

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS ANTI-
CORROSIVAS PARA A PROTEÇÃO DE AÇO CARBONO**

Autor: João Bosco Ribeiro Carvalho

Orientadores: Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.

Prof.^a Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.

ARACAJU – SE - BRASIL

MAIO DE 2014

DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS ANTI-CORROSIVAS PARA A PROTEÇÃO DE
AÇO CARBONO

João Bosco Ribeiro Carvalho

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

Aprovada por:

Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.

Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.

Gabriel Francisco da Silva, D. Sc.

Kleber Bergamaski, D. Sc.

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D. Sc.

Silvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MAIO DE 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

C331d Carvalho, João Bosco Ribeiro
Desenvolvimento de camadas anti-corrosivas para proteção de
aço carbono / João Bosco Ribeiro Carvalho. orientação [de] Drº
Giancarlo Richard Salazar Banda, Drª Eliane Bezerra Cavalcanti.
– Aracaju : UNIT, 2014.

120 il.:

Inclui bibliografia.

1. Aço carbono. 2. Corrosão. 3. Sol-gel. 4. Líquido iônico.
5. Técnicas eletroquímicas. I. Banda, Giancarlo Richard Salazar
(orient.) II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.) III. Universidade
Tiradentes. IV. Título.

CDU: 669.14.018.8

Ficha catalográfica: Rosângela Soares de Jesus CRB/5 1701

Dedicatória

Aos Meus queridos filhos, Tatiane Rabelo Carvalho e Fernando Rabelo Carvalho, que sempre me incentivaram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela conclusão deste trabalho em mais uma etapa vencida em minha vida.

Aos meus queridos pais Joaquim Pereira e Dinalva, que sempre estiveram presentes nos momentos bons e difíceis da minha vida.

Aos meus filhos Tatiane e Fernando com muito carinho, pelo incentivo, paciência e compreensão em todos os momentos. Amo vocês.

Aos meus irmãos onde sempre me incentivaram a cumprir cada etapa na área do conhecimento.

Aos professores orientadores Giancarlo Richard Salazar Banda e Eliane Bezerra Cavalcanti, agradeço pela compreensão e a minha eterna gratidão.

A todos os professores das disciplinas de doutorado e aqueles que contribuíram grandiosamente para a minha formação e ao Programa de Pós-graduação de Engenharia de Processos – PEP.

Aos colegas da pós-graduação Tarciso, Gláucia, Josiane e Lays pelas contribuições recebidas para a conclusão deste trabalho.

À Universidade Tiradentes e a todos os colegas do LEN pelo apoio recebido durante a realização do meu trabalho.

À FAPITEC-Sergipe pelo apoio financeiro dado para conclusão deste projeto.

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS ANTI-CORROSIVAS PARA A PROTEÇÃO DE AÇO CARBONO

João Bosco Ribeiro Carvalho

Este trabalho tem como objetivo a preparação de camadas protetoras contra a corrosão da superfície do aço carbono SAE 1020 devido à grande importância deste material na indústria petroquímica, especialmente na confecção dos filtros das estações de tratamento de efluentes. O petróleo, principal fonte de energia utilizada para produção de combustível, no momento da sua extração, um dos produtos mais obtidos é a água produzida, com grandes concentrações de sais que potencializa os riscos de corrosão dos materiais. Para a preparação das camadas protetoras foram utilizadas camadas de óxidos de cério e óxidos de alumínio, depositadas através da técnica de revestimento sol-gel (concentrações de 100, 150 e 200 g L⁻¹ e temperaturas de calcinação de 200, 300, 400 e 500 °C) e da decomposição térmica de cloretos usando líquido iônico como solvente (concentrações de óxidos de cério 20, 50 e 100 g L⁻¹ e 20 g L⁻¹ para óxidos de alumínio, com temperaturas de calcinação de 400, 450, 500, 550 e 600 °C), com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e 5 °C min⁻¹. Para obtenção das soluções precursoras foram utilizados o cloreto de cério heptahidratado, nitrato de cério amoniacal e cloreto de alumínio hexahidratado. Para verificação de resistência à corrosão foram realizadas análises eletroquímicas, em solução de NaCl 3,5%, de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização potenciodinâmicas (CP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Análises físicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios-x (DRX) para avaliar a superfície e a deposição de cério na camada formada após o tratamento. Os resultados eletroquímicos mostraram que os revestimentos com cério e alumínio através da decomposição térmica de cloretos usando líquido iônico como solvente, aumenta a resistência à corrosão.

Palavras-chave: aço carbono, corrosão, sol-gel, líquido iônico, técnicas eletroquímicas.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

DEVELOPMENT OF ANTI-CORROSIVE LAYER PROTECTION FOR CARBON STEEL

João Bosco Ribeiro Carvalho

This work aims at the preparation of protective coatings against corrosion of the surface of SAE 1020 carbon steel due to the great importance of this material in the petrochemical industry, especially in filter water produced by oil wells. The oil, the main source of energy used as fuel at the time of extraction, one of the obtained products is produced water with high concentrations of salts which enhances the risk of corrosion of materials. Layers of oxides of cerium and aluminum oxides deposited using the technique of sol-gel coating (concentrations of 100, 150 and 200 g L⁻¹ and calcination temperatures of 200, 300, 400 and 500 ° C), were used Thermal decomposition of chlorides using ionic liquid as a solvent (concentration of cerium oxides 20, 50 and 100 g L⁻¹ and 20 g L⁻¹ for aluminum oxides, calcining at temperatures of 400, 450, 500, 550 and 600 ° C). It was also verified the influence of the heating rate 1 ° C min⁻¹ and 5 ° C min⁻¹. Cerium chloride heptahydrate, ammonium cerium nitrate and aluminum chloride hexahidratado were used as precursor solutions. To check for corrosion resistance electrochemical analyzes in 3.5 % NaCl solution, the open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization curves (CP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed. Physical analysis of scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and x - ray diffraction (XRD) to assess the surface and deposition of cerium on the layer formed after treatment. The electrochemical results showed that the coatings with cerium nitrate by the thermal decomposition of chlorides using ionic liquid as a solvent increases the corrosion resistance.

Keywords: carbon steel, corrosion, sol-gel, ionic liquid, electrochemical techniques.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. OBJETIVOS	2
1.1 Objetivo geral.....	2
1.2 Objetivos específicos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Corrosão.....	3
2.1.1 Corrosão uniforme	4
2.1.2 Corrosão por pite	4
2.1.3 Corrosão em frestas.....	5
2.2 Noções básicas de corrosão eletroquímica	5
2.2.1 Cinética da corrosão eletroquímica	7
2.2.2 Polarização por ativação	9
2.2.3 Polarização por concentração	9
2.2.4 Polarização de cristalização	10
2.2.5 Polarização de resistência.....	11
2.2.6 Técnicas eletroquímicas	11
2.3 Metais utilizados para recobrimento.....	19
2.3.1 Cério	19
2.3.2 Alumínio.....	20
2.4 Métodos de revestimento	21
2.4.1 Método sol-gel	21
2.4.2 Método de decomposição térmica de cloretos	23
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	25
3.1 Materiais e Métodos.....	25
3.1.1 Corpos de prova	25
3.1.2 Pré-tratamento dos eletrodos	26
3.1.3 Método Sol-gel.....	27
3.1.4 Deposição de cloretos utilizando líquido iônico como solvente	29
3.1.5 Testes eletroquímicos	30
3.1.6 Análises do AFM	32
3.1.7 Análises de MEV.....	32

3.1.8	<i>Análises de DRX</i>	32
4.	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	33
4.1	Método Sol-Gel.....	33
4.1.1	<i>Nitrato de cério amoniacal</i>	38
4.1.2	<i>Cloreto de cério heptahidratado</i>	59
4.2	Depósitos de cloretos utilizando líquido iônico como solvente.....	66
4.2.1	<i>Cloreto de cério heptahidratado</i>	66
4.2.2	<i>Nitrato de cério amoniacal</i>	78
4.2.3	<i>Cloreto de alumínio hexahidratado</i>	90
5.	<i>CONCLUSÕES</i>	95
	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática da região interfacial relativa ao eletrodo-solução,.....	6
Figura 2. Estrutura da dupla camada elétrica, adaptado (WOLYNEC, 2003).	7
Figura 3. Polarização anódica e catódica de um eletrodo, adaptado (WOLYNEC, 2003).	8
Figura 4. Curvas de polarização de um metal M formando um íon aquoso e um íon complexo, adaptado (WOLYNEC, 2003).	10
Figura 5. Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa desaeurada. E^* =potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão.....	12
Figura 6. Variação do potencial de corrosão em função do tempo do aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% de HNO_3 (WOLYNEC, 2003).....	13
Figura 7. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos (WOLYNEC, 2003).....	14
Figura 8. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_o = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).	14
Figura 9. Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003).	17
Figura 10. Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (WOLYNEC, 2003).....	18
Figura 11. Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo $\log Z $ versus $\log \omega$ (WOLYNEC 2003).....	18
Figura 12. Representação de Bode dos valores de impedância de $-\phi$ versus $\log \omega$ (WOLYNEC 2003).....	18
Figura 13. Eletrodos de aço carbono SAE 1020 não revestidos.....	26
Figura 14. Célula eletroquímica contendo solução de NaCl 3,5% utilizada no estudo de corrosão.	31
Figura 15. Fluxograma do método sol-gel utilizando nitrato de cério amoniacal e cloreto de cério heptahidratado.	29
Figura 16. Fluxograma do método do líquido iônico utilizando nitrato de cério amoniacal, cloreto de cério heptahidratado e cloreto de alumínio hexahidratado.	30

Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério, precursor nitrato de cério amoniacal, e polidos com lixas de granulometria 100 e 220 juntamente com eletrodo não revestido e pré-tratado com acetona.	34
Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério e polidos com lixas de granulometria 100 e 220 juntamente com eletrodo não revestido pré-tratados com álcool isopropílico.	34
Figura 19. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério pré-tratados com álcool isopropílico e acetona.	36
Figura 20. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério com uma e duas imersões pré-tratados com acetona.	37
Figura 21. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério com uma e duas imersões pré-tratados com álcool isopropílico.	37
Figura 22. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹ .	39
Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹ .	39
Figura 24. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ .	40
Figura 25. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ .	41
Figura 26. Diagrama de Impedância de Bode do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ .	42
Figura 27. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto por 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , em diferentes temperaturas de calcinação e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ .	43
Figura 28. Diagrama de angulo de fase do aço SAE 1020 em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , em diferentes temperaturas de calcinação e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ .	44

Figura 29. Diagramas de DRX do aço carbono SAE 1020 recoberto com filmes de óxidos de cério calcinados de 200 a 500 °C – (a) taxa de aquecimento = 1°C min ⁻¹ e (b) taxa de aquecimento = 5 °C min ⁻¹ – (c) eletrodo sem recobrimento, calcinado a 400 °C e taxa de aquecimento = 5 °C min ⁻¹	46
Figura 30. Imagem de AFM obtida sobre o corpo-de-prova de aço carbono lixado e sem recobrimento.....	48
Figura 31. Imagens de AFM em 3D obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo Ce depositadas a diferentes temperaturas de densificação.....	49
Figura 32. Imagem de AFM obtida sobre o corpo-de-prova de aço carbono recoberto com camadas contendo Ce depositada a 500 °C.....	50
Figura 33. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹	51
Figura 34. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹	51
Figura 35. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	52
Figura 36. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	53
Figura 37. Diagrama de Impedância de Bode do aço SAE 1020 em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , em diferentes temperaturas de calcinação e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	54
Figura 38. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	54
Figura 39. Diagrama de angulo de fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	55
Figura 40. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	56

Figura 41. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	56
Figura 42. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	57
Figura 43. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5% em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	58
Figura 44. Diagrama de angulo de fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	58
Figura 45. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹	60
Figura 46. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹	60
Figura 47. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	61
Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	62
Figura 49. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	64
Figura 50. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com cloreto de cério amoniacal, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	65
Figura 51. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos	

com cloreto de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	66
Figura 52. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	67
Figura 53. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	68
Figura 54. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L ⁻¹ em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	69
Figura 55. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L ⁻¹ em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	70
Figura 56. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L ⁻¹ em um OCP de 3600 segundos e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	71
Figura 57. Imagens de AFM em 3D obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo Ce, 20 g L ⁻¹ , cloreto de cério heptahidratado, com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ e depositadas a diferentes temperaturas de densificação.....	72
Figura 58. MEV obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo Ce, 20 g L ⁻¹ , cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , depositadas a diferentes temperaturas de densificação.....	74
Figura 59. Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 sem recobrimento em diferentes tempos de permanência na solução de 3,5% de NaCl	75
Figura 60. Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 em solução de NaCl 3,5 % em diferentes tempos de imersão calcinado a 550 °C com camadas de cloreto de cério e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	76
Figura 61. Capacitância em função do tempo de permanência em solução de NaCl 3,5% para eletrodo de aço carbono SAE 1020 recoberto com cloreto de cério calcinado a 550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ e sem recobrimento.	78
Figura 62. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹	79

Figura 63. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹	80
Figura 64. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	81
Figura 65. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	81
Figura 66. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	82
Figura 67. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	83
Figura 68. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	84
Figura 69. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	85
Figura 70. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	86
Figura 71. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	86
Figura 72. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	87
Figura 73. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	88
Figura 74. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	89

Figura 75. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 100 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	89
Figura 76. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	90
Figura 77. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	91
Figura 78. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	92
Figura 79. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	93
Figura 80. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L ⁻¹ , calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do aço carbono SAE 1020.	26
Tabela 2. Tabela de reagentes utilizados.	27
Tabela 3. Potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr} (A)) utilizando álcool isopropílico e acetona no pré-tratamento dos eletrodos e utilizando tipos de lixas com granulometria 100 e 220, comparando com o eletrodo sem revestimento que apresentou o E_{corr} (-0,503 V_{SCE}) e I_{corr} $1,43 \times 10^{-5}$ A.	35
Tabela 4. Potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr} (A)) utilizando álcool isopropílico e acetona no pré-tratamento dos eletrodos com 01 e 02 imersões na solução de cério, comparando com o eletrodo sem revestimento que apresentou o potencial de corrosão E_{corr} (-0,503 V_{SCE}) e I_{corr} $1,43 \times 10^{-5}$ A.	35
Tabela 5. Potenciais de corrosão (E_{corr}) e correntes de corrosão (I_{corr} (A)) para os eletrodos revestidos com cério, usando nitrato de cério amoniacal, taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ preparadas pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas, assim como, para o eletrodo de aço sem recobrimento.	41
Tabela 6. Correntes e potenciais de corrosão feitas a partir da Figura 48 das curvas de polarização potenciodinâmicas, para o aço carbono sem recobrimento e com depósitos de CeO_2 pelo método sol-gel, em diferentes temperaturas de calcinação e taxa de aquecimento.	63
Tabela 7. Resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) para os eletrodos revestidos com cério, usando cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ preparadas usando um líquido iônico como solvente e calcinados em diferentes temperaturas, assim como, para o eletrodo de aço sem recobrimento.	73
Tabela 8. Potenciais de corrosão (E_{corr}) e correntes de corrosão (I_{corr} (A)) para os eletrodos revestidos com cério, usando cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ preparadas usando um líquido iônico como solvente e calcinados em diferentes temperaturas, assim como, para o eletrodo de aço sem recobrimento.	73
Tabela 9. Resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) obtidas a partir das curvas de impedância da Figura 57 para o aço carbono 1020 sem recobrimento em diferentes tempos de permanência na solução de 3,5% de NaCl.	75
Tabela 10. Resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) obtidas a partir das curvas de impedância da Figura 19 para do aço carbono 1020 recoberto com cloreto de cério e calcinado a uma temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos de permanência na solução de 3,5% de NaCl.	77

INTRODUÇÃO

Os metais como ferro, alumínio, cobre e magnésio e suas ligas são materiais bastante utilizados na indústria naval, do petróleo, construção civil, automobilística, aeronaves, etc., devido às suas propriedades físicas e são altamente susceptíveis à corrosão em ambientes agressivos. A corrosão é sempre a principal razão da perda de massa do material. Segundo METROKE et al. (2001) 1/5 da energia mundial e média de 4,2% do produto nacional bruto (PNB) são perdidos a cada ano devido à corrosão, o impacto econômico da corrosão é estimado a valores superiores a 100,000 milhões de dólares por ano nos Estados Unidos e 8.000 milhões no Brasil.

Este custo inclui a aplicação de proteção em revestimentos (pintura, tratamento de superfície, etc.), inspeção e reparo de superfícies e estruturas corroídas e a eliminação de resíduos de materiais perigosos. Revestimentos de conversão à base de cromatos têm sido amplamente usados pela indústria para melhorar a resistência à corrosão de metais e suas ligas devido à sua natureza de auto-cura e à facilidade de aplicação. No entanto, o cromo hexavalente (Cr^{6+}) está incluído entre as substâncias tóxicas, devido ao efeito carcinogênico e ambientalmente perigoso (DECROLY e PETITJEAN, 2005), (XINGWEN et al., 2000).

A presença do Cr^{6+} na composição da camada do cromato garante a proteção contra a corrosão dos metais por um mecanismo auto-regenerativo, onde estas espécies difundem para pontos mais fracos da camada, recompondo as suas propriedades protetoras devido à precipitação de Cr_2O_3 . Assim, frente à necessidade de estudar novas técnicas para o tratamento de superfícies e o desenvolvimento de inibidores da corrosão, este trabalho tem como objetivo a preparação de camadas contra a corrosão da superfície do aço carbono SAE 1020, devido à grande importância deste material na indústria petroquímica, especialmente nos filtros das estações de tratamento de efluentes da água produzida, que são águas residuais com alta salinidade gerada na indústria do petróleo em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a modificação e caracterização da superfície do aço carbono SAE 1020 usando camadas de CeO_2 e Al_2O_3 , tanto em relação ao comportamento eletroquímico de corrosão, quanto da micro-estrutura do aço carbono revestido com camadas de conversão de CeO_2 e Al_2O_3 preparados pelos métodos sol-gel e decomposição térmica de cloretos usando líquido iônico como solvente.

1.2 Objetivos específicos

- Estudar o efeito no pré-tratamento das amostras utilizando o álcool isopropílico e a acetona.
- Modificar a superfície dos corpos de prova do aço carbono usando CeO_2 e Al_2O_3 depositado pelos métodos sol-gel e líquido iônico como solvente em diferentes temperaturas de densificação.
- Avaliar o desempenho de diferentes precursores na preparação das soluções.
- Caracterizar a superfície dos corpos de prova de aço carbono cobertos com CeO_2 e Al_2O_3 , procurando determinar a temperatura que permita produzir filmes lisos, homogêneos e livres de trincas, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios X (DRX).
- Estudar a resistência à corrosão dos eletrodos de aço carbono revestidos com CeO_2 e Al_2O_3 preparados em diferentes concentrações e temperaturas de densificação, utilizando as técnicas eletroquímicas de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

O fenômeno da corrosão ocorre envolvendo o processo de deterioração ou degradação dos metais. A maioria dos fenômenos de corrosão é de natureza eletroquímica e consistem em pelo menos duas reações sobre a superfície do metal, conforme reação global apresentado na equação 1. Uma das reações é a de oxidação, dissolução do ferro, também chamada de reação anódica, equação 2, onde o átomo de ferro, depois de oxidado na forma de íon, migra para o eletrólito, em meio aquoso, ocorrendo perda de massa, ficando as paredes dos filtros das ligas metálicas carregadas negativamente. A outra é reação de redução dos íons presentes no eletrólito, redução do oxigênio, e é chamada de reação catódica, conforme equação 3.



Ao proteger as superfícies internas dos filtros utilizados nas estações de tratamento de efluentes da indústria petroquímica surge uma interface do ponto de vista eletroquímico: a interface superfície metálica/revestimento e o meio aquoso rico em sais altamente corrosivos, uma vez que a função das camadas de revestimento é proteger a superfície metálica contra a corrosão.

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em diferentes segmentos industriais pelas suas propriedades mecânicas e corrosivas. No entanto, eles ainda tendem à corrosão na presença de íons halogênios. O comportamento de resistência à corrosão de revestimentos sol-gel e depósitos de filmes em substrato de aço tem sido extensivamente estudado (ATIK et al., 1995); (VIJAYALAKSHMI e RAJESWARI, 2007).

Um método para proteger ligas metálicas da corrosão é a aplicação de películas protetoras, o que também permitirá a preservação das propriedades do substrato a ser revestido por meio da modificação química dos revestimentos (BUCHHEIT et al., 1997); (BIERWAGEN et al., 2000), como resistência mecânica, bioatividade, etc.

A corrosão é um processo espontâneo, pois está constantemente transformando os materiais metálicos, fazendo com que os mesmos voltem ao seu estado inicial decompostos, ou mais exatamente, em óxidos e sulfetos metálicos (GENTIL, 2007).

A corrosão apresenta-se de diversas maneiras com características químicas e físicas diferentes. Existem diversos tipos de corrosão e o seu conhecimento é de grande importância no auxílio e aplicações das medidas de proteção. Os processos de corrosão podem acontecer das seguintes formas:

- corrosão uniforme;
- corrosão por pite;
- corrosão em frestas;
- corrosão galvânica.

2.1.1 Corrosão uniforme

A corrosão uniforme é caracterizada pelo ataque corrosivo em um processo uniforme ao longo de toda a superfície, ou uma grande fração da superfície da liga metálica em questão. A corrosão uniforme resulta em perda de material e provoca falhas de forma homogênea sobre a superfície metálica e sua penetração é igual em todos os pontos (GENTIL, 2011).

2.1.2 Corrosão por pite

A corrosão por pite ou puntiforme é uma forma de corrosão localizada de metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio e as ligas de níquel, entre outros, caracterizada por orifícios. Esta é uma forma extrema de ataque localizado que resulta em furos no metal.

O ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal. A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro (GENTIL, 2011).

2.1.3 Corrosão em frestas

A corrosão por fresta é uma forma de corrosão localizada, ocorre na presença de uma solução estagnada, apresentam-se em uniões ou zonas em que a renovação do meio só pode ser obtida por difusão (movimento de íons causado pelo gradiente de concentração). Esta condição de não renovação do meio corrosivo pode ser obtida também quando se tem sedimentação ou quando se utilizam juntas de material absorvente ou poroso.

A corrosão em frestas é uma forma de corrosão localizada usualmente associada às condições de estagnação de eletrólitos em microambientes. Estes ambientes restritos, onde há impedimento ou dificuldade à difusão de espécies químicas, podem ocorrer em parafusos, porcas e arruelas, materiais de isolamento, depósitos superficiais, películas de tinta descoladas, rebites, etc. A corrosão por frestas acontece devido às alterações da química localizada dentro da fresta (GENTIL, 2011).

2.2 Noções básicas de corrosão eletroquímica

WOLYNEC (2003) e BRETT e BRETT (1993) são excelentes referências no que diz respeito a conceitos básicos de eletroquímica, suas técnicas e cinéticas das reações eletroquímicas.

As reações ocorrem na região interfacial entre o metal e a solução, onde a natureza física da região interfacial interfere nas reações eletroquímicas (BRETT e BRETT, 1993), como pode ser observado na Figura 1.

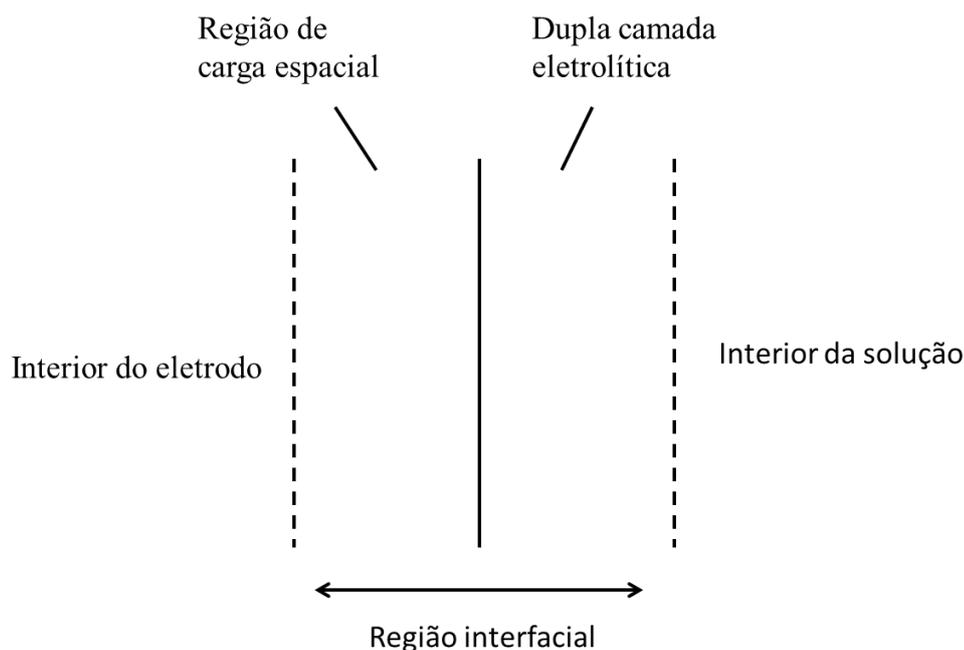


Figura 1. Ilustração esquemática da região interfacial relativa ao eletrodo-solução, adaptado (BRETT e BRETT 1993).

Segundo WOLYNEC (2003), quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação de dissolução do metal, com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficarem retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo de fração de segundos estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estacionário é caracterizada pela formação da dupla camada elétrica.

O primeiro modelo para representar a dupla camada elétrica foi o modelo de Helmholtz em 1879, no entanto, em 1910 Gouy e Chapman desenvolveram, independentemente, um novo modelo da dupla camada em que consideravam que tanto o potencial aplicado como a concentração do eletrólito influenciavam no valor da capacidade da dupla camada (BRETT e BRETT, 1993). A Figura 2 apresenta a estrutura da dupla camada elétrica onde é observado a presença da dupla camada de Helmholtz, HDL, que se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difus, (conhecida como a camada de Gouy-Chapman, GCL) onde os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrômetro (WOLYNEC, 2003).

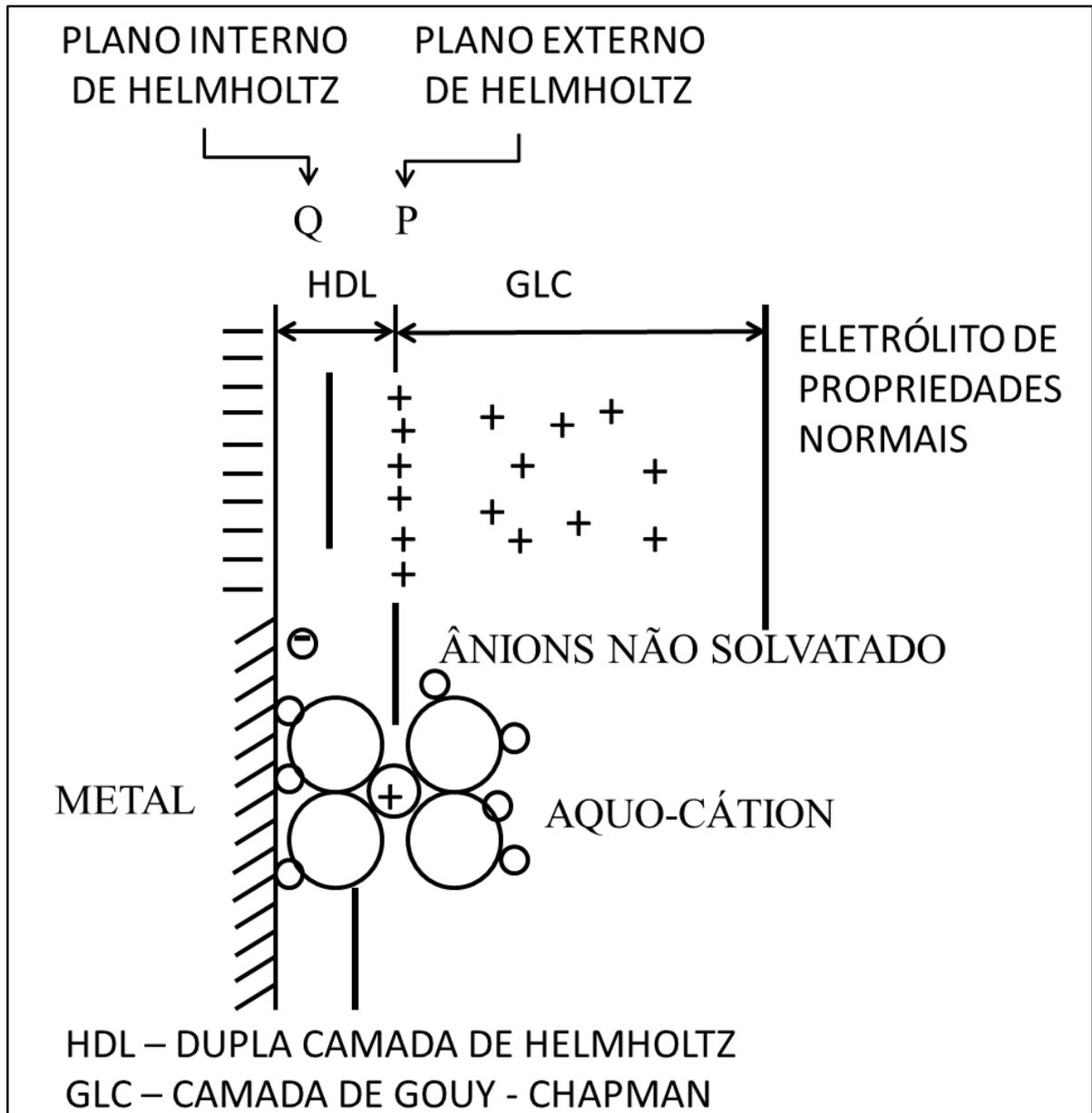


Figura 2. Estrutura da dupla camada elétrica, adaptado (WOLYNEC, 2003).

2.2.1 Cinética da corrosão eletroquímica

A um eletrodo metálico retirado do seu estado de equilíbrio (E_e) por imposição de um potencial externo diz-se que o mesmo sofreu uma polarização, que é uma relação com o potencial de equilíbrio, chamado sobretensão ou sobrepotencial, designado por η . Se η for negativo tem-se uma polarização catódica e, se for positivo, uma polarização anódica, chamadas de sobretensão catódica (η_c) e sobretensão anódica (η_a), respectivamente. Na Figura 3 está ilustrada a polarização anódica e catódica de um eletrodo e a equação da sobretensão E

está representada pela equação 4. A distinção entre sobretensão e polarização é semelhante à que existe entre a área e a superfície (WOLYNEC, 2003).

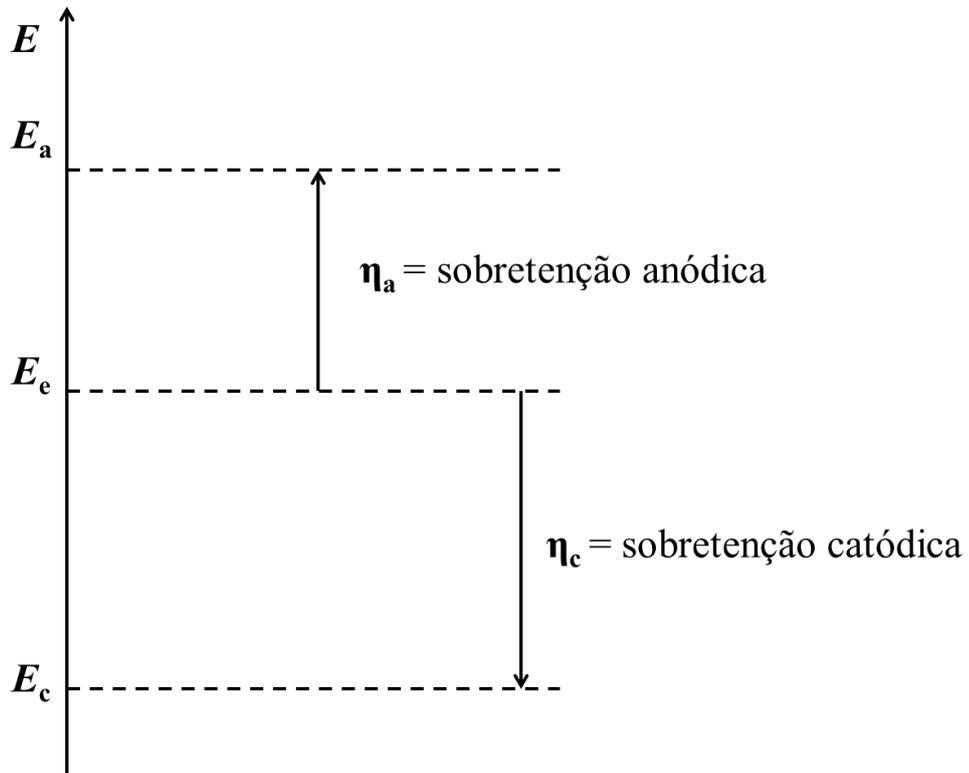


Figura 3. Polarização anódica e catódica de um eletrodo, adaptado (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = E - E_e \quad (4)$$

Em um eletrodo pode ocorrer diferentes tipos de polarização: polarização por ativação (η^A), polarização por concentração (η^C), polarização de cristalização (η^X) e polarização de resistência (η^R), onde a sobretensão total em um eletrodo é dada pela equação 5 (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = \eta^A + \eta^C + \eta^X + \eta^R \quad (5)$$

2.2.2 Polarização por ativação

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização for anódica, isto é, se o potencial do metal for tornado mais nobre, então criam-se condições para remoção dos elétrons produzidos na reação de equilíbrio representado pela equação 6. Com isso, essa reação procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente representada pela equação 7. Do mesmo modo, se a polarização for catódica, isto é, se o potencial do metal for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a reação 6 procederá no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente representada pela equação 8 (WOLYNEC, 2003).



$$i_a = i_{\text{ox}} - |i_{\text{red}}| > 0 \quad (7)$$

$$i_c = i_{\text{ox}} - |i_{\text{red}}| < 0 \quad (8)$$

2.2.3 Polarização por concentração

À medida que aumenta a sobretensão ocorre um aumento na velocidade da reação, mas esse aumento não pode ocorrer indefinidamente. Assim, em um processo muito rápido de dissolução anódica, o número de moléculas de água ou outros ligantes dentro da dupla camada elétrica pode tornar-se insuficiente para solvatar todos os íons metálicos à medida que saem do metal. Em consequência, atinge-se uma situação em que a concentração dos ligantes dentro da dupla camada é nula e o processo passa a ser controlado exclusivamente pelo transporte desses ligantes do seio da solução para a interface metal-eletrólito. Uma situação análoga é em um processo muito rápido de deposição catódica. A Figura 4 mostra as curvas de polarização de um metal M formando um íon aquoso e um íon complexo (WOLYNEC, 2003).

