

DEPOSIÇÃO DE FILMES PROTETORES FINOS DE SiO₂ PELO MÉTODO SOL-GEL SOBRE AÇO INOXIDÁVEL 316L

Pedro de Lima Neto, Mauro R. Fernandes e Luis A. Avaca

Instituto de Química de São Carlos - USP - Cx. P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Mohamed Atik e Michel A. Aegerter

Instituto de Física de São Carlos - USP - Cx. P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 22/12/93; cópia revisada em 29/3/94

Thin SiO₂ films were deposited on 316L stainless steel sheets by a sol-gel method using Si(OC₂H₅)₄ as precursor, absolute ethanol, glacial acetic acid and water as solvents and the application of ultrasound radiation. After heating up to 800°C in air, the properties of the densified coatings were studied by X-ray Diffraction and FTIR Reflection Spectroscopy. The chemical protection of these coatings against thermal oxidation of the steel in air was determined by weight-gain measurements. Potentiodynamic polarization curves at 1 mV s⁻¹ in aqueous 15% H₂SO₄ solutions at different temperatures were used to analyze the protection of the coatings against acid corrosion of the steel. In both cases, the SiO₂ films proved to be very efficient protectors against corrosion. Calculations based on the measured corrosion rate in acid solutions showed that the life-time of the substrate can be increased by a factor of 3 to 5.

Keywords: sol-gel; SiO₂ films; corrosion; stainless steel.

INTRODUÇÃO

Recentemente tem crescido o interesse no estudo e na aplicação de filmes finos cerâmicos com propriedades químicas específicas¹. O método sol-gel tem sido amplamente utilizado para a fabricação destes revestimentos devido a várias vantagens de aplicação prática^{2,3}: (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 revisto recentemente por Schmidt⁴ e por Sakka e Yoko⁵.

Diversos filmes têm apresentado propriedades químicas bem definidas. Por exemplo, filmes de TiO₂ exibem interessantes propriedades fotoeletroquímicas como catalisadores para a geração de hidrogênio por decomposição da água^{6,7}. Filmes de Al₂O₃ têm sido utilizados como suporte catalítico em catálise heterogênea⁸ e o sistema binário TiO₂-SiO₂ tem sido muito estudado por apresentar uma baixa expansão térmica^{9,10}, um alto índice de refração^{11,12}, propriedades fotocatalíticas¹³, propriedades ácidas¹⁴ e como protetor de vidros contra o desgaste químico em meio alcalino¹⁵.

Os revestimentos cerâmicos sintetizados por este método são preparados a partir de sós contendo metais na forma de alcóxidos metálicos, água para promover a hidrólise e álcool como solvente. Atik¹⁶ desenvolveu uma nova metodologia para a preparação dos sós utilizando irradiação de ultra-som. A aplicação de ultra-som permite obter um sol homogêneo e estável, possibilitando assim a síntese de um revestimento de alta qualidade. Esta técnica de preparação é denominada de sono-catálise.

A resistência à corrosão é uma das propriedades mais importantes sob o ponto de vista da ciência dos materiais, devido principalmente as suas possíveis aplicações nos mais diversos

setores industriais. É com este objetivo que a estabilidade química de alguns filmes finos cerâmicos tem sido testada. Filmes de TiO₂-SiO₂¹⁵ foram estudados como revestimentos protetores de vidro em meio alcalino e os resultados mostraram que esses revestimentos são eficientes como protetores à corrosão. Atik, Aegerter e Zarzycki^{17,18} depositaram filmes finos de ZrO₂ e TiO₂-SiO₂ pela técnica "dip-coating" sobre aço inoxidável 316L com os sós preparados pela técnica de sono-catálise. Estes autores analisaram o desempenho destes revestimentos pelo acompanhamento da perda de massa de amostras em H₂SO₄ 15% em temperaturas superiores a 70°C e através do ganho de massa durante oxidação térmica ao ar. Em ambos os casos, os revestimentos aumentaram consideravelmente o tempo de vida do substrato nestas condições extremamente agressivas.

