

ESTUDO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO PARA FORMAÇÃO DE CAMADA DE CONVERSÃO DE BOEHMITA, PRODUZIDA POR *DIP COATING* EM SOL-GEL

A. V. C. Braga¹; D. C. B. do Lago¹; L. F. de Senna¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro R. São Francisco Xavier, 524, PHLC - 4º andar - Sala 427 - Maracanã, Rio de Janeiro - RJ, 20550-900
antoniovdecastro@yahoo.com.br

RESUMO

Camadas de conversão de boehmita foram produzidas em intervalo de temperatura de 200°C a 600°C, escolhido com base em análise termogravimétrica do precursor utilizado para a sol-gel. Os filmes de boehmita, densificados em diferentes temperaturas, foram revestidos com alumina e o produto final foi caracterizado. A morfologia das camadas de conversão de boehmita foi analisada por microscopia eletrônica de varredura enquanto a resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência de polarização linear e polarização potenciodinâmica, em solução salina. Os resultados da análise termogravimétrica do precursor da sol-gel de boehmita e a análise morfológica dos filmes indicaram a ocorrência de transformações morfológicas com a temperatura. O tratamento térmico influenciou na atividade anticorrosiva do revestimento final de alumina e os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas mostraram que o ensaio realizado em 500°C produziu um revestimento com maior eficiência na proteção à corrosão. Este comportamento é provavelmente devido à formação de estruturas mais organizadas e recobrimento mais homogêneo nestas condições de tratamento térmico.

Palavras-chave: Alumina, Dip Coating, Camada de conversão, Sol-gel, Tratamento térmico

INTRODUÇÃO

Revestimentos cerâmicos de alumina, produzidos através da técnica de *dip coating* em sol-gel, têm sido estudados devido à larga utilização desse material no setor industrial, como isolante de alta tensão, material refratário em processos que

ocorrem em elevadas temperaturas, como componente de sensores de temperatura, entre outras aplicações^(1, 2). As principais características que fazem com que os revestimentos de alumina sejam desejáveis são sua resistência ao desgaste, resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica e elétrica, além de dureza superficial⁽²⁾.

Nesse contexto, a técnica de *dip coating* em sol-gel se destaca por produzir revestimentos homogêneos sobre substratos com diferentes formatos⁽³⁾ e naturezas⁽⁴⁾, com maior controle da espessura e porosidade do filme⁽⁵⁾. Contudo, no caso em que o substrato metálico é o aço carbono, um problema da técnica de *dip coating* em sol-gel para a produção de revestimentos de alumina é a formação de um óxido fracamente ligado e não protetor na interface revestimento/metal durante a deposição. Isso ocorre independente da etapa posterior de tratamento térmico e resulta em propriedades que comprometem a qualidade do revestimento ⁽⁶⁾.

Uma camada de conversão de boehmita pode ser aplicada para melhorar a qualidade do revestimento de alumina formado, conforme já observado anteriormente por nosso grupo de estudo⁽⁷⁾. No entanto, uma etapa de tratamento térmico a temperaturas elevadas, posterior à formação do filme de boehmita, se faz necessária para promover a densificação do filme⁽⁸⁾, reduzindo a porosidade do mesmo e conseqüentemente, a área do substrato exposta ao eletrólito. Outro efeito do tratamento térmico aplicado a estas camadas de conversão é a formação de estruturas amorfas ou cristalinas, dependendo da temperatura utilizada^(9, 10).

Desse modo, o presente trabalho propõe um estudo de diferentes temperaturas de tratamento térmico para a produção de camadas de conversão de boehmita produzidas através da técnica de *dip coating* em sol-gel, para posterior recobrimento com alumina, a fim de aumentar a proteção anticorrosiva de substratos de aço carbono AISI 1020 em meio salino.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção dos revestimentos de alumina com camada de conversão de boehmita

Corpos de prova de aço carbono 1020 de 4 cm² foram lixados em lixa d'água de diferentes granulometrias, de 120 mesh a 600 mesh. Em seguida, foram polidos em alumina metalográfica com tamanho de partícula de 3 µm. Imediatamente antes da deposição, os mesmos foram limpos em acetona dentro de ultrassom durante

cinco minutos e, em seguida, desengordurados em solução de KOH 4 mol L⁻¹ durante 5 minutos a 75°C.