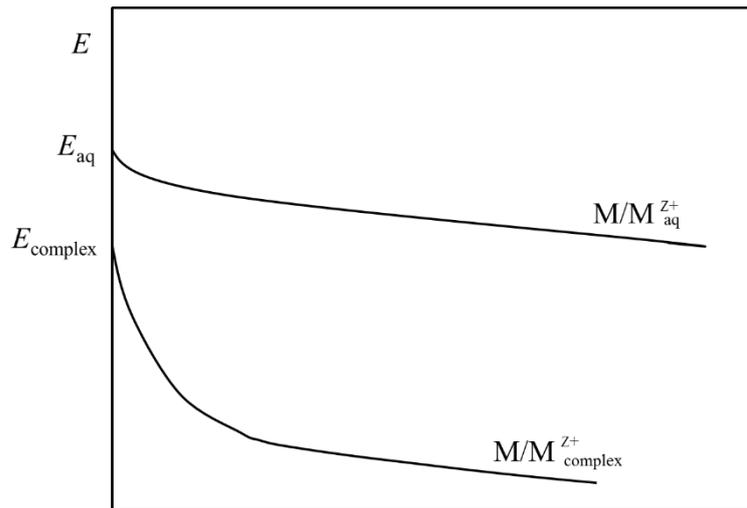


Figura 4. Curvas de polarização de um metal M formando um íon aquoso e um íon complexo, adaptado (WOLYNEC, 2003).

2.2.4 Polarização de cristalização

Em um processo de eletrodeposição na deposição de um íon metálico, o íon é depositado em um sítio ativo, isto é, uma posição em que ele não fica em contato com outros átomos do mesmo plano, mas apenas com os átomos do plano sobre o qual ele foi descarregado. Nessas condições, ele fica livre para movimentar-se ao acaso ao longo desse plano até encontrar uma descontinuidade, com a borda de um plano em crescimento, e aí ficar integrado à depositada.

Quando a cinética do processo de deposição não é muito grande, essa migração ou difusão superficial do íon descarregado pode passar a controlar o processo de deposição e, em caso extremo, ser a etapa mais lenta e, portanto, controladora integral desse processo. Nessas condições, a dependência da sobretensão com a densidade de corrente será de natureza distinta das anteriores, sendo designada de sobretensão de cristalização (η^x), com o fenômeno em si sendo designado de *polarização de cristalização* (WOLYNEC, 2003).

2.2.5 Polarização de resistência

Quando uma superfície metálica possui uma película condutora de alguma espécie, como por exemplo, uma monocamada de gás ou uma película substancial de óxido, ela não irá alterar o potencial de equilíbrio E_e do eletrodo, pois este não envolve nenhuma passagem de corrente anódica e catódica. No entanto, se o eletrodo estiver polarizado de modo a se ter uma corrente resultante i_a ou i_c , então, inevitavelmente, ter-se-á uma queda de potencial através da película, pois nenhuma película tem resistividade elétrica nula. A sobretensão total fica então aumentada desse valor, que é designada por sobretensão de resistência (η^R) (WOLYNEC, 2003).

2.2.6 Técnicas eletroquímicas

2.2.6.1 Potencial em circuito aberto (PCA)

Quando um metal Me sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico como potencial de corrosão. O potencial de corrosão E^* é dado pela interseção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica, como pode ser observado na Figura 5. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, pois, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, medida também designada como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC 2003). Quando o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E_{Me} , é menor do que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E_H , significa o início do processo de corrosão. A transferência de carga pela corrosão do metal e da redução do hidrogênio somente acontecerá quando a densidade de corrente anódica i_a for igual à densidade de corrente catódica i_c . A densidade de corrente de corrosão i^* é designada também com taxa de corrosão ou velocidade de corrosão.

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos, sendo como uma das técnicas mais utilizadas na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas (WOLYNEC, 2003).

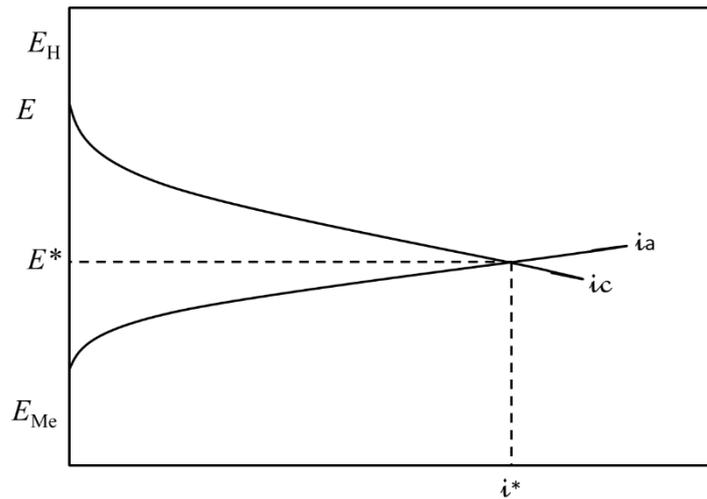


Figura 5. Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa desareada. E^* =potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão.

O acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais dos ensaios, onde a maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície e, quando um desses metais é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa em geral é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. Na Figura 6 está apresentada a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% ácido nítrico, para três condições de preparo da superfície dos corpos-de-prova. Em um sistema, quanto mais positivo for o valor do potencial menos susceptível à corrosão é o sistema, tendendo a uma passivação, formando uma película sobre a superfície termodinamicamente mais estável do que o filme formado por potenciais menores de corrosão. Quando no início o potencial de corrosão se mantém em um valor mais elevado e, após um tempo, ele cai para valores mais baixos, há a dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2003).

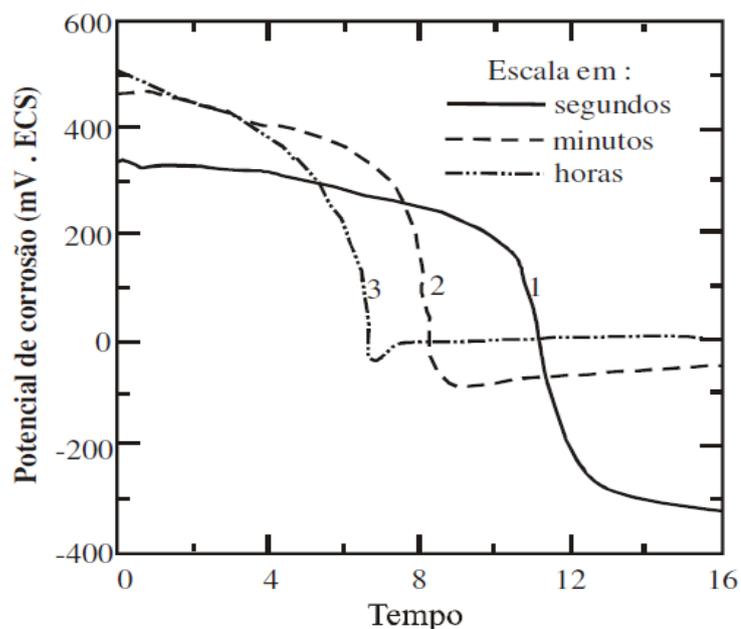


Figura 6. Variação do potencial de corrosão em função do tempo do aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% de HNO₃ (WOLYNEC, 2003).

2.2.6.2 Curvas de polarização

A melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida por meio da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i). As curvas que se obtêm são chamadas de *curvas de polarização*. A Figura 7 ilustra as curvas de polarização anódica i_a e catódica i_c em um diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos, e i_c , valores negativos. No potencial de equilíbrio E_e a densidade de corrente i assume valor nulo (WOLYNEC, 2003).

A equação de Tafel que rege o comportamento cinético do sistema eletroquímico é de natureza logarítmica, que é uma das maneiras mais convencionais de apresentar as curvas de polarização em um diagrama E vs. $\log |i|$, conforme apresentado na Figura 8. A vantagem desse diagrama está em que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é uma reta e aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: as inclinações de Tafel são os declives das retas com eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta = 0$ para $i = i_0$) (WOLYNEC, 2003).

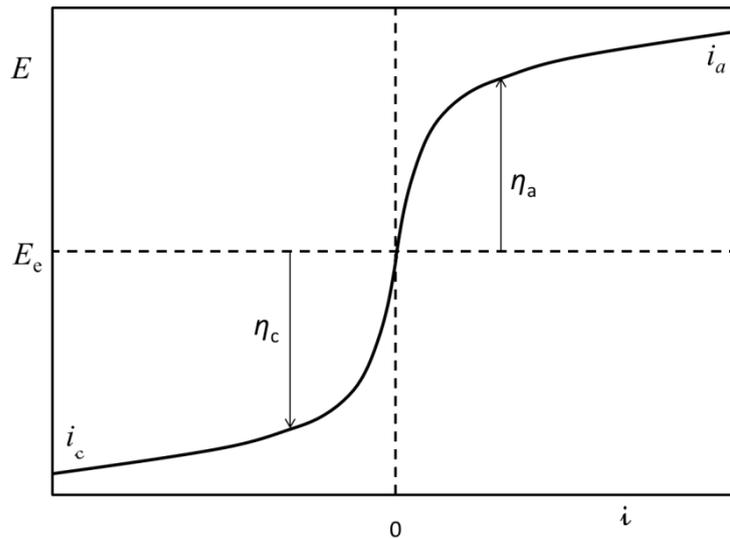


Figura 7. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos (WOLYNEC, 2003).

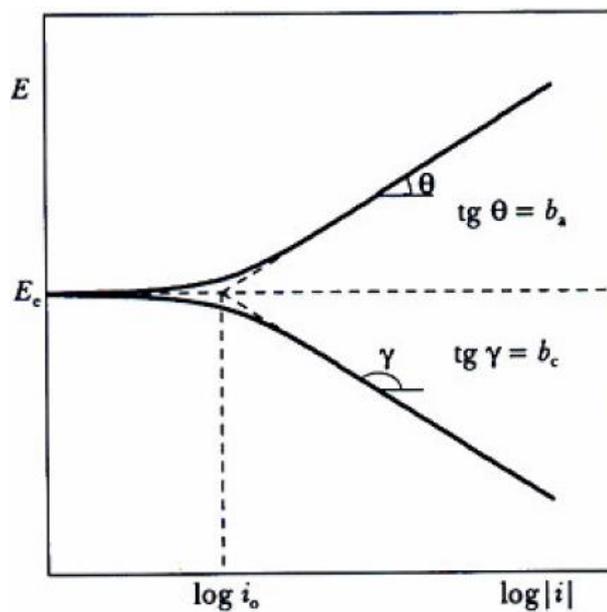


Figura 8. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

2.2.6.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido aplicada com êxito para o estudo do sistema de corrosão ao longo dos tempos e tem demonstrado ser um método eficaz e correto para as medidas de taxas de corrosão especialmente para revestimentos e filmes finos.

Esta pode fornecer uma estimativa quantitativa de degradação do revestimento e processo de corrosão (ZHELUDKEVICH et al., 2007 ; HU et al., 2005).

A EIE é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência e apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, dentre as principais são (WOLYNEC, 2003):

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a corrente capacitiva da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Este método consiste em provocar uma pequena perturbação no sistema em equilíbrio. Esta pequena perturbação imposta pode ser aplicada ao potencial ou à corrente. A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medição da diferença de fase e de amplitude (impedância) permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições de difusão, da cinética, da dupla camada, de reações homogêneas aplicadas, etc.

Quando da aplicação de corrente alternada em um circuito, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão (WOLYNEC, 2003):

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (9)$$

Em que $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em hertz (Hz). O ω é medido em radianos.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin (\omega t + \varphi) \quad (10)$$

em que φ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = ZI(t) \quad (11)$$

em que Z é chamado de impedância.

Usando a identidade matemática

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (12)$$

em que j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z|\exp(j\phi) \quad (13)$$

ou

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (14)$$

nas quais $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z , podendo verificar que:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad (15)$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (16)$$

$$Z_i = |Z| \sin \phi \quad \text{e} \quad (17)$$

$$\phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (18)$$

Em um processo de corrosão, a interface metal/eletrólito pode ser representada por um circuito equivalente ao apresentado na Figura 9, em que R_e é a resistência do eletrólito, C_{dc} é a capacitância da dupla camada e R_p é a resistência de polarização.

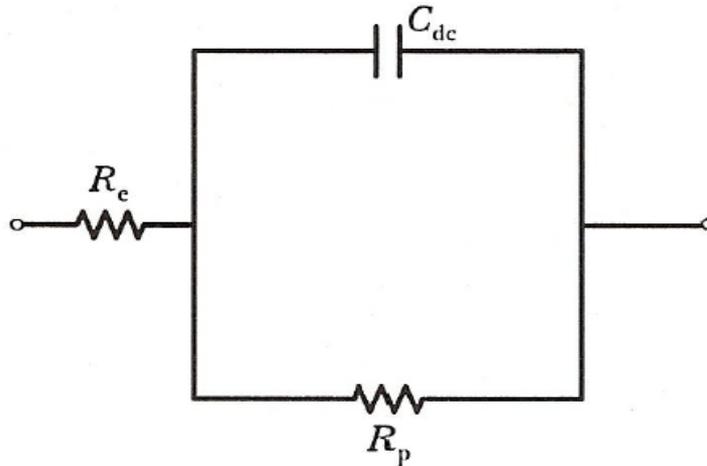


Figura 9. Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003).

Na representação de Nyquist Figura 10 os valores experimentais de Z' e Z'' são representados diretamente em um gráfico de $-Z''$ versus Z' . Esta representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e o centro em $R_e + 0,5R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z' e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z' , no ponto indicado por R_e .

Representações de Bode, juntamente com as de Nyquist, são as mais utilizadas no comportamento de um processo de corrosão onde consistem na representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, representados nas Figura 11 e Figura 12, respectivamente. Na Figura 11, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais e, para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω . Assim, obtém-se na região de transição entre os patamares horizontais uma reta s com declive -1. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois se pode provar que $|Z| = 1/C_{dc}$.

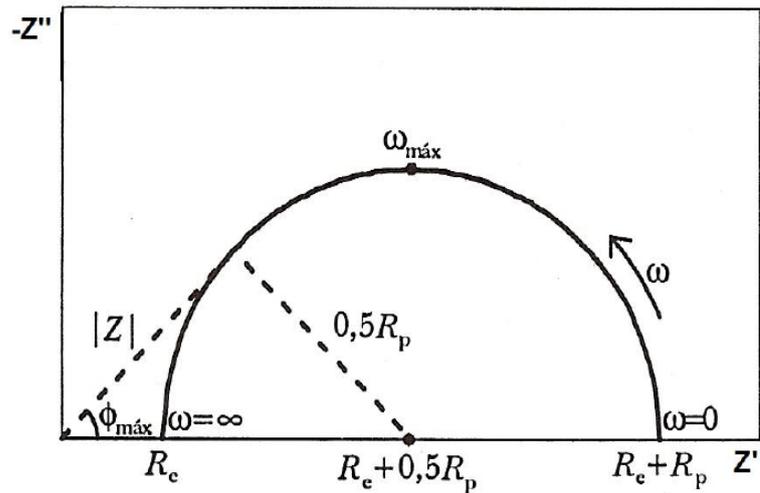


Figura 10. Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (WOLYNEC, 2003).

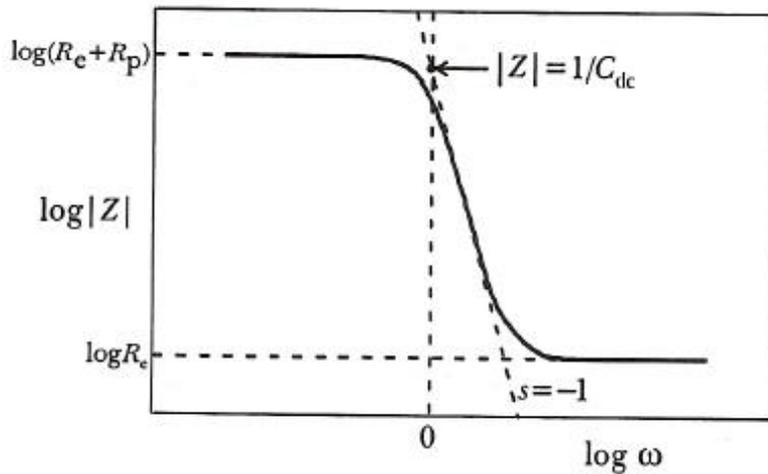


Figura 11. Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo $\log |Z|$ versus $\log \omega$ (WOLYNEC, 2003).

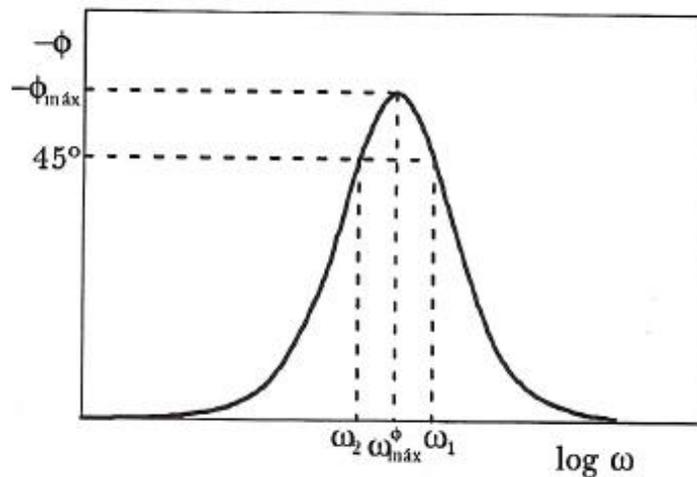


Figura 12. Representação de Bode dos valores de impedância de $-\phi$ versus $\log \omega$ (WOLYNEC, 2003).

2.3 Metais utilizados para recobrimento

2.3.1 Cério

Íons lantanídeos, como Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} , formando hidróxidos insolúveis, têm baixa toxicidade e sua ingestão ou inalação não é considerada nociva para a saúde (HALEY, 1965). Além disso, os lantanídeos são economicamente produtos competitivos, já que alguns deles, em particular o cério, são relativamente abundantes na natureza (MUECKE e MOLLER, 1988).

Em outros trabalhos sobre recobrimento contra a corrosão, foi demonstrado o comportamento do cério como bloqueador da reação catódica no processo de corrosão da liga AA5083 (ABALLE et al., 2001); (BETHENCOURT et al., 1998); (MORRIS et al., 1999); (RIVERA et al., 2002). Além disso, os sais de cério são ditos como não-poluente e podem ser considerados ecológicos e alternativos aos cromatos (BAHADUR, 1992); (COHEN, 1995) e então, tratamentos baseados com cério foram desenvolvidos. O mais simples deles consiste na imersão completa da liga na solução de sais de Ce (III). Resultados obtidos por este processo mostraram que após a imersão no sal de Ce (III), a liga é coberta por um filme formado por uma mistura de ilhas de cério colocadas em partículas catódica e uma película de óxido de alumínio estendido para o alumínio (ABALLE et al., 2002).

Muitos pesquisadores realizaram trabalhos sobre tratamentos de conversão à base de cério em ligas de aço inoxidável (MONTEMOR et al., 2001 e ARENAS et al., 2004) e aço galvanizado (WANG et al., 2004). Estudo prévio dos revestimentos de conversão de cério com base em aço galvanizado têm mostrado a influência dos ânions, tais como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e CH_3COO^- , em uma solução de revestimento sobre o comportamento da corrosão (KOBAYASHI et al., 2004).

Uma característica importante das camadas de $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ depositadas sobre um metal oxidável é sua habilidade de “auto-recuperação” ou “auto-regeneração” quando um dano acontece na superfície. Este comportamento poderia ser atribuído à possível interconversão dos íons Ce^{3+} e $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ em solução aquosa. O mecanismo proposto pode ser descrito como: a baixa solubilidade de $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permite a formação de íons $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ em solução, que podem difundir alcançando os defeitos locais. Quando entram em contato com o metal oxidável desprotegido, estes íons se reduzem então a Ce (III), que precipita como $\text{Ce}(\text{OH})_3$, permitindo o fechamento da camada (JOHNSON et al., 2005). Processos de revestimento de conversão

com base na utilização de soluções de cloreto de cério à base de água e peróxido de hidrogênio já foram desenvolvidas para produzir revestimentos de conversão em liga de alumínio em tempos mais curtos (BETHENCOURT, 2004).

2.3.2 Alumínio

Revestimentos metálicos são amplamente usados na proteção ativa e passiva contra a corrosão de diferentes metais (CAPORALI, 2010). Segundo DOMINGUEZ-CRESPO (2009), recentemente revestimentos de Al-Ce foram relatados como proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA6061.

O alumínio é amplamente utilizado como material estrutural devido ao seu baixo custo, a relação força-peso e excelente resistência à corrosão. Entretanto, desenvolvimento de altas forças são requeridas sobre as ligas de alumínio, que diminuem a resistência natural à corrosão devido ao alumínio pela tenacidade natural da camada de óxido (HOLLINGSWORTH, et al., 1990). A microestrutura heterogênea dessas ligas faz com que elas sejam particularmente susceptíveis à corrosão localizada, como a corrosão por pite, que pode afetar muito o desempenho dos materiais em seus ambientes de trabalho. Em aplicações aeroespaciais, especificamente nas fuselagens, a corrosão pode ser provida pelo ataque externo a partir de pulverizações contendo sais ou névoa ou pelo ataque interno pela natureza do ar úmido na cavidade estrutural interna (HOLLINGSWORTH, et al., 1990).

Ligas de alumínio de alta resistência, que são muito propensas à corrosão localizada, são muitas vezes protegidas por uma fina camada de alumínio puro. Esta camada desempenha dois principais papéis: equilibra a composição da superfície dificultando a fase de heterogeneidades e fornece uma proteção catódica como um ânodo sacrificial. No entanto, a proteção catódica da camada sacrificial não dura por muito tempo em ambientes agressivos (SNODGRASS e MORAN, 2003).

A alumina, Al_2O_3 , é um isolante conhecido por ter muito baixa condutividade para transmissão de elétrons, o que é ideal para produção de revestimentos. MASALSKI et al. (1999) prepararam dois, quatro e seis camadas de revestimentos de Al_2O_3 em aço inoxidável AISI 316, a fim de melhorar a sua capacidade anti-corrosiva. Apurou-se que a densidade da corrente catódica varia com a temperatura de sinterização: maior temperatura de sinterização (dentro da faixa de 500-850 °C), menores os valores da densidade da corrente catódica, mas também menores os potenciais de degradação. Os autores acreditam que a conversão de temperaturas

mais altas γ - Al_2O_3 (menos resistentes a agentes agressivos) para a modificação e α - Al_2O_3 (mais resistente a agentes agressivos). No entanto, por outro lado, um aumento na temperatura de sinterização resultou em um aumento acentuado no ramo anódico da curva de polarização e, assim, aumentou o número de defeitos no revestimento (WANG et al., 2009).

2.4 Métodos de revestimento

2.4.1 Método sol-gel

O processo sol-gel é um método de síntese química inicialmente utilizado para a preparação de materiais inorgânicos para óculos e cerâmicas (WEN e WILKES, 1996). Em 1950, ROY e colaboradores mudaram o tradicional processo sol-gel para a síntese de novos óxidos cerâmicos, fazendo sol-gel de silicato bastante popular no mercado (ROY, 1956). Esse método consiste das reações simultâneas de condensação e hidrólise. Antes da solidificação, o sol está ideal para a preparação de filmes finos por processos comuns, incluindo imersão ou pulverização. Estes métodos de aplicação geralmente produzem filmes finos de espessura micrométrica. (HASANNEJAD et al., 2009).

O recobrimento de superfícies através do método sol-gel fornece uma barreira contra a corrosão das espécies e também oferece boa aderência a superfícies metálicas por meio de ligações químicas e ligação física. Além disso, a tecnologia sol-gel oferece outras vantagens importantes, como a relação custo-benefício, baixo impacto ambiental e fácil adaptação com a indústria (WANG et al., 2008).

O processo sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas finas de óxidos sobre vidros. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que mobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Existe uma excelente estabilidade térmica dos substratos protegidos por camadas de filmes aplicados pelo método sol-gel. Estes filmes têm demonstrado ser uma barreira efetiva contra a difusão de íons do substrato e a inibição dos

processos de oxidação a altas temperaturas, até mesmo durante os tratamentos térmicos de densificação (BIERWAGEN et al., 2000).

PHANI et al. (2006) depositaram pelo método sol-gel sílica embebida com nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ pelo processo de imersão sobre a liga de magnésio, tendo uma boa resistência à corrosão. TAN et al. (2005) utilizaram 3-metacriloxipropil-trimetoxissilano e 3-mercaptopropil-trimetoxissilano como precursores para preparação do sol-gel para vedação dos poros da camada anodizada de magnésio, encontrando uma melhora na proteção contra a corrosão pela vedação física dos poros e agindo como uma barreira.

Revestimentos baseados no método sol-gel são geralmente porosos e têm defeitos como fissuras e frestas. Defeitos e porosidade nos revestimentos são principalmente causados pela degradação. Entretanto, para minimizar esta vida curta, poros, fissuras, fendas e para melhorar a adesão dos revestimentos nos substratos, vários pré-tratamentos químicos têm sido adotados antes do tratamento sol-gel (METROKE et al., 2001 e NIU et al., 2006).

A fim de melhorar a bioatividade e resistência à corrosão de um material de implante, segundo VIJAYALAKSHMI E RAJESWARI (2007 apud WANG et al., 2009) relataram recentemente a preparação de revestimento de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ em aço inoxidável 316L. O filme sol-gel teve efeitos combinados de boa aderência com resistência à corrosão agindo como uma barreira de difusão e pode ser usado como um material com potencial para fins de proteção. Semelhantemente, o revestimento de $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ também foi estudado para melhorar a resistência contra a corrosão e a bioatividade dos materiais de implante de aço inoxidável (GALLIANO et al., 1998).

Existem diversas técnicas para proteção de revestimentos metálicos, incluindo deposição física a vapor (PVD - do inglês: *physical vapor deposition*), deposição química a vapor (CVD - do inglês: *chemical vapor deposition*), deposição eletroquímica e processos sol-gel. Existem muitas vantagens da utilização da técnica de revestimento por sol-gel, as quais estão listadas a seguir (BRINKER et al., 1992); (WRIGHT e SOMMERDIJK, 2001):

- (A) Desde que precursores líquidos são utilizados, é possível lançar, em revestimentos, formas complexas e produzir filmes finos sem a necessidade de usinagem ou fundição.
- (B) Os filmes de sol-gel são considerados como "tecnologias verdes" de revestimento, pois não apresentam impurezas no produto final como substâncias iniciais, sendo livre de resíduos e com exclusão da etapa de lavagem.

2.4.2 Método de decomposição térmica de cloretos

2.4.2.1 Método de decomposição térmica de cloretos utilizando líquido iônico

Substâncias iônicas líquidas podem ser utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica (BLOMGREN e JONES, 1990). No entanto, o uso prático destes materiais esteve restrito devido às suas altas temperaturas de fusão. No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão (HURLEY *et al.*, 1951). Quando se pensa em sal, imagina-se logo cristais como os de NaCl. No entanto, os sais podem ser líquidos e, então, são chamados de líquidos iônicos ou sais fundidos, como também são conhecidos.

Tal como conhecemos os sais, os líquidos iônicos são formados por íons positivos e negativos. O que torna os líquidos iônicos fluidos é o fato do cátion se localizar na estrutura de compostos orgânicos que são maiores que os cátions metálicos. Isto deixa a densidade de interação iônica menor, permitindo que, mesmo a baixas temperaturas, o estado líquido seja alcançado. A menor interação iônica torna os líquidos iônicos geralmente insolúveis em água e também permite que alguns sejam purificados por destilação à pressão reduzida (REBELO *et al.*, 2006).

Os líquidos iônicos têm várias vantagens, como uma ampla estabilidade eletroquímica, baixa emissão de poluentes, ampla faixa de temperatura para a fase líquida, desprezível pressão de vapor e alta estabilidade térmica comparado a solventes convencionais aquosos e orgânicos (LISENKOV *et al.*, 2010). A esse respeito são vários trabalhos descrevendo sobre proteção contra a corrosão do aço carbono e outros metais pela deposição de revestimentos a partir de líquidos iônicos (CAPORALI, 2010). Eletrodos dopados com antimônio e óxidos de estanho utilizando líquido iônico como solvente na preparação da solução precursora, sintetizados termicamente sobre substrato de titânio apresentaram uma boa estabilidade e uma maior durabilidade quando comparados com outros métodos: alcoólicas e método sol-gel (JARA, 2011).

Literatura de patentes apresenta alguns estudos relativos a eletrodos recobertos com óxidos bem como ao uso de líquidos iônicos como solventes para efetuar os depósitos dos óxidos metálicos. A patente BR 10 2012 010463-6 trata de um processo de obtenção de ânodos dimensionalmente estáveis utilizados em sistemas eletroquímicos para degradação de

compostos orgânicos com auxílio de líquidos iônicos e sais de metais sobre um suporte. Esta tecnologia desenvolvida no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia será aperfeiçoada e aplicada a recobrimentos contra a corrosão de aço nesta tese.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Com o objetivo de verificar o melhor desempenho na proteção contra a corrosão nos dois métodos utilizados, sol-gel e deposição térmica de cloretos utilizando líquido iônico como solvente, foram realizados inicialmente diferentes tipos de pré-tratamentos, com acetona e álcool isopropílico, observados através das análises eletroquímicas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização.

Na deposição do cério pelo método sol-gel foram analisadas diferentes temperaturas de calcinação (200, 300, 400 e 500 °C) e de concentrações das soluções precursoras de óxido de cério (100, 150 e 200 g L⁻¹).

Nos depósitos de óxidos de cério utilizando líquido iônico como solvente foram utilizados o cloreto de cério heptahidratado (CeCl₃·7H₂O), nitrato de cério amoniacal (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e o cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃·6H₂O) como soluções precursoras e o líquido iônico 1-metilimidazol sulfato de hidrogênio (C₄H₆N₂ · H₂SO₄) como solvente. Foram analisadas as temperaturas de calcinação de 400, 450, 500, 550 e 600 °C para verificação qual temperatura apresenta uma melhor proteção do recobrimento.

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 *Corpos de prova*

Os corpos de prova utilizados foram confeccionados a partir de uma chapa de aço carbono SAE 1020, gentilmente cedidos pela PETROBRÁS/UN-SEAL, Sergipe-Alagoas, com uma espessura nominal de 3,0 mm. As amostras foram preparadas em uma funilaria na cidade de Aracaju, de forma circular, em formato de discos, com diâmetro de 2,0 cm e espessura de 3,0 mm, como mostra a Figura 13.



Figura 13. Eletrodos de aço carbono SAE 1020 não revestidos.

A composição química do aço SAE 1020 utilizado para revestimentos está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço carbono SAE 1020.

Elemento	Teor (%)
C	0,20
Mn	0,22
Si	0,04
P	0,01
S	0,01
Al	0,007
Fe	99,513

3.1.2 Pré-tratamento dos eletrodos

Uma vez cortados nas dimensões desejadas os mesmos receberam um tratamento de polimento com lixas d'água de granulometria de 100 e 220, marca 3M, para remoção das rebarbas e para que a superfície fique totalmente lisa e livre de fissuras e arranhões.

Os corpos de prova receberam um tratamento com acetona e álcool isopropílico e água destilada com a finalidade de remover resíduos de óleos e gorduras existentes nas amostras. Para elaboração deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes listados na Tabela 2.

Tabela 2. Tabela de reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Massa Molar g mol ⁻¹	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Acético	CH ₃ COOH	60,05	99,7	Vetec
Nitrato de Cério (IV) Amoniacal	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,23	98,5	Sigma-Aldrich
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	99,5	Vetec
Cloreto de Alumínio Hexahidratado	AlCl ₃ .6H ₂ O	241,43	99,5	Vetec
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	192,13	99,5	Synth
Acetilacetato de Alumínio	C ₁₅ H ₂₁ AlO ₆	324,31	99,0	Aldrich
Cloreto de Cério Heptahidratado	CeCl ₃ 7H ₂ O	372,58	98,0	Aldrich
1-metilimidazol sulfato de hidrogênio	(C ₄ H ₆ N ₂ ·H ₂ SO ₄)	82,11	99,0	Sigma-Aldrich
Álcool Isopropílico	C ₃ H ₈ O	60,10	99,5	Vetec
Cloreto de Sódio	NaCl		68,44	Vetec
Acetona	(CH ₃) ₂ CO	58,08	99,5	Vetec

3.1.3 Método Sol-gel

Neste método, a deposição foi realizada pela técnica “*dip-coating*” (revestimento por imersão) que consiste na simples imersão dos substratos na solução precursora e posterior retirada dos mesmos. Os substratos foram retirados verticalmente da solução a uma velocidade constante para assim obter camadas finas e homogêneas. Após a retirada das amostras, os filmes foram secos a temperatura ambiente por 20 minutos e posteriormente levados ao forno.

É importante ressaltar que a diferença de outras técnicas de deposição de camadas protetoras, como a polimerização (depósitos de polímeros condutores ou blendas poliméricas), é que este método dispensa a realização de um pré-tratamento químico das superfícies a serem

protegidas. Assim, antes da deposição das camadas protetoras por sol-gel, os eletrodos foram polidos com lixa d'água de granulometria 220 com a finalidade da remoção de aparas existentes na amostra.

Com a finalidade de estudar o efeito da temperatura de densificação na morfologia e nas propriedades de proteção contra a corrosão, foram preparados recobrimentos de CeO₂, (céria) que foram tratados termicamente por uma hora cada um nas diferentes temperaturas de 200, 300, 400 ou 500 °C em um forno elétrico com taxas de aquecimento de 1 e 5 °C min⁻¹.

Após determinada a melhor temperatura de densificação dos filmes de óxidos, ou seja, recobrimentos com morfologia mais uniforme e sem a presença de trincas, filmes que apresentarão uma maior proteção contra a corrosão, foram preparados os recobrimentos de ceria e alumina usando diferentes concentrações nas soluções precursoras.

Na preparação da solução de cério foi utilizado o nitrato de cério amoniacal (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e o cloreto de cério heptahidratado (CeCl₃.7H₂O) em diferentes concentrações (100, 150 e 200 g L⁻¹) para obtenção do óxido de cério. Foi utilizado também o álcool isopropílico, ácido acético e água na preparação da solução. Após o pré-tratamento os eletrodos foram imersos na solução e levados ao forno Jung Modelo 0912.

Após essa etapa, as amostras foram analisadas por meio das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), curva de polarização (CP), potencial de circuito aberto (OCP) (do inglês *open circuit potential*) e análises físicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) (do inglês *scanning electron microscopy*) e difração de raios X (DRX) para avaliar a resistência à corrosão na superfície e a deposição de cério na camada formada.

