

CONGRESO  
IBEROAMERICANO DE  
ELECTROQUIMICA

**XI CIBAE · IX SIBEE**

SIMPÓSIO BRASILEIRO  
DE ELETROQUÍMICA  
E ELETROANALÍTICA

TECHNISCHE  
INFORMATIONSBIBLIOTHEK  
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
HANNOVER

# Livro de Resumos

ÁGUAS DE LINDÓIA - SP  
BRASIL  
4 - 9 abril 1994

## ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DA CORROSÃO DO AÇO 316L COM REVESTIMENTOS DE ZrO<sub>2</sub> OBTIDOS POR SOL-GEL

Pedro de Lima Neto\*, Mohamed Atik\*, Romeu C. Rocha-Filho\*\*  
Michel A. Aegerter\* e Luis A. Avaca\*

\*Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo  
Cx.P. 369, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil.

\*\*Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos  
Cx.P. 676, 13566-905 São Carlos - SP, Brasil.

### Introdução

Revestimentos inorgânicos com características estruturais vítreas têm sido amplamente utilizados para a proteção de aço inoxidável (Al) e de outros metais e ligas [1]. Estudos prévios [2,3] mostraram que filmes de ZrO<sub>2</sub> preparados pelo método Sol-Gel com densificação de 2 horas a temperatura elevada (800°C) e depositados sobre Al 316L atuam como protetores eficientes da corrosão em soluções de NaCl [2] e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3]. Esses estudos, realizados através de curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP) a 1 mV s<sup>-1</sup>, forneceram os parâmetros de corrosão sem, entretanto, elucidar o mecanismo de ação desses filmes. Adicionalmente, não foi pesquisado o efeito da temperatura de densificação do ZrO<sub>2</sub> sendo que existem evidências de mudanças estruturais e de porosidade dos filmes com esse parâmetro [4].

Por outro lado, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) aplicada a esse tipo de estudos permite o uso de modelos de circuitos elétricos equivalentes para o ajuste dos dados experimentais. Esses circuitos, por sua vez, possibilitam a visualização de algumas das características físicas do sistema em estudo. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta estudos do comportamento frente à corrosão em NaCl do Al 316L com revestimentos de ZrO<sub>2</sub> obtidos por Sol-Gel e densificados a diferentes temperaturas. Os estudos foram realizados através de CPP e de medidas de EIE das diferentes amostras.

### Experimental

Revestimentos de ZrO<sub>2</sub> com espessura média de 0,5 µm foram depositados sobre Al 316L usando o método Sol-Gel com Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> como precursor e uma mistura de isopropanol, ácido acético glacial e água como solvente. O sol foi formado com o auxílio de ultra-som e aplicado no aço por imersão. A densificação foi realizada durante 2 horas e a temperaturas variando de 450 a 800 °C. Os filmes foram caracterizados por SEM, XRD e FTIR [4]. As medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções aquosas de NaCl 30 g dm<sup>-3</sup>, saturadas com ar. Foi utilizada uma célula com suporte para amostra que expunha 3 cm<sup>2</sup> da superfície. O eletrodo auxiliar foi uma lâmina de Pt e o de referência foi do tipo calomelano saturado (ECS). Os instrumentos utilizados foram um potenciostato PARC 273 com software 342 e um F.R.A. Solartron 1255 com software 388. O ajuste dos dados de EIE foi feito utilizando-se o programa "Equivalent Circuit", escrito por B. A. Boukamp.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas de polarização para Al (a) e Al coberto com filmes de  $ZrO_2$  densificados a diferentes temperaturas: 450 (b), 600 (c), 700 (d) e 800 °C (e). Na Tabela 1 são listados os parâmetros correspondentes: potencial de corrosão ( $E_c$ ), corrente de corrosão ( $i_c$ ) e resistência de polarização ( $R_p$ ). Estes resultados indicam que a temperatura de densificação do filme influencia acentuadamente o seu grau de proteção contra a corrosão do Al. O valor de  $E_c$  é deslocado para potenciais mais nobres, sendo o melhor comportamento aquele do filme densificado a 700 °C.

