

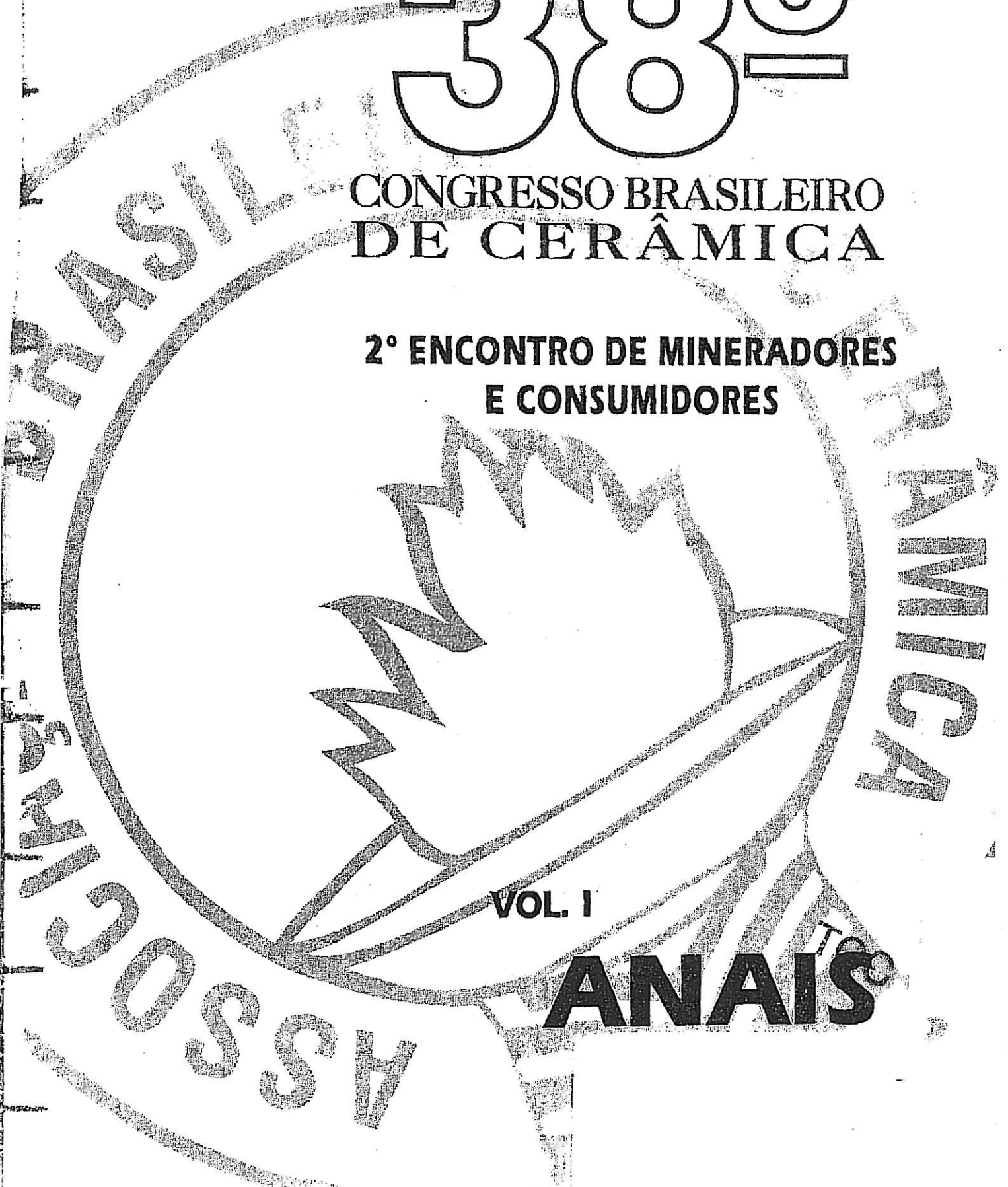
38^o

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. I

ANAIS



OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO-SILÍCIO PARA A PROTEÇÃO QUÍMICA DE AÇO INOXIDÁVEL

Mohamed Atik¹, Pedro de Lima Neto², Luis A. Avaca² e Michel A. Aegerter¹
Instituto de Física e Química de São Carlos - Cx. P 369 - 13560-970 - São Carlos - SP -
Brasil