Na Figura 14 mostra fluxograma dos experimentos realizados através do método sol-gel utilizando o nitrato de cério amoniacal e o cloreto de cério heptahidratado.

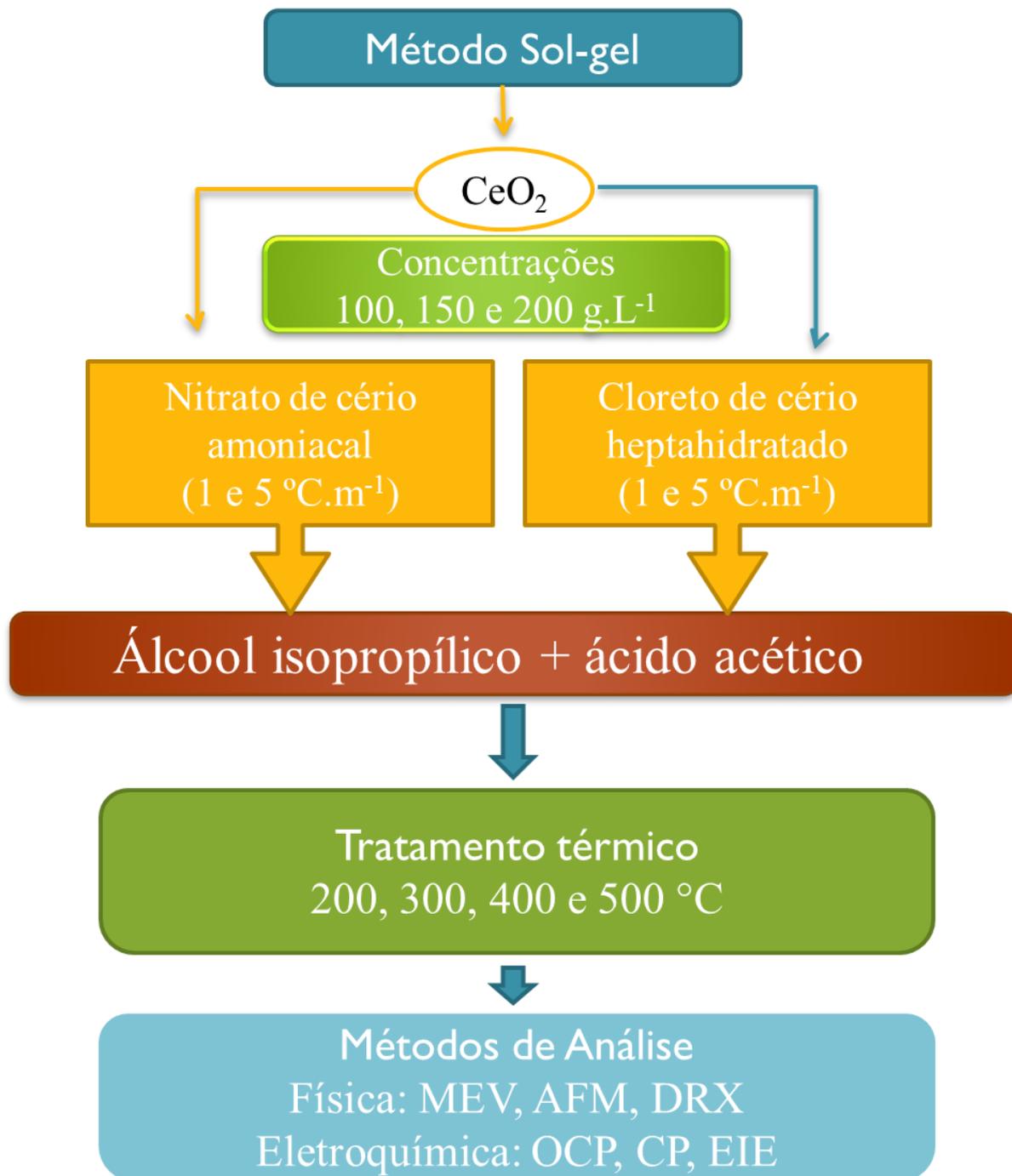


Figura 14. Fluxograma do método sol-gel utilizando nitrato de cério amoniacal e cloreto de cério heptahidratado.

3.1.4 Deposição de cloretos utilizando líquido iônico como solvente

Para a preparação das soluções precursoras a base de cério foram utilizados o cloreto de cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 20 g L^{-1} , e o nitrato de cério amoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, concentrações de $20, 50 \text{ e } 100 \text{ g L}^{-1}$ e na deposição do alumínio foi utilizado

o cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ambos foram dissolvidos em 1,0 mL de líquido iônico 1-metilimidazol sulfato de hidrogênio e aquecidos a 90°C para uma melhor dissolução das substâncias. Em todos os casos foram verificadas a temperaturas de densificação de 400, 450, 500, 550 e 600°C em uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} . Nos depósitos de nitrato de cério amoniacal foram observados também a taxa de aquecimento de 1°C min^{-1} , além da taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , como mostra fluxograma apresentado na Figura 15.

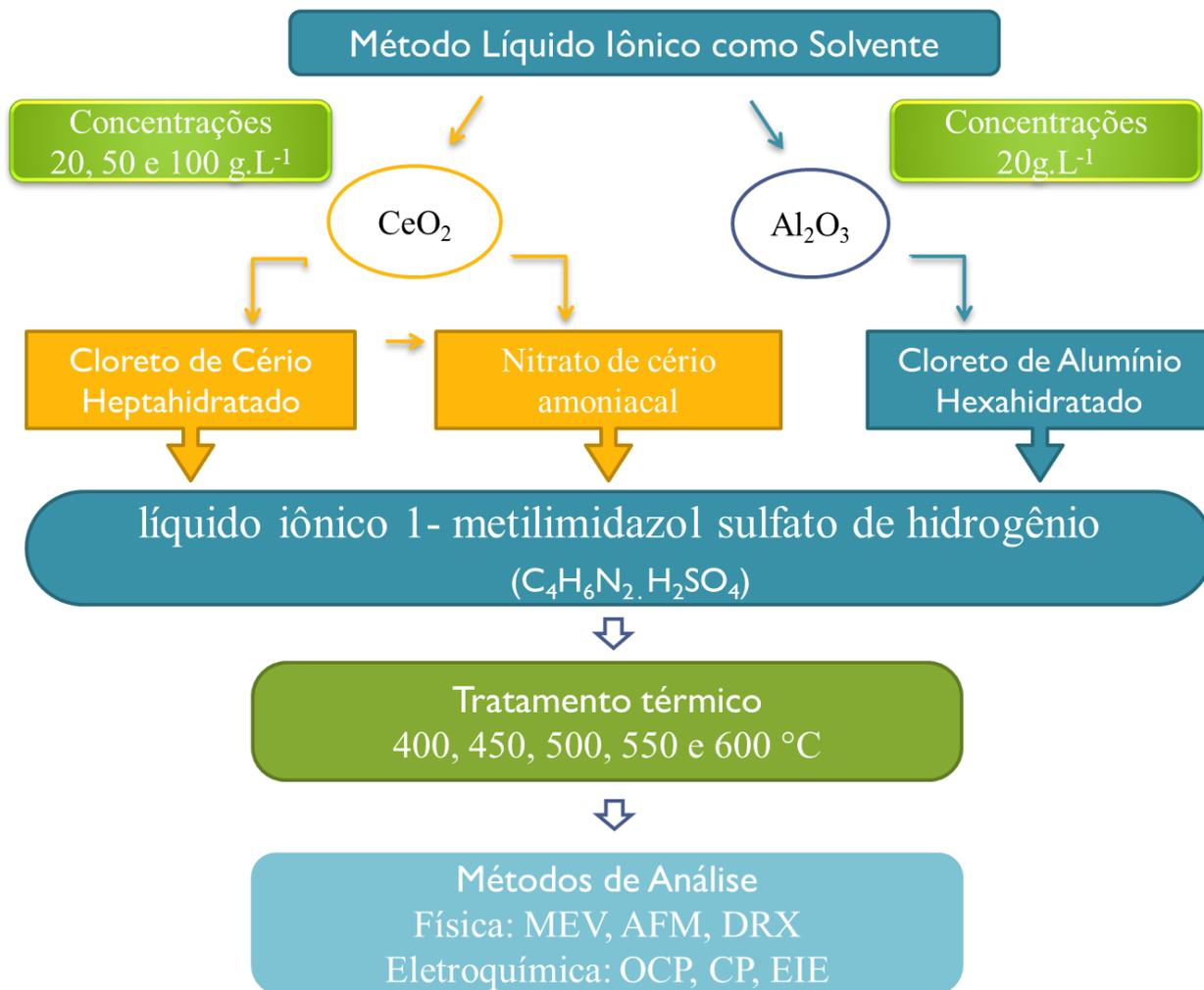


Figura 15. Fluxograma do método do líquido iônico utilizando nitrato de cério amoniacal, cloreto de cério heptahidratado e cloreto de alumínio hexahidratado.

3.1.5 Testes eletroquímicos

Para a realização dos testes eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N desenvolvido pela *Eco Chemie* e fabricado pela AUTOLAB, acoplado a um microcomputador com o programa GPES versão 4.9 (*General*

Purpose Electrochemical System) para a aquisição e tratamento dos dados. Para obtenção de informações a respeito dos potenciais de deposição das espécies presentes em solução foi utilizada uma célula eletroquímica clássica com três eletrodos: o eletrodo de calomelano saturado como referência, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho feito em chapa de aço carbono SAE 1020 com uma área de 3,14 cm².

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em uma faixa de frequência 10 kHz até 1 MHz em uma amplitude de voltagem senoidal de 10 mV. Curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. A Figura 16 mostra a célula eletroquímica com os respectivos eletrodos em uma solução de NaCl 3,5%.

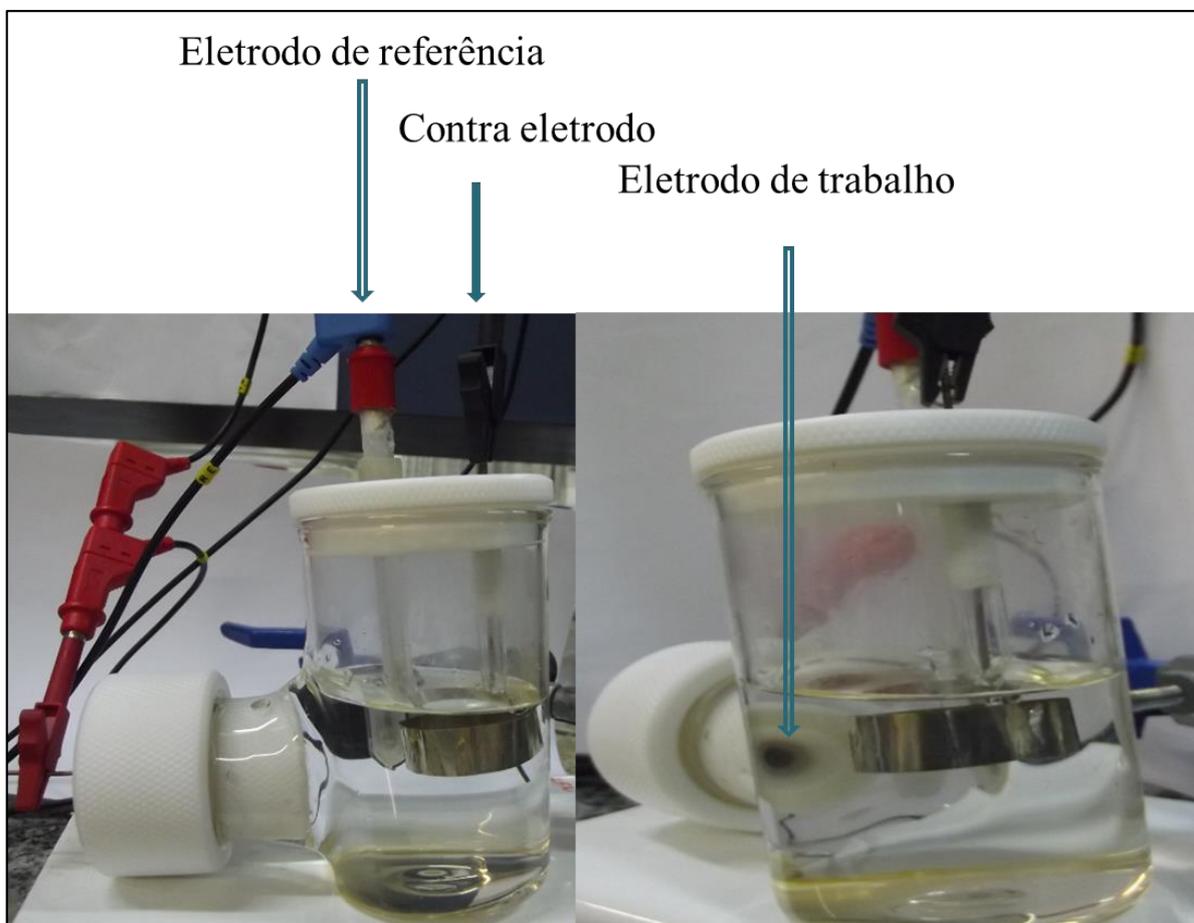


Figura 16. Célula eletroquímica contendo solução de NaCl 3,5% utilizada no estudo de corrosão.

3.1.6 *Análises do AFM*

A morfologia da superfície do revestimento sobre o aço carbono foi investigada por AFM. Imagens de AFM foram obtidas com um Sistema Nanosurf EasyScan 2 (Nanosurf AG, Suíça). Em todas as análises de AFM, foi empregado o modelo não-contato usando sondas AFM de silício, com uma constante de força de 48 N m^{-1} e uma frequência de ressonância de 190 kHz.

3.1.7 *Análises de MEV*

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento modelo MEV JEOL/JSM-6510LV com ampliação de até 2000 x com o objetivo de verificar a superfície do recobrimento.

3.1.8 *Análises de DRX*

A caracterização física dos revestimentos de óxidos de cério, tratados em diferentes temperaturas, foi realizada em um difratômetro de raios X com tubo de radiação de cobre e ângulos de varredura de 20–80 (2θ). A posição dos picos de difração foi analisada e comparada utilizando dados do Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Método Sol-Gel

Nos resultados preliminares realizados sobre as camadas de recobrimento preparadas pelo método sol-gel foi verificada: a influência do tipo de lixas com granulometria de 100 e 220, o efeito dos tipos de pré-tratamento com álcool isopropílico e acetona, o número de imersões na solução de cério e o efeito da temperatura de calcinação a 200, 300, 400 e 500 °C. Para tanto, foram realizados testes eletroquímicos por curvas de polarização potenciodinâmicas. Diferentes soluções precursoras utilizando nitrato de cério amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, e cloreto de cério heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ambos em uma concentração de CeO_2 de 100, 150 e 200 g L^{-1} depositados através do método sol-gel. A deposição foi realizada pela técnica “dip-coating”, que consiste na simples imersão dos substratos na solução precursora e posterior retirada dos mesmos, permanecendo os substratos submersos por 30 s.

A Figura 17 e a Figura 18 apresentam curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5%, equivalente a 0,6 mol/L, para eletrodos revestidos com cério e polidos com lixas de granulometria 100 e 220, juntamente com eletrodo não revestido, em uma única imersão em solução de cério pelo método sol-gel e pré-tratamento pelo tempo de 20 minutos em acetona e álcool isopropílico, respectivamente, com o objetivo de verificar a influência do tipo de lixa no preparo das amostras, seguida por lavagem com água deionizada para remoção de gorduras.

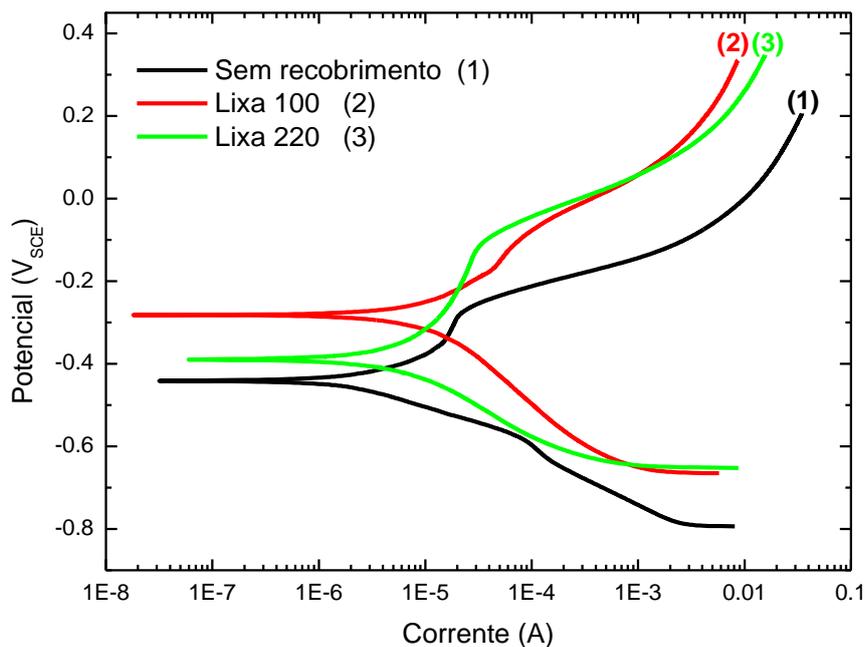


Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério, precursor nitrato de cério amoniacal, e polidos com lixas de granulometria 100 e 220 juntamente com eletrodo não revestido e pré-tratado com acetona.

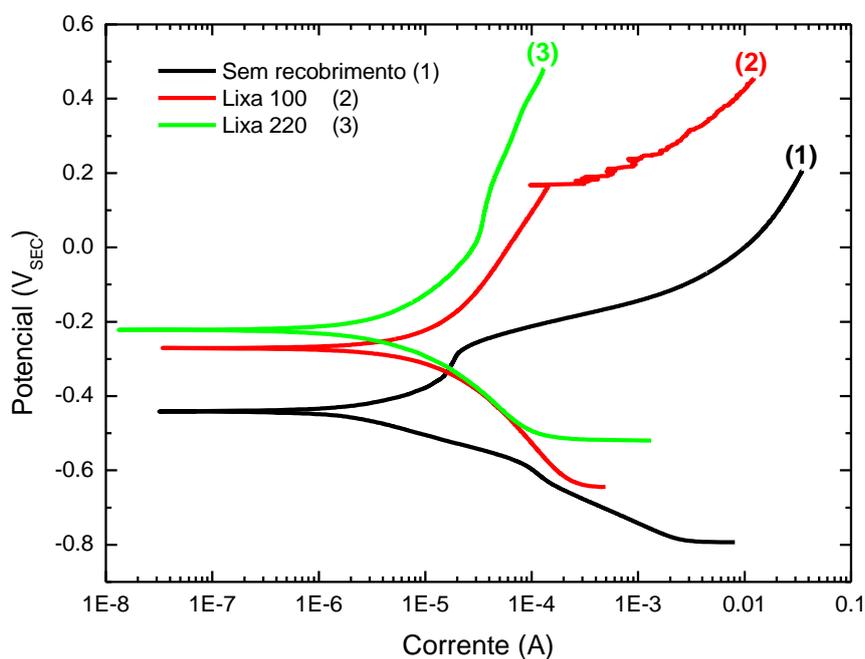


Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério e polidos com lixas de granulometria 100 e 220 juntamente com eletrodo não revestido pré-tratados com álcool isopropílico.

No pré-tratamento realizado com acetona entre as amostras revestidas o eletrodo polido com lixa de granulometria 100 ($-0,283 V_{SCE}$) ofereceu uma melhor propriedade contra

corrosão do que o eletrodo polido com lixa de granulometria 220 (-0,391 V_{SCE}) e em ambos os casos os resultados obtidos contra a corrosão, analisados através da curva de polarização potenciodinâmica, foram melhores que o eletrodo não revestido. Já o pré-tratamento realizado com o álcool isopropílico as amostras revestidas com cério e polidas com lixa de granulometria 220 (-0,220 V_{SCE}) ofereceu uma melhor propriedade contra a corrosão do que o eletrodo polido com lixa de granulometria 100 (-0,271 V_{SCE}), conforme mostra dados na Tabela 3.

Tabela 3. Potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr} (A)) utilizando álcool isopropílico e acetona no pré-tratamento dos eletrodos e utilizando tipos de lixas com granulometria 100 e 220, comparando com o eletrodo sem revestimento que apresentou o E_{corr} (-0,503 V_{SCE}) e I_{corr} $1,43 \times 10^{-5}$ A.

Granulometria Lixa	Acetona		Álcool isopropílico	
	E_{corr} (V _{SCE})	I_{corr} (A)	E_{corr} (V _{SCE})	I_{corr} (A)
100	-0,283	$1,43 \times 10^{-5}$	-0,271	$1,00 \times 10^{-5}$
220	-0,391	$0,560 \times 10^{-5}$	-0,220	$0,360 \times 10^{-5}$

Comparando os dois tipos de pré-tratamento e o tipo de lixa, utilizados, acetona e álcool isopropílico, este obteve um melhor desempenho contra a ação corrosiva com a lixa de granulometria de 220, por isso, o pré-tratamento com álcool isopropílico e o polimento dos eletrodos com lixa de granulometria de 220 foram utilizados em todos os experimentos seguintes realizados neste trabalho.

Outro aspecto observado foi o número de imersões na solução, conforme Tabela 4, que não mostrou um bom comportamento na propriedade de proteção contra a corrosão.

Tabela 4. Potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr} (A)) utilizando álcool isopropílico e acetona no pré-tratamento dos eletrodos com 01 e 02 imersões na solução de cério, comparando com o eletrodo sem revestimento que apresentou o potencial de corrosão E_{corr} (-0,503 V_{SCE}) e I_{corr} $1,43 \times 10^{-5}$ A.

	01 Imersão		02 Imersões	
	E_{corr} (V _{SCE})	I_{corr} (A)	E_{corr} (V _{SCE})	I_{corr} (A)
Álcool Isopropílico	-0,187	$0,148 \times 10^{-5}$	-0,477	$2,07 \times 10^{-5}$
Acetona	-0,283	$1,12 \times 10^{-5}$	-0,361	$2,6 \times 10^{-5}$

A curva de polarização potenciodinâmica apresentada na Figura 19 mostra o comportamento do revestimento em função do pré-tratamento onde verificou-se que o álcool

isopropílico obteve um melhor efeito de proteção comparados com acetona. As condições do experimento foram as mesmas para os dois diferentes tipos de pré-tratamento.

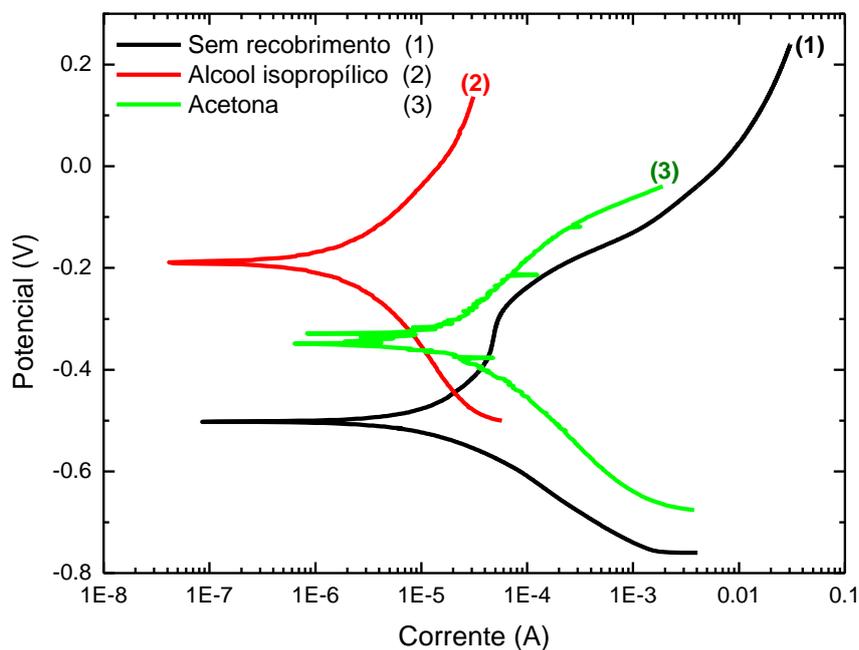


Figura 19. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério pré-tratados com álcool isopropílico e acetona.

O efeito do número de imersões está apresentado na Figura 20 e na Figura 21, utilizando a acetona e álcool isopropílico, respectivamente, como pré-tratamento nas mesmas condições experimentais, onde evidencia que o número de imersões não contribui positivamente como camadas protetoras contra a corrosão do aço carbono SAE 1020. Foi observado que um eletrodo que sofreu apenas uma imersão na solução contendo cério obteve um melhor desempenho como inibidor do ataque corrosivo comparado com o eletrodo que sofreu uma 2ª imersão, em uma solução aquosa de NaCl 3,5%, como mostra os valores de potenciais de corrosão e de correntes de corrosão apresentados na Tabela 4.

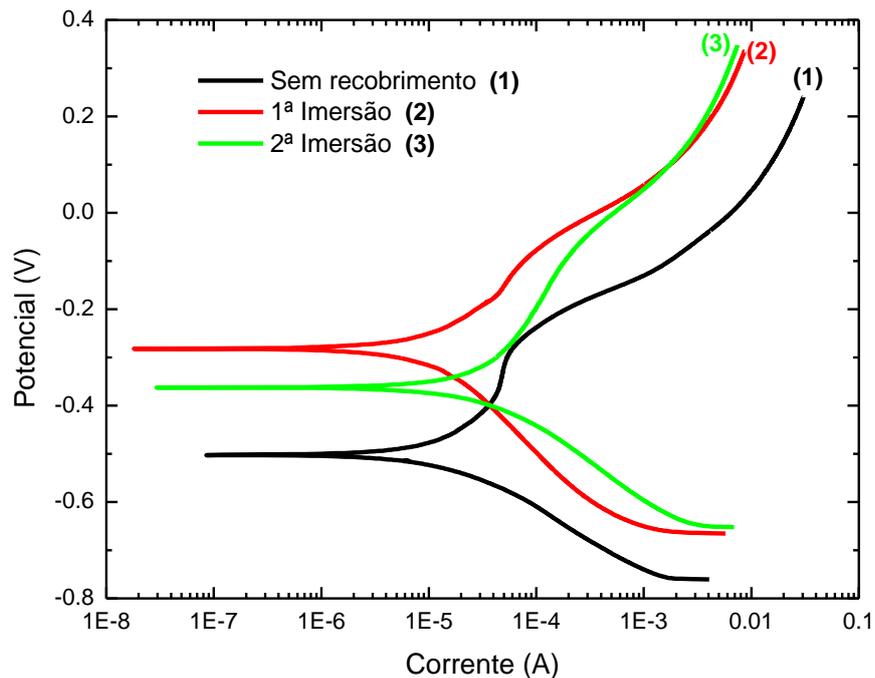


Figura 20. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério com uma e duas imersões pré-tratados com acetona.

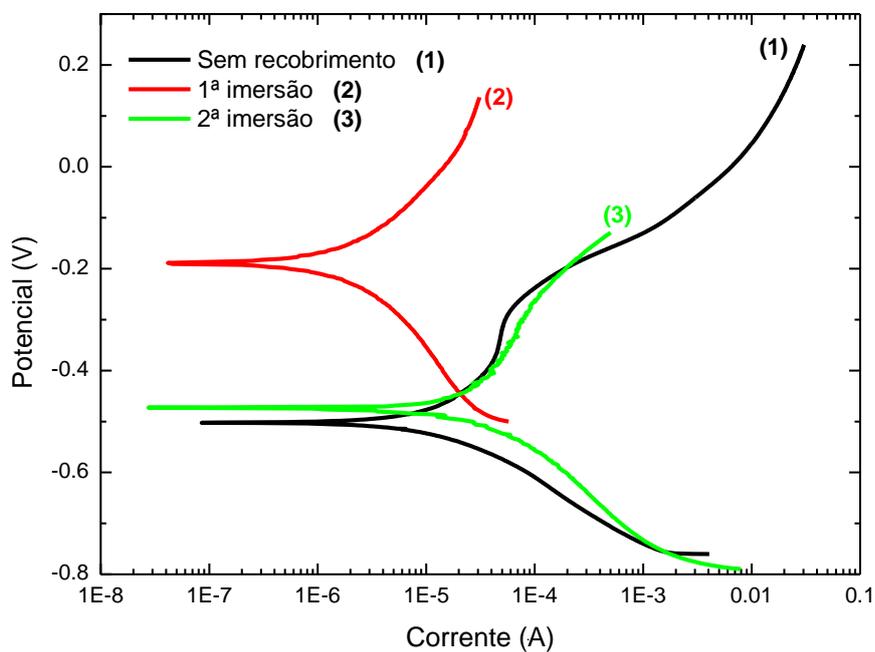


Figura 21. Curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério com uma e duas imersões pré-tratados com álcool isopropílico.

4.1.1 Nitrato de cério amoniacal

Diferentes concentrações de óxidos de cério, 100, 150 e 200 g L⁻¹, taxas de aquecimento de 1 e 5 °C min⁻¹ e diferentes temperaturas de calcinação 200, 300, 400 500°C foram utilizadas com nitrato de cério amoniacal na solução precursora no método sol-gel. Análises eletroquímicas foram realizadas para verificar o melhor desempenho contra a corrosão das camadas obtidas nestes estudos.

A Figura 22 e a Figura 23 mostram o potencial de circuito aberto e as curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% das camadas obtidas usando diferentes temperaturas de calcinação [procedimentos experimentais foram obtidos utilizando a taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e uma concentração de 100 g L⁻¹]. A temperatura de calcinação de 200°C teve um melhor desempenho em relação às demais temperaturas. Entretanto, o baixo desempenho exibido pelos revestimentos densificados usando uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, especialmente a temperaturas mais elevadas, é evidenciado pelos elevados valores de I_{corr} e pelo baixo deslocamento do E_{corr} para valores de potencial mais positivos. Este comportamento pode ser devido à permeabilidade dos revestimentos, associados a fissuras e porosidades permitindo o contato do eletrólito com a superfície do substrato, dando início ao processo de corrosão, como será mostrado na caracterização física na página 44.

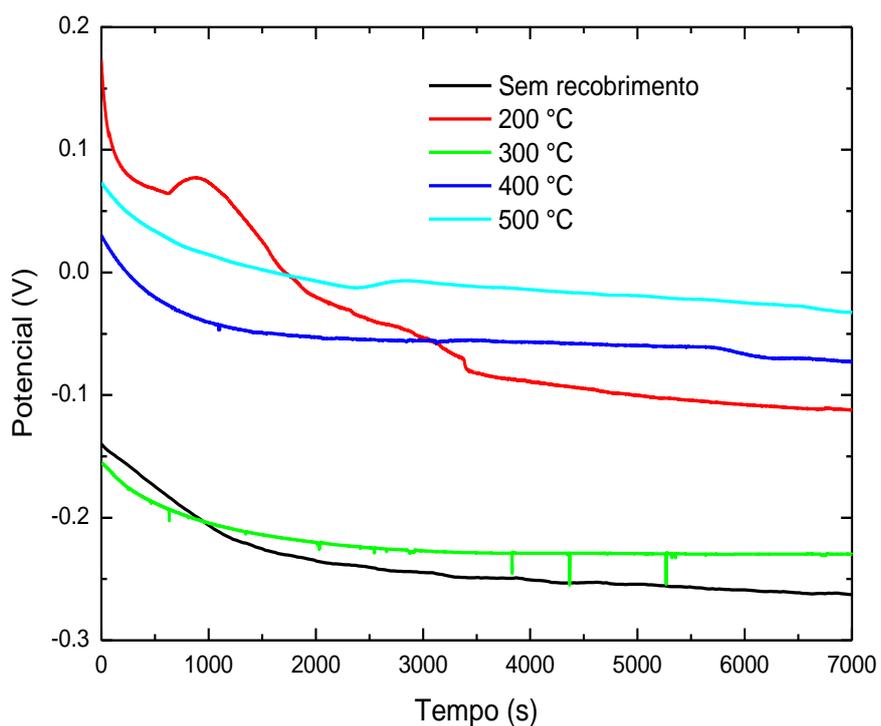


Figura 22. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

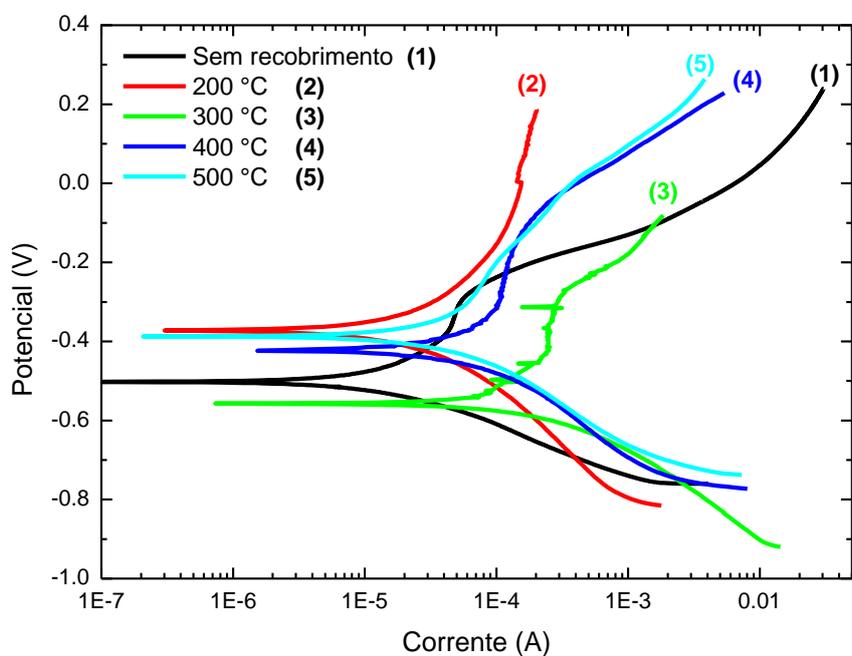


Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A Figura 24 e a Figura 25 mostram o comportamento eletroquímico de corrosão das camadas de revestimento sintetizadas usando nitrato de cério amoniacal com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e concentração de 100 g L^{-1} , juntamente com o substrato de aço carbono sem revestimento. Nos revestimentos com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ as correntes de corrosão dos substratos recobertos são menores quando comparadas com o eletrodo do aço sem revestimento, para todas as temperaturas de densificação, diferentemente dos revestimentos com taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Esta observação sugere que a proteção contra a corrosão por estas camadas de revestimento é devido ao bloqueio da superfície do aço carbono. A corrente de corrosão, I_{corr} , e o potencial de corrosão, E_{corr} , foram medidos a partir do potencial de circuito aberto e das curvas de polarização usando o método de extrapolação das curvas de Tafel.