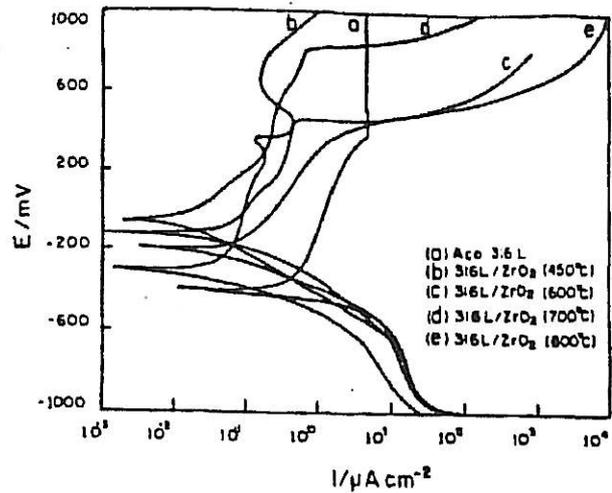
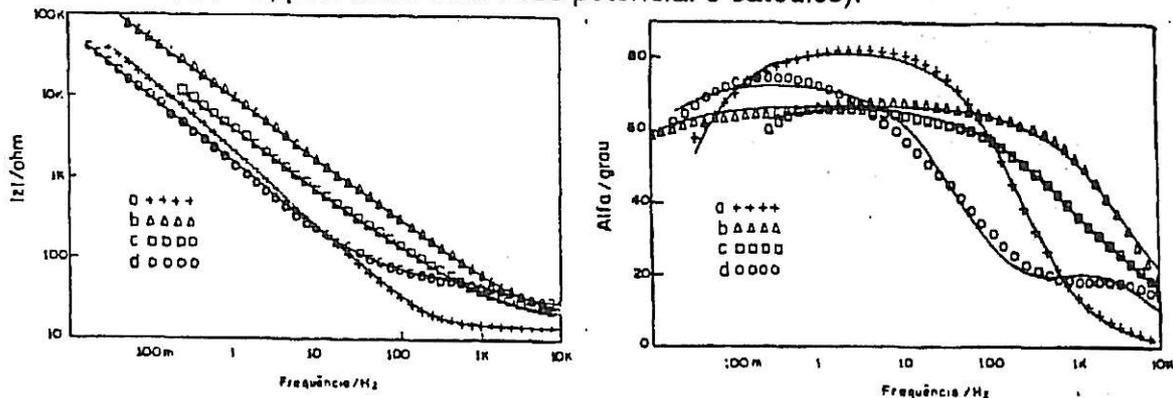


Tabela 1

	Al	450 °C	600 °C	700 °C	800 °C
$-E_c/mV$	393	308	187	42	122
$i_c/\mu A\ cm^{-2}$	0,18	0,05	0,09	0,02	0,12
$R_p/(10^2\ k\Omega\ cm^2)$	0,80	12	6,2	23	7,5

A Figura 2 mostra os espectros de impedância eletroquímica obtidos a um potencial de -100 mV (x ECS), na forma de gráficos de Bode, para Al (a) e Al coberto com  $ZrO_2$  densificado a: 450 (b), 600 (c) e 800 °C (d) (não foi feito EIE para amostra densificada a 700 °C, pois neste caso esse potencial é catódico).



Os comportamentos apresentados pelo Al e pelo Al coberto com filme densificado a 450 °C foram simulados por um modelo de circuito elétrico equivalente análogo àquele comumente utilizado para representar interfaces metal-solução [5]. Neste circuito de Randles modificado [6,7] (vide Fig.3a), a capacitância da dupla camada foi substituída por um elemento de fase constante (CPE).  $R_s$  é a resistência da solução/filmes superficiais,  $R_t$  a resistência de transferência de carga e o parâmetro  $Q_1$  do CPE está associado à capacitância da dupla camada. Já no caso de filmes densificados a temperaturas superiores a 450 °C, seus comportamentos de EIE foram simulados por um modelo mais complexo (Fig.3b). Neste circuito equivalente de

Mikhailowiskii modificado [6,7],  $R_f$  é a resistência do filme de  $ZrO_2$  e o parâmetro  $Q_2$  do CPE está associado à sua capacitância.