Foi utilizada Boehmita Disperal P2 (diâmetro de partícula de 25 nm), cedida gentilmente pela Sasol, para preparar solução de 0,4 mol L⁻¹ em água. A solução foi agitada por seis horas e utilizada no dia seguinte. Camada de conversão de boehmita foi produzida utilizando o equipamento de *Dip Coating* Marconi. Fez-se a imersão do substrato, previamente polido, em sol de boehmita durante 60 segundos, e sua retirada com velocidade controlada de 100 mm min⁻¹. O filme secou a temperatura ambiente durante 2 minutos e foi levado a forno mufla a diferentes temperaturas, durante 2 horas.

Para determinar as temperaturas de tratamento térmico a serem estudadas para a produção da camada de conversão de boehmita, foi realizada análise termogravimétrica da Boehmita Disperal P2. Para isso, foi utilizado o equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 com ar, no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com rampa de 10°C min⁻¹.

A sol de alumina foi preparada utilizando isopropóxido de alumínio como precursor, ácido acético como catalisador, etanol P.A. como solvente e água. As razões molares utilizadas foram água : precursor = 20; solvente : precursor = 5; e solvente : catalisador = 2,5⁽³⁾. A sol foi mantida a 70°C, sob agitação, durante as primeiras 4 horas, e depois foi mantida à temperatura ambiente durante as 14 horas seguintes de agitação intermitente.

Os cupons revestidos com camada de conversão de boehmita e submetidos a tratamento térmico nas diferentes temperaturas selecionadas, foram imersos em sol de alumina, onde permaneceram durante 60 segundos, sendo posteriormente retirados com velocidade controlada de 100 mm min⁻¹. Em seguida, foram secos em temperatura ambiente durante 2 minutos, imersos novamente em sol de alumina e submetidos às mesmas condições descritas anteriormente, para formar um revestimento com duas camadas. Finalmente, os cupons revestidos foram secos em temperatura ambiente durante 2 minutos e levados a forno mufla a 500°C durante 30 minutos.

Caracterização morfológica e eletroquímica

Os revestimentos foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSMG510LV), utilizando aceleração do feixe de 20 kV e detector de elétrons secundários (SEI). As micrografias foram obtidas com aumento de 7500 x.

Os corpos de prova revestidos foram embutidos em resina resistente à água (mistura à base Bisfenol A com Epiclорidrina e resina poliamida), de modo a deixar exposta apenas uma de suas faces delimitada. Foram também ligados a fios condutores para utilização como eletrodos de trabalho nos ensaios eletroquímicos. Estes ensaios foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo os demais eletrodos o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e o contra-eletrodo (espiral de platina). O meio corrosivo no qual foram realizados os ensaios de caracterização eletroquímica foi uma solução de NaCl 3,5% m/v. Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos, em duplicata, utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N.

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{ca}) por 180 minutos, os ensaios de EIE foram realizados, aplicando uma perturbação senoidal de potencial com amplitude de 10 mV e com frequência variando de 0,01 Hz a 10^5 Hz.

Os revestimentos foram também submetidos ao ensaio de resistência de polarização linear, através de uma varredura de potencial de ± 10 mV em torno do potencial de circuito aberto, para determinação do valor de R_p (resistência à polarização). Posteriormente, as mesmas amostras foram submetidas à polarização potenciodinâmica, variando o potencial em ± 500 mV, em torno do potencial de circuito aberto. Foi utilizada velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} e, a partir dos dados obtidos, foram determinados os parâmetros de Tafel, utilizando o software GPES 4.9.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica

A Fig. 1 mostra os resultados de variação de massa e da taxa de variação de massa, obtidos a partir do teste termogravimétrico do precursor usado na produção da sol-gel de boehmita.