1 - Departamento de Física e Ciências dos Materiais

2 - Departamento de Físico-Química

RESUMO

Revestimentos cerâmicos de $Al_2O_3-SiO_2$ foram depositados sobre o aço inoxidável 316L pelo método sol-gel usando a técnica "dip-coating", a partir da mistura de $Al(OC_4H_9)_3$ e $Si(OC_2H_5)_4$ como precursores e etanol e ácido acético como solventes, a qual foi submetida a irradiação de ultra-som. Os filmes foram densificados a 600, 800 e 1000 °C e caracterizados por difração de raios-X. A influência dos revestimentos na resistência à corrosão do substrato foi testada em NaCl 30 g dm⁻³ através de curvas de polarização potenciodinâmicas a 1 mV s⁻¹. Os resultados eletroquímicos mostraram que os filmes densificados a 800 e a 1000 °C são mais eficientes na proteção química do substrato que os filmes densificados a 600 °C. O aumento do teor de alumínio melhora o desempenho dos revestimentos.

SYNTHESIS OF $Al_2O_3-SiO_2$ CERAMIC COATINGS FOR CHEMICAL PROTECTION OF STAINLESS STEEL

$Al_2O_3-SiO_2$ sol-gel coatings of different compositions have been deposited on 316L stainless steel by dip-coating from a sonocatalyzed sol made by the mixture of $Al(OC_4H_9)_3$ e $Si(OC_2H_5)_4$ as precursors and ethanol and acetic acid as solvents. The coatings were densified at 600, 800 and 1000 °C and characterized by X-rays diffraction. The influence of the coatings on the corrosion behavior of the substrate was tested in 3% NaCl by potentiodynamic polarization curves at 1 mV s⁻¹. The electrochemical results showed that the films densified at 800 and 1000 °C have a better electrochemical behavior than the films densified at 600 °C. An increase in the aluminum content improve the behavior of the coatings.

INTRODUÇÃO

Os revestimentos cerâmicos têm despertado a atenção de muitos pesquisadores devidos as diversas aplicações tecnológicas que estes materiais vêm apresentando, podendo-se citar como exemplos suas aplicações em: eletrônica [1], fotoeletroquímica [2], electrocromismo [3], electrocatálise [4] e como revestimentos protetores contra a corrosão [5-8]. Estes filmes podem ser sintetizados por diversos métodos, embora recentemente o método sol-gel seja o mais utilizado na preparação destes revestimentos. Este método apresenta diversas vantagens de interesse prático: (a) os filmes são formados a temperaturas relativamente baixas; (b) eles permitem revestir substratos de elevada área superficial e diferentes formas; (c) os revestimentos são homogêneos e de elevada pureza; (d) a espessura dos filmes pode ser facilmente ajustada e (e) o processo apresenta uma grande variedade de técnicas de deposição. O processo químico de preparação de filmes finos cerâmicos pelo método sol-gel e suas aplicações tecnológicas têm sido revistos recentemente por Schmidt [9] e por Sakka e Yoko [10].

A aplicação de revestimentos cerâmicos, obtidos pelo método sol-gel, como revestimentos protetores de substratos metálicos contra a corrosão é uma das principais linhas de pesquisas em nosso laboratório. A estabilidade química de filmes de ZrO_2 [5-6], TiO_2-SiO_2 [7], SiO_2 [8] depositados sobre o aço inoxidável 316L tem sido testada em ensaios químicos, através de medidas de ganho e perda de massa durante oxidação térmica a elevadas temperaturas e imersão em H_2SO_4 15% respectivamente, e em ensaios eletroquímicos através de medidas de curvas de polarização potenciodinâmicas em soluções aquosas de NaCl 30 gdm⁻³ e H_2SO_4 15%. Os resultados obtidos mostraram que, em todos os casos, os revestimentos estudados foram eficientes na proteção do substrato contra a corrosão, mas que esta estava relacionada a preparação e a qualidade estrutural do filme.

