



ESTUDO DA APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE ÍTRIO NANOESTRUTURADO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO A ALTA TEMPERATURA DO FERRO FUNDIDO CINZENTO

Rodrigo Helleis^{1*}, Carolina M. G. Pires¹, Everson P. Banczek², Haroldo A. Ponte¹

1 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná (UFPR). Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100, Curitiba, PR.

2 – Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO). Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia, 838, Guarapuava, PR.

rodrigohelleis@ufpr.br

RESUMO

Ambientes com temperaturas elevadas podem expor materiais metálicos a um processo oxidativo conhecido como corrosão a alta temperatura. Embora estudos utilizando o ítrio para a proteção de ligas tenham sido realizados com resultados positivos, o efeito da proteção fornecida pelo material nanoparticulado ao ferro fundido não está clara. Assim, o objetivo do trabalho foi produzir óxidos de ítrio nanoestruturados pelo método Pechini, com diferentes temperaturas de calcinação (600 °C e 800 °C), e avaliar a sua proteção contra a corrosão a alta temperatura. As características morfológicas e estruturais dos pós formados foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A proteção contra a corrosão a alta temperatura foi avaliada por ensaios de ganho de massa isotérmicos com duração de 10 horas. Os difratogramas mostraram picos referente ao óxido de ítrio (Y_2O_3) cúbico. As micrografias indicaram a formação de Y_2O_3 nanoparticulado com tamanhos de partícula similares. Os ensaios de corrosão identificaram uma cinética de oxidação parabólica, sendo o melhor resultado de proteção contra corrosão a alta temperatura para o óxido calcinado a 800 °C.

Palavras-chave: Oxidação, Sol-Gel, Terras Raras.

INTRODUÇÃO

Materiais metálicos, como aços e o ferro fundido, ao serem expostos a elevadas temperaturas estão sujeitos a um processo chamado corrosão a alta temperatura, ou oxidação. Sendo esse um grande problema para indústrias como plantas de energia, refinarias de petróleo e plantas de moldagem de fundição^(1,2). Uma película de óxido é formada na superfície do material oxidado. Embora deletéria, essa camada determinará a continuidade do processo. Películas mais densas, menos porosas e mais aderentes à superfície metálica tem a capacidade de reduzir a difusão iônica pelo óxido, reduzindo assim a taxa de oxidação do sistema^(3,4).

Dentre as formas mais comuns de proteção contra a corrosão a alta temperatura, destaca-se a adição de elementos, assim como cromo, alumínio, silício e elementos terras raras. Esses elementos podem ser adicionados a liga metálica ou podem ser aplicados superficialmente na forma de óxidos^(1,5,6). O ítrio se destaca dentro dos elementos terras raras devido à sua capacidade de aumentar a proteção contra a oxidação pela sua facilidade de segregação para regiões de contorno de grão, reduzindo a difusão catiônica do metal para a interface

metal/óxido, reduzindo a velocidade de crescimento da película de óxido e, consequente, reduzindo as tensões formadas na película de óxido, tornando-a mais aderente e menos quebradiço⁽⁵⁻⁷⁾. A aplicação do ítrio na forma de óxido sobre a superfície metálica é considerado um método prático para obter os benefícios do elemento⁽¹⁾.

O tamanho de partícula normalmente é relacionado a reatividade do sistema. Quando o tamanho de partícula é reduzido, sua área superficial é aumentada e consequente a reatividade é aumentada⁽⁸⁾. Dessa forma, a aplicação do Y₂O₃ nanoparticulado pode oferecer uma maior proteção contra a corrosão a alta temperatura. Dentre as formas de produção de óxidos em nanoescala, o método Pechini se destaca devido ao seu custo relativamente baixo e a capacidade de controlar o tamanho de partícula variando seus parâmetros⁽⁹⁾. Com base nisso, o objetivo do trabalho foi produzir Y₂O₃ nanoestruturado pelo método Pechini com diferentes temperaturas de calcinação e avaliar a sua proteção contra a corrosão a alta temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção do óxido