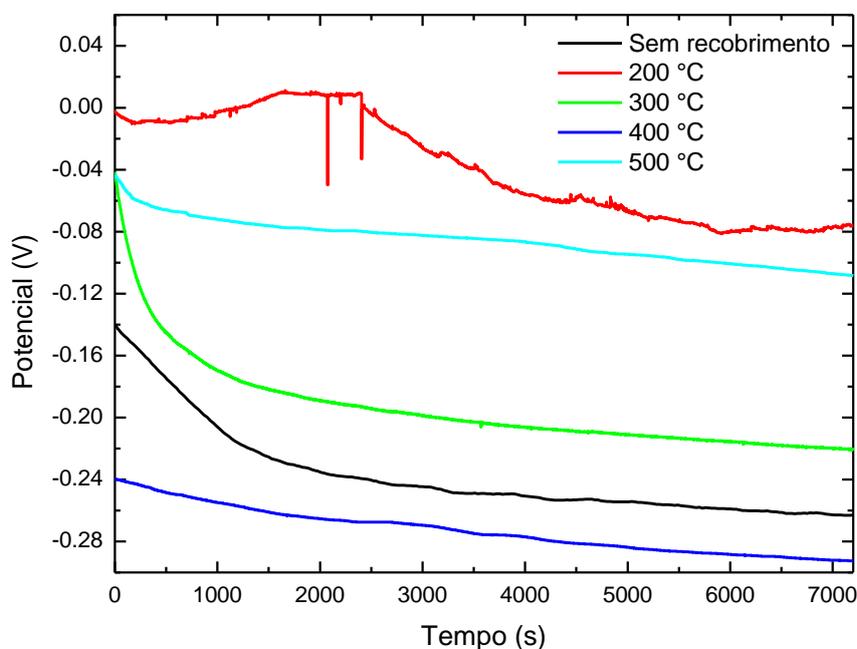


Figura 24. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

O comportamento catódico e anódico do aço carbono sem revestimento foi modificado com a deposição do cério pelo método sol-gel, deslocando as curvas de polarização (catódica e anódica) para regiões mais nobres, ou seja, para valores menores de corrente de corrosão e maiores potenciais de corrosão, especialmente quando foi usada uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ quando comparadas com taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, notadamente, estas mudanças são mais evidentes quando usada uma temperatura de

densificação de 200 °C na deposição dos óxidos de cério. Comportamento dos revestimentos a temperaturas mais elevadas podem ser devido à permeabilidade dos revestimentos, associados a fissuras e porosidades permitindo o contato do eletrólito com a superfície do substrato, dando início o processo de corrosão.

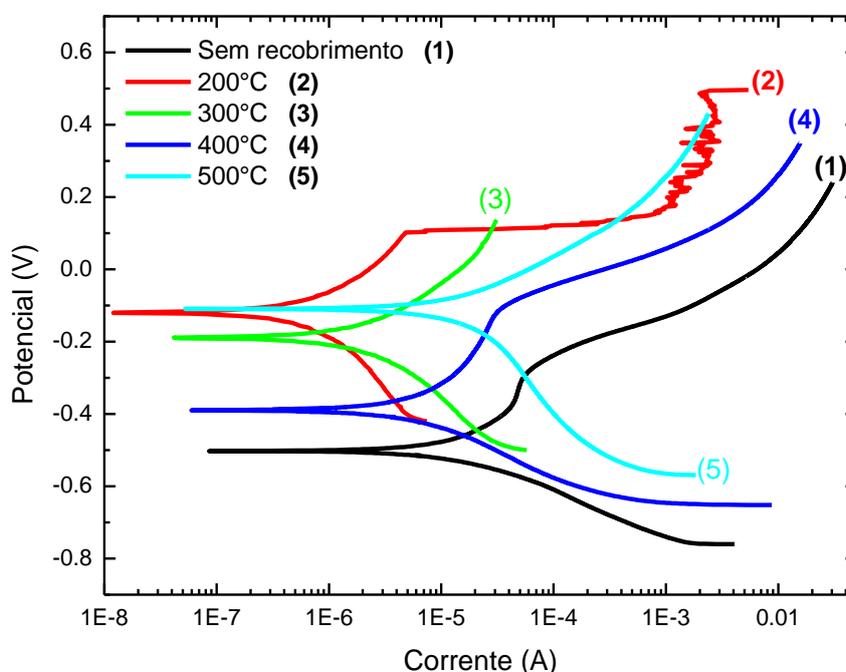


Figura 25. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Na Tabela 5 estão apresentados os potenciais e correntes de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas extraídos dos dados apresentados na Figura 25. O potencial e a corrente de corrosão do eletrodo recoberto com óxido de cério e calcinado a 200 °C foram de -0,120 V_{SCE} e 0,565 x 10⁻⁶ A, respectivamente, demonstrando oferecer um melhor desempenho contra a ação da corrosão, comparados aos eletrodos recobertos com cério e calcinados nas demais temperaturas e o eletrodo sem revestimento.

Tabela 5. Potenciais de corrosão (E_{corr}) e correntes de corrosão (I_{corr} (A)) para os eletrodos revestidos com cério, usando nitrato de cério amoniacal, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ preparadas pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas, assim como, para o eletrodo de aço sem revestimento.

	E _{corr} (V _{SCE})	I _{corr} (A)
Sem revestimento	-0,503	14,3 x 10 ⁻⁶
200 °C	-0,120	0,56 x 10 ⁻⁶
300 °C	-0,187	2,31 x 10 ⁻⁶
400 °C	-0,386	8,24 x 10 ⁻⁶
500 °C	-0,108	19,4 x 10 ⁻⁶

Os espectros de impedância eletroquímica do aço carbono sem recobrimento e os revestidos à base de cério pela técnica sol-gel calcinados em diferentes temperaturas foram registrados no potencial de circuito aberto em uma solução de NaCl a 3,5% após 2 h de imersão. Os valores de impedância AC em altas e baixas frequências geralmente representam a resposta dos revestimentos na solução de reações de Faraday e da capacitância da dupla camada, respectivamente. Gráficos de Bode para o aço carbono revestido usando nitrato de cério amoniacal, 100 g L^{-1} , calcinados a 200° , 300° , 400° e 500° C e com taxa de aquecimento de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$, comparados com o substrato de aço carbono sem recobrimento são mostrados na Figura 26.

A impedância total dos revestimentos à base de cério sol-gel, calcinados a 200° C , utilizando o nitrato de cério amoniacal como solução precursora, foi aumentada em uma ordem de magnitude quando comparados com o aço sem revestimento. O aumento dos valores de impedância mostra uma melhor proteção do revestimento contra a corrosão. Na representação de Bode são apresentadas três regiões diferentes: a região de alta frequência (acima de 1,5 Hz, escala logarítmica) indica resistência à solução, uma região média (entre -0,5 Hz e 1,5 Hz, escala logarítmica) indica um comportamento capacitivo e uma região de baixa frequência (abaixo de -0,5 Hz, escala logarítmica) que explica a transferência de carga na interface eletrodo/solução.

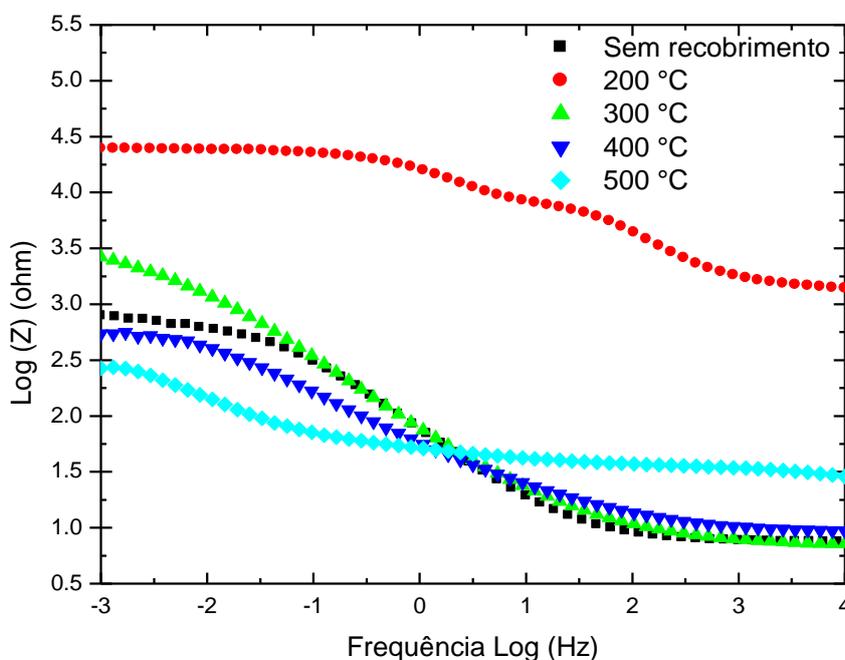


Figura 26. Diagrama de Impedância de Bode do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$.

Os revestimentos sol-gel à base de cério densificados à temperatura de 200 °C exibem um comportamento capacitivo em todas as regiões de frequência, quando comparados com as demais temperaturas de calcinação e com o aço carbono sem revestimento como pode ser observado no diagrama de Nyquist na Figura 27. Revestimentos cerâmicos proporcionam uma resistência à corrosão devido à formação de uma película de óxidos, tornando-a impermeável, impedindo a difusão de oxigênio da solução para a superfície metálica. A Figura 28 mostra diagrama de fase onde a região de altas frequências do recobrimento calcinado a 200 °C teve a formação de um ângulo maior, resultados em conformidade com o módulo de impedância. Estes resultados estão em consonância com o observado na morfologia da superfície, livre de trincas e craque para o recoberto com temperatura de calcinação de 200 °C e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ comparados com microestruturas com formações de fissuras para 300° 400° e 500 °C. Resultados que serão descritos adiante.

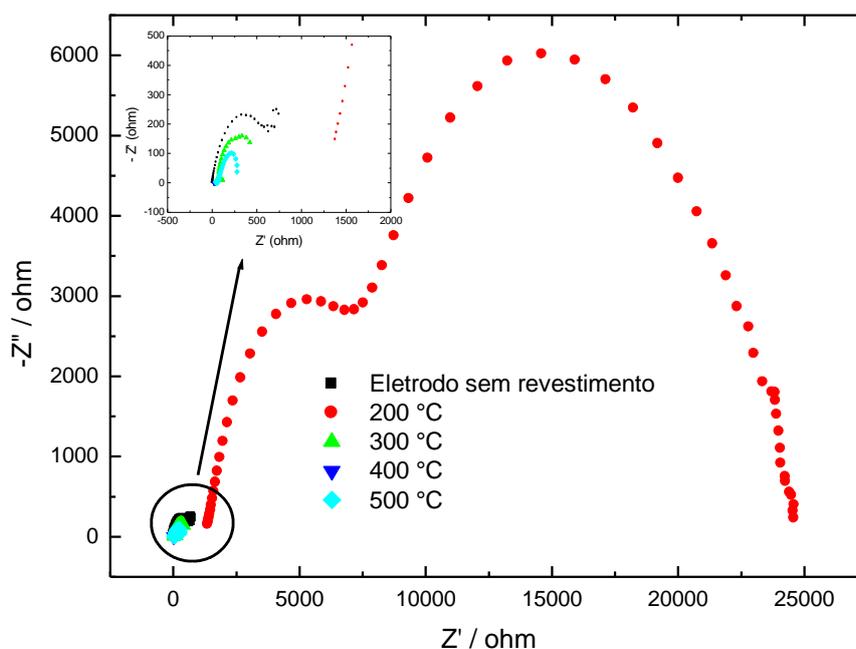


Figura 27. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto por 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L⁻¹, em diferentes temperaturas de calcinação e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

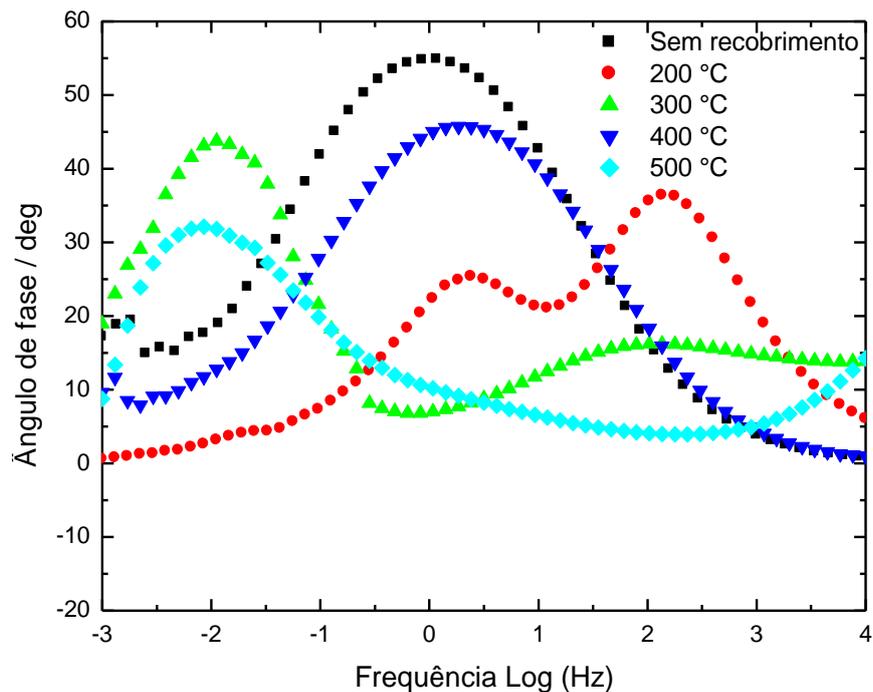
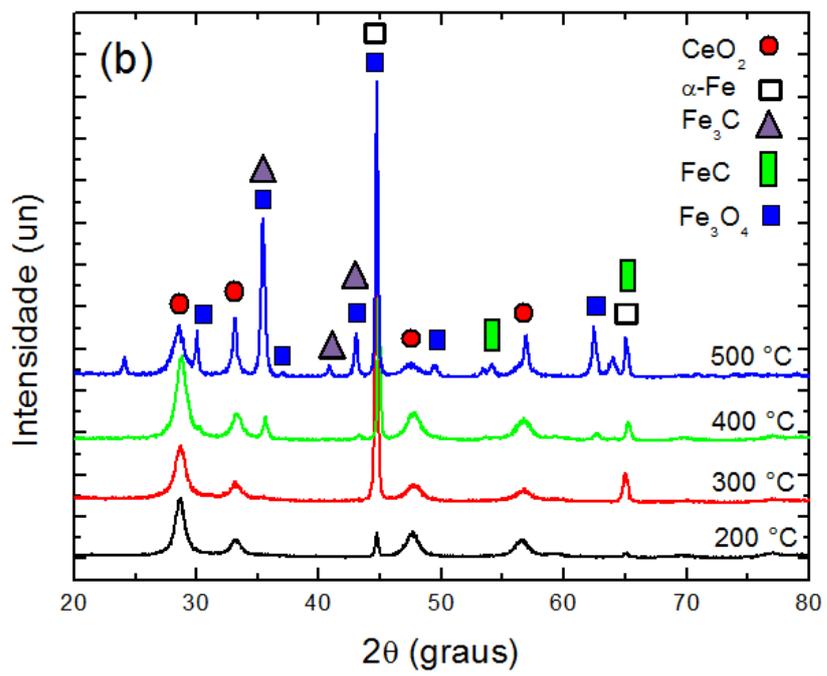
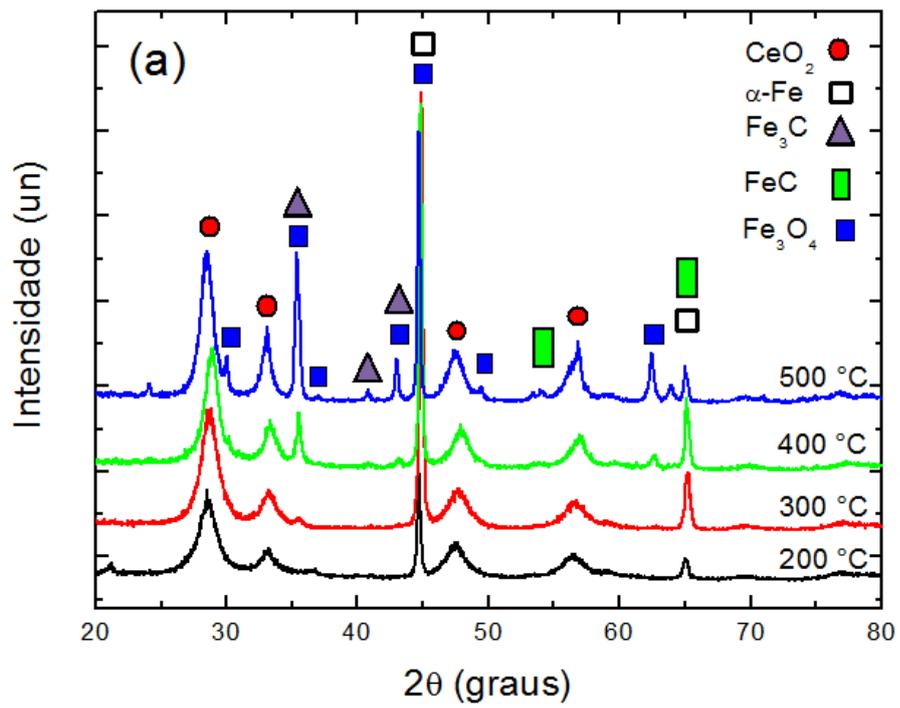


Figura 28. Diagrama de ângulo de fase do aço SAE 1020 em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L^{-1} , em diferentes temperaturas de calcinação e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Caracterização física

Os padrões de difração de raios X dos revestimentos à base de cério depositados utilizando como precursor o nitrato de cério amoniacal e calcinados em diferentes temperaturas sobre o substrato de aço carbono estão representados na Figura 29. Análises de difratometria obtidas a partir das amostras tratadas termicamente a 200–500 °C indicam a presença de CeO_2 (óxido de cério) fase que corresponde aos picos 28.6, 33.0, 47.5 e 56.3 nos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), respectivamente (Joint Committee of Power Diffraction Standards-JCPDS #78-0694).



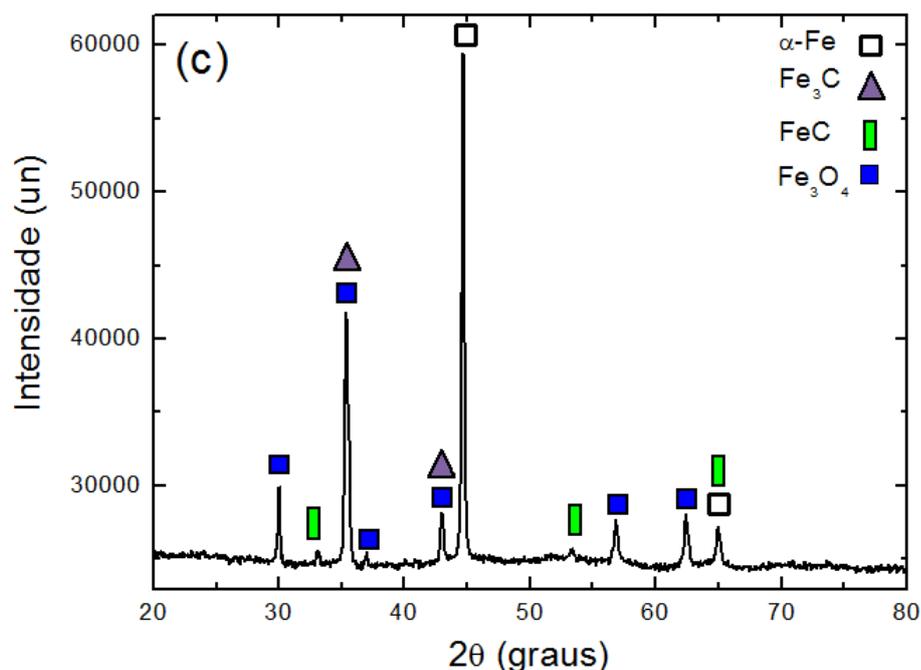


Figura 29. Diagramas de DRX do aço carbono SAE 1020 recoberto com filmes de óxidos de cério calcinados de 200 a 500 °C – (a) taxa de aquecimento = 1°C min⁻¹ e (b) taxa de aquecimento = 5 °C min⁻¹ – (c) eletrodo sem recobrimento, calcinado a 400 °C e taxa de aquecimento = 5 °C min⁻¹.

Com a temperatura de calcinação de 200 °C a intensidade do pico de óxido de cério (111) em relação aos demais picos do CeO₂ é maior, quando comparados com os demais depósitos, portanto o tamanho dos cristais diminui de acordo com estudos realizados por WANG et al., 2003, sobre a eletrodeposição anódica de CeO₂ nos diferentes substratos, o que pode ocasionar um melhor efeito de proteção contra a corrosão fazendo com que a passagem de corrente elétrica diminua.

Além disso, é também claro que os revestimentos têm um caráter mais amorfo quando tratado a baixas temperaturas e que o caráter cristalino aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura de tratamento. Neste sentido, foi demonstrado que o abrandamento da fase amorfa beneficia a redução da tensão de tração e formação de fissuras e garante uma boa aderência com o substrato (WANG et al., 2003) dificultando a penetração de íons corrosivos, proporcionando uma proteção eficaz para a liga de magnésio. Por outro lado, para os revestimentos com mais fases cristalinas, a tensão de tração não ter um comportamento eficaz, resultando em mais rachaduras.

Assim, a tensão residual no plano derivado da transformação cristalina atua como fator principal no comportamento de corrosão, levando a diferenças de capacidade de proteção em ensaios eletroquímicos (LV et al., 2013). Estes resultados correspondem ou estão

relacionados aos novos resultados, uma vez que os revestimentos mais cristalinos (sintetizados a alta temperatura), originam uma proteção anti-corrosiva inferior, e resultam em superfícies com mais formação de fissuras (Figura 30).

Os espectros de raios X também continham os picos do substrato (α -Fe). Picos posicionados em um 2θ valores de $44,66^\circ$ e $65,02^\circ$ correspondem à ferrita (α -Fe) (JCPDS # 06-0696), observado na Figura 29.

Ferro carbono (Fe_3C e FeC) como cementita (JCPDS #75-0910 e 03-0411) foi observado a temperaturas mais elevadas (a partir de 400°C) e os seus picos aumentam com o aumento da temperatura. Esta fase é geralmente observada em aço carbono após ciclos de aquecimento-arrefecimento (LV et al., 2013) e, neste caso, poderia resultar da difusão de C a partir do substrato para a interface com o revestimento sol-gel. Assim, isso indica que, o uso de elevadas temperaturas de sinterização é desaconselhável devido às alterações das características estruturais da liga.

A Figura 29 (c) demonstra que um tratamento térmico a 400°C resulta na formação de Fe_3C , uma vez que para além dos picos relacionados com o substrato, em 45° e 65° , vários picos relacionados com Fe_3C são observados. Estes sinais são também observados nas amostras com revestimentos calcinados a temperaturas superiores a 400°C .

Além disso, a formação de Fe_3C é observado em ambas as taxas de aquecimento, a intensidade dos seus picos de difração é maior a 1°C min^{-1} do que a 5°C min^{-1} , uma vez que a formação de cementita é favorecida a taxas de arrefecimento lento (SAHA et al., 2010).

A difusão de Fe foi favorecida a temperaturas mais elevadas, a Figura 29 também mostra a presença de óxido de ferro como Fe_3O_4 (JCPDS #82-1533), resultante da reação entre o Fe e o oxigênio na interface.

A caracterização da morfologia superficial dos depósitos foi realizada por AFM, assim como do corpo-de-prova de aço carbono lixado e sem ter recebido nenhum recobrimento. Assim na Figura 30 se observa que o aço carbono possui uma superfície contendo pequenos riscos provenientes do processo de polimento inicial.

Já a camada preparada a 200°C parece ser bastante compacta e homogênea recobrando totalmente a superfície do eletrodo observado na Figura 31. Não se observa rachaduras nem trincas na superfície, o que indica que a camada pode ser bastante eficiente como uma barreira contra a corrosão. Uma morfologia similar é observada no eletrodo contendo uma camada preparada a 300°C , embora algumas trincas finas já podem ser observadas. O aparecimento de trincas é ainda observado nos depósitos preparados a 400°C e 500°C embora com maior intensidade naquele preparado na maior temperatura.

Uma vez que o comportamento anti-corrosivo dos revestimentos de sol-gel sintetizados utilizando nitrato de cério amoniacal e $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, foram mais eficientes (Figura 24 a Figura 28), a caracterização morfológica foi realizada sobre estes revestimentos para determinar a influência da temperatura nas características superficiais dos revestimentos.

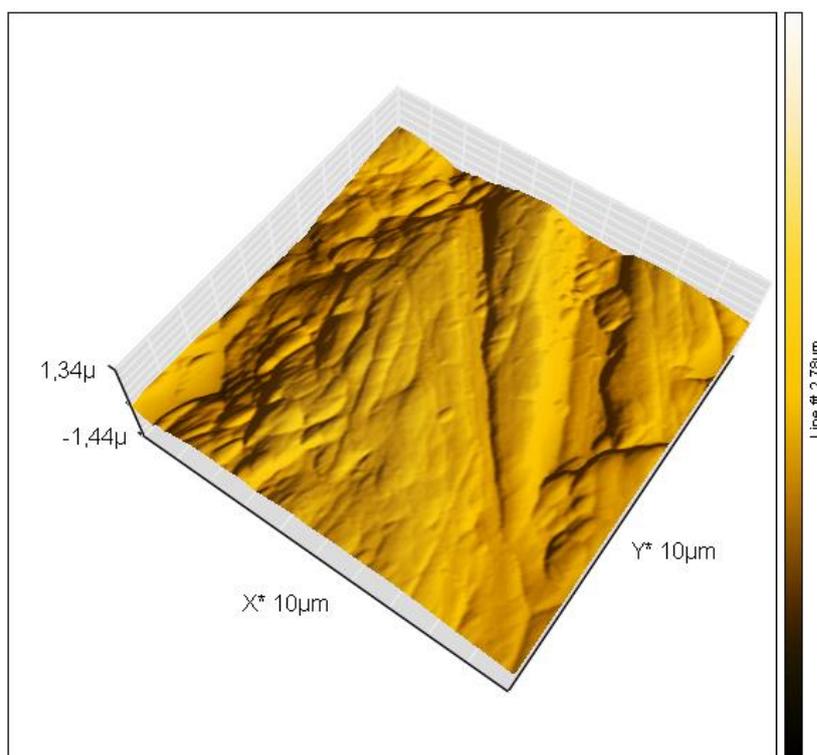


Figura 30. Imagem de AFM obtida sobre o corpo-de-prova de aço carbono lixado e sem recobrimento.

As características estruturais e morfológicas dos depósitos observadas por AFM na Figura 31 concordam com a eficiência na proteção contra a corrosão observada nas curvas de polarização potenciodinâmicas, diagramas de Bode e Nyquist das Figura 25, Figura 26 e Figura 27, respectivamente. Assim a camada mais homogênea e compacta (livre de trincas) que é preparada usando $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra a maior eficiência contra a corrosão e fornece uma barreira eficiente seguida da camada preparada a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Neste sentido, o baixo desempenho observado nos experimentos de corrosão nos depósitos preparados usando 400 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser devido à presença de trincas nas superfícies, as quais poderiam permitir o acesso da solução ao metal ou muito perto dele, ou estas zonas de rachaduras poderiam ser menos resistentes ao ataque corrosivo do meio.

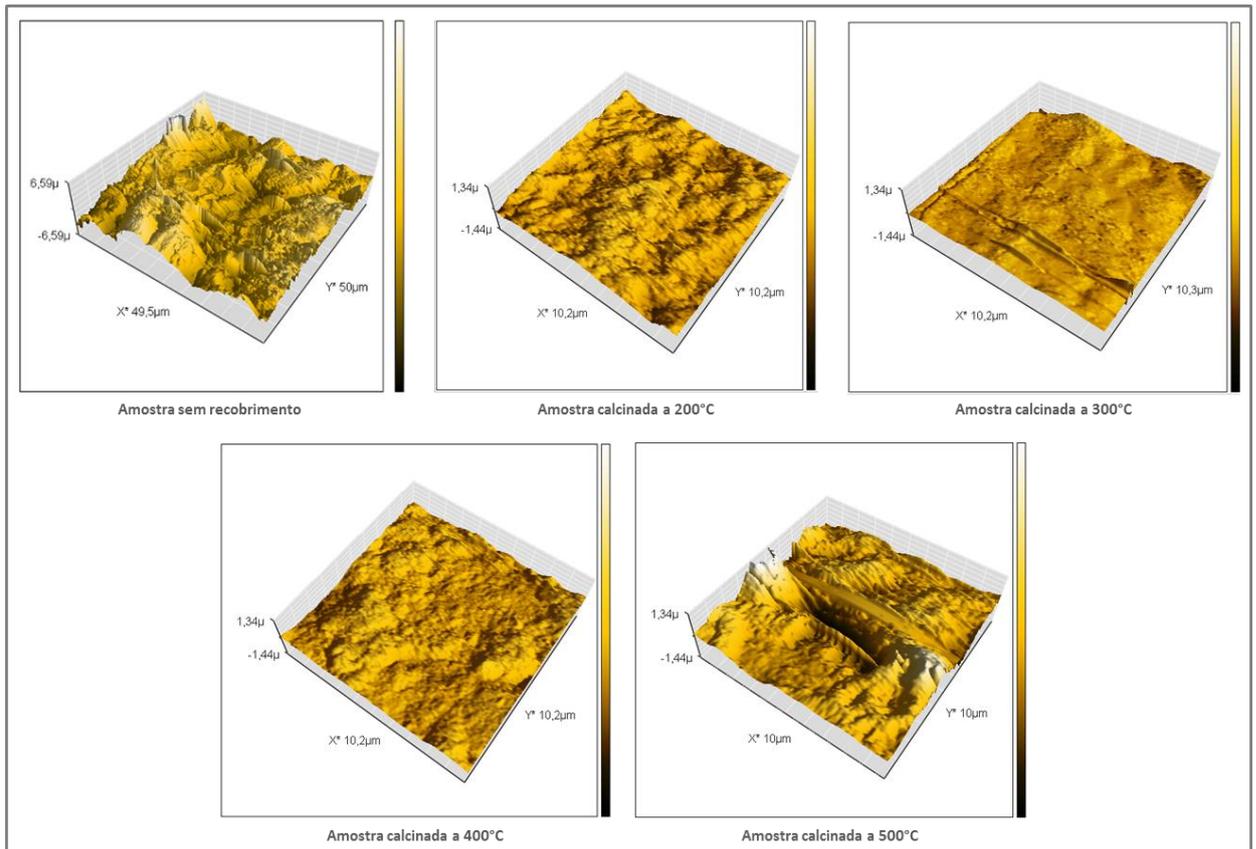


Figura 31. Imagens de AFM em 3D obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo Ce depositadas a diferentes temperaturas de densificação.

Um estudo mais detalhado da superfície da camada de proteção de Ce preparada a 500 °C, Figura 32, mostra claramente que a mesma possui fendas ou rachaduras aparentemente profundas, as quais permitiriam a passagem da solução até regiões muito próximas da superfície do metal, produzindo assim efeitos negativos do ponto de vista da corrosão.

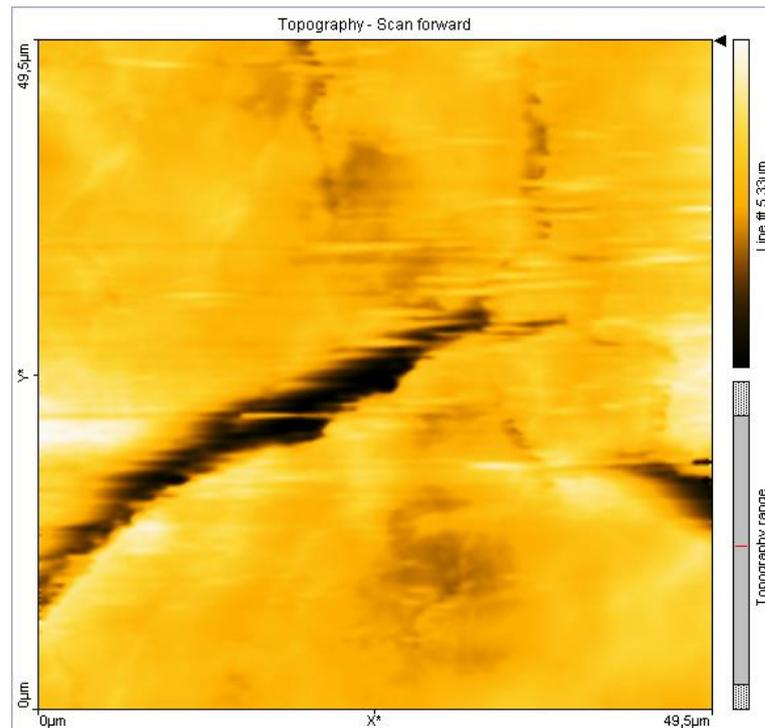


Figura 32. Imagem de AFM obtida sobre o corpo-de-prova de aço carbono recoberto com camadas contendo Ce depositada a 500 °C.

Caracterização eletroquímica

A Figura 33 e a Figura 34 mostram o comportamento das camadas de revestimento sintetizadas usando nitrato de cério amoniacal com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e concentração de óxidos de cério de 150 g L⁻¹, juntamente com o substrato de aço carbono sem revestimento. Nos revestimentos com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ as correntes de corrosão dos substratos recobertos são maiores quando comparadas com o eletrodo do aço sem revestimento, para todas as temperaturas de densificação, diferentemente dos revestimentos com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ (Figura 36).

Esta observação sugere que a proteção contra a corrosão por estas camadas de revestimento permite a passagem do eletrólito através das camadas de revestimentos atingindo o substrato, superfície do aço carbono, iniciando o processo de corrosão. A corrente de corrosão, I_{corr} , e o potencial de corrosão, E_{corr} , foram medidos a partir do potencial de circuito aberto e das curvas de polarização usando o método de extrapolação das curvas de Tafel.