Os primeiros estudos eletroquímicos para verificar o comportamento resistivo de revestimentos cerâmicos obtidos por sol-gel foram feitos em NaCl aquoso em filmes de ZrO₂, depositados sobre o aço inoxidável 316L, e analisando o efeito da concentração de cloreto nos parâmetros cinéticos de corrosão¹⁹. Os resultados demonstraram que a eficiência destes revestimentos, como protetores contra a corrosão, estava relacionada com a espessura do filme e com sua qualidade estrutural.

Compósitos cerâmicos de silício são muito utilizados como componentes estruturais de máquinas térmicas e trocadores de calor²⁰, pois esses materiais submetidos a ambientes oxidantes e elevadas temperaturas formam uma fina camada de SiO₂. Essa película é menos permeável ao oxigênio que outros óxidos cerâmicos ou metálicos, tornando-se uma efetiva barreira contra o desgaste químico destes equipamentos. Este trabalho tem como objetivo mostrar a preparação de revestimentos de SiO₂ sobre o aço inoxidável 316L pelo método sol-gel utilizando a técnica de "dip-coating", caracterizando-os em função do tratamento térmico necessário para a formação e densificação do filme e avaliar, por métodos químicos e eletroquímicos, a resistência à corrosão que estes filmes proporcionam ao substrato.

PARTE EXPERIMENTAL

Escolha do Substrato

O aço inoxidável (AI) 316L foi escolhido por ser um material austenítico 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. A Tabela 1 mostra a composição, em percentagem de massa, obtida pelo método ICP (Inductive Coupling Plasma). As deposições foram feitas sobre lâminas de aço (3,0 x 1,0 x 0,1 cm), as quais foram previamente desengraxadas em acetona para eliminar impurezas orgânicas que aderem fortemente ao substrato.

Preparação do Filme

Na preparação do filme de SiO₂ utilizou-se o tetraetoxisilano [Si(OC₂H₅)₄] como precursor de silício. O sol foi preparado através da mistura de volumes iguais de Si(OC₂H₅)₄ e etanol absoluto, na qual foi adicionado ácido acético glacial na quantidade de 10% do volume total da mistura. Em seguida, a mistura foi submetida a irradiação de ultra-som (Sonicador W385 Heat Systems - Ultrasonics, Inc., 20 kHz). Após 20 minutos o líquido tornou-se homogêneo e transparente.

Os filmes foram preparados usando a técnica "dip-coating", a qual consiste da imersão seguida da retirada do substrato da solução a uma velocidade constante. O aço foi retirado da solução a uma velocidade de 10 cm min⁻¹. O filme foi secado a 40°C por 15 minutos e tratado termicamente ao ar. O tratamento térmico tem por objetivos principais a eliminação de interferentes orgânicos e a promoção da densificação do revestimento para diminuir a porosidade do depósito. O tratamento térmico foi realizado com uma variação linear da temperatura de 5°C min⁻¹ e duas paradas isotérmicas. Na primeira, a temperatura foi mantida a 450°C por uma hora e na segunda isoterma o sistema foi submetido a temperaturas superiores (600 ou 800°C) por períodos de tempo entre 2 e 9 horas. Os filmes assim preparados apresentam uma espessura média de 0,4 a 0,5 µm, que foram determinadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura na secção transversal de amostras que foram cortadas para este fim.

Caracterização Física do Revestimento

Análises de infravermelho por reflectância a um ângulo de incidência de 30°C foram feitas usando um espectrofotômetro Bomem MB-102 com transformada de Fourier, na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹. 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.

Ensaio Químico e Eletroquímico de Corrosão

A estabilidade química do substrato AI 316L a elevadas temperaturas, com e sem o revestimento, foi avaliada através do ganho de massa de amostras que foram submetidas a um tratamento térmico a 800°C em atmosfera oxidante por um período de 10 horas.