Os óxidos foram preparados pelo método Pechini baseando-se no procedimento descrito por Ghorbani et al⁽⁹⁾. Inicialmente uma resina foi preparada utilizando ácido cítrico (Neon, 99 %, CAS 77-92-9), etilenoglicol (Alphatec, 99,8 %, CAS 74-85-1) e nitrato de ítrio (Merck, 99,8 %, CAS 13494-98-9). 50 g de ácido cítrico e 0,5 g de nitrato de ítrio foram diluídos em 50 mL de água destilada a uma temperatura 50 °C sob agitação constante. Após completa dissolução, 10 mL de etilenoglicol foram adicionados ao sistema e a temperatura foi elevada a 100 °C para remoção do excesso de água. Em seguida a temperatura foi elevada à 150 °C por 1 hora para que a reação de poliesterificação ocorresse. A resina formada foi acondicionada em um cadinho e levada a um forno mufla (Linn Elektro Therm GMBH modelo LM 312.06 SO 1729) a 220 °C por 5 horas para a formação do puff. Em seguida as amostras foram calcinadas por 4 horas a temperatura de 600 °C e 800 °C para a obtenção do óxido de ítrio (Y₂O₃) na forma de pó.

A morfologia e o tamanho de partícula do óxido foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Tescan® Vega 3. A cristalinidade e estrutura do pó obtido foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) em um equipamento Shimadzu XRD-700, com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), potencial de 40 mV, corrente de 20 mA, velocidade de varredura de 2 ° min⁻¹ e passo de 0,02 °).

Teste de ganho de massa

Peças de ferro fundido cinzento de aproximadamente 26 mm de comprimento, 5 mm de largura e 3 mm de espessura foram lixadas com lixas d'água de grão 220, 320, 400 e 600 para a remoção de impurezas. Em seguida uma suspensão de 0,001 M de óxido de ítrio em etanol (99 %, Perfyl Tech, CAS 64-17-5) foi pulverizada em todas as superfícies do substrato metálico e o mesmo, após evaporação do etanol, foi acondicionado em cadinhos. Cinco amostras revestidas com massa inicial e área superficial conhecidas foram então levadas ao forno mufla a 600 °C, sendo retirada uma amostra a cada duas horas, totalizando 10 horas de exposição. Após o resfriamento das peças elas são novamente pesadas e a variação de massa por unidade de área é calculada.

Para a obtenção do modelo cinético e da constante cinética de oxidação, as curvas resultantes foram ajustadas a duas cinéticas principais: linear e parabólica, sendo representadas pelas Equações A e B respectivamente⁽¹⁰⁾.

$$\frac{\Delta m}{A} = k_1 t \quad (A)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 2k_p t \quad (B)$$

Onde Δm é a variação de massa, A é a área superficial da peça, k_l é a constante cinética do modelo linear, k_p é a constante cinética do modelo parabólico e t é o tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas para as amostras de Y_2O_3 produzidas. A indexação dos picos e planos cristalográficos foi realizada com base na referência PDF 43-1036, sendo verificada a presença de picos referentes ao Y_2O_3 cúbico para ambas as condições.