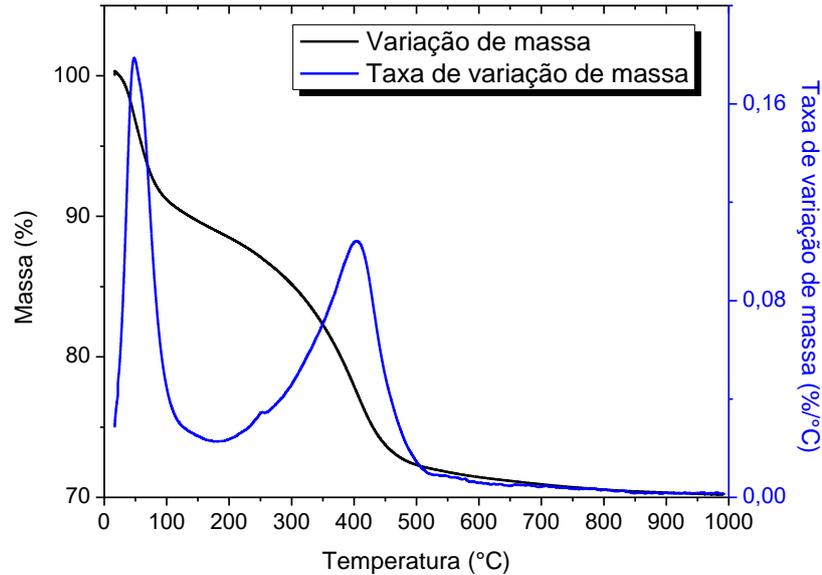


Figura 1 – Termogravimetria e análise de diferencial térmico da boehmita usada na sol-gel de boehmita.

É possível perceber que há diminuição de aproximadamente 10% da massa até 100°C, provavelmente devido à dessorção de umidade adsorvida. A partir de 200°C ocorre uma segunda redução de aproximadamente 20% da massa, que se estende até cerca de 450°C. Nessa região, nota-se um pico na taxa de variação de massa, menor do que aquele observado na primeira redução de massa. Essa segunda redução de massa pode ser atribuída aos processos de modificação estrutural da boehmita. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 300°C⁽¹¹⁾, provavelmente houve a formação de cristais maiores, enquanto que uma mistura de boehmita e γ -alumina pode ter sido produzida a partir de 400°C⁽¹²⁾.

Desse modo, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura e testes para caracterização eletroquímica dos filmes de boehmita tratados termicamente no intervalo de 200°C a 600°C.

Caracterização morfológica

A Fig. 2 mostra as micrografias das camadas de conversão de boehmita produzidas sobre o aço carbono, usando diferentes temperaturas de tratamento térmico.

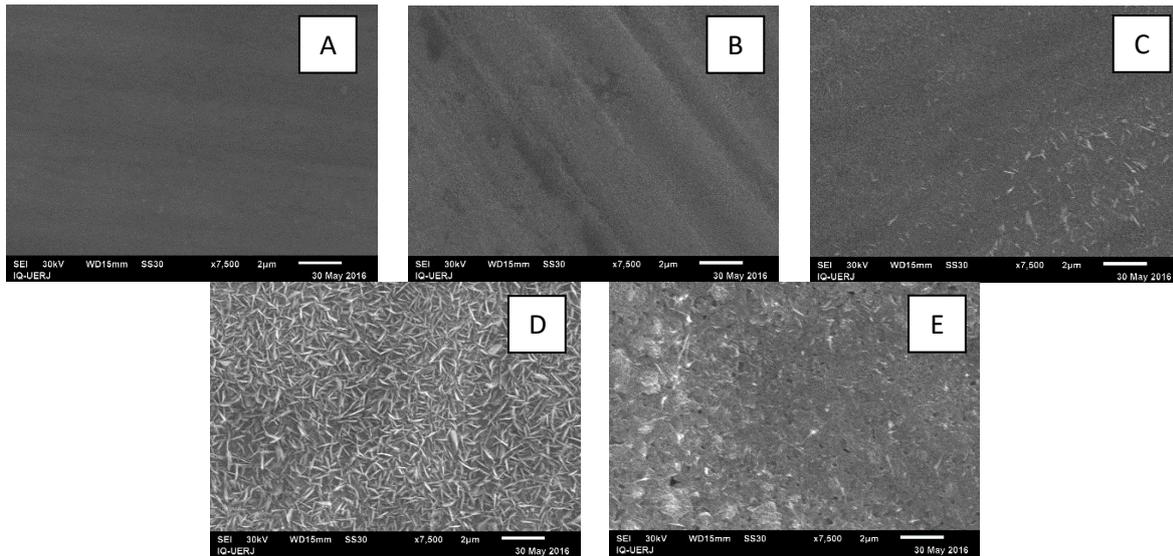


Figura 2 – Micrografia das camadas de conversão de boehmita produzidas sobre aço carbono a (A) 200°C, (B) 300°C, (C) 400°C, (D) 500°C e (E) 600°C