Tabela 1. Composição Química do Aço Inox 316L em Percentagem de Massa.

Elementos	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	C
% Massa	67,25	18,25	11,34	2,01	1,70	0,15	0,14	<0,1

Por outro lado, é um fato conhecido que os métodos eletroquímicos constituem um modo preciso e conveniente de avaliar a corrosão de um material em um determinado meio. As medidas eletroquímicas foram feitas em H₂SO₄ 15% (Merck p.a.) sobre amostras de AI 316L revestido com o filme de SiO₂, tratado termicamente a 800°C por 2 horas e sobre amostras de AI 316L sem revestimento, tratadas e não tratadas termicamente a 800°C por duas horas. As soluções de H₂SO₄ foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q, sendo que as mesmas foram desarejadas com nitrogênio por 10 minutos antes de cada medida. A temperatura dos ensaios eletroquímicos de corrosão foi variada de 25 até 50°C. 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. Foi utilizada uma pequena célula eletroquímica de vidro Pyrex de três compartimentos com capacidade de aproximadamente 30 ml. Um eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência e um eletrodo de platina como auxiliar. As curvas de polarização de estado quase-estacionário foram obtidas a 1 mV s⁻¹, numa faixa de potenciais de -700 a +1000 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 1 mostra os espectros dos filmes de SiO₂ depositados sobre o aço 316L tratados termicamente por duas horas a 600°C (Curva 1a) e a 800°C (Curva 1b). O espectro no infravermelho da amostra tratada termicamente a 600°C mostra duas vibrações principais a 1250 e 1070 cm⁻¹ e pequenas vibrações em torno de 800 e 460 cm⁻¹, enquanto que, após o tratamento térmico a 800°C, estas últimas aparecem melhor definidas. A banda observada em 1070 cm⁻¹ corresponde a vibração de estiramento assimétrico da ligação Si-O e a vibração em 1250 cm⁻¹ é atribuída a vibração simétrica da mesma ligação²¹. A banda observada em 800 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico da ligação O-Si-O e a banda a 460 cm⁻¹ é atribuída a deformação simétrica da mesma ligação²¹.

A ausência de bandas correspondentes a ligação Si-C mostra que o processo de hidrólise é completo a 600°C, enquanto que a 800°C a estrutura do óxido apresenta as ligações Si-O melhor definidas, indicando que o processo de formação do revestimento é melhor definido a esta temperatura.

Difração de Raios X

A Figura 2 mostra os difratogramas do substrato antes e após o tratamento térmico assim como deste revestido com o filme de SiO₂. O difratograma do aço não tratado (Curva 2a)

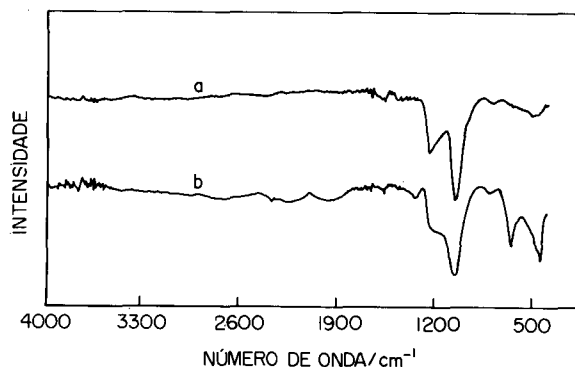


Figura 1. Espectros de infravermelho de filmes de SiO₂ depositados sobre o AI 316L e tratados durante 2 horas a: 600°C (a) e 800°C (b).