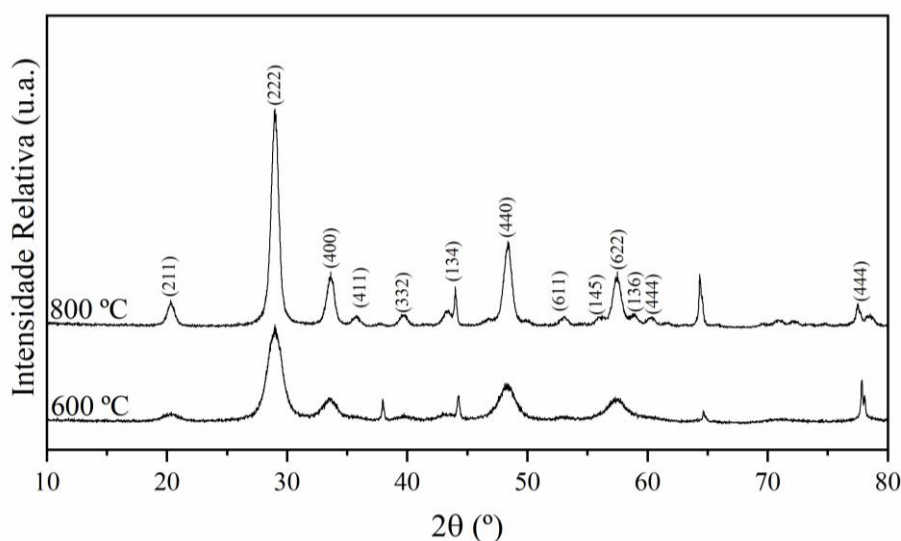


Figura 1: Difratograma dos óxidos de ítrio em pó produzidos pelo método Pechini calcinados a 600 °C e 800 °C.

É possível perceber uma grande diferença na cristalinidade entre os óxidos produzidos. Quando calcinado a 600 °C o óxido se apresenta com característica amorfa, com picos começando a se definir, porém com baixa intensidade relativa e uma base larga. Já, calcinando o material a 800 °C, o mesmo se apresenta cristalino, com picos intensos, bem definidos e estreitos. O aumento da cristalinidade do sistema em resposta ao aumento da temperatura pode ser explicado pela aceleração do processo de formação dos cristais em temperaturas mais elevadas⁽¹¹⁾

As micrografias obtidas para os óxidos de ítrio produzidos pelo método Pechini são apresentadas na Figura 2. Em ambas as condições de calcinação, os óxidos se apresentaram em nanoescala, semelhantes à Y_2O_3 produzidos em condições similares apresentados na literatura^(11,12). O tamanho de partícula médio obtido foi de $40,87 \pm 12,06$ nm e $47,41 \pm 14,59$ nm para as amostras calcinadas à 600 °C e 800 °C respectivamente. Embora as partículas obtidas apresentem tamanhos semelhantes, foi possível observar pelas micrografias que as partículas do material calcinado a 800 °C se apresentam mais bem definidas, melhor distribuídas e menos aglomeradas, o que pode ser explicado pela característica amorfa do material calcinado a 600 °C, uma vez que nessa condição os grãos ainda não estão bem definidos, e pela maior velocidade de nucleação e crescimento dos cristais^(13,14).

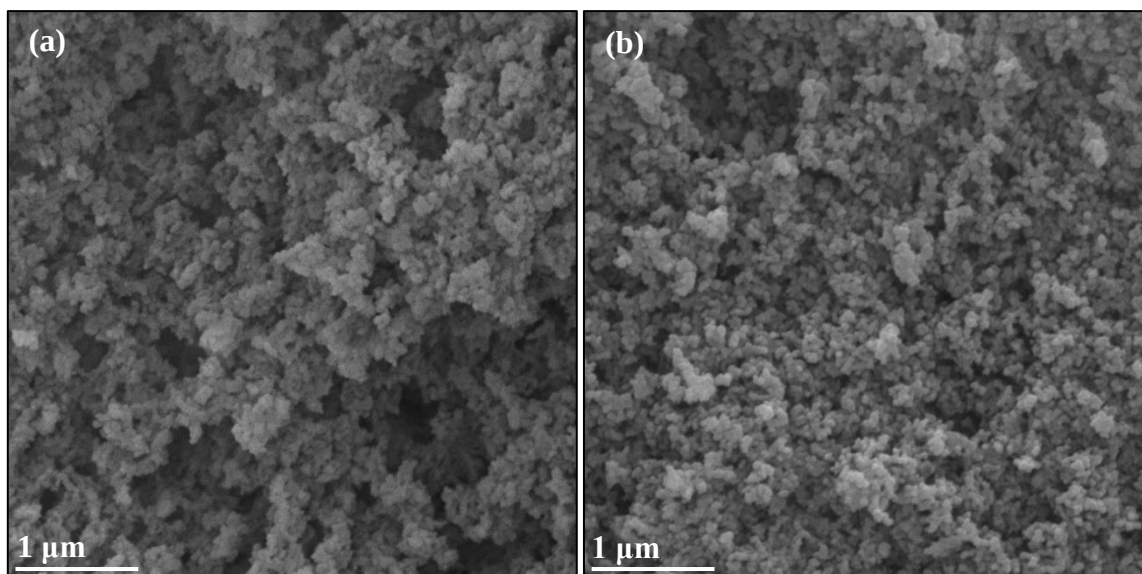


Figura 2: Micrografia dos óxidos de ítrio em pó produzidos pelo método Pechini com magnificação de 60.000 vezes: (a) calcinação a 600 °C; (b) calcinação a 800 °C.