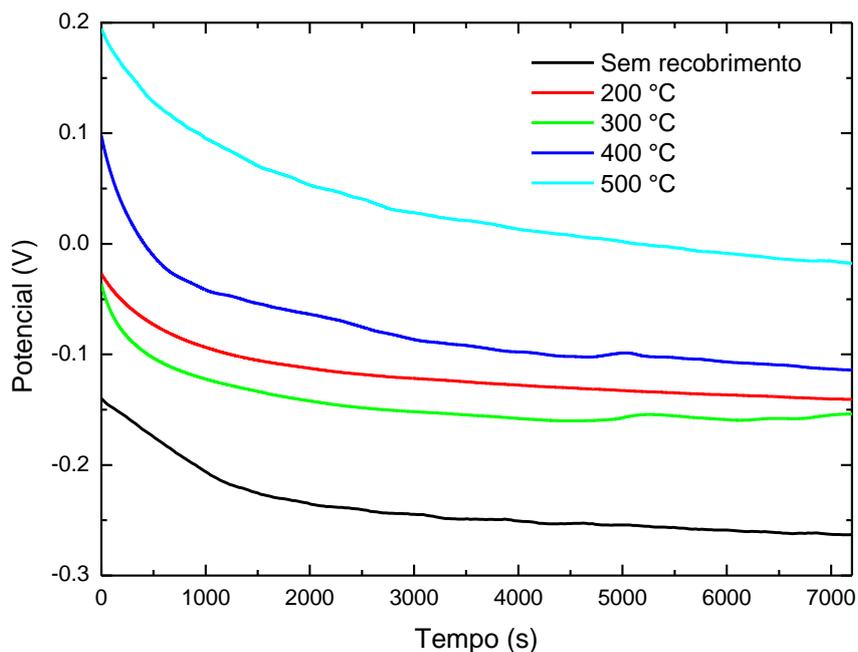


Figura 33. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

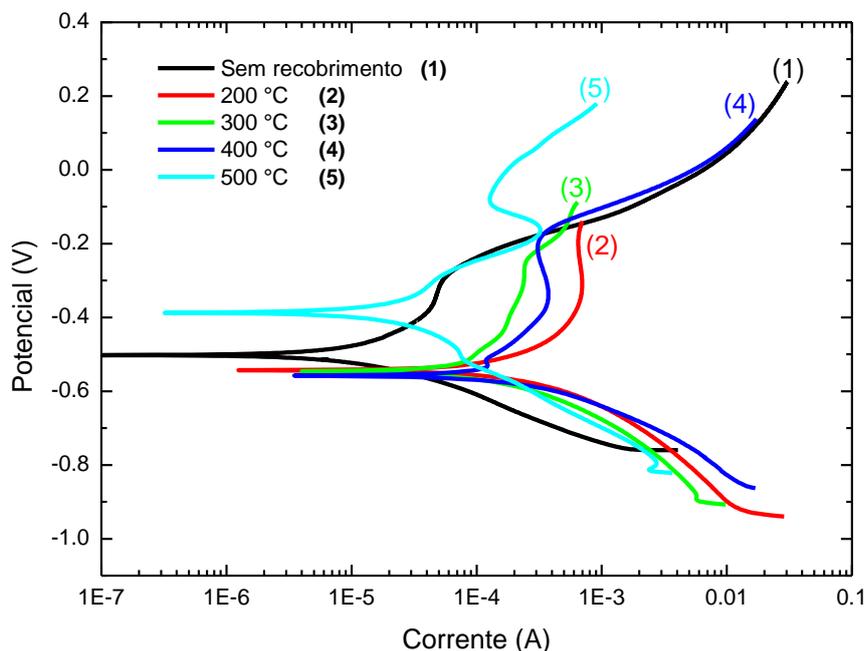


Figura 34. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Na Figura 35 e na Figura 36 mostram o comportamento eletroquímico de corrosão das camadas de recobrimento sintetizadas usando nitrato de cério amoniacal com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e concentração de óxidos de cério de 150 g L^{-1} , através do método

sol-gel, juntamente com o substrato de aço carbono sem revestimento. Nos recobrimentos com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ as correntes de corrosão dos substratos recobertos são menores quando comparadas com o eletrodo do aço sem revestimento, para todas as temperaturas de densificação, exceto a de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ que, apesar de potenciais mais elevados, obteve uma corrente de corrosão mais elevada, diferentemente dos recobrimentos com taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

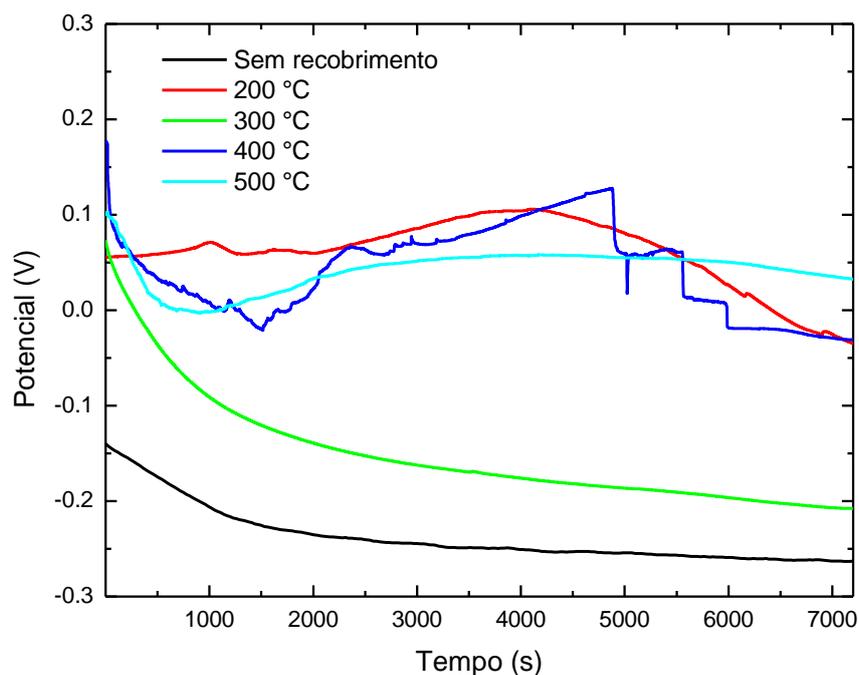


Figura 35. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrate de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

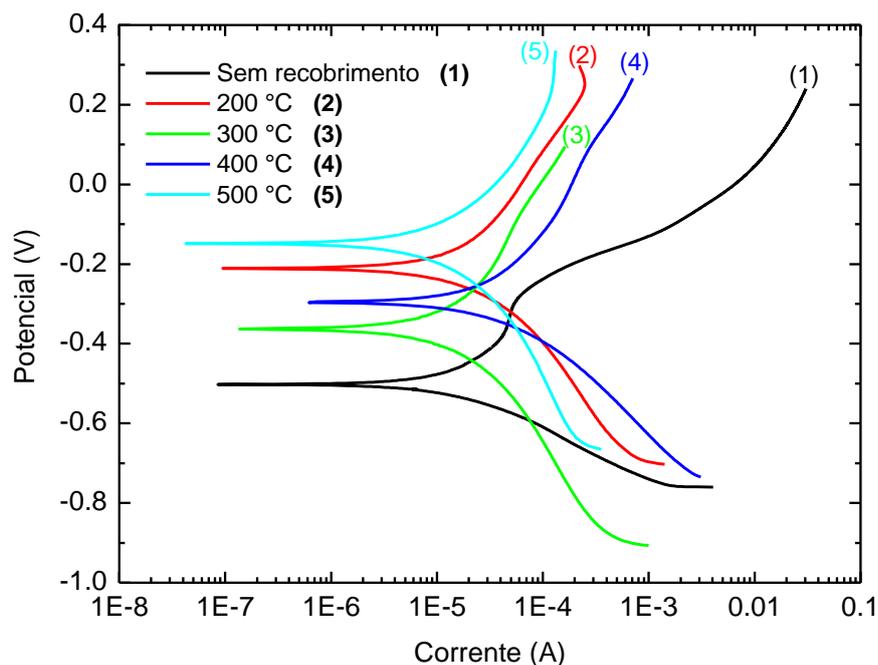


Figura 36. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

Espectros de impedância eletroquímica obtidas do aço carbono sem revestimento e os revestidos à base de cério pela técnica sol-gel, calcinados em diferentes temperaturas, foram registrados no potencial de circuito aberto em uma solução de NaCl a 3,5% após 2 h de imersão. Gráficos de Bode para o aço carbono revestido usando nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados a 200° , 300° , 400° e 500° °C e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , comparados com o substrato de aço carbono sem revestimento são mostrados na Figura 37. A impedância total dos revestimentos à base de cério sol-gel, calcinado a 500° °C , utilizando o nitrato de cério amoniacal como solução precursora, foi mais elevada quando comparados com o aço sem revestimento e demais temperaturas de calcinação, significando terem uma melhor proteção do revestimento contra a corrosão, confirmados pelos maiores arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist representados na Figura 38, que estão de acordo com os resultados obtidos através dos potenciais de circuito aberto e das curvas de polarização potenciodinâmicas das Figura 35 e Figura 36.

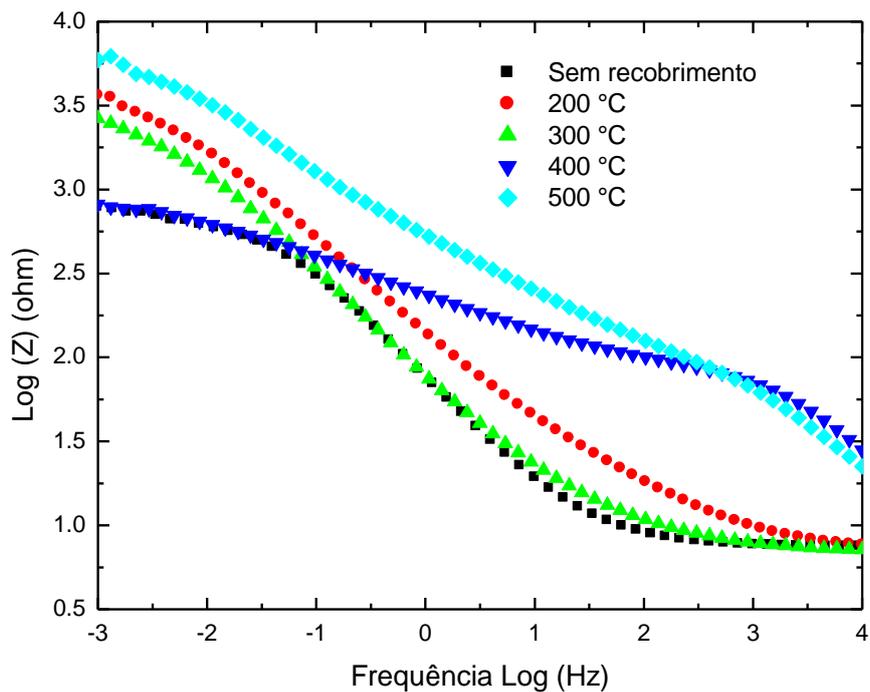


Figura 37. Diagrama de Impedância de Bode do aço SAE 1020 em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , em diferentes temperaturas de calcinação e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

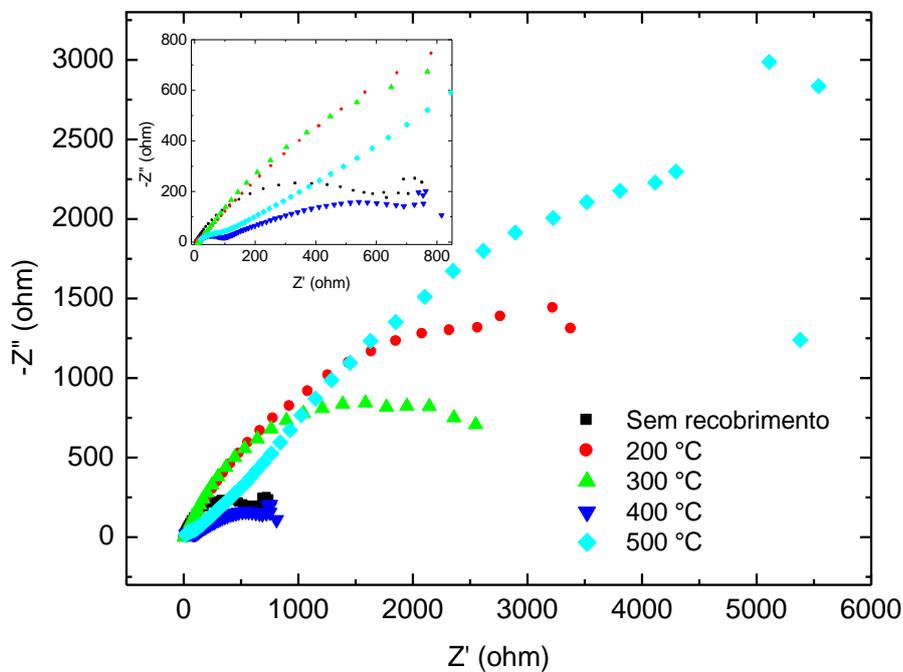


Figura 38. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

O comportamento de um melhor desempenho na proteção contra a corrosão do substrato de aço carbono fica evidenciado no diagrama de fase mostrado na Figura 39 através do aumento de um maior ângulo formado na região de alta frequência pela temperatura de 500 °C em conjunto com o módulo de impedância.

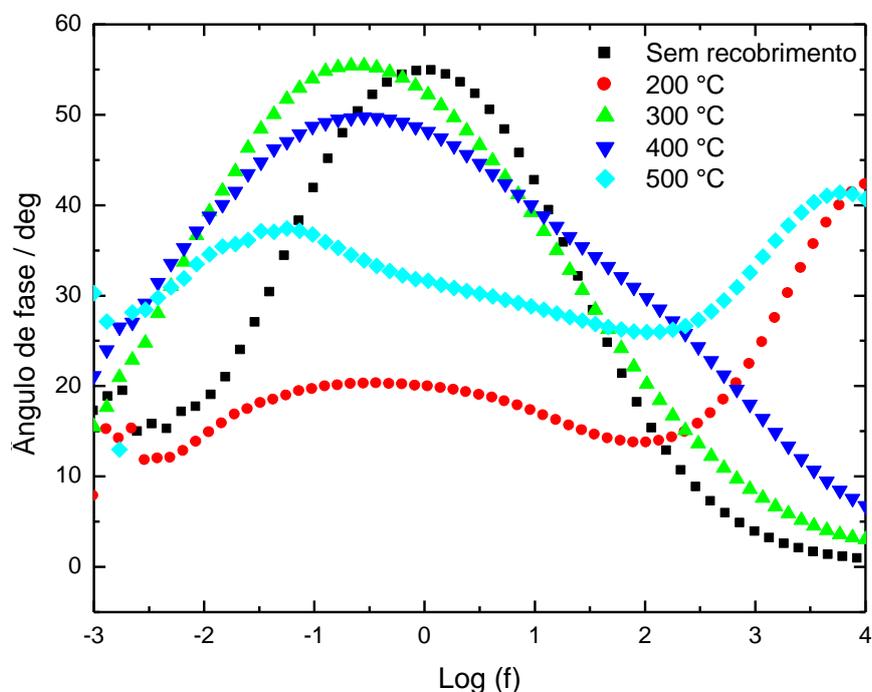


Figura 39. Diagrama de ângulo de fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 150 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

As curvas de potenciais de circuito aberto e as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas de camadas sintetizadas usando nitrato de cério amoniacal com uma concentração de óxido de cério de 200 g L^{-1} , calcinados a 200, 300, 400 e 500 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , pela técnica sol-gel, comparados com o substrato de aço carbono sem recobrimento são mostrados nas Figura 40 e Figura 41, respectivamente. O revestimento calcinado em uma temperatura de 500 °C obteve valores de potenciais de corrosão mais elevado comparado com demais recobrimentos nas demais temperaturas (Figura 41).

De acordo com o potencial de circuito aberto mostrado na Figura 40, o recobrimento realizado na temperatura de calcinação de 400 °C demonstrou uma estabilização do potencial de corrosão até 1 hora de imersão em solução de NaCl mais elevado quando comparado com a temperatura de calcinação de 500 °C, mas esta demonstra que em uma projeção de um tempo

mais prolongado, o mesmo teria uma maior estabilidade no potencial de corrosão, confirmado pelas curvas de polarização potenciodinâmicas mostrados na Figura 41.

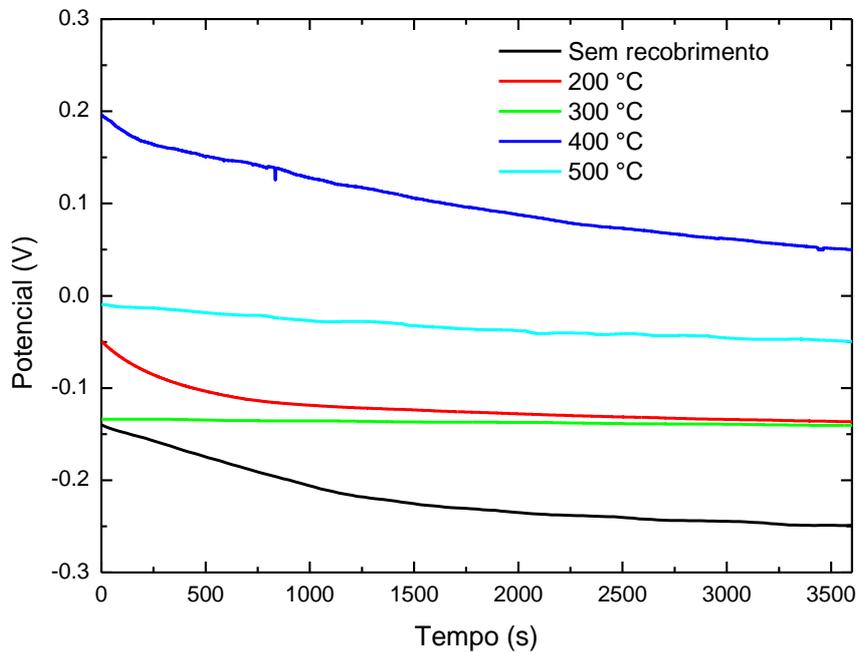


Figura 40. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

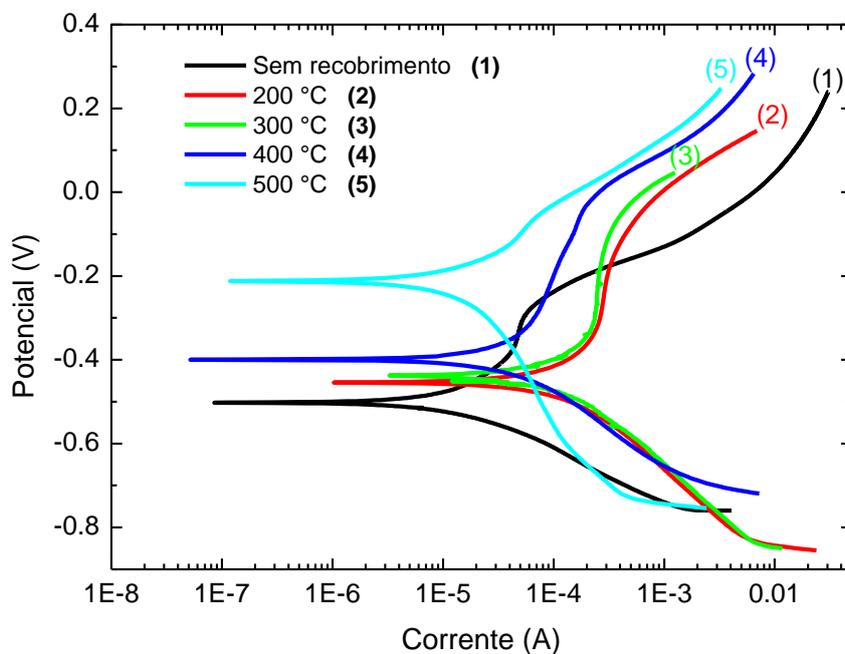


Figura 41. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Nos Gráficos de Bode para o aço carbono revestido, a impedância total dos revestimentos à base de cério sol-gel, calcinado a 500°C, utilizando o nitrato de cério amoniacal como solução precursora, foi mais elevada quando comparados com o aço sem revestimento e demais temperaturas de calcinação, significando terem uma melhor proteção do revestimento contra a corrosão, confirmados pelos maiores arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist representados na Figura 43.

Espectroscopia de impedância eletroquímica dos revestimentos do substrato de aço carbono utilizando nitrato de cério amoniacal com uma concentração de óxido de cério de 200 g L⁻¹, calcinados a 200, 300, 400 e 500 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, pela técnica sol-gel, calcinados em diferentes temperaturas, comparados com o substrato de aço carbono sem recobrimento são mostrados na Figura 42, Figura 43 e Figura 44, após potencial de circuito aberto em uma solução de NaCl a 3,5% após 1 h de imersão. Revestimento calcinado em uma temperatura de 500 °C confirma resultado obtido nos potenciais de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas das Figura 40 e Figura 41, onde valores de impedância e o ângulo de fase em altas frequências são maiores que o substrato de aço sem revestimento e em demais temperaturas de calcinação.

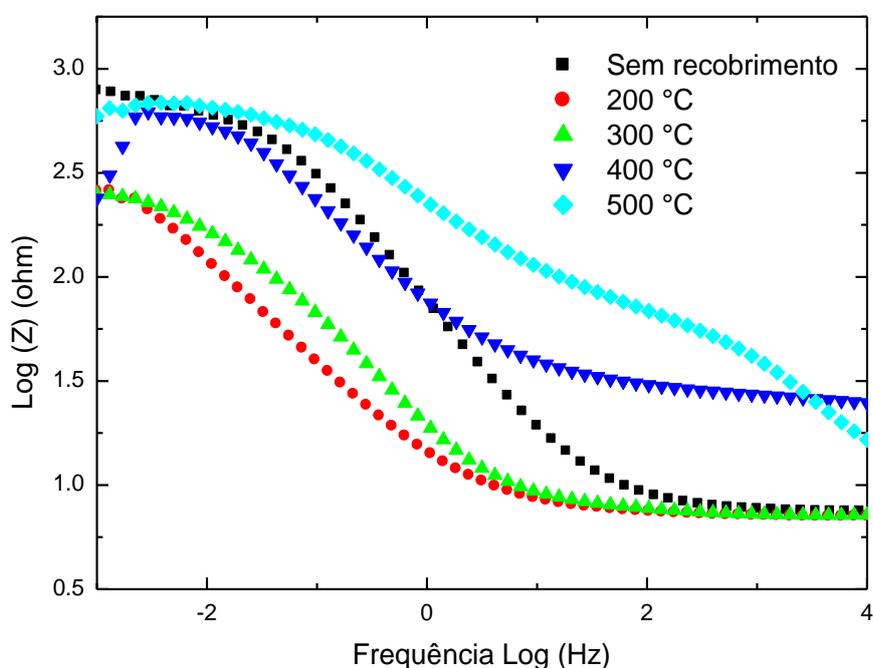


Figura 42. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

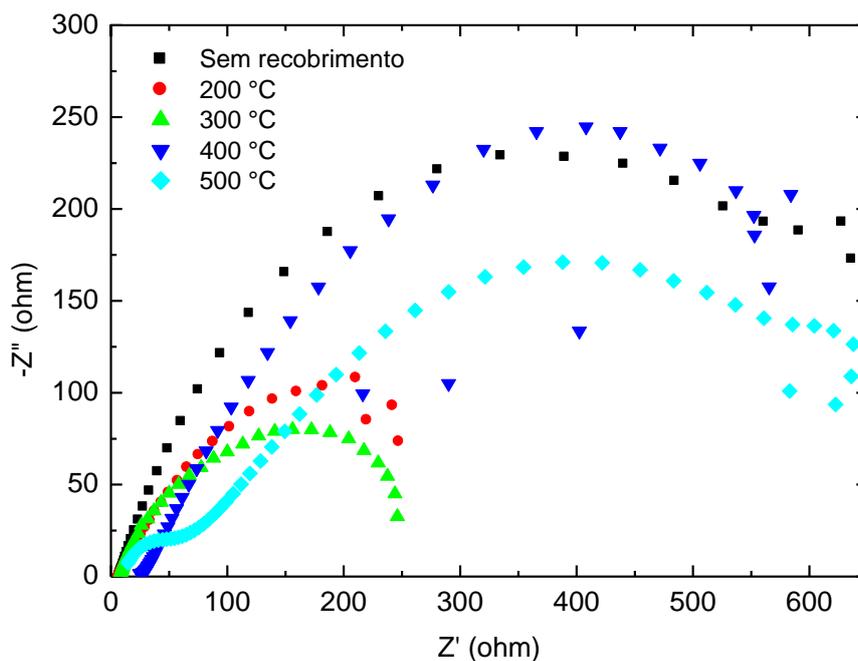


Figura 43. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5% em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

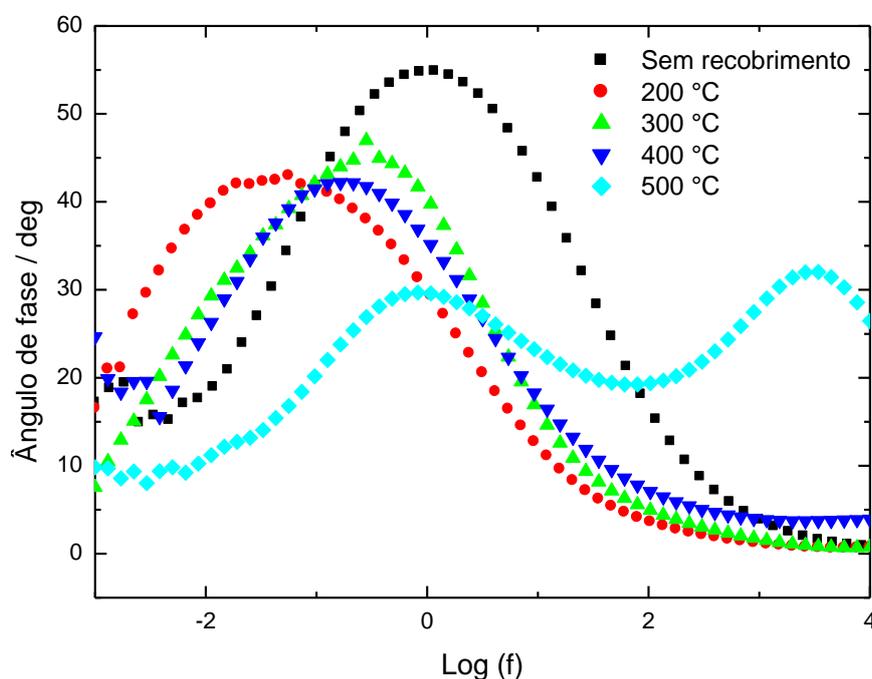


Figura 44. Diagrama de angulo de fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 200 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

4.1.2 Cloreto de cério heptahidratado

Camadas de óxidos de cério depositadas em uma concentração de 100 g L^{-1} , taxas de aquecimento de 1 e $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e diferentes temperaturas de calcinação $200, 300, 400$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e o cloreto de cério heptahidratado como solução precursora através da técnica de revestimento sol-gel, onde análises eletroquímicas foram realizadas para verificar o melhor desempenho contra a corrosão das camadas obtidas.

A Figura 45 e a Figura 46 mostram o potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas, respectivamente, em solução aquosa de NaCl 3,5% em diferentes temperaturas de calcinação, dos eletrodos recobertos com concentração de 100 g L^{-1} e taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. De acordo com potencial de circuito aberto após duas horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %, revestimentos calcinados a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ obtiveram potenciais de corrosão menores comparados com as demais temperaturas (Figura 45), mas verifica-se que em projeções por mais tempo de imersão fica evidenciada uma estabilização dos potenciais de corrosão, confirmada pelas curvas de polarização potenciodinâmicas mostrados na Figura 46. Os potenciais de corrosão dos eletrodos recobertos e calcinados a temperatura de 200°C foram mais elevados comparados com os calcinados nas demais temperaturas e valores de corrente de corrosão também inferiores, caracterizando um melhor desempenho do recobrimento contra a ação corrosiva.

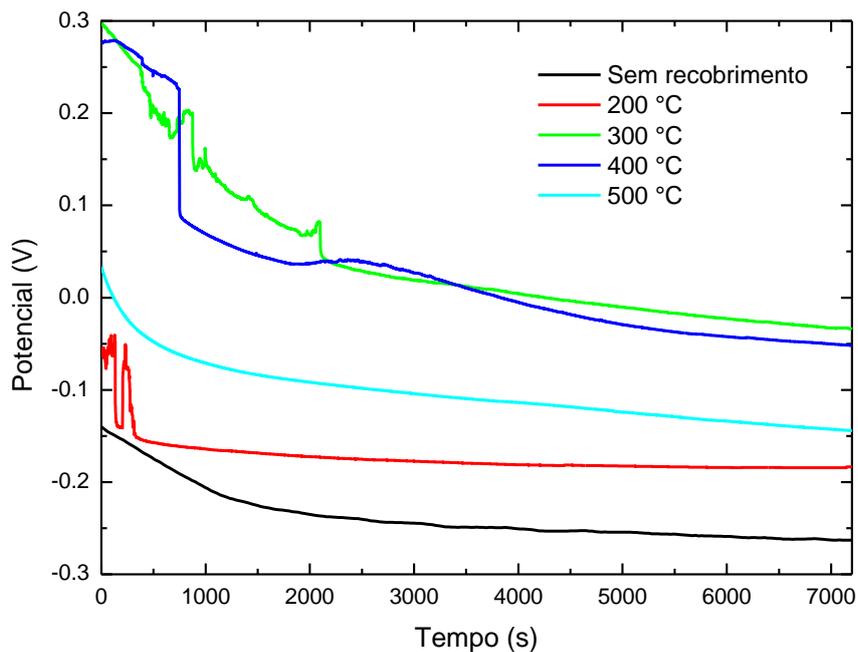


Figura 45. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

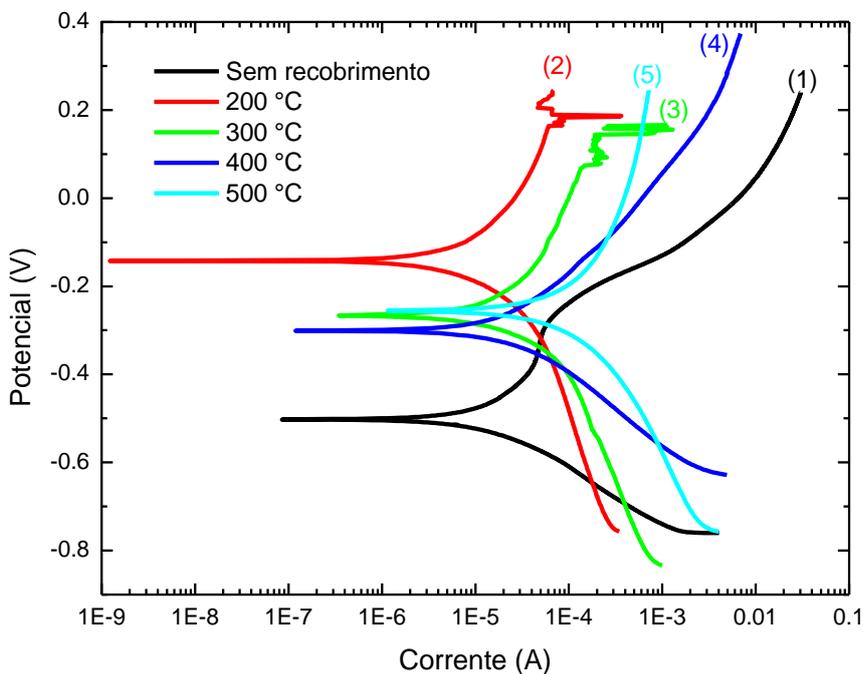


Figura 46. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Na Figura 47 e na Figura 48 são mostrados potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas, respectivamente, em solução aquosa de NaCl 3,5% em

diferentes temperaturas de calcinação, dos eletrodos recobertos com concentração de 100 g L^{-1} e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. De acordo com potencial de circuito aberto após duas horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %, revestimentos calcinados a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ obtiveram potenciais de corrosão menores comparados com as demais temperaturas, mas verifica-se que em projeções por mais tempo de imersão a estabilização dos potenciais de corrosão está de acordo com as curvas de polarização potenciodinâmicas mostrados na Figura 48, onde os eletrodos recobertos e calcinados à temperatura de 200°C os potenciais de corrosão foram mais elevados e os valores de corrente de corrosão inferiores comparados com os calcinados nas demais temperaturas, caracterizando um melhor desempenho do revestimento contra a ação corrosiva.