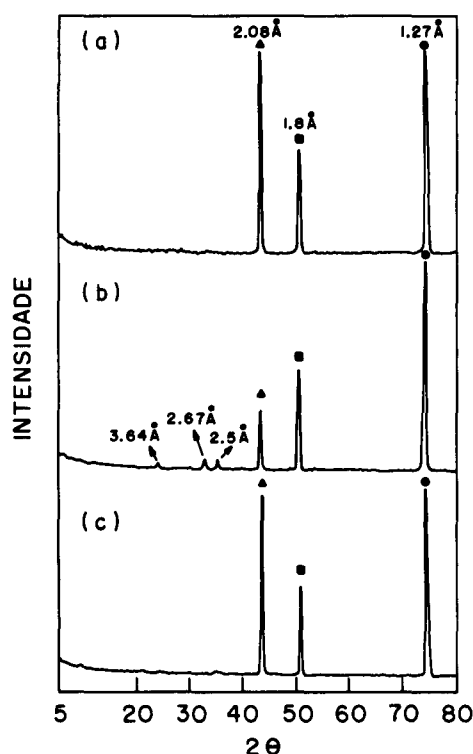


Figura 2. Difratogramas de raios-X; (a) Al 316L; (b) Al 316L tratado termicamente a 800°C durante 9 horas e (c) Al 316L revestido com o filme de SiO₂ tratado termicamente a 800°C durante 9 horas.

apresenta três picos característicos cujos valores de d são: 2,08; 1,80 e 1,27 Å, os quais correspondem a fase cúbica da liga contendo Cr, Fe e Ni. O aço tratado termicamente a 800 °C ao ar por 9 horas (Curva 2b) apresenta uma diminuição da intensidade do primeiro pico e o surgimento de outros três picos com os seguintes valores de d : 3,64, 2,67 e 2,50 Å, correspondentes a formação de Cr₂O₃. O difratograma do aço revestido com o filme SiO₂ (Curva 2c), tratado termicamente nas mesmas condições, mostra apenas os picos característicos referentes ao substrato não oxidado.

Os resultados de raios-X mostram que, na presença do revestimento, o substrato não sofre oxidação durante este período de tratamento térmico e que, portanto, o filme de SiO₂ é um bom revestimento protetor para o Al 316L contra a oxidação química a elevadas temperaturas. A ausência de picos característicos da cristobalita ou da tridimita, que são formas cristalográficas do SiO₂²⁰, mostra que o revestimento é amorfo nestas condições.

Oxidação Térmica

A Figura 3 mostra a variação de massa do Al 316L com e sem o revestimento de SiO₂ a 800°C em função do tempo. Não foi observada variação de massa para o substrato com revestimento durante o experimento e portanto, devido a presença do filme de SiO₂, o substrato não sofreu oxidação neste período de tempo. Atik et al.^{17,18} observaram este mesmo comportamento para o Al 316L recoberto com filmes de TiO₂-SiO₂¹⁷ e de ZrO₂¹⁸ nestas mesmas condições.

Os resultados de oxidação térmica e de raios-X obtidos para o Al 316L revestido com o filme de SiO₂ mostraram que este filme dificulta a oxidação do aço 316L promovendo, assim, uma boa resistência à oxidação a elevadas temperaturas. A amorficidade do filme de SiO₂ é um dos fatores principais para a boa resistência à corrosão deste revestimento, pois as propriedades físico-químicas de um filme estão fortemente relacionadas com a estrutura do mesmo²⁰.

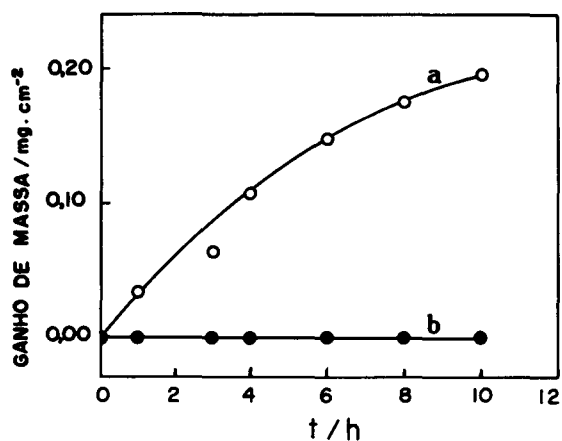


Figura 3. Variação de massa do Al 316L sem (a) e com (b) o filme de SiO₂ em função do tempo de oxidação térmica.