O objetivo deste trabalho é o de mostrar a preparação de revestimentos de alumínio-silício ($Al_2O_3-SiO_2$) sobre o aço inoxidável 316L e a aplicação destes filmes como revestimentos protetores contra a corrosão através de ensaios eletroquímicos em soluções de NaCl.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Escolha do Substrato

O aço inoxidável (AI) 316L foi escolhido por ser um material austenístico amplamente utilizado em ambientes marinhos e de indústria química, além de conter um baixo teor de carbono, que o torna menos suscetível a sensitização durante o tratamento térmico necessário para a densificação do revestimento.

Preparação do filme

Os filmes de $Al_2O_3-SiO_2$ foram depositados sobre o AI 316L pelo método sol-gel. As soluções contendo os precursores foram preparadas pela dissolução de $Al(OC_4H_9)_3$ e $Si(OC_2H_5)_4$ em etanol (0,43 mol/mol dos precursores) sendo em seguida adicionado ácido acético (0,087 mol/mol dos precursores). As soluções foram preparadas com as seguintes composições: $(1-x)Al_2O_3-xSiO_2$, sendo $x = 75$ e 60 mol%. Todas as soluções foram submetidas a irradiação ultra-som durante 25 minutos. A deposição do filme sobre o substrato consistiu na imersão de lâminas de AI 316L (3x1 cm) nas soluções seguida da retirada a uma velocidade constante de 10 cm min⁻¹. O filme foi secado a 40 °C por 15 minutos e tratado termicamente a 600, 800 e 1000 °C por diferentes períodos de tempo.

Caracterização Física do Revestimento

Análises de difração de raios-X foram feitas em substratos com e sem revestimentos usando um difratômetro Rigaku Rotaflex RU 200 B com filtro de níquel, radiação monocromática e com uma potência de 5 kW. O difratograma do Al 316L apresentou três picos característicos cujos valores de d foram: 2,08; 1,80 e 1,27 Å, os quais correspondem a fase cúbica da liga contendo Cr, Fe e Ni. O difratograma do Al 316L tratado termicamente a 800 °C por 9 horas apresentou uma diminuição da intensidade do primeiro pico e o surgimento de outros três picos com os seguintes valores d : 3,64, 2,67 e 2,50 Å, correspondentes a formação de Cr_2O_3 [5-7]. A análise do difratograma do Al 316L revestido com o filme $Al_2O_3-SiO_2$ nas duas composições e tratados termicamente nas mesmas condições, mostrou a presença apenas de picos característicos referentes ao substrato não oxidado, mostrando que os revestimentos de $Al_2O_3-SiO_2$ são amorfos nestas condições de tratamento térmico e que são uma eficiente barreira contra a oxidação química do substrato a elevadas temperaturas.