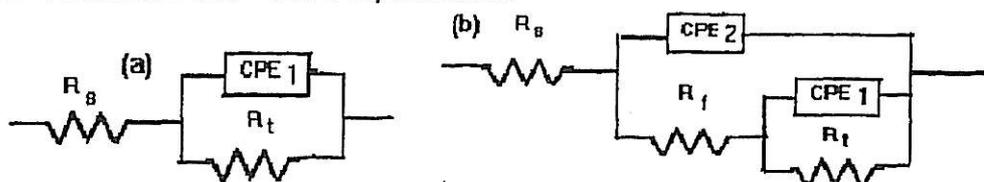


FIGURA 3 - Circuitos equivalentes utilizados no ajuste dos dados experimentais.

Os resultados do ajuste destes modelos aos dados experimentais de EIE são também mostrados na Figura 2 na forma de linhas contínuas. Os correspondentes valores dos parâmetros de circuito são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

amostra	$R_s$ / $\Omega$ cm <sup>2</sup>	$R_t$ / $10^2$ k $\Omega$ cm <sup>2</sup>	$Q_1$ / $\mu$ F cm <sup>-2</sup> s $\alpha$ -1	$\alpha_1$	$R_f$ / $\Omega$ cm <sup>2</sup>	$Q_2$ / $\mu$ F cm <sup>-2</sup> s $\alpha$ -1	$\alpha_2$
Al	14	0,80	91	0,92	-	-	-
450 °C	18	1,70	28	0,74	-	-	-
600 °C	17	1,40	32	0,73	56	37	0,76
800 °C	26	2,40	120	0,85	47	31	0,77

Uma análise dos resultados mostra que os parâmetros obtidos através das duas técnicas são consistentes. Assim, os valores de  $R_t$  (Tabela 2) obtidos por EIE são da mesma ordem daqueles de  $R_p$  obtidos por CPP (Tabela 1). Adicionalmente, as medidas de EIE confirmaram o comportamento descontínuo do sistema já observado no deslocamento de  $E_c$  para filmes densificados a temperaturas superiores a 450 °C, cujo ajuste requereu o uso de um modelo de circuito equivalente mais complexo.

O comportamento de EIE apresentado pelo filme densificado a 450 °C indica, quando comparado ao do Al, que o filme não é contínuo, somente reduzindo a área exposta do substrato. Por outro lado, a densificação do  $ZrO_2$  a temperaturas superiores a 450 °C faz que ele se torne crescentemente compacto; isto leva ao aparecimento de uma segunda constante de tempo no EIE.

Estes resultados, acrescidos por outros estudos posteriores, deverão permitir uma melhor compreensão do modo de ação dos filmes obtidos por Sol-Gel como revestimentos protetores à corrosão de aços.

**Agradecimentos:** Ao CNPq, à FAPESP e à CAPES/RHAE pelos auxílios recebidos.

## Referências

1. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Maxwell-MacMillan, 1992.
2. P. de Lima Neto, M. Atik, M. A. Aegerter e L. A. Avaca, *J. Sol-Gel Sci. & Techn.*, aceito.
3. M. Atik, P. de Lima Neto, M. A. Aegerter e L. A. Avaca, *Proc. 44th ISE Meeting*, Berlin, 1993.
4. M. Atik e M. A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 813, 1992.
5. G. W. Walter, *Corr. Sci.*, **26**, 681, 1986.
6. I. Nowosz-Arkuszewska e M. Krawczyk, *Corr. Sci.*, **33**, 861, 1992.
7. E. Fréchet, C. Compère e E. Ghali, *Corr. Sci.* **33**, 1067, 1992.