O aumento da temperatura do tratamento térmico parece aumentar a cristalinidade do filme de boehmita a partir de 400°C, com aparecimento de estruturas pontiagudas que ficam mais presentes após 500°C. Após tratamento a 600°C, entretanto, é possível observar as estruturas mencionadas, assim como o aparecimento de algumas falhas, provavelmente relacionadas à incompatibilidade de expansão térmica entre o filme e o substrato. Isso pode ocorrer devido ao fato de a sol-gel de boehmita utilizada não apresentar constituintes orgânicos, que são reportados como agentes que ajudam a manter a plasticidade do revestimento⁽¹³⁾. O tratamento térmico parece também ser determinante para a formação de um filme mais denso, já que os recobrimentos a 200°C e 300°C, apesar de homogêneos e uniformes, parecem ser mais finos do que os formados a temperaturas maiores.

Caracterização eletroquímica

A Fig. 3 e a Fig. 4 mostram os gráficos obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica, respectivamente, em diferentes temperaturas de tratamento térmico

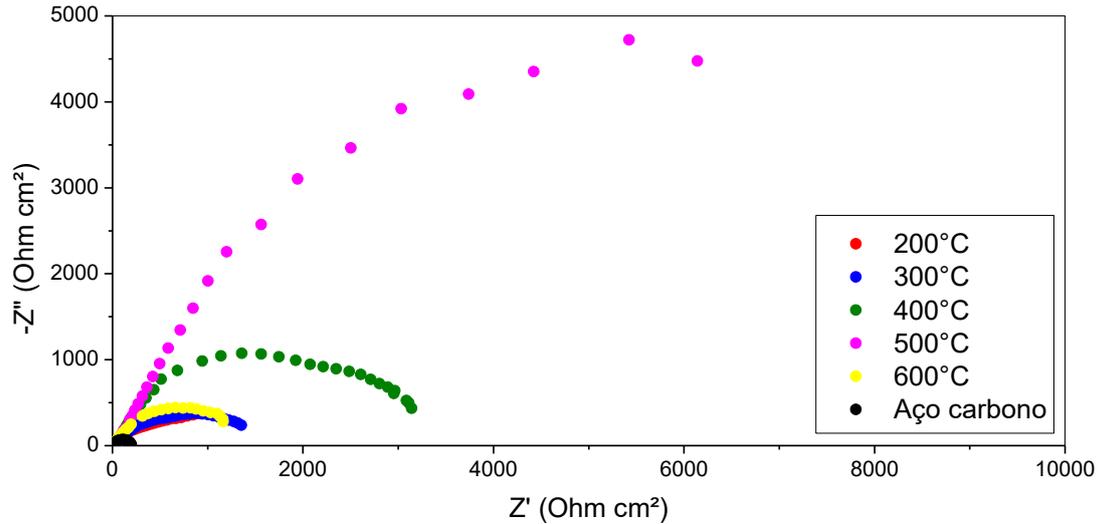


Figura 3 – Diagrama de Nyquist dos revestimentos de alumina sobre camadas de conversão de boehmita produzidas em diferentes temperaturas e do aço carbono em $\text{NaCl } 0,5 \text{ molL}^{-1}$

O diagrama de Nyquist da Fig. 3 mostra que, independente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção da camada de conversão, o revestimento de alumina produzido sobre boehmita tratada termicamente, aumentou a resistência à corrosão, se comparado com o aço carbono sem recobrimento.

A topografia da camada de conversão de boehmita influenciou na resistência à corrosão do revestimento final, uma vez que o melhor desempenho na ação anticorrosiva encontrado foi na condição de camada de conversão de boehmita produzida a 500°C , representado pelo arco capacitivo de maior diâmetro. O filme de boehmita mais denso, uniforme e livre de falhas parece ter agido melhorando a aderência do revestimento de alumina, permitindo que uma maior área do substrato esteja isolada do eletrólito.