Ensaio Eletroquímico de Corrosão

Métodos eletroquímicos constituem um modo preciso e conveniente de avaliar a corrosão de um material em um determinado meio. Medidas eletroquímicas foram feitas em soluções aquosas de NaCl 30 g dm^{-3} (Merck p.a.), saturadas com ar, para amostras de Al 316L revestido com o filme de $Al_2O_3-SiO_2$ tratado termicamente a 600, 800 e 1000 °C por diferentes períodos de tempo e de diferentes composições e no Al 316L sem revestimento. As soluções aquosas de NaCl 30 g dm^{-3} foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q. Os experimentos foram feitos utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato PAR Modelo 273 acoplado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados por meio do software 342 PAR Corrosion Measurements. Um eletrodo saturado de calomelano foi utilizado como eletrodo de referência e um eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho as lâminas de Al 316L com e sem os filmes de $Al_2O_3-SiO_2$, as quais foram imersas 1 cm na solução de NaCl. As curvas de polarização foram obtidas a 1 $mV s^{-1}$ numa faixa de -1000 a 1000 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de polarização do Al 316L com e sem os revestimentos de $25Al_2O_3-75SiO_2$ e $40Al_2O_3-60SiO_2$ tratados termicamente a 800 °C por um período de 2 horas enquanto que a Figura 2 mostra as curvas de polarização para o Al 316L revestido com o filme $25Al_2O_3-75SiO_2$ tratado termicamente a diferentes temperaturas. A análise das Figuras 1 e 2 mostra que o Al 316L revestido com os filmes de $Al_2O_3-SiO_2$ apresenta um deslocamento anódico no potencial de corrosão de até 250 mV, mostrando desta maneira que o revestimento aumenta a resistência à corrosão do substrato e que a elevação da temperatura de densificação melhora as características protetoras do filme.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos que foram determinados a partir das curvas de polarização através do "software" empregado. Os valores numéricos destes mostram que a composição do filme, a temperatura e o tempo de tratamento térmico são variáveis que afetam o comportamento resistivo do sistema substrato-filme. Os aumentos no teor de alumínio no filme, na temperatura e no período de tratamento térmico melhoram as características físico-químicas deste, promovendo assim, uma maior proteção ao substrato contra a corrosão. É interessante observar que os filmes tratados termicamente a 600 °C apresentam praticamente os mesmos valores de potencial de corrosão

que o Al 316L, além de apresentar uma velocidade de corrosão maior que este. Isto certamente se deve ao fato do revestimento ser poroso quando tratado termicamente a esta temperatura, mas, mesmo assim, este apresenta um valor de velocidade de corrosão menor que o aço tratado termicamente a 800 °C por um período de 2 horas.

CONCLUSÕES

O método sol-gel mostrou ser um método eficiente e prático para a obtenção de filmes finos cerâmicos de $Al_2O_3-SiO_2$ sobre o Al 316L. Os ensaios eletroquímicos de corrosão mostraram a eficiência destes revestimentos como protetores do Al 316L contra a corrosão, sendo que esta característica está relacionada aos parâmetros de composição, temperatura e tempo de tratamento térmico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES/PICD, à FAPESP, à FINEP e ao programa RHA/NOVOS MATERIAIS pelos auxílios recebidos.

REFERÊNCIAS

- 1 - Segal, D.; "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Material", Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- 2 - Yoko, T.; Kamiya, K.; Yuasa, A.; Tanaka, K. and Saka, S.; J. Non-Cryst. Solids, (1988) 100, 483.
- 3 - Macedo, M. A. and Aegerter, M. A.; J. Sol-Gel Sci. and Techn., aceito para publicação (1994)
- 4 - Yoko, T.; Kamiya, K.; Yuasa, A. and Saka, S; J. Electrochem. Soc. (1991) 138, 8.
- 5 - Atik, M. and Aegerter, M. A.; J. Non-Cryst. Solids, (1992) 147 & 148, 813.
- 6 - Lima Neto, P. de; Atik, M.; Avaca, L. A. and Aegerter, M. A.; J. Sol-Gel Sci. and Techn., aceito para publicação (1994).
- 7- Atik, M. and Zarzycki, J.; J. Mat. Sci. Lett., aceito para publicação (1993)
- 8 - Lima Neto, P. de; Atik, M.; Avaca, L. A. and Aegerter, Química Nova, submetido.
- 9 - Schmidt, H.; in: "Chemistry, Spectroscopy and Sol-Gel Glasses", R. Reisfeld and C. K. Jørgensen, p-89, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 10 - Saka, S. and Yoko T.; in: "Chemistry, Spectroscopy and Sol-Gel Glasses", R. Reisfeld and C. K. Jørgensen, p-119, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