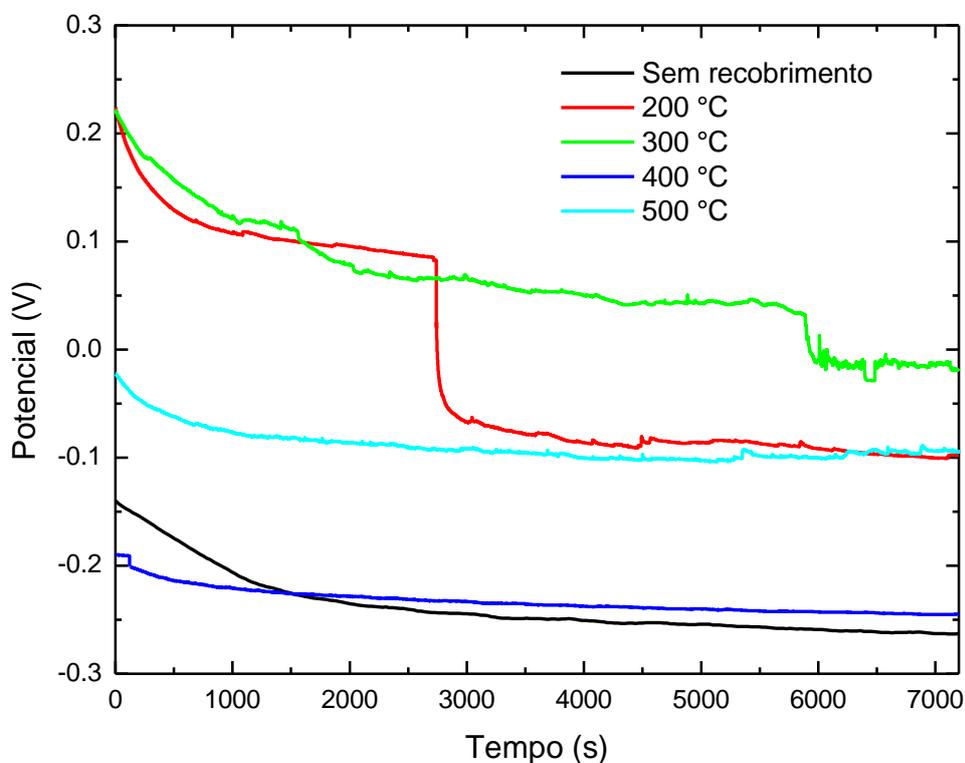


Figura 47. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

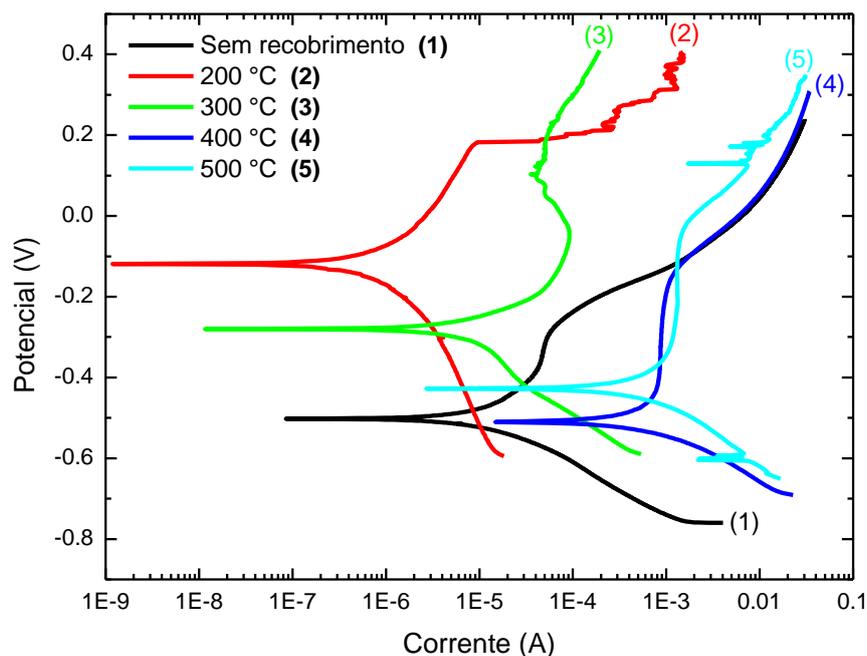


Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

A Tabela 6 mostra os valores de correntes e potenciais de corrosão feitas a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas extraídos na Figura 48 para o aço carbono sem revestimento e com depósitos de CeO_2 pelo método sol-gel, em diferentes temperaturas de calcinação e taxa de aquecimento de 1 e 5 °C min^{-1} . Nestes revestimentos o melhor desempenho foi obtido utilizando uma temperatura de calcinação de 200 °C para ambas as taxas de aquecimento, onde os valores de densidade corrente de corrosão (I_{corr}) e potenciais de corrosão (E_{corr}) foram de $4,61 \times 10^{-6} \text{ A}$ e $-0,144 \text{ V}_{\text{SCE}}$ para a taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} e de $8,40 \times 10^{-7} \text{ A}$ e $-0,256 \text{ V}_{\text{SCE}}$ para a taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , respectivamente.

Tabela 6. Correntes e potenciais de corrosão feitas a partir da Figura 48 das curvas de polarização potenciodinâmicas, para o aço carbono sem recobrimento e com depósitos de CeO₂ pelo método sol-gel, em diferentes temperaturas de calcinação e taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	1 °C min ⁻¹		5 °C min ⁻¹	
Temperatura de calcinação	<i>I</i> _{corr} (A)	<i>E</i> _{corr} (mV vs SCE)	<i>I</i> _{corr} (A)	<i>E</i> _{corr} (V vs SCE)
Sem recobrimento	1,43 × 10 ⁻⁵	-0,503	1,43 × 10 ⁻⁵	-0,503
200 °C	0,46 × 10 ⁻⁵	-0,144	0,084 × 10 ⁻⁵	-0,119
300 °C	2,41 × 10 ⁻⁵	-0,266	1,02 × 10 ⁻⁵	-0,286
400 °C	4,39 × 10 ⁻⁵	-0,300	60,0 × 10 ⁻⁵	-0,505
500 °C	30.365	-0,256	60,0 × 10 ⁻⁵	-0,430

Após estudo dos potenciais de circuito aberto e das curvas de polarização potenciodinâmicas, espectros de impedância eletroquímica foram obtidos do aço carbono sem recobrimento e os revestidos à base de cério pela técnica sol-gel, calcinados em diferentes temperaturas em uma solução de NaCl a 3,5% após 2 h de imersão. Gráficos de impedância Bode para o aço carbono revestido usando cloreto de cério heptahidratado, 100 g L⁻¹, calcinados a 200°, 300°, 400° e 500 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, comparados com o substrato de aço carbono sem recobrimento são mostrados na Figura 49. Valores de impedância do eletrodo recoberto calcinado a 200 °C obteve valores superiores em uma ordem de grandeza comparados ao substrato de aço carbono sem recobrimento.

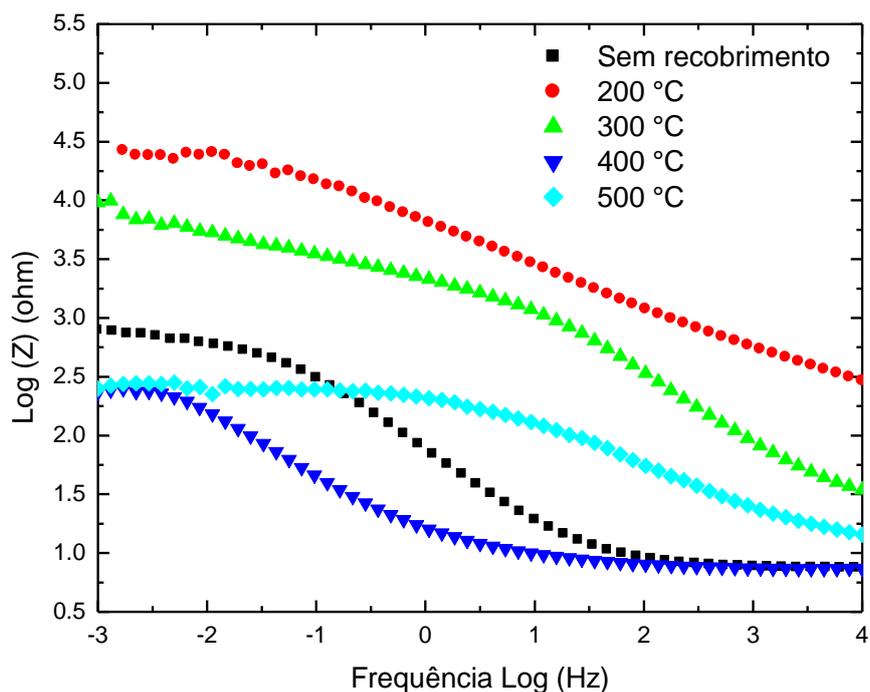


Figura 49. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Arcos capacitivos são evidenciados no recobrimento calcinado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, comparados com as demais temperaturas de calcinação e com o eletrodo de aço carbono sem recobrimento, como mostra o diagrama de Nyquist em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com cloreto de cério heptahidratado 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, como mostra a Figura 50.

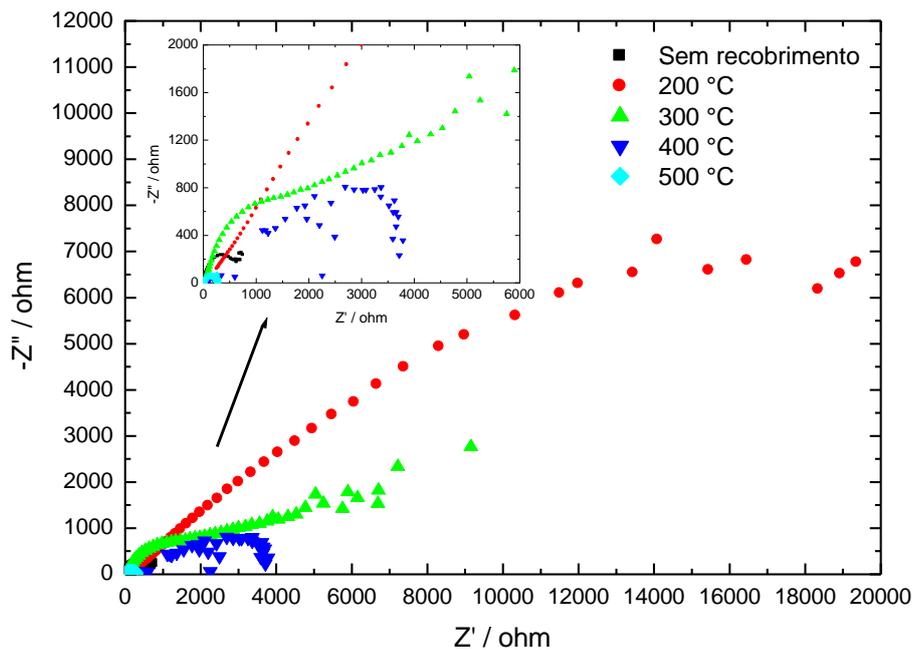


Figura 50. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com cloreto de cério amoniacal, 100 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

O comportamento de um melhor desempenho na proteção contra a corrosão do substrato de aço carbono fica evidenciado no diagrama ângulo de fase mostrado na Figura 51 através do aumento de um maior ângulo formado na região de alta frequência pela temperatura de 200 °C em conjunto com o módulo de impedância, caracterizando um melhor desempenho contra a corrosão impedindo a passagem do eletrólito através da camada de proteção para o substrato de aço carbono.

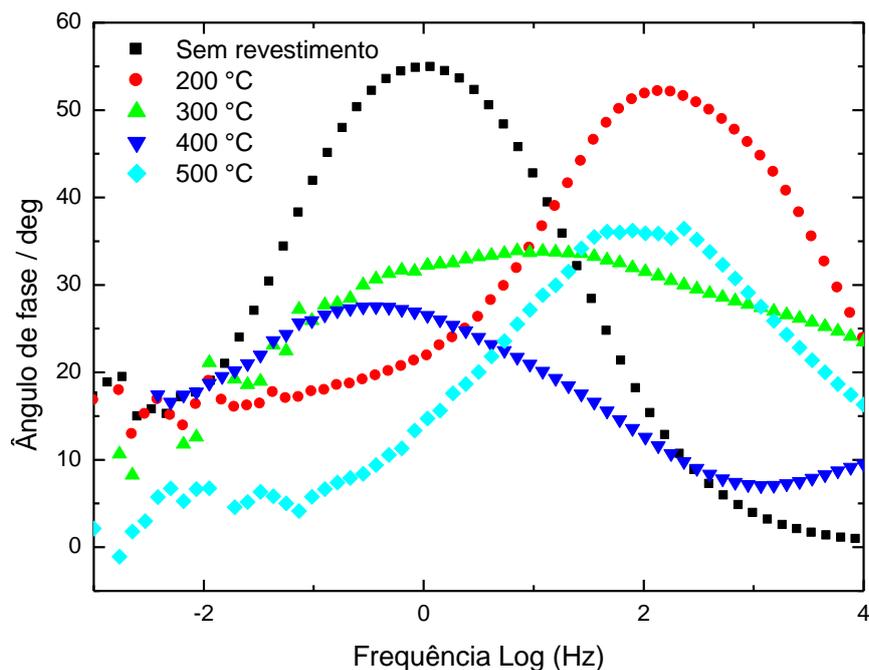


Figura 51. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % em um OCP de 3600 segundos, para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 100 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

4.2 Depósitos de cloretos utilizando líquido iônico como solvente

Na utilização de líquido iônico como solvente para deposição de cloretos foram utilizados o cloreto de cério heptahidratado (CeCl₃.7H₂O), nitrato de cério amoniacal e cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃.6H₂O) como soluções precursoras, nas concentrações de 20, 50 e 100 g L⁻¹ e taxas de aquecimento de 1 e 5 °C min⁻¹. Ensaios preliminares tiveram como objetivo determinar a melhor temperatura de calcinação na formação de camadas de óxidos de cério e melhor proteção contra a corrosão. Foram feitos recobrimentos em diferentes temperaturas de calcinação: 400, 450, 500, 550 e 600 °C.

4.2.1 Cloreto de cério heptahidratado

Na Figura 52 e na Figura 53 se encontram o potencial de circuito aberto e as curvas de polarização potenciodinâmicas, respectivamente, em solução aquosa de NaCl 3,5% em

diferentes temperaturas de calcinação, dos eletrodos recobertos com concentração de 20 g L^{-1} e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. De acordo com potencial de circuito aberto após duas horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %, revestimentos calcinados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ obtiveram potenciais de corrosão maiores comparados com as demais temperaturas. Houve um deslocamento para regiões de maiores potenciais de corrosão e de menores correntes de corrosão do eletrodo recoberto e calcinado a temperatura de 550°C (Figura 53), caracterizando um bom desempenho contra a corrosão devido ao bloqueio pela camada da passagem do eletrólito para o substrato.

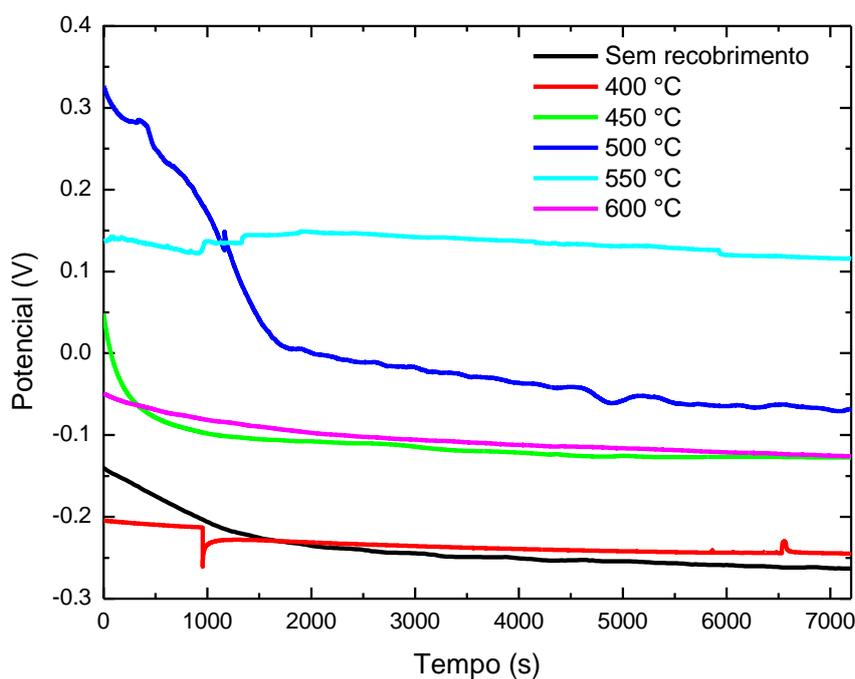


Figura 52. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

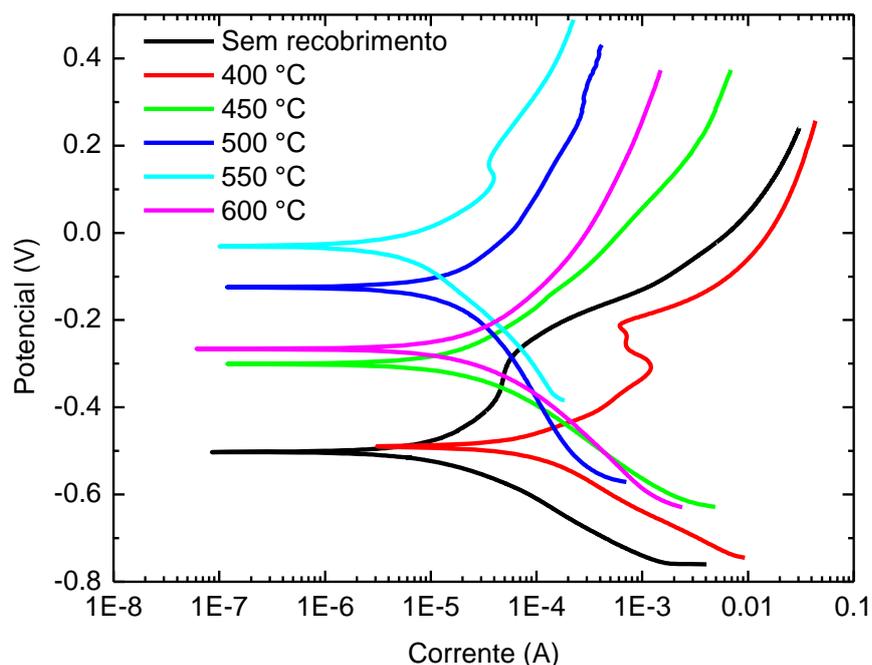


Figura 53. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em todas as temperaturas calcinadas, onde a temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ obteve um melhor desempenho na proteção contra a corrosão como mostra no diagrama de Nyquist da Figura 54. A avaliação de uma boa resistência à corrosão de um sistema em um diagrama de Nyquist está associada a transferências de cargas caracterizadas pela forma dos arcos capacitivos. Quanto maior for o diâmetro apresentado pelo semicírculo no eixo real de impedância (Z'), maior será a passivação contra a ação da corrosão.

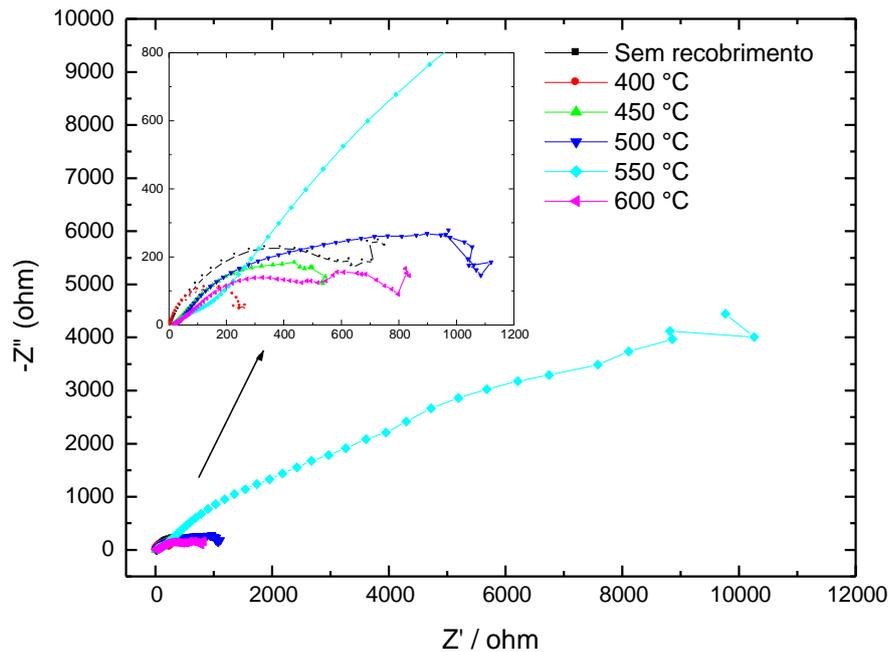


Figura 54. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L^{-1} em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Dados obtidos através da Figura 54 resistência à polarização da amostra revestida com cério e calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ foi cerca de $2,88 \times 10^4 \text{ ohm}$, duas ordens de grandeza acima do eletrodo sem revestimento que foi cerca de $3,8 \times 10^2 \text{ ohm}$. A resistência nas temperaturas de calcinação a 400 , 450 , 500 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ foram $2,76 \times 10^2$, $8,04 \times 10^2$, $1,78 \times 10^3$ e $1,33 \times 10^3 \text{ ohm}$, respectivamente, todas abaixo da resistência da amostra calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

O diagrama de Bode Impedância na Figura 55 confirma o apresentado no diagrama de Nyquist onde o revestimento calcinado na temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ teve um melhor desempenho contra a corrosão do que os outros revestimentos com valores de impedância mais elevados. Nas demais temperaturas de calcinação as curvas de impedância foram semelhantes às curvas do eletrodo que não recebeu camadas de proteção.

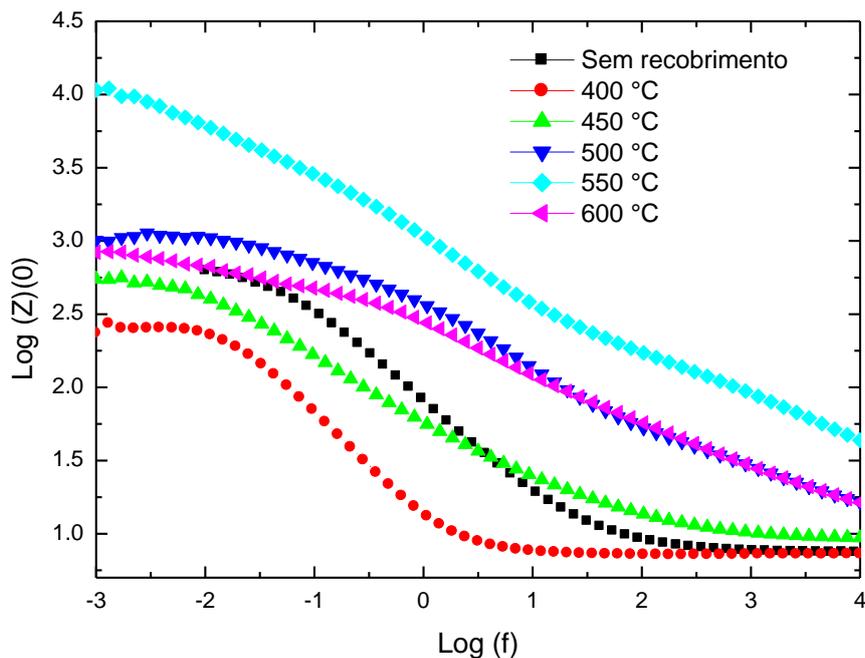


Figura 55. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L^{-1} em um potencial de circuito aberto de 3600 segundos e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

No diagrama de fase na Figura 56 o eletrodo recoberto com cério e calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ tem um maior ângulo capacitivo em regiões de baixa e alta frequência do que as demais temperaturas de calcinação, caracterizando uma melhor proteção contra a corrosão. Observa-se que o substrato sem recobrimento apresenta uma só constante de tempo bastante larga, a qual esta relacionada ao processo de corrosão do metal.

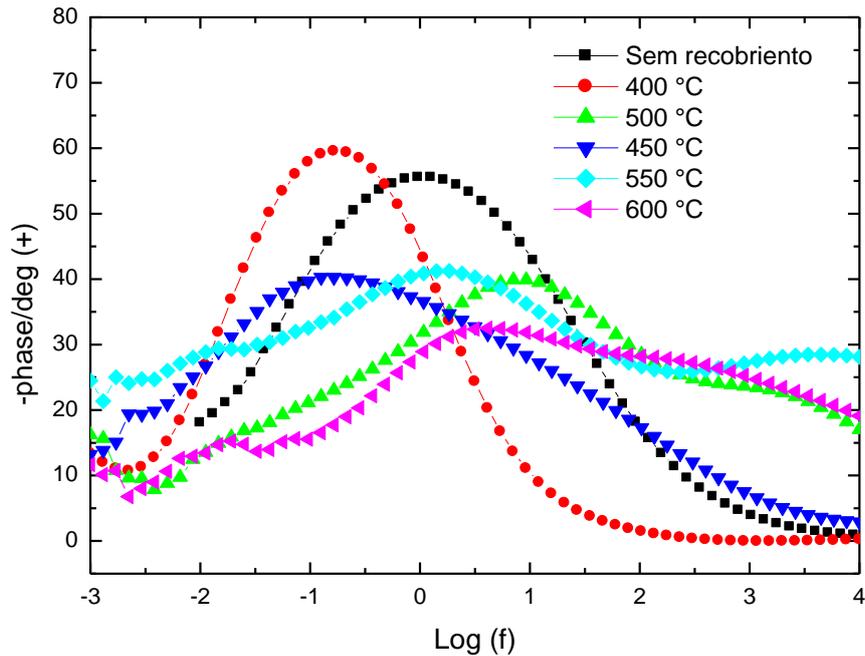


Figura 56. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de cério, 20 g L⁻¹ em um OCP de 3600 segundos e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

A caracterização da morfologia superficial dos depósitos foram realizadas por AFM em 3D e MEV obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo óxidos de cério, 20 g L⁻¹, cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, depositadas a diferentes temperaturas de densificação, utilizando líquido iônico como solvente.

Na Figura 57 mostram-se as imagens realizadas por AFM em 3D, onde o recobrimento realizado com uma temperatura de calcinação de 550 °C apresenta uma superfície lisa e homogênea livre de trincas, bastante compacta, recobrindo totalmente a superfície do substrato do aço carbono, o que indica que a camada pode ser bastante eficiente como uma barreira contra a corrosão. Já as camadas preparadas nas demais temperaturas apresentam camadas não homogêneas com rachaduras e trincas na superfície as quais podem permitir o acesso da solução ao metal ou muito perto dele, ou estas zonas de rachaduras poderiam ser menos resistentes ao ataque corrosivo do meio.

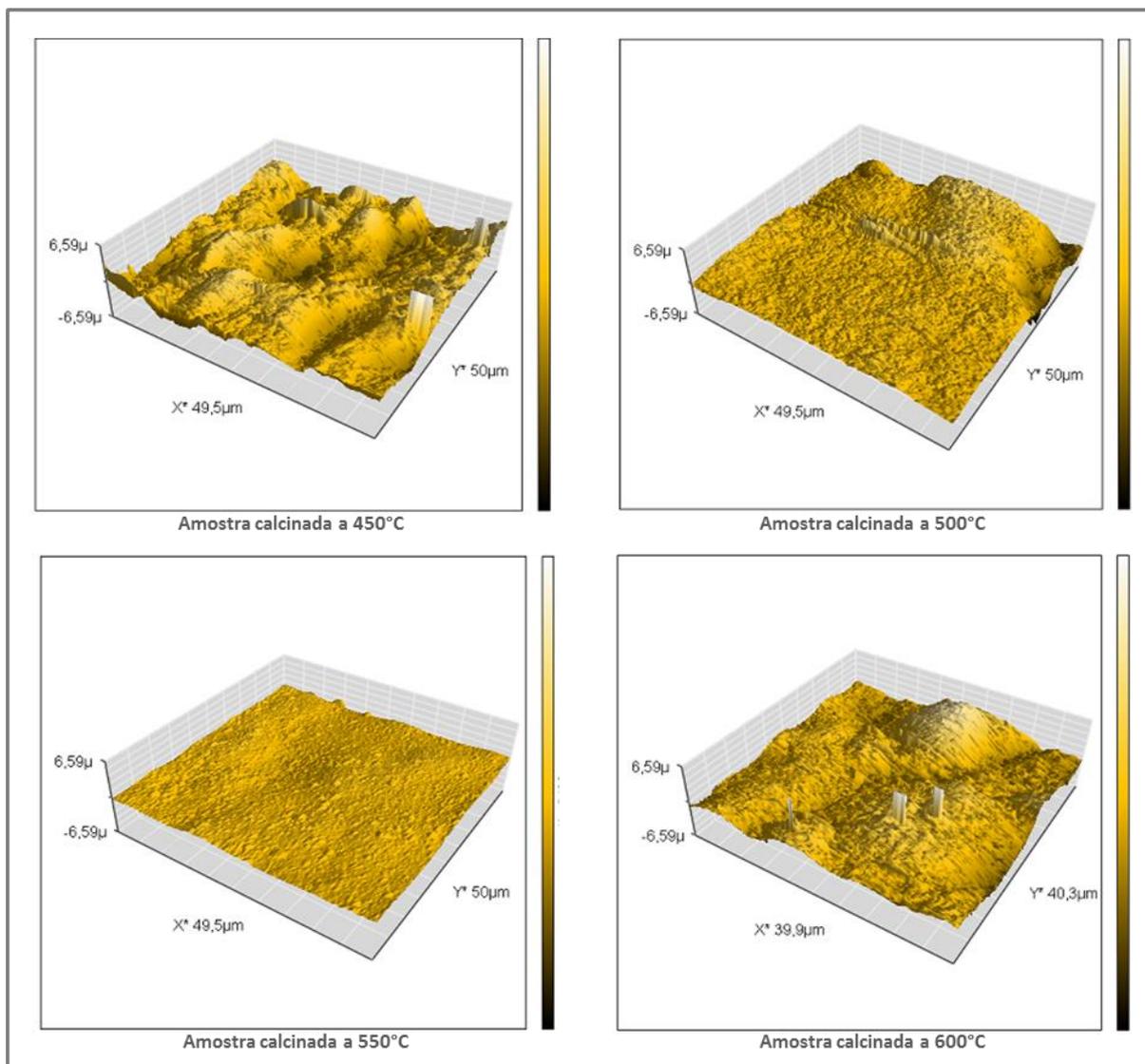


Figura 57. Imagens de AFM em 3D obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo Ce, 20 g L^{-1} , cloreto de cério heptahidratado, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e depositadas a diferentes temperaturas de densificação

Na Tabela 7 estão apresentados os valores das resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) obtidas a partir das curvas de impedância da Figura 55 para os eletrodos revestidos com cério, usando cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, preparadas usando líquido iônico como solvente e calcinados em diferentes temperaturas, assim como para o eletrodo de aço sem revestimento. Observa-se que a resistência obtida sobre o eletrodo preparado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um aumento de $\sim 750 \%$ maior do que aquele observado no metal sem revestimento. Isto mostra claramente que o revestimento é muito eficiente na passivação da superfície do eletrodo e conseqüentemente na proteção contra a corrosão do mesmo.

Observa-se também na Tabela 7 que os valores de R_p calculados para as camadas preparadas usando 450, 500, 550 e 600 °C são todos maiores do que aquele observado no metal sem revestimento exceto para a camada preparada na menor temperatura (400 °C), mostrando que baixas temperaturas não são eficientes na produção de camadas passivadoras contra a corrosão usando o método do líquido iônico.

Tabela 7. Resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) para os eletrodos revestidos com cério, usando cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ preparadas usando um líquido iônico como solvente e calcinados em diferentes temperaturas, assim como, para o eletrodo de aço sem revestimento.

	R_s / ohm	R_p / ohm
Sem revestimento	16,3701	384,965
400 °C	10,1171	276,134
450 °C	10,3128	804,397
500 °C	34,6487	1.786,30
550 °C	287,412	28.776,70
600 °C	142,800	1.332,64

A Tabela 8 apresenta os potenciais de corrosão (E_{corr}) e correntes de corrosão (I_{corr} (A)) obtidas a partir das curvas de impedância da Figura 55 onde os valores do potencial de corrosão e de corrente de corrosão do eletrodo recoberto com óxido de cério e calcinado a 550 °C se mostrou com um melhor desempenho contra a corrosão, comparado com o eletrodo sem revestimento e com os eletrodos recobertos e calcinados nas demais temperaturas, em conformidade com os resultados obtidos na Tabela 7.

Tabela 8. Potenciais de corrosão (E_{corr}) e correntes de corrosão (I_{corr} (A)) para os eletrodos revestidos com cério, usando cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ preparadas usando um líquido iônico como solvente e calcinados em diferentes temperaturas, assim como, para o eletrodo de aço sem revestimento.

	E_{corr} (V _{SCE})	I_{corr} (A)
Sem revestimento	-0,503	$1,43 \times 10^{-5}$
400 °C	-0,491	$11,6 \times 10^{-5}$
450 °C	-0,300	$2,16 \times 10^{-5}$
500 °C	-0,125	$1,59 \times 10^{-5}$
550 °C	-0,030	$0,61 \times 10^{-5}$
600 °C	-0,265	$2,03 \times 10^{-5}$

Na Figura 58 mostra imagens de MEV, com ampliação de 2000 vezes, onde o recobrimento realizado com a temperatura de calcinação de 550 °C apresenta uma superfície lisa e homogênea, comparada com as demais temperaturas de calcinação e imagens de AFM em 3D em conformidade com as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 54, Figura 55 e Figura 56).

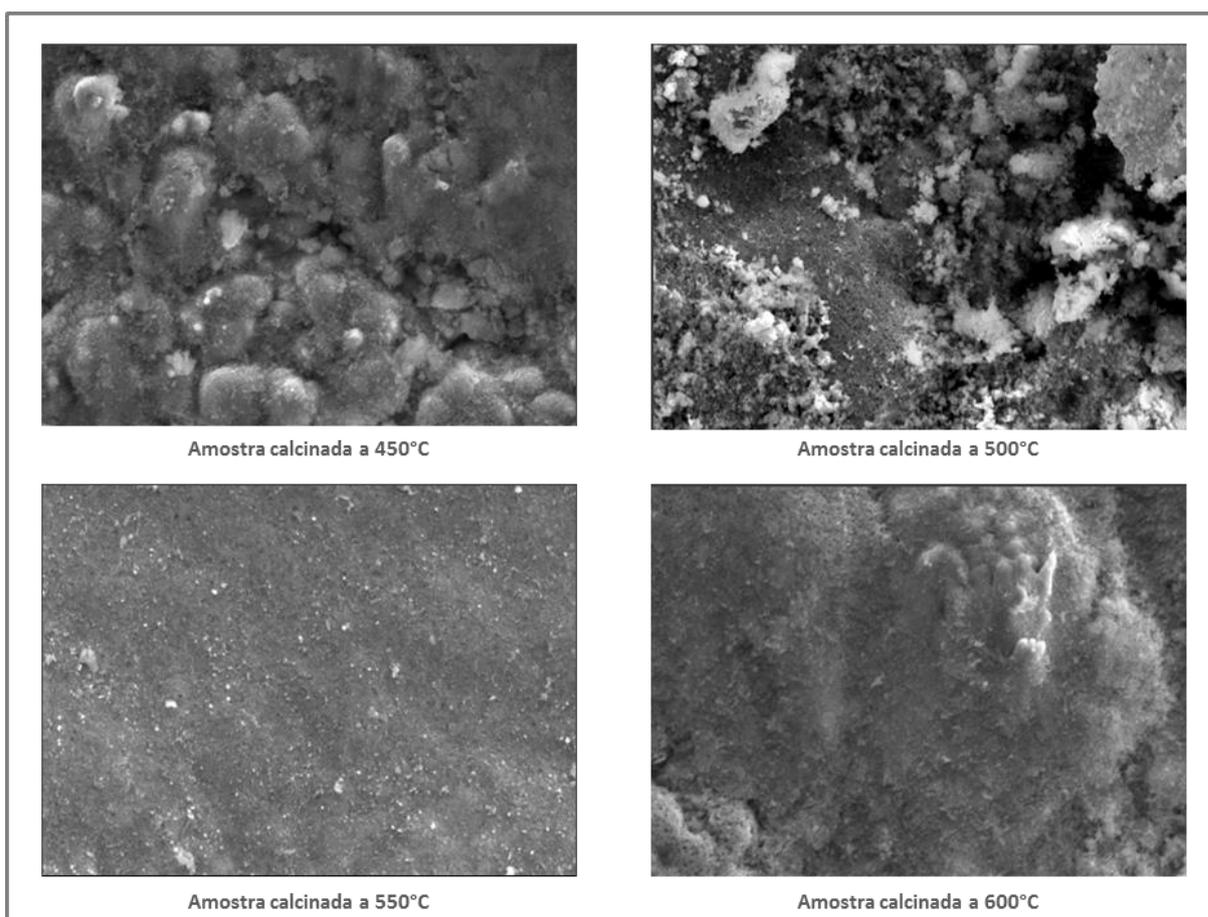


Figura 58. MEV obtidas sobre os corpos-de-prova de aço carbono recobertos com camadas contendo Ce, 20 g L⁻¹, cloreto de cério heptahidratado, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, depositadas a diferentes temperaturas de densificação.