Segundo esses resultados, o aumento da temperatura de tratamento térmico da camada de conversão melhorou a resistência à corrosão até a temperatura de 500°C , uma vez que o revestimento de alumina produzido sobre camada de conversão de boehmita tratada a 600°C apresenta arco capacitivo menor que o de boehmita tratada a 500°C . Provavelmente, esse comportamento está relacionado à presença de falhas e à falta de uniformidade na camada de conversão, o que leva a formação de um revestimento de alumina igualmente heterogêneo, de baixa aderência e pouco protetor. Comportamento semelhante foi encontrado por Ruhi e colaboradores⁽¹⁴⁾ ao depositar alumina sobre camada de fosfato de zinco por *dip coating* em sol-gel.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica confirmam esse comportamento. Através dos gráficos da Fig. 4 é possível perceber que, em todas as condições de tratamento térmico da camada de conversão, foi possível a produção de revestimentos alumina protetores à corrosão, com potencial de corrosão deslocado para valores mais nobres.

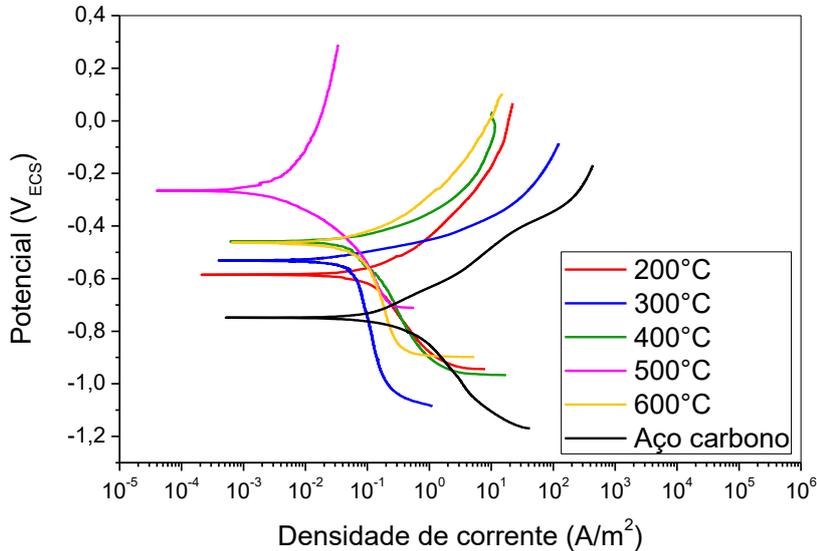


Figura 4 – Gráficos de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,5 molL⁻¹

Assim como no caso da impedância eletroquímica, a polarização demonstrou uma tendência ao aumento da proteção à corrosão com o aumento da temperatura, com uma diminuição dos valores de densidade de corrente de corrosão à medida que a temperatura de tratamento térmico da camada de conversão aumentou. A única exceção dessa tendência ocorreu com a maior temperatura estudada ($T = 600^{\circ}\text{C}$), a qual apresenta comportamento semelhante ao revestimento produzido sobre o filme de boehmita formado a 400°C .

Pelos dados obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel e pela polarização linear, dispostos na Tab. 1, é possível perceber que a menor densidade de corrente de corrosão e o maior valor de resistência à polarização são os encontrados para o revestimento de alumina sobre boehmita tratada a 500°C , o que confirma a escolha dessa temperatura como a melhor para fins de aprimorar o revestimento como anticorrosivo.

Tabela 1 – Dados obtidos através da extrapolação das curvas de Tafel e da polarização linear (R_p)

Ensaio	Parâmetros		
	I_{corr} A/m^2	R_p Ω	E_{corr} V
200	$1,19 \times 10^{-02}$	1203,2	-0,585
300	$1,29 \times 10^{-02}$	3510,7	-0,528
400	$1,27 \times 10^{-02}$	1298,1	-0,459
500	$9,44 \times 10^{-04}$	76618	-0,266
600	$1,71 \times 10^{-02}$	1566,4	-0,464
Aço carbono	$1,89 \times 10^{-02}$	390,2	-0,749

CONCLUSÕES

A temperatura de tratamento térmico é responsável por camada de conversão de boehmita com diferentes morfologias. Enquanto o filme formado entre 200°C e 300°C é fino e com ausência de estruturas cristalinas, a 400°C observa-se um aumento dessas estruturas, até 500°C.