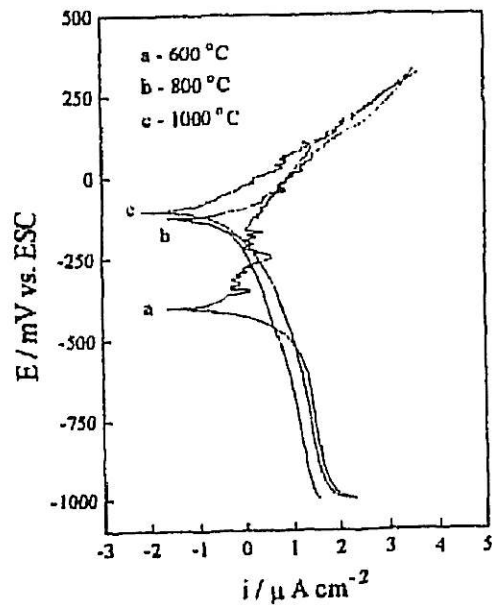
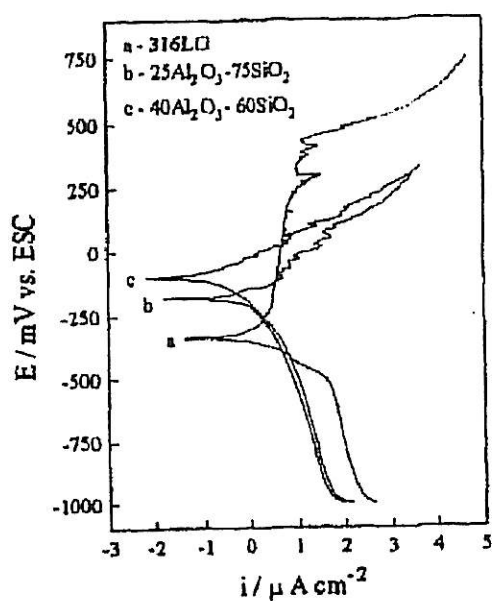


FIGURA 1 - Curva potenciodinâmica em $\text{NaCl } 30 \text{ g dm}^{-3}$ a 1 mV s^{-1} ; (a) Al 316L; (b) filme de $25\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{SiO}_2$ depositado sobre o Al 316L tratado termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas; (c) filme de $40\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ depositado sobre Al 316L tratado termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

FIGURA 2 - Curva de polarização do, filme $25\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{SiO}_2$ em $\text{NaCl } 30 \text{ g dm}^{-3}$ a 1 mVs^{-1} a diferentes temperaturas de tratamento térmico; (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

TABELA 1 - Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização em NaCl 30 g dm⁻³. E_{corr} - Potencial de corrosão; R_p - Resistência de polarização; VC - velocidade de corrosão.

AMOSTRA	-E _{corr} (mV)	R _p (kΩ cm ²)	VC (mpy)
Al 316L	334	64,08	0,14
Al 316L (800 °C/2 h)	201	18,40	0,89
40Al ₂ O ₃ -60SiO ₂ . (1000 °C/30 min.)	108	43,20	0,12
25Al ₂ O ₃ -75SiO ₂ . (1000 °C/30 min.)	122	45,56	0,15
40Al ₂ O ₃ -60SiO ₂ . (800 °C/2 h)	177	33,20	0,46
25Al ₂ O ₃ -75SiO ₂ . (800 °C/2 h)	93	184,80	0,11
25Al ₂ O ₃ -75SiO ₂ . (800 °C/10 h)	53	386,85	0,03
25Al ₂ O ₃ -75SiO ₂ . (600 °C/2 h)	409	16	0,64
25Al ₂ O ₃ -75SiO ₂ . (600 °C/10 h)	372	54,08	0,39
40Al ₂ O ₃ -60SiO ₂ . (600 °C/10 h)	356	83,90	0,22