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 59 mostra o comportamento do aço SAE 1020 sem revestimento em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5 %, onde nas primeiras 8 horas de imersão existe um comportamento acelerado de corrosão e após este período existe um processo de passivação bloqueando o processo corrosivo, talvez pela formação de camadas de óxidos na superfície do eletrodo. Nos tempos após 8 e 24 horas de

imersão os arcos capacitivos de impedância são equivalentes, demonstrando assim a desaceleração do processo corrosivo.

Entretanto, observa-se que até os 6 dias de imersão, o processo corrosivo começa novamente e a superfície do arco continua sendo degradada, mas após este período até o 30º dia de exposição, verificou-se uma nova etapa de passivação com o bloqueio do processo de corrosão, onde pode ser observado pelos arcos capacitivos da Figura 59 e os valores crescentes de R_p da Tabela 9, que após 30 dias de permanência chega a valores aproximados ao primeiro dia na solução de NaCl 3,5%.

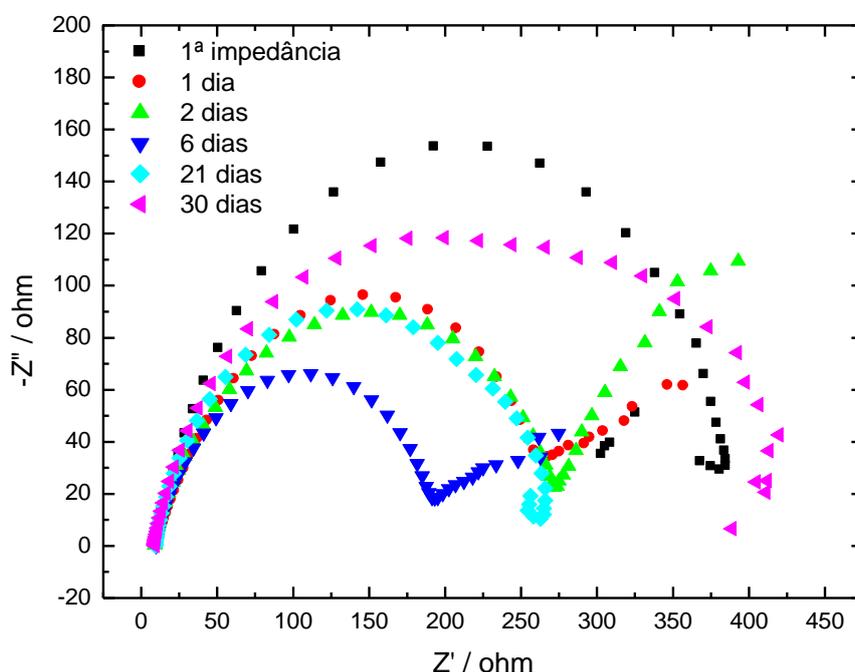


Figura 59. Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 sem recobrimento em diferentes tempos de permanência na solução de 3,5% de NaCl .

Tabela 9. Resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) obtidas a partir das curvas de impedância da Figura 59 para o aço carbono 1020 sem recobrimento em diferentes tempos de permanência na solução de 3,5% de NaCl.

Tempo de imersão	R_s / ohm	R_p / ohm
1ª Impedância	16,370	393,37
8 horas depois	18,170	263,44
24 horas depois	5,8984	286,01
6 dias depois	3,8838	201,725
21 dias depois	7,8051	257,576
30 dias depois	2,6767	384,585

Por outro lado, quando o eletrodo recoberto com camada de proteção de cério, cloreto de cério heptahidratado, 20 g L^{-1} , preparada pelo método do líquido iônico e calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 60, é submetido a experimentos de impedância a diferentes tempos de imersão em solução salina o comportamento é um tanto diferente comparado ao eletrodo sem recobrimento (Figura 59). Inicialmente se observa claramente uma grande diminuição do arco capacitivo nos primeiros 10 dias de imersão provavelmente devido à dissolução de parte da camada que não foi aderida completamente ou menos provável ao ataque corrosivo à superfície do metal. Esta diminuição da impedância continua de forma menos acentuada nos próximos 30 dias indicando que a velocidade de dissolução, ou o processo corrosivo, está diminuindo drasticamente.

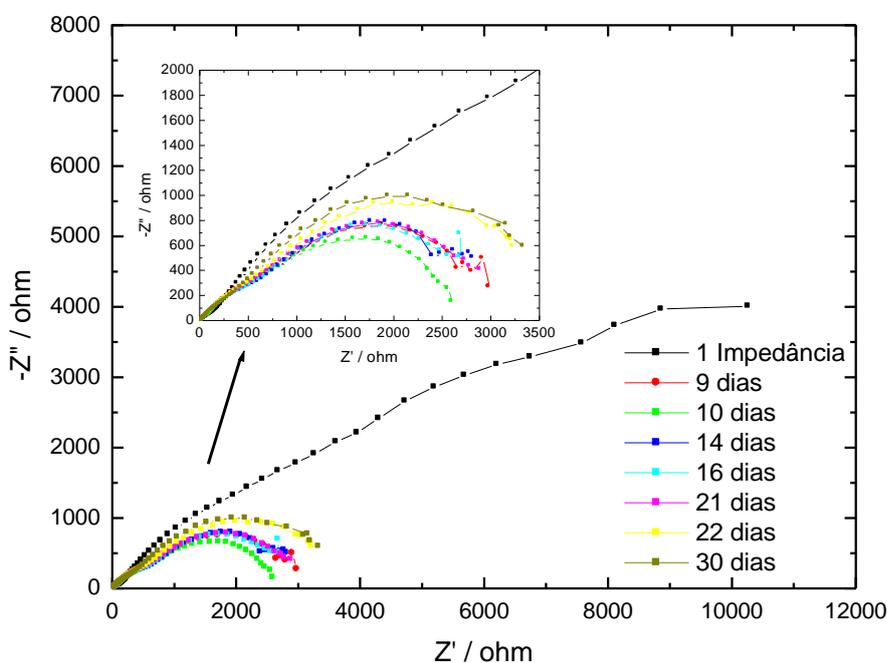


Figura 60. Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 em solução de NaCl 3,5 % em diferentes tempos de imersão calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ com camadas de cloreto de cério e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Entretanto, e contrário ao esperado, depois de 14 dias de imersão há um aumento na magnitude do arco capacitivo que se mantém aproximadamente constante nos próximos sete dias, mostrando claramente que há uma recuperação ou estabilização da camada. Neste sentido é sabido que o Ce^{3+} tende a oxidar facilmente a Ce^{4+} na presença de oxigênio atmosférico e umidade condensada (BUCHHEIT, et al., 2002) e que pode também se converter a Ce^{4+} pela precipitação de óxidos e hidróxido de cério em sítios catódicos como consequência de um incremento no pH nas vizinhanças de um defeito (WANG, et al., 2007). Adicionalmente, o Ce^{4+}

pode ser liberado à solução desde uma camada inorgânica e este pode encontrar condições redutoras, tais como, aquelas apresentadas por uma superfície de um metal exposto (por corrosão) e reduzir-se até Ce^{3+} com a consequente diminuição da solubilidade do Ce.

A precipitação de óxidos hidratados de cério sobre uma área atacada por corrosão pode suprimir uma posterior corrosão. Esta proteção ativa, que é também conhecida como auto-cura ou auto-regeneração, foi observada nos depósitos de cério preparados pelo método do líquido iônico. Um comportamento bastante similar foi descrito por SALAZAR-BANDA *et al.* (2009) quando preparou camadas anti-corrosivas a base de óxidos de cério pelo método sol-gel. Naquela publicação o comportamento de auto-cura foi observado quando um pequeno defeito era realizado na superfície da camada protetora. Esta capacidade de auto-cura foi também relatada para camadas de conversão de cério preparadas por deposição química (BUCHHEIT, *et al.*, 2002 e MONTEMOR, *et al.*, 2007) e por sol-gel (TRABELSI, *et al.*, 2005 e YASAKAU, *et al.*, 2008).

O comportamento do sistema pode ser avaliado quantitativamente usando os valores de R_p calculados a partir das curvas de impedância. Assim, na Tabela 10 observa-se que após 20 h de imersão os valores oscilam entre 3.435,00 ohm e 3.717,39 ohm, sendo estáveis e mostrando que a camada foi regenerada e que o processo de corrosão não foi adiante na degradação da superfície.

Tabela 10. Resistências da solução (R_s) e à polarização (R_p) obtidas a partir das curvas de impedância da Figura 19 para do aço carbono 1020 recoberto com cloreto de cério e calcinado a uma temperatura de 550 °C em diferentes tempos de permanência na solução de 3,5% de NaCl.

Tempo de imersão	R_s / ohm	R_p / ohm
1ª Impedância	-287,412	28.776,7
20 horas depois	71,2953	3.505,24
26 horas depois	20,214	3.391,37
6 dias depois	65,6695	3.717,39
8 dias depois	75,5241	3.435,00
13 dias depois	47,1907	3.611,91
14 dias depois	24,9503	1.678,51
30 dias depois	3,90656	3.032,75

Na Figura 61 são apresentados os valores de impedância do eletrodo de aço carbono recoberto com óxido de cério depositados através do método do líquido iônico a 550 °C, taxa

de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, comparado com o eletrodo sem recobrimento. O eletrodo com a camada protetora de cério, nos primeiros 10 dias de permanência na solução de NaCl, apresenta um processo de corrosão e a partir daí inicia-se um processo de passivação impedindo o avanço do ataque da corrosão.

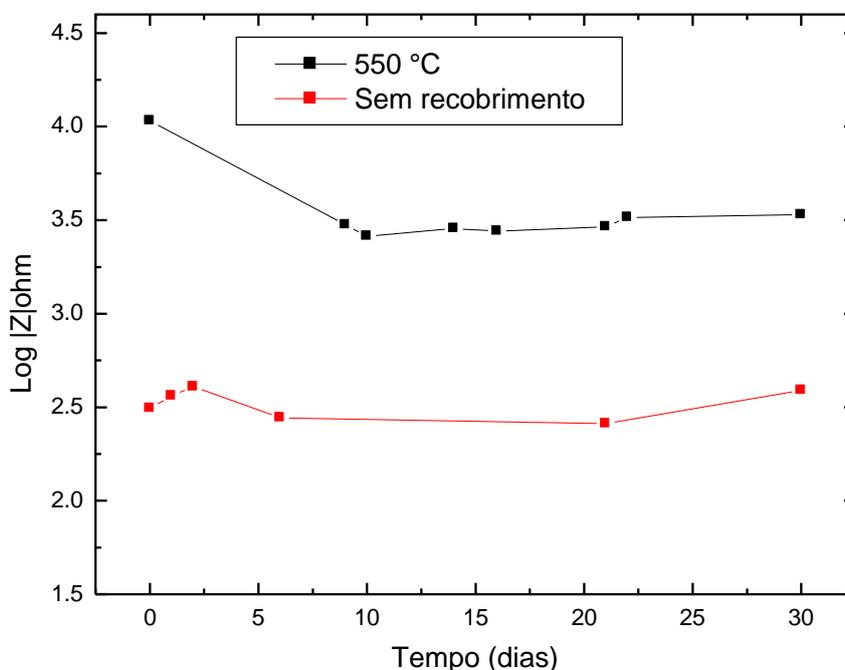


Figura 61. Capacitância em função do tempo de permanência em solução de NaCl 3,5% para eletrodo de aço carbono SAE 1020 recoberto com cloreto de cério calcinado a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sem recobrimento.

4.2.2 Nitrato de cério amoniacal

A Figura 62 mostra o potencial de circuito aberto dos eletrodos calcinados em diferentes temperaturas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L^{-1} , com taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e do eletrodo sem revestimento. O eletrodo calcinado à temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ obteve uma estabilidade à corrosão em potenciais mais elevados que os demais eletrodos e o eletrodo sem recobrimento. Eletrodos recobertos com as temperaturas de calcinação de 400 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ não calcinaram, devido estas temperaturas serem consideradas baixas para formarem óxidos.

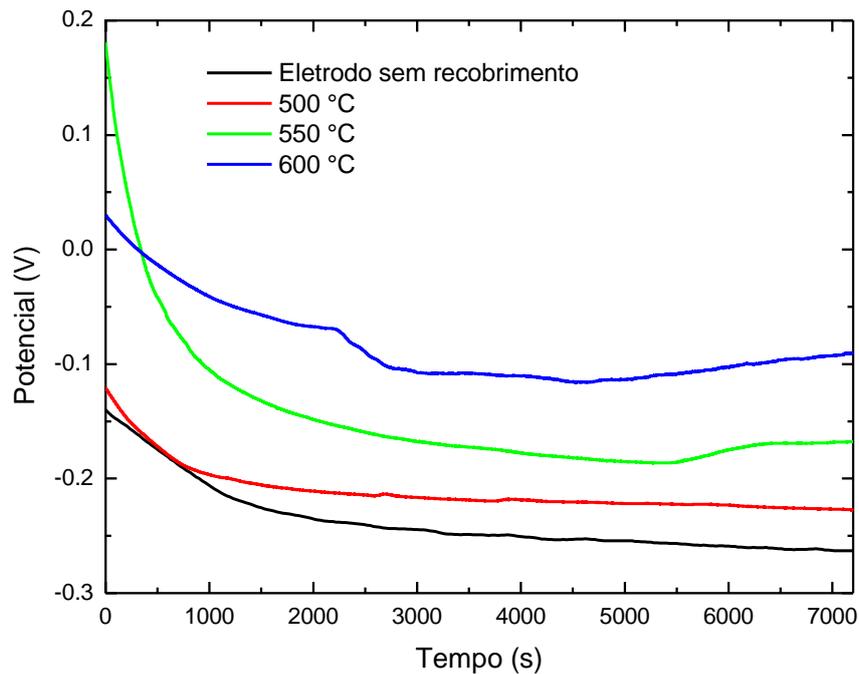


Figura 62. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nítrato de cério, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

Na Figura 63 tem-se as curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cério, usando o nítrato de cério amoniacal, com concentração de óxido de cério de 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. Potenciais de corrosão mais elevados foram observados em todas as temperaturas de calcinação, comparados ao eletrodo de aço carbono sem revestimento, sendo a temperatura 600 °C onde ocorreu o potencial mais elevado.

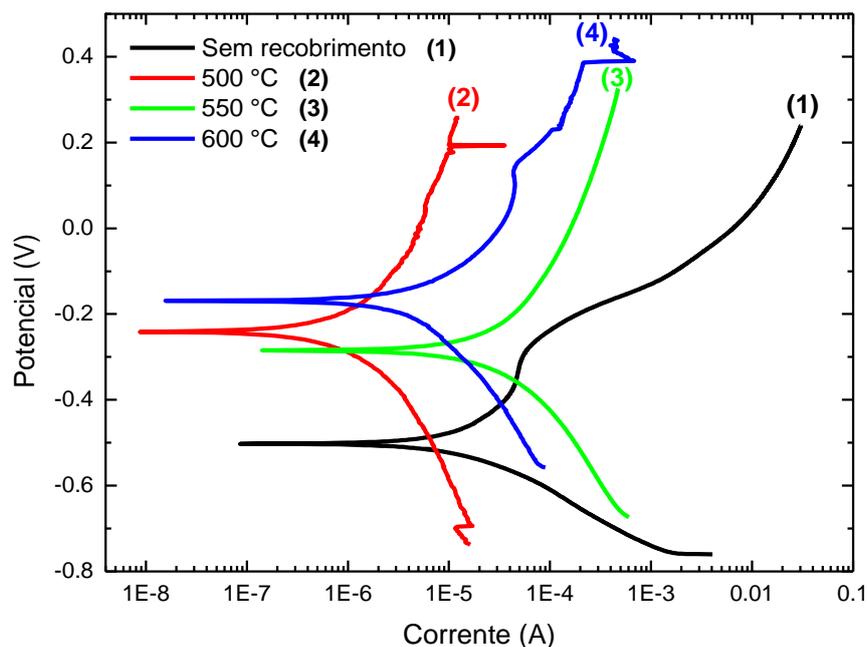


Figura 63. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A Figura 64 mostra o potencial de circuito aberto dos eletrodos calcinados em diferentes temperaturas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L^{-1} , com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e do eletrodo sem revestimento. O eletrodo calcinado à temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ obteve uma estabilidade à corrosão em potenciais mais elevados que os demais eletrodos e o eletrodo sem revestimento, confirmado pelos valores obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmicas apresentados na Figura 65, onde houve um deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais elevados comparados com as demais temperaturas de calcinação e com o eletrodo sem revestimento.

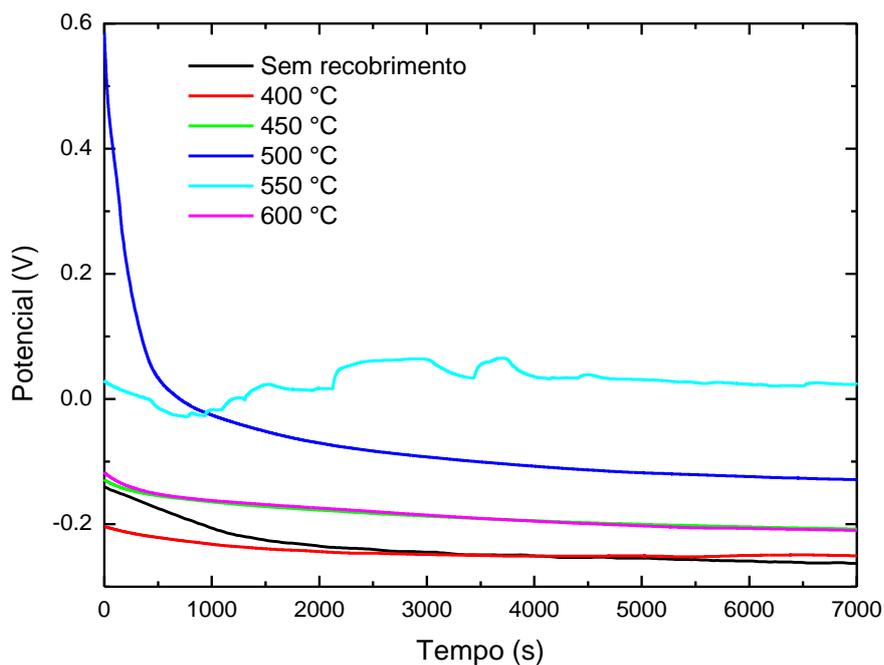


Figura 64. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

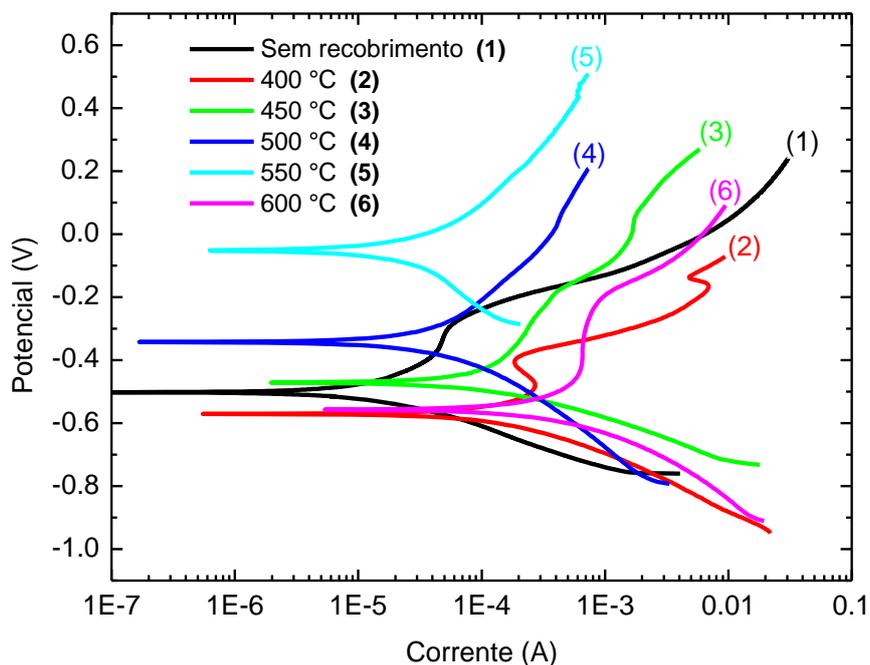


Figura 65. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em todas as temperaturas calcinadas, onde a temperatura de 550 °C obteve um melhor desempenho na proteção contra a corrosão como mostra no diagrama de Bode Impedância (Figura 66). Os valores de impedância confirmam o apresentado no diagrama de Nyquist na Figura 67 onde o recobrimento calcinado na temperatura de 550 °C teve um melhor desempenho contra a corrosão do que os outros recobrimentos com valores de impedância mais elevados.

A avaliação de uma boa resistência à corrosão de um sistema em um diagrama de Nyquist está associada a transferências de carga caracterizadas pela forma dos arcos capacitivos. Quanto maior for o diâmetro apresentado pelo semicírculo no eixo real de impedância (Z'), maior será a passivação contra a ação da corrosão.

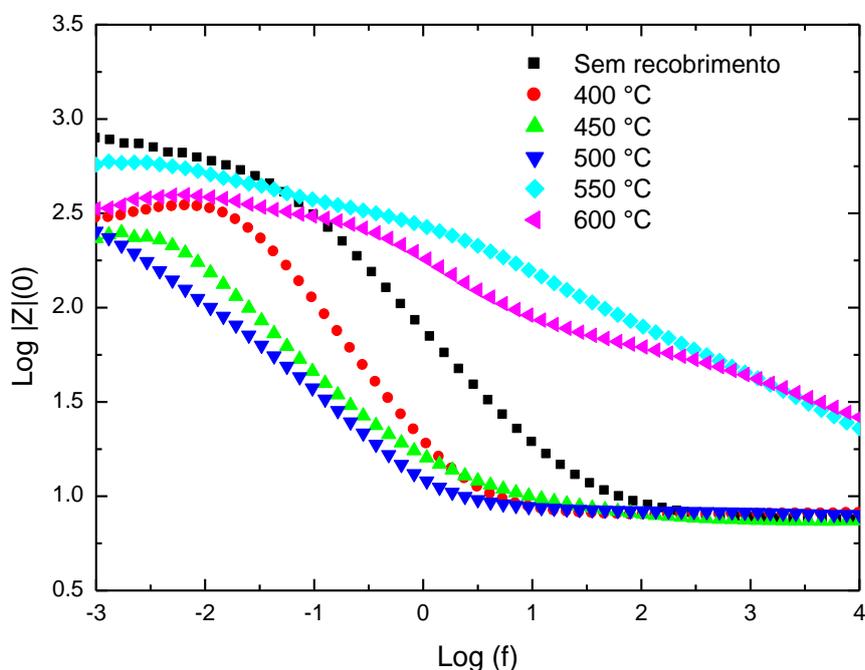


Figura 66. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

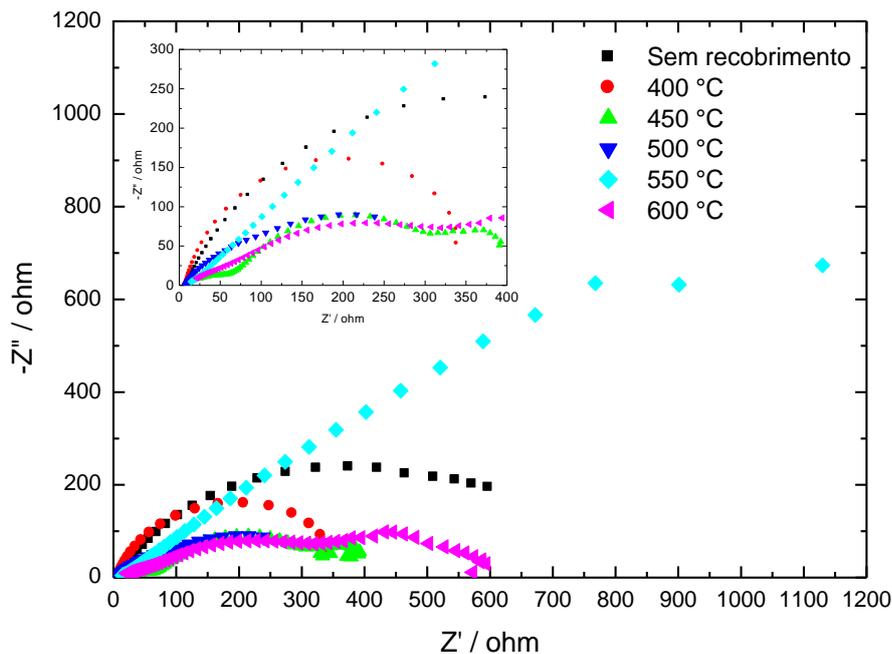


Figura 67. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

No diagrama de ângulo de fase na Figura 68 o eletrodo recoberto com cério e calcinado a 550 °C tem um maior ângulo capacitivo em regiões de baixas e altas frequências que as demais temperaturas de calcinação, caracterizando uma melhor proteção contra a corrosão.

Observa-se que o substrato sem recobrimento apresenta uma só constante de tempo bastante larga, a qual está relacionada ao processo de corrosão do metal.

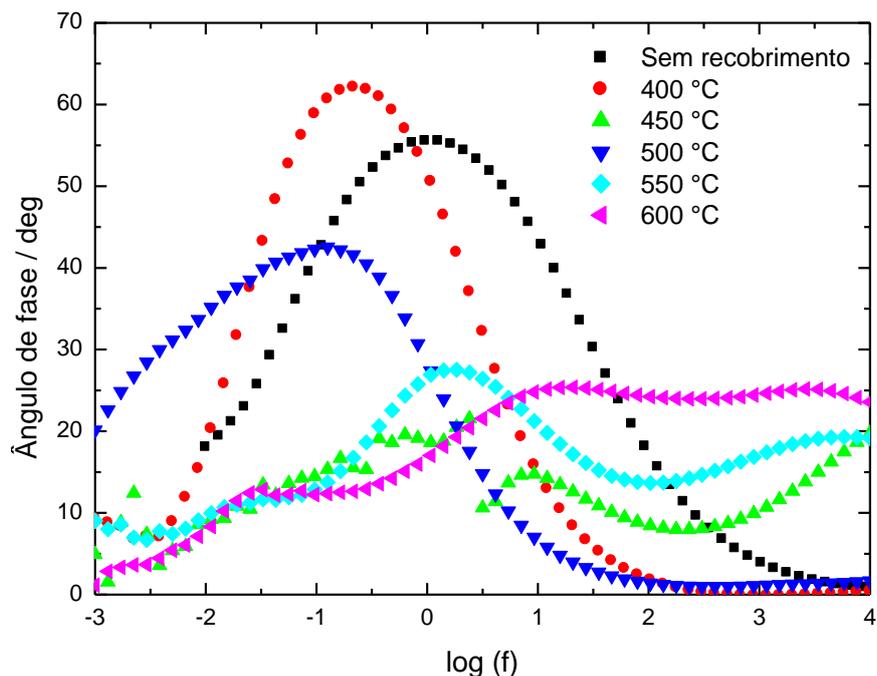


Figura 68. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

A Figura 69 mostra o potencial de circuito aberto dos eletrodos calcinados em diferentes temperaturas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L⁻¹, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e do eletrodo sem revestimento através do método do líquido iônico. O eletrodo calcinado à temperatura de 600 °C obteve um deslocamento dos potenciais de corrosão e de correntes de corrosão para regiões mais nobres que os eletrodos calcinados nas demais temperaturas e o eletrodo sem revestimento, confirmado pelos valores obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmicas apresentados na Figura 70, onde houve um deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais elevados e menores valores de correntes de corrosão comparados com as demais temperaturas de calcinação e com o eletrodo sem revestimento.

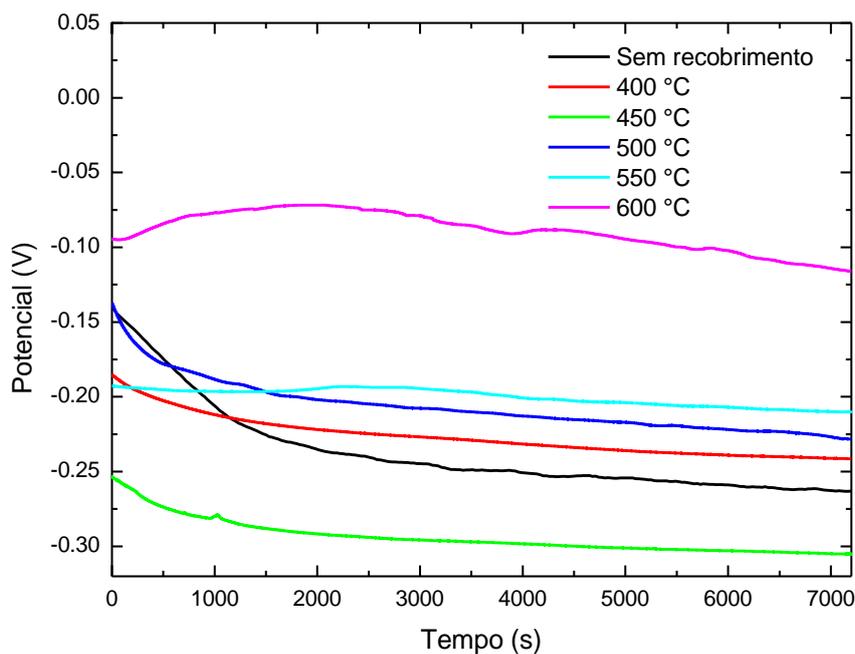


Figura 69. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Em conformidade com os resultados obtidos através dos potenciais de circuito aberto e das curvas de polarização potenciodinâmicas apresentados nas Figura 69 e Figura 70, do aço carbono sem revestimento e os revestidos à base de cério pelo método do líquido iônico, calcinados nas temperaturas de 400, 450, 500, 550° e 600 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em uma solução de NaCl a 3,5% após 2 h de imersão.

Espectros de espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentados em diagramas de Bode impedância Figura 71, confirmam o melhor desempenho contra a corrosão no eletrodo recoberto com cério a temperatura de calcinação de 600 °C onde o mesmo apresenta valores de impedância superiores comparados com as demais temperaturas de calcinação e o aço carbono sem revestimento.

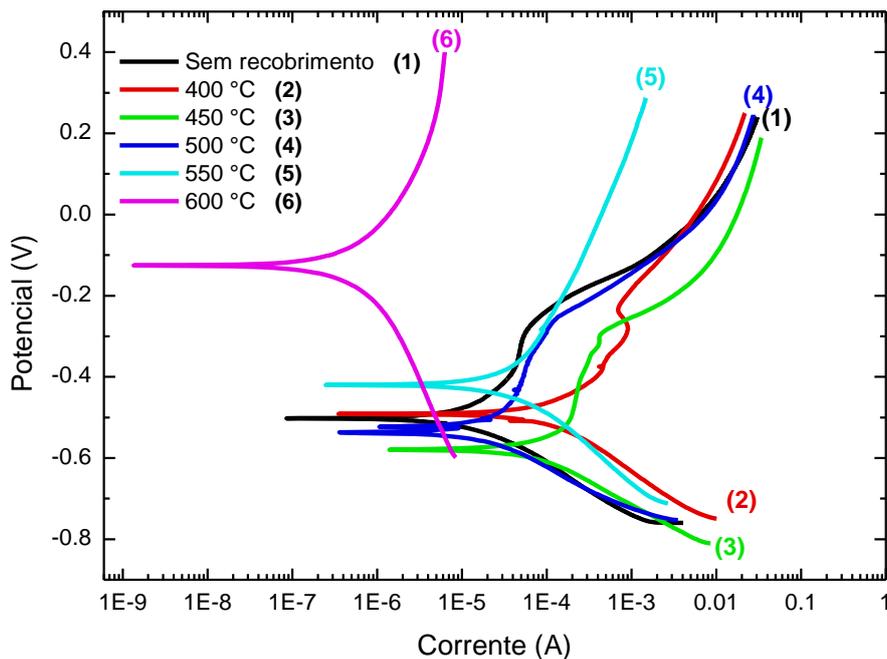


Figura 70. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

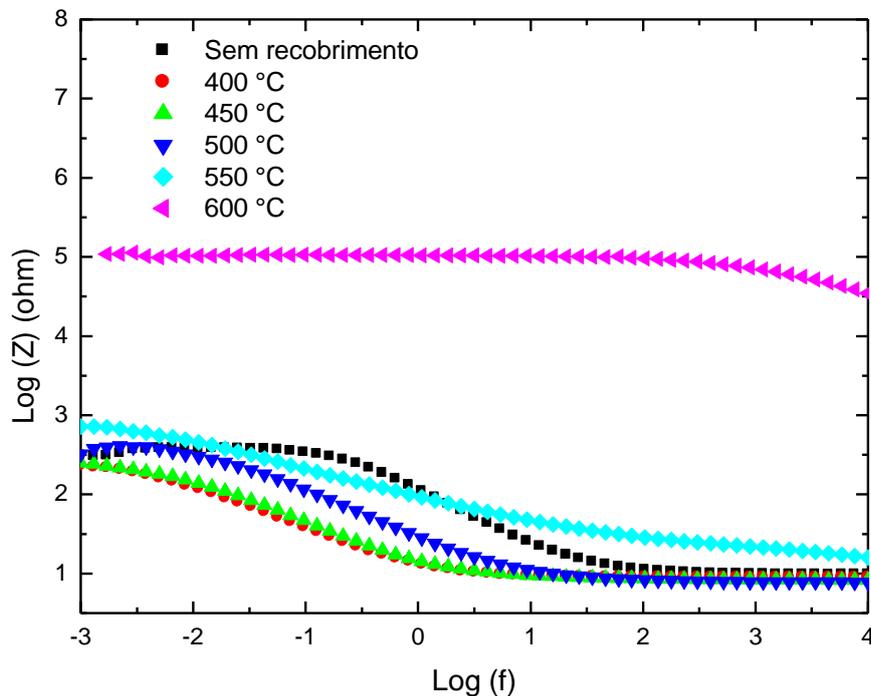


Figura 71. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Diagrama de Nyquist (Figura 72) mostra a formação de um arco capacitivo maior, quando comparado com os demais eletrodos recobertos nas demais temperaturas, caracterizando um melhor desempenho contra a corrosão do eletrodo calcinado a temperatura de 600 °C confirmado também pelo diagrama de fase na Figura 73 onde o mesmo apresenta ângulos mais elevados na região de altas frequências.