Ensaio Eletroquímico

A Figura 4 mostra as curvas de polarização em estado quase-estacionário obtidas a 1 mV s⁻¹ com amostras de Al 316L com e sem revestimento de SiO₂ e para este substrato tratado termicamente a 800°C em H₂SO₄ 15%. O aço com o revestimento de SiO₂ mostra-se mais resistivo à corrosão em relação ao aço sem revestimento e ao que sofreu tratamento térmico. Isto é verificado através dos valores das correntes medidas nas regiões catódicas e anódicas das curvas de polarização. Para o aço tratado e não tratado termicamente a região catódica corresponde a reação de desprendimento de hidrogênio, que obedece a um mecanismo Volmer-Heyrovsky²². Na presença do filme, observa-se no gráfico um deslocamento da corrente para valores menores, mas mantendo-se o mesmo coeficiente angular. Isto sugere que o mecanismo se mantém invariável e este deslocamento indica que o filme atua como uma barreira, devido a diminuição da área ativa exposta para a reação.

Na região anódica, as curvas de polarização mostram que o filme afeta a corrente de passivação, diminuindo o valor desta em uma ordem de magnitude. O aço tratado termicamente apresenta densidades de corrente maiores que o aço não tratado, mostrando que ocorrem mudanças superficiais no aço durante o tratamento térmico.

A Tabela 2 mostra os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (Rp) e da taxa de corrosão

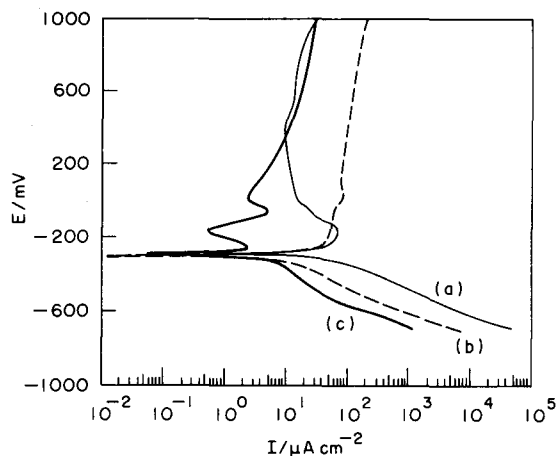


Figura 4. Curva potenciodinâmica em H₂SO₄ 15% a 1 mV s⁻¹; (a) Al 316L; (b) Al 316L tratado termicamente a 800°C durante 2 horas; (c) filme de SiO₂ depositado sobre Al 316L tratado termicamente a 800°C durante 2 horas.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados a partir das curvas de polarização obtidas em H₂SO₄ 15% para o AI 316L revestido e não revestido com o filme SiO₂.

Amostra	T (°C)	- E _{corr} (mV)	R _p (kΩ cm ²)	TC (mpy)
316L	25	286	1,80	11,5
	40	261	0,37	35,2
	50	280	0,35	53,8
316L Tratado Termicamente a 800°C/2h	25	306	1,45	5,0
	40	304	0,57	19,8
	50	307	0,14	41,2
316L com o filme de SiO ₂ 800°C/2h	25	306	8,56	3,1
	40	307	1,21	6,5
	50	314	0,31	14,2

(TC), medida em milésimos de polegada por ano (mpy), para os três materiais em H₂SO₄ 15% a diferentes temperaturas. O filme de SiO₂ tem pouco efeito no potencial de corrosão, mas os valores da resistência de polarização e da velocidade de corrosão, que refletem a cinética do processo, são drasticamente afetadas. O tempo de vida do aço com o revestimento é de três a cinco vezes maior em relação ao aço sem revestimento.