Essa variação na morfologia do filme de boehmita concorda com os ensaios termo gravimétricos, onde se verifica que o intervalo de temperatura em que a boehmita sofre maiores alterações de estrutura e composição está entre 200°C e 600°C. Nesse intervalo, a temperatura de tratamento térmico aplicada para a densificação do filme de boehmita pareceu influenciar na proteção à corrosão do revestimento final de alumina depositado sobre a camada de conversão.

A temperatura de tratamento térmico que produziu um revestimento com melhor ação anticorrosiva foi de 500°C. Esse resultado parece estar diretamente ligado à morfologia da camada de conversão produzida.

REFERÊNCIAS

- 1 . PHILIP, A. Preparation and characterization of high-k aluminum oxide thin films by atomic layer deposition for gate dielectric applications. 2011. p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Department of Instrumentation, Conchin University of Science and Tecnology, Kerala, India, 2011.
- 2 . ADAMIAN, R.; MEDINA, H. V.; WEISZ, J. Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos. COPPE/UFRJ, 2009.

- 3 . VASCONCELOS, D. C.; NUNES, E. H.; VASCONCELOS, W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 11, p. 1374-1379, 2012.
- 4 . JING, C.; ZHAO, X.; ZHANG, Y. Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film. *Materials research bulletin*, v. 42, n. 4, p. 600-608, 2007.
- 5 . DISLICH, H. *Thin films from the sol-gel process*. New Jersey: Noyes Publications, 1988.
- 6 . PERDOMO, F. K.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; DE LIMA-NETO, P. Oxygen-free deposition of ZrO₂ sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium. *Journal of Materials Science Letters*, v. 17, n. 4, p. 295-298, 1998.
- 7 . BRAGA, A. V. C.; DO LAGO, D. C. B.; DE SENNA, L. F. Avaliação da corrosão de revestimentos de conversão para filme de alumina produzido por dip coating em sol-gel. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CORROSÃO - INTERCORR, Búzios, 2016. Anais. Rio de Janeiro: ABRACO, 2016. Disponível em: 23 de agosto de 2016 acesso em:
- 8 . BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 1990.
- 9 . JAYARAMAN, V.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G. Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique. *Materials Letters*, v. 30, n. 2, p. 157-162, 1997.
- 10 . HU, B.; YAO, M.; YANG, P.; SHAN, W.; YAO, X. Preparation and dielectric properties of dense and amorphous alumina film by sol-gel technology. *Ceramics International*, v. 39, n. 7, p. 7613-7618, 2013.
- 11 . TETTENHORST, R.; HOFMANN, D. A. Crystal chemistry of boehmite. *CLAYS CLAY MINER*. *Clays Clay Miner.*, v. 28, n. 5, p. 373, 1980.
- 12 . KRISHNA PRIYA, G.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G.; DAMODARAN, A.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of materials science letters*, v. 16, n. 19, p. 1584-1587, 1997.
- 13 . GALLARDO, J.; DURAN, A.; DE DAMBORENEA, J. Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion science*, v. 46, n. 4, p. 795-806, 2004.

14 . RUHI, G.; MODI, O.; SINHA, A.; SINGH, I. Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol–gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel. Corrosion science, v. 50, n. 3, p. 639-649, 2008.

STUDY OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE FOR BOEHMITE CONVERSION COATING FORMATION, PRODUCED BY SOL-GEL *DIP COATING*

ABSTRACT

Boehmite conversion coating were produced at different temperatures from 200°C to 600°C, determined by thermogravimetric analysis of the precursor used for the sol-gel. The boehmite film densified at different temperatures were coated with alumina and the final product was characterized. The morphology of the boehmite conversion coating was analyzed by scanning electron microscopy. The corrosion resistance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance, and potentiodynamic polarization in saline medium. The results of thermogravimetric analysis of the precursor of the sol-gel boehmite and morphological analysis of the films indicated the occurrence of possible structural changes that affected the corrosion activity of the final coating of alumina, since the results obtained by electrochemical techniques have shown that the heat treatment at 500°C produces coating with higher efficiency in corrosion protection, probably due to formation of more organized structures and more homogeneous coating.

Keywords: Alumina, Dip Coating, Conversion coating, Sol-gel, Heat treatment