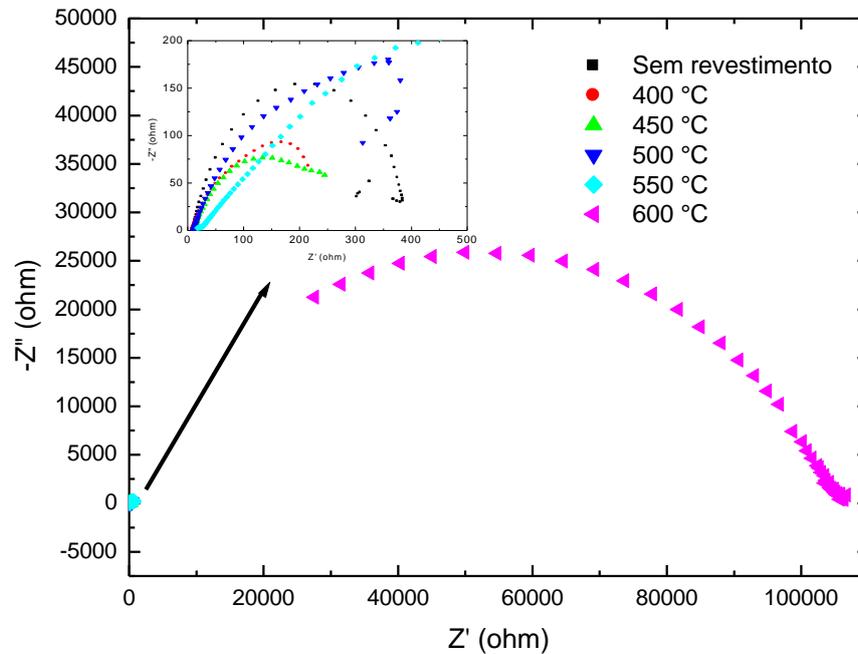


Figura 72. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

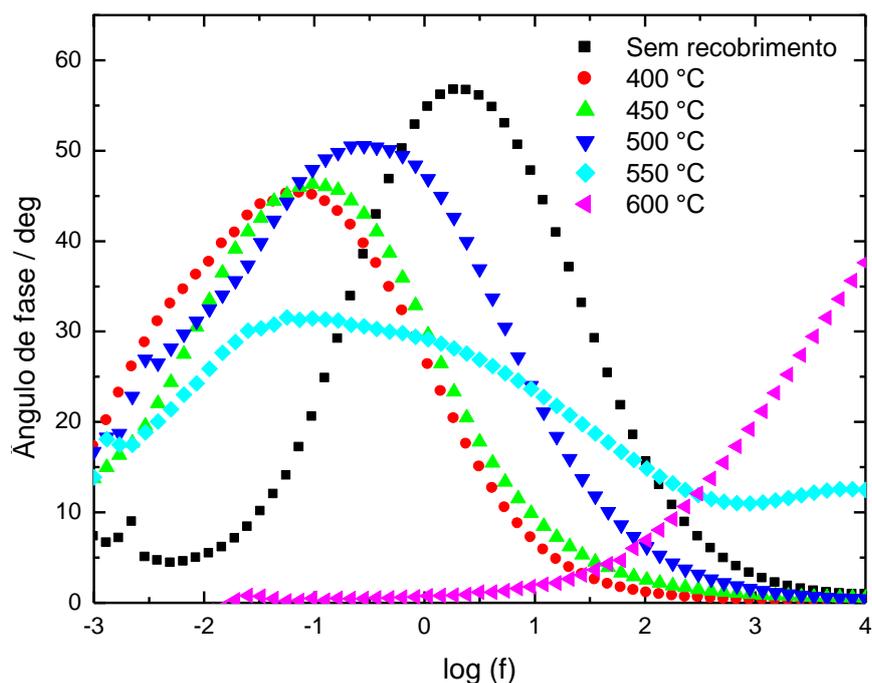


Figura 73. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 50 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

A Figura 74 mostra o potencial de circuito aberto dos eletrodos calcinados em diferentes temperaturas em solução aquosa de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com nitrato de cério amoniacal, 100 g L⁻¹, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e do eletrodo sem revestimento através do método do líquido iônico. Revestimentos calcinados a temperaturas de 400 e 450 °C não formaram óxidos de cério, possivelmente em função que a concentrações mais elevadas necessitem de altas temperaturas para que ocorra a formação de óxidos.

O eletrodo calcinado à temperatura de 600 °C obteve um valor de potencial de corrosão mais elevado comparado com as demais temperaturas de calcinação e ao eletrodo de aço carbono sem revestimento, após duas horas em potencial de circuito aberto, não demonstrando ainda uma estabilização no potencial após esse tempo, indicando que o mesmo continua a diminuir com o tempo. Isso é verificado nas curvas de polarização potenciodinâmicas apresentadas na Figura 75, onde os potenciais de corrosão e correntes de corrosão não obtiveram resultados favoráveis à proteção contra a corrosão, possivelmente favorecendo a passagem do eletrólito para a solução através da camada de revestimento.

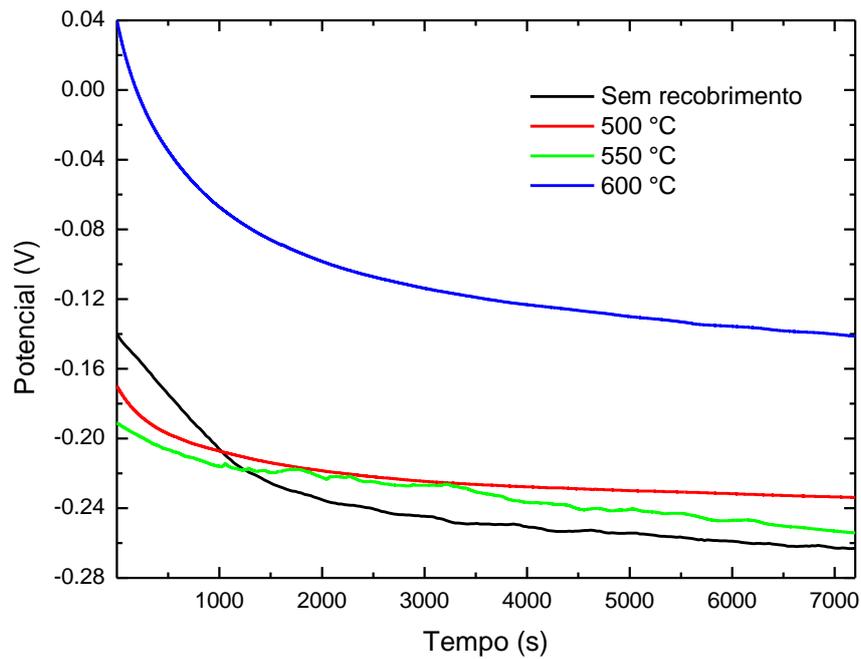


Figura 74. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

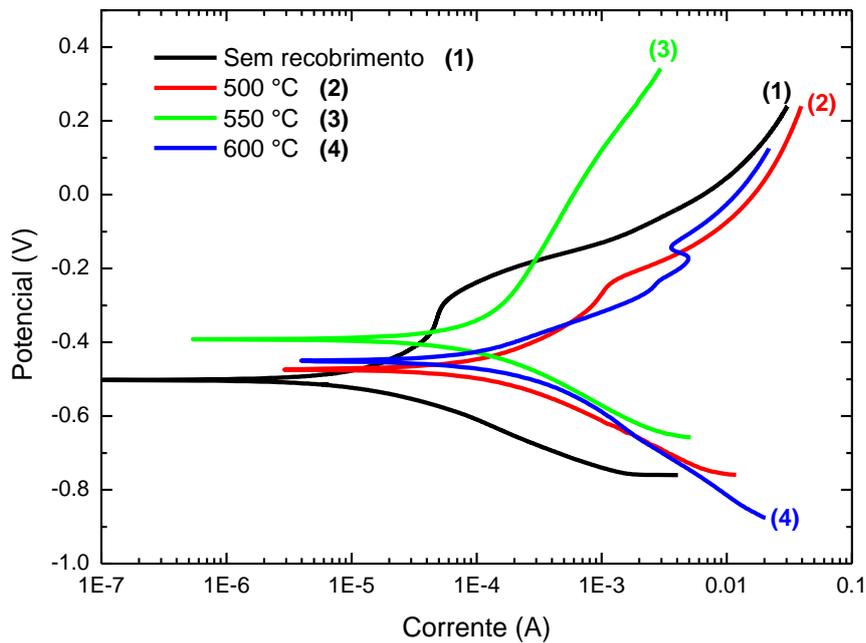


Figura 75. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com nitrato de cério, 100 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.2.3 Cloreto de alumínio hexahidratado

Camadas de proteção com oncentração de óxido de alumínio de 20 g L^{-1} , taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e diferentes temperaturas de calcinação, 400, 450, 500, 550 e 600 $^\circ\text{C}$, utilizando o cloreto de alumínio hexahidratado como solução precursora no método de deposição de cloretos com líquido iônico como solvente. Análises eletroquímicas foram realizadas para verificar o melhor desempenho contra a corrosão.

As Figura 76 e Figura 77 mostram o potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas, respectivamente, em solução aquosa de NaCl 3,5% em diferentes temperaturas de calcinação, procedimentos experimentais obtidos utilizando a taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e uma concentração de óxidos de alumínio de 20 g L^{-1} . A temperatura de calcinação de 600 $^\circ\text{C}$ teve um melhor desempenho em relação às demais temperaturas.

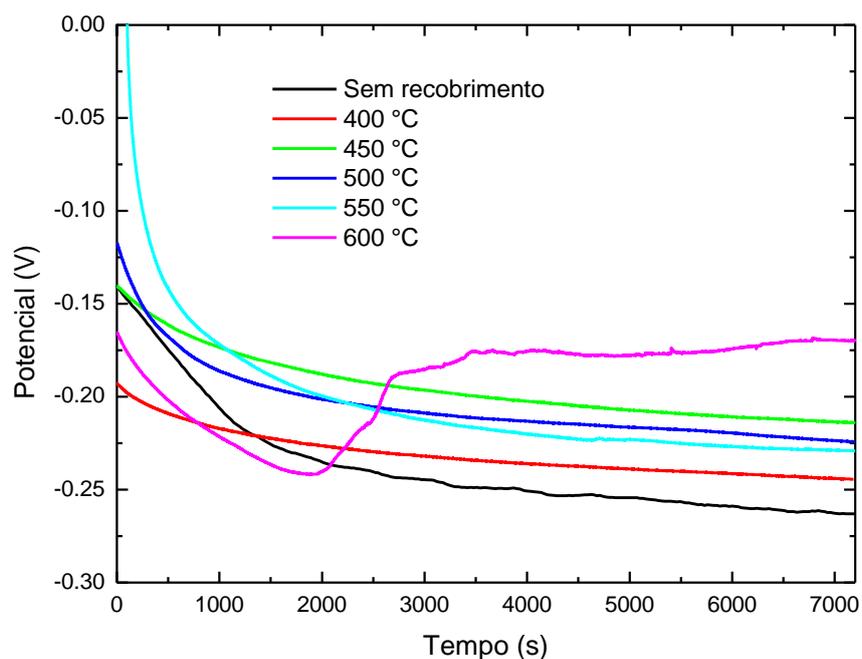


Figura 76. Potencial de circuito aberto em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L^{-1} , calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

O baixo desempenho exibido pelos revestimentos densificados usando nas demais temperaturas, é evidenciado pelos elevados valores de I_{corr} e pelo baixo deslocamento do E_{corr} para valores de potencial mais positivos. Este comportamento pode ser devido à permeabilidade

dos revestimentos, associados a fissuras e porosidades permitindo o contato do eletrólito com a superfície do substrato, dando início o processo de corrosão.

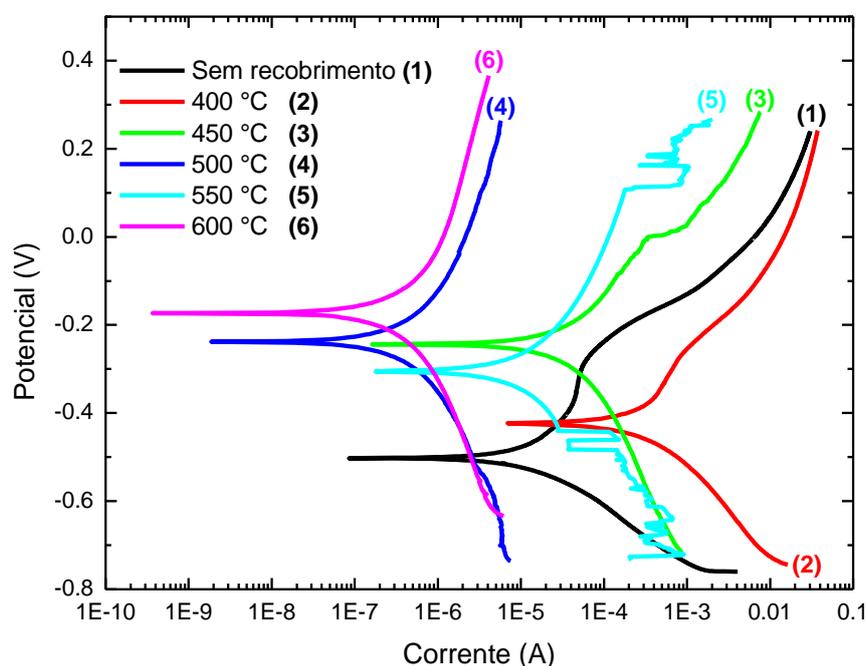


Figura 77. Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução aquosa de NaCl 3,5% para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

A Figura 78 mostra o diagrama de impedância de Bode do substrato de aço carbono recoberto com camadas de proteção em concentrações de óxidos de alumínio em torno de 20 g L⁻¹, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e diferentes temperaturas de calcinação, 400, 450, 500, 550 e 600°C utilizando o cloreto de alumínio hexahidratado como solução precursora através do método de deposição de cloretos com líquido iônico como solvente. Análises eletroquímicas foram realizadas em uma solução de NaCl 3,5% para verificar o melhor desempenho contra a corrosão. Os valores de impedância mais elevados do eletrodo recoberto e calcinado na temperatura de 600 °C comparados com os recobertos nas demais temperaturas de calcinação e o substrato de aço sem revestimento mostram o melhor desempenho contra a corrosão, bloqueando o contato do eletrólito com a superfície do aço carbono.

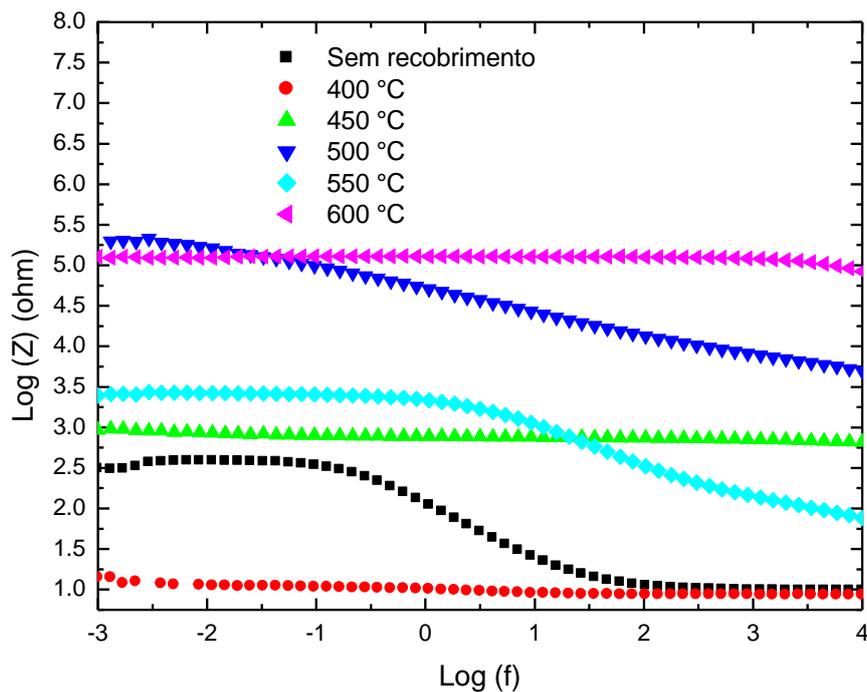


Figura 78. Diagrama de Bode Impedância do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

O diagrama de Nyquist está apresentado na Figura 79 confirmando os resultados obtidos pelos potenciais de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmicas e do diagrama de Bode devido à formação de arco capacitivo na temperatura de calcinação de 600 °C.

No diagrama de fase na Figura 80 o eletrodo recoberto com cloreto de alumínio através do método do líquido iônico e calcinado a 600 °C teve um maior ângulo capacitivo em regiões de baixas e altas frequências que as demais temperaturas de calcinação, caracterizando uma melhor proteção contra a corrosão.

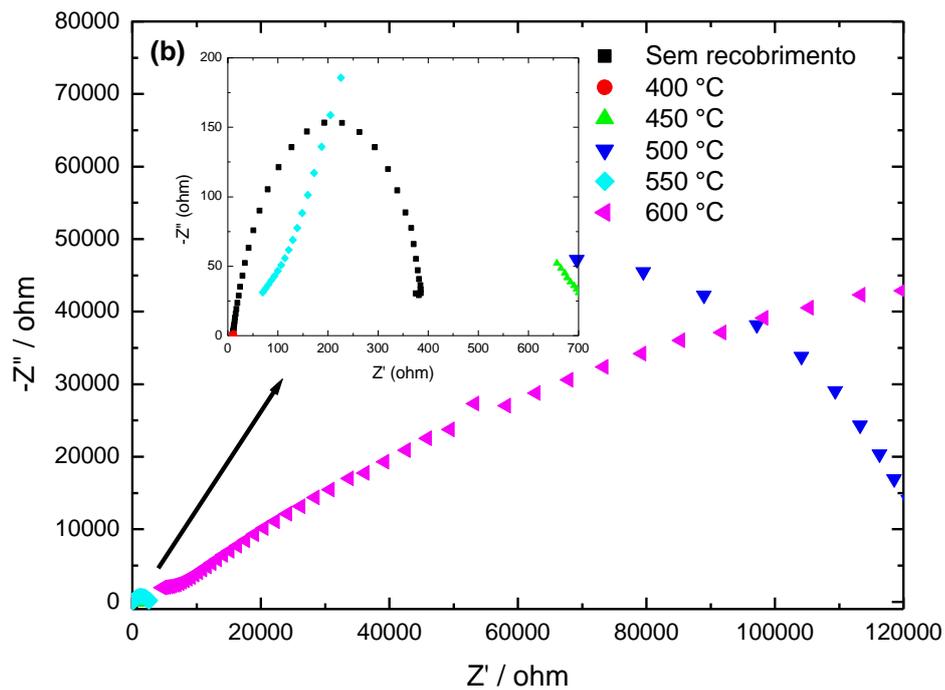


Figura 79. Diagrama de Nyquist para o aço carbono SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

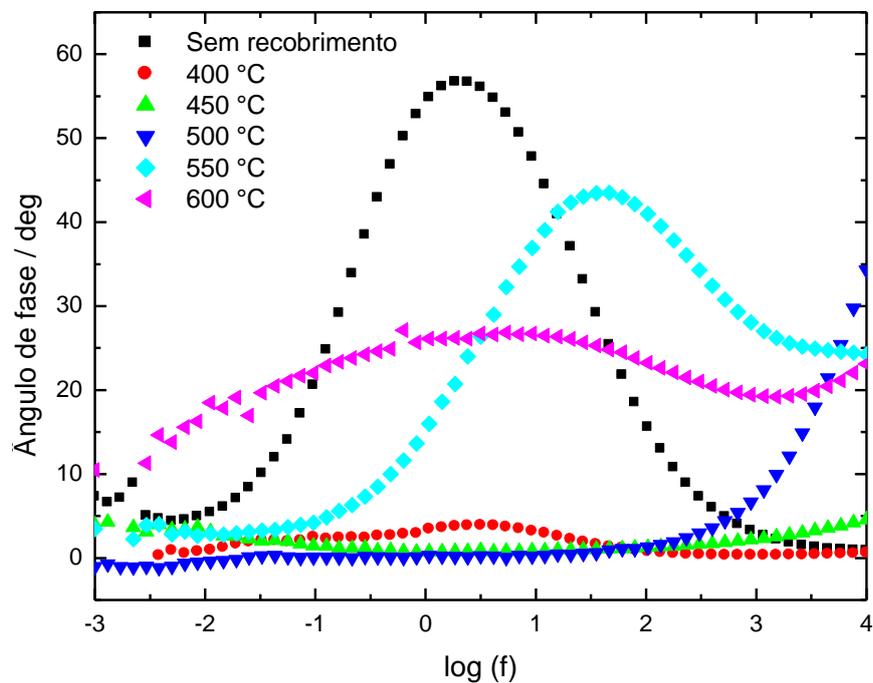


Figura 80. Diagrama de Ângulo de Fase do aço SAE 1020 em diferentes temperaturas de calcinação em solução de NaCl 3,5 % para eletrodos revestidos com cloreto de alumínio, 20 g L⁻¹, calcinados em diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Observou-se que para os revestimentos de proteção contra a corrosão do aço carbono, utilizando o cloreto de alumínio hexahidratado como solução precursora, através do método do líquido iônico, os melhores resultados foram obtidos a temperaturas mais elevadas, diferentemente dos resultados obtido através do método sol-gel com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em uma concentração de 100 g L^{-1} de óxidos de cério, o que já era de se esperar, uma vez que, técnicas de recobrimento pelo método sol-gel formam óxidos em temperaturas mais baixas comparados com o método do líquido iônico.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no preparo dos eletrodos confeccionados de aço carbono SAE 1020 em diferentes tipos de pré-tratamentos, número de imersões em solução de cério, diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de calcinação, diferentes concentrações de óxidos de cério e alumínio, e diferentes métodos de preparo das soluções de cério e alumínio foram verificadas as melhores condições no desempenho de proteção contra a ação da corrosão. Assim, o comportamento da resistência à corrosão do aço e associados aos resultados de caracterização sobre o comportamento eletroquímico na superfície dos eletrodos, foi observado os seguintes resultados.

A partir dos testes eletroquímicos de potenciais de circuito aberto e das curvas de polarização potenciodinâmicas foram observados que os melhores resultados no polimento dos eletrodos foram os realizados com a lixa de granulometria 220 e no pré-tratamento foram com álcool isopropílico comparados com os preparados com acetona. Outra situação avaliada foi em função de que com o aumento do número de imersões não houve melhoras no desempenho contra a corrosão. Com isso, todos os experimentos foram realizados utilizando a lixa de granulometria 220, álcool isopropílico no pré-tratamento dos eletrodos e uma única imersão em solução precursora de cério e alumínio.

Resultados eletroquímicos e caracterização física indicaram que a temperatura de calcinação e a concentração de óxido de cério influenciam na microestrutura e no desempenho de proteção contra a corrosão dos revestimentos relacionados com o caráter amorfo e homogêneo sem fissuras, pelo método sol-gel acontece a temperaturas e concentração mais baixas (200 °C) e 100 g L⁻¹, respectivamente. Além disso, uso de taxa de aquecimento mais alta (5 °C min⁻¹) diminui o tempo de síntese e alteram as características nas camadas de proteção evitando a formação de fissuras na superfície do revestimento.

Pelo método sol-gel, o uso do nitrato de cério amoniacal em vez de cloreto de cério heptahidratado como precursor resultou na melhoria resistiva e mais eficiente para todas as temperaturas e taxas de aquecimento estudadas. Assim, os revestimentos à base cério pelo método sol-gel sintetizados a temperaturas de calcinação mais baixas e taxas de aquecimento mais elevadas usando nitrato de cério amoniacal como precursor é promissor como proteção de barreira do aço carbono e outras superfícies metálicas.

Diferentemente do método sol-gel a decomposição térmica de cloretos usando líquido iônico como solvente, o melhor desempenho dos revestimentos contra a corrosão

acontece a temperaturas mais elevadas (550 °C), mas em menores concentrações de óxidos de cério (20 g L⁻¹), resultados verificados através do potencial de circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Resultados de revestimentos de óxidos de alumínio pela deposição de cloretos usando líquido iônico como solvente, os melhores resultados obtidos no desempenho contra a corrosão foram em altas temperaturas de calcinação e em baixa concentração de alumínio (20 g L⁻¹), similarmente aos depósitos de óxidos de cério.

Também foi verificado o efeito do tempo de imersão dos eletrodos sem recobrimento e com recobrimento calcinado a 550 °C, em solução de NaCl 3,5% em diferentes tempos de permanência. O eletrodo revestido com óxido cério foi analisado através de espectroscopia de impedância eletroquímica em tempos de permanência na solução a partir de 20 horas até 30 dias. Inicialmente o eletrodo teve um processo corrosivo e após as 20 horas de observação o comportamento contra a corrosão permaneceu constante, permanecendo os mesmo patamares nos valores de impedância.

Por fim, pelos dois métodos apresentados, o método sol-gel e depósitos de cloretos utilizando líquido iônico como solvente, verificados através das densidades de correntes, potenciais aplicados pelos métodos de técnicas eletroquímicas e pelos valores de impedância, os depósitos de cério utilizando o método sol-gel obtiveram um melhor desempenho contra a corrosão em relação aos depósitos de cério e alumínio pelo método do líquido iônico como solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science*, v. 43, p. 1657–1674, 2001.

ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. On the mixed nature of cerium conversion coatings, *Materials and Corrosion*, v. 53, p. 176–184, 2002.

ARENAS, M. A.; DAMBORENEA, J. J. DE. Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 187, p. 320–325, 2004.

ATIK, M.; NETO, P.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-gel thin films for corrosion protection, *Ceramics International*, v. 21, p. 403–406, 1995.

BAHADUR, A. Chromates as Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems, *Corrosion Reviews*, v. 10, p. 155–178, 1992.

BETHENCOURT, F. J.; BOTANA, M. J.; CANO, M. MARCOS., Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys, *Applied Surface Science*, v. 238, p. 278–281, 2004.

BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CALVINO, J. J. et al. Lanthanide composites as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys: a review, *Journal of Corrosion Science*, v. 40, p. 1803–1819, 1998.

BIERWAGEN, G. P.; HE, L.; LI, J.; ELLINGSON, L.; TALLMAN, D. E. Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance - thermal cycling testing, *Progress in Organic Coatings*, v. 39, p. 67–68, 2000.

BLOMGREN, G. E.; JONES, S. D., In Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; v. 90, p 379, 1990.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. ELETROQUÍMICA Princípios, Métodos e Aplicações; Departamento de Química Universidade de Coimbra, Portugal. 1993.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; SHUNRK, P. R. Review of sol-gel thin film formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 147–148, p. 424–436, 1992.

BUCHHEIT, R. G.; GRANT, R. P.; HLAVA, P. F.; MCJEBZUE, B.; ZENDER, G. L. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, p. 2621–2628, 1997.

BUCHHEIT, R. G.; MAMIDIPALLY, S. B.; SCHMUTZ, P.; GUAN, H. Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings, *Corrosion*, v. 58, p. 3–14, 2002.

CAPORALI, S.; FOSSATI, A.; BARDI, U. Oxidative post-treatments for enhanced corrosion resistance of aluminium electrodeposited from ionic liquids, *Corrosion Science*, v. 52, p. 235–241, 2010.

COHEN, S. M. Replacements for Chromium Pretreatments on Aluminum, *Corrosion*, v.51, p. 71–78, 1995.

DECROLY, A.; PETITJEAN, J. P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminum alloys, *Surface and coatings technology*, v. 194, p. 1–9, 2005.

DOMINGUEZ-CRESPO, M.A.; TORRES-HUERTA, A.M.; RODIL, S.E.; RAMÍREZ-MENESES, E.; SUÁREZ-VELÁZQUEZ, G.G.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, M.A. Effective corrosion protection of AA6061 aluminum alloy by sputtered Al–Ce coatings, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 498–503, 2009.

GALLIANO, P.; DAMBORENEA, J. J. D.; PASCUAL, M. J.; DURAN, A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 13, p. 723–727, 1998.

GENTIL, V. 6ª ed. Corrosão. Rio de Janeiro, LTC, 2011.

HALEY, T. J. Solubilized Systems in Pharmacy, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 54, p. 633–634, 1965.

HASANNEJAD, H.; ALIOFKHAZRAEI, M.; SHANAGHI, A.; SHAHRABI, T.; SABOUR, A. R. Nanostructural and electrochemical characteristics of cerium oxide thin films deposited on AA5083-H321 aluminum alloy substrates by dip immersion and sol–gel methods, *Thin Solid Films*, v. 517, p. 4792–4799, 2009.

HOLLINGSWORTH, E. H.; HUNSICKER, H. Y. ASM Handbook, ASM International, *Materials Park, OH*, v. 13, p. 583, 1990.

HU, J. M., ZHANG, J. T., ZHANG, J. Q., CAO, C. N. Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys, *Corrosion Science*, v. 47, p. 2607–2618, 2005.

HURLEY, F. H., WIER, T. P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solution at room temperature, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 98, p. 207-212, 1951.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA E PESQUISA, Avenida Murilo Dantas, 300, Farolândia, Aracaju – Sergipe. Giancarlo Richard Salazar Banda e Tarciso Eder Santana Santos. Processo de obtenção de ânodos dimensionalmente estáveis (ADESs) com auxílio de líquidos iônicos e sais de metais sobre um suporte. C25B 11/10; C25B 11/06. BR 10 2012 010463-6. 3 de maio de 2012, 27 de novembro de 2012. Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

JARA, C. C.; SALAZAR-BANDA, G. R.; ARRATIA, R. S.; CAMPINO, J. S.; AGUILERA, M. I. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent, *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1253-1262, 2011.

JOHNSON, J.; EDINGTON, A.; WILLIAMS, M.J. O, Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods, *Material Characterization*, v. 54, p. 41–48, 2005.

KOBAYASHI, Y.; YAMASHITA, N.; FUJIWARA, Y.; YAMASHITA, M. Preparation and Its Corrosion Resistance of Cerium Conversion Coating on Zinc Plating, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, v. 55, p. 276–280, 2004.

LISENKOV, A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Active protective Al-Ce alloy coating eletroposited from ionic liquid, *Electrochemistry Communications*, v. 12, p. 729-732, 2010.

LV, Z. Q.; WANG, B.; WANG, Z. H.; SUN, S. H.; FU, W. T. Effect of cyclic heat treatments on spheroidizing behavior of cementite in high carbon steel, *Materials Science and Engineering: A*, v. 574, p. 143–148, 2013.

MASALSKI, J.; GLUSZEK, J.; ZABRZESKI, J.; NITSCH, K.; GLUSZEK, P., Improvement in Corrosion Resistance of the 316L Stainless Steel by Means of Al₂O₃ Coatings Deposited by the Sol–Gel Method, *Thin Solid Films*, v. 349, p. 186–90, 1999.

METROKE, T. L.; PARKHILL, R.L.; KNOBBE, E. T., Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials-a review, *Progress in Organic Coatings*, v. 41, p. 233–238, 2001.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M.; FERREIRA, M. G. S. Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel, *Progress in Organic Coatings*, v. 43–44, p. 274–281, 2001.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M.; CARMEZIM, M. J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection, *Applied Surface Science*, v. 253, p. 6922–6931, 2007.

MORRIS, E. STOFFER, J. O.; O’KEEFE, T.J.; YU, P.; LIN, X. Evaluation of Non-Chrome Inhibitors for Corrosion Protection of High-Strength Aluminum Alloys Polymeric Materials, *Science and Engineering*, v. 81, p. 167-168, 1999.

MUECKE, G.K.; MOLLER, P., The not-so-rare earths, *Scientific American*, v. 258, p. 72–77, 1988.

NIU, L. Y.; JIANG, Z. H.; LI, G. Y.; GU, C. D.; LIAN, J. S., A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 3021–3026, 2006.

PHANI, A.R.; GAMMEL, F.J.; HACK, T. Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Al₂O₃-CeO₂ nanocomposites in silica matrix on Mg alloys by sol-gel technique, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 3299–3306, 2006.

REBELO, L.P.N.; EARLE, M.J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, M.A.; LOPES, J.N.C.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K.R.; WIDEGREN, J.A. REBELO, L.P.N.; EARLE, M.J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, M.A., The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature* v. 439, p. 831-834, 2006.

RIVERA, B. F.; THESIS, M. S. University of Missouri–Rolla, Rolla, MO, USA, 2002.

ROY, R. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 39 (4), p. 145–146, 1956.

SALAZAR-BANDA, G. R.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A.J.; MACHADO, S. A. S. Anticorrosive cerium-based coatings prepared by the sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v. 52, p. 415–453, 2009.

SNODGRASS, J.; MORAN, J. Corrosion Resistance of Aluminum Alloys. In *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, volume 13a of ASM Handbook. ASM, 2003.

TAN, A. L. K., SOUTAR, A. M., ANNERGREN, I. F., LIU, Y. N. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium, *Surface and Coatings Technology*, v. 198, p. 478–482, 2005.

TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, v. 54, p. 276–284, 2005.

VIJAYALAKSHMI, U.; RAJESWARI, S. Synthesis and characterization of sol-gel derived glass-ceramic and its corrosion protection on 316LSS, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v. 43, p. 251–258, 2007.

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

WANG, A. Q.; PUNCHAIPETCH, P.; WALLACE, R. M.; Golden, T. D. X-ray photoelectron spectroscopy study of electrodeposited nanostructured CeO₂ films, *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 21, p. 1169–1175, 2003.

WANG, C.; JIANG, F.; WANG, F. The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science*, v. 46, p. 75–89, 2004.

WANG, H. AKID, ; R. A room temperature cured sol–gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-T3 alloys, *Corrosion Science*, v. 49, p. 4491–4503, 2007.

WANG, H., AKID, R. Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol–gel coatings on mild steel Original Research Article, *Corrosion Science*, v. 50, p. 1142–114, 2008.

WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, *Chemical Materials*, v. 8, p. 1667–1681, 1996.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WRIGHT, J.D.; SOMMERDIJK, N. A. OPA Overseas Publishers Association, *Journal of Sol–Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, 2001.

YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; KARAVAI, O. V.; FERREIRA, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024, *Progress in Organic Coatings*, v. 63, p. 352–361, 2008.

XINGWEN, Y.; CHUNAN, C.; HAICHAO, L. et al. Development of rare earth metal conversion coatings on aluminum alloys, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, v. 20, p. 298–307, 2000.

ZHELUDKEVICH, M. L., YASAKAU, K. A., BASTOS, A. C., KARAVAI, O. V., FERREIRA, M. G. S. On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings, *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 2622–2628, 2007.