CONCLUSÕES

O método sol-gel mostrou ser um método eficiente e prático para a obtenção de filmes finos cerâmicos sobre o aço inoxidável 316L a partir de uma solução sono-catalisada obtida da hidrólise do tetraetoxsilano, utilizado com precursor de Si. Medidas de difração de raios-X mostraram que após o tratamento térmico o revestimento era amorfo e que este inibia a oxidação do substrato. As medidas de ganho de massa, devido a oxidação térmica ao ar, e as medidas eletroquímicas em H₂SO₄ 15% mostraram que o aço revestido com o filme de SiO₂ possui um comportamento resistivo superior ao aço sem revestimento, apresentando um aumento de 3 a 5 vezes no tempo de vida do AI 316L.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. Segal, D.; "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Material", Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

2. Dislich, D.; in: "Sol-Gel Optics: Processing and applications", L. C. Klein (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 1988.

3. Pettit, R. B.; Ashley, C. S.; Reed, S. T.; Brinker, C. J.; in: "Sol-Gel Optics: Processing and applications", L. C. Klein (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 1988.

4. Schmidt, H.; in: "Chemistry, Spectroscopy and Sol-Gel Glasses", R. Reisfeld and C. K. Jörgensen, p-89, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

5. Saka, S.; Yoko T.; in: "Chemistry, Spectroscopy and Sol-Gel Glasses", R. Reisfeld and C. K. Jörgensen, p-119, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

6. Yoko, T.; Kamiya, K.; Yuasa, A.; Tanaka, K.; Saka, S.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1988) **100**, 483.

7. Yoko, T.; Kamiya, K.; Yuasa, A.; Saka, S.; *J. Electrochem. Soc.* (1991), **138**, 8.

8. Cairns, J. D.; Segal, D. L.; Woodhead, J. L.; *Mat. Res. Soc. Symp.* (1984), **32**, 135.

9. Kamiya, K.; Sakka, J.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1982) **52**, 357.

10. Hanada, T.; Aikawa, T.; Soga, N.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1984) **67**, 52.

11. Dislich, D.; Hussmann, E.; *Thin Solid Film*, (1981) **77**, 129.

12. Anpo, M.; Nakaya, H.; Kodama, S.; Kubokawa, Y.; Domen, K.; Onishi, T.; *J. Phys. Chem.*, (1986) **90**, 1633.

13. Tanabe, K.; Sumiyoshi, T.; Shibata, K.; Kiyoura, T.; Kitagawa, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1974) **47**, 1064.

14. Itoh, M.; Hattori, H.; Tanabe, K.; *J. Catalysis*, (1974) **35**, 225.

15. Matsuda, A.; Matsumo, Y.; Katayama, S.; Tsuno, T.; Tohge, N.; Minami, T.; *J. of Ceramic Society of Japan (Int. Edition)* (1992) **100**, 1079.

16. Atik, M.; "La Cavitation et ses Effets Dans la Synthèse des Matériaux Composites (SiO₂-SiO₂) et (SiO₂-SiO₂) (B₂O₃): Étude Détaillée du Processus du Frittage et effets des Inclusion rigides", Tese de Doutorado, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, França, 1990.

17. Atik, M.; Aegerter, M. A.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1992) **147 & 148**, 813.

18. Atik, M.; Zarzycki, J.; *J. Mat. Sci. Lett.*, aceito para publicação (1993).

19. Lima Neto, P. de; Atik, M.; Avaca, L. A.; Aegerter, M. A.; *J. Sol-Gel Sci. and Techn.*, aceito para publicação (1993).

20. Jacobson, N. S.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1993) **76**, 3.

21. Fripiat, J.; Leonard, A.; Barake, N.; *Bull. Soc. Chim. France*, (1963), 122.

22. Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N.; "Modern Electrochemistry", Plenum Press, Vol. 2 (1970).

Publicação financiada pela FAPESP