por " spin" e " dip-coating". **Química ...**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia : microestrutura e propriedades**. [s.l: s.n.].

SAKAIRI, M.; OTANI, K.; SASAKI, R. Electrochemical noise evaluation of metal cation

- effects on galvanic corrosion of aluminum alloys in low concentration of chloride ion containing solutions. **Procedia Engineering**, v. 86, p. 589–596, 2014.
- SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.
- SCHNITZLER, D. C. **Síntese , Caracterização E Propriedades De Híbridos Orgânico/Inorgânicos Formados Entre a Polianilina E Nanopartículas De Diferentes Óxidos De Titânio Obtidos Pelo Método Sol-Gel**. [s.l: s.n.].
- SILVA, V. M. A. et al. Eddy current characterization of cold-worked AISI 321 stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 395–401, 2018.
- TALONEN, J. et al. Effect of Strain Rate on the Strain-Induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Martensite Transformation and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels. v. 36, n. February, 2005.
- TÉCNICAS, A. B. D. N. **NBR NM 172: Critérios de classificação dos aços**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- TÉCNICAS, A. B. D. N. **NBR NM-ISO 4948-1: Aços - Classificação dos aços não ligados e ligados Parte 1: Classificação dos aços em não ligados e ligados com base na sua composição química**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). 2015.
- VASCONCELOS, D. C. L. et al. Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel. **Materials Sciences and Applications**, v. 02, n. 10, p. 1375–1382, 2011.
- 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.; XU, J.; PAN, F. Effect of annealing on microstructure and properties of Er modified 5052 alloy. **Results in Physics**, v. 10, n. June, p. 476–480, 2018.