Utilizando os óxidos produzidos, foi realizado o teste de ganho de massa para avaliar o efeito das diferenças de morfologia na proteção contra a corrosão a alta temperatura. As curvas de cinética de oxidação podem ser visualizadas na Figura 3.

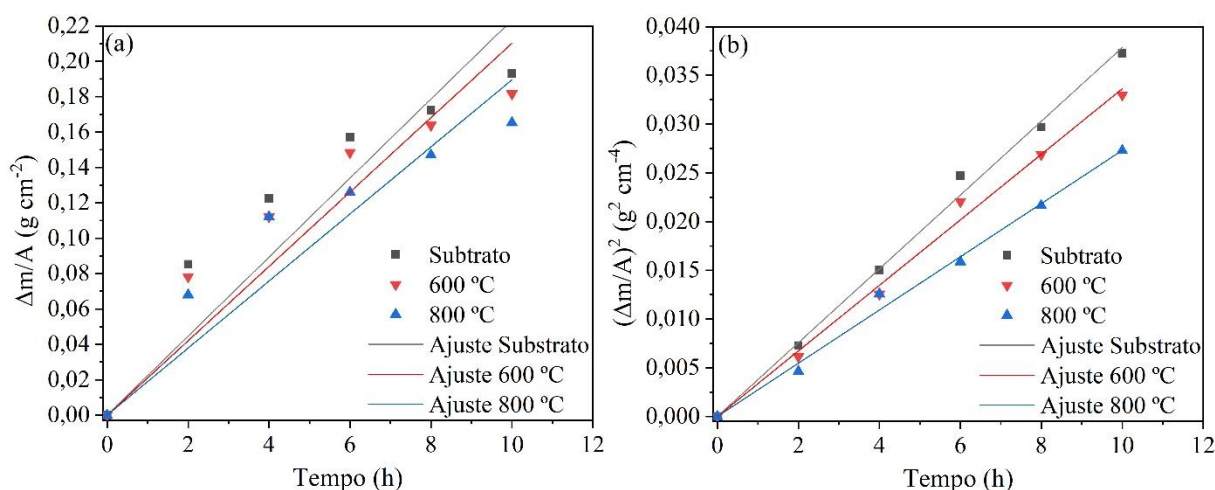


Figura 3: Curvas de cinética de oxidação isotérmica para o substrato e ferros fundidos tratados com óxidos de ítrio calcinados a 600 °C e a 800 °C: (a) ganho de massa por unidade de área versus tempo de oxidação (cinética linear); (b) quadrado do ganho de massa por unidade de área versus tempo de oxidação (cinética parabólica).

A Figura 3 (a) apresenta o ajuste linear realizado para curvas de ganho de massa por unidade de área versus tempo, referente ao modelo cinético linear, enquanto a Figura 3 (b) apresenta o ajuste linear realizado para curvas do quadrado do ganho de massa por unidade de área versus tempo, referente ao modelo cinético parabólico. Em todas as condições, o valor de R^2 para foi maior para as curvas apresentadas na Figura 3 (b), conforme Tabela 1. O que indica que as amostras seguem o modelo cinético parabólico de oxidação. A partir dos ajustes lineares, e com base na Equação B, o valor da constante cinética (k_p) foi obtido^(15,16). Foi possível observar que a aplicação do óxido na superfície reduziu a constante cinética e, consequentemente, a taxa de oxidação do material. Esse resultado foi explicado pela capacidade do ítrio em segregar para regiões de contorno de grão, reduzindo a difusão do cátion metálico

para a interface metal/óxido e favorecendo a difusão aniônica do oxigênio pela película de óxido, que é um processo mais lento⁽⁶⁾. A temperatura de calcinação do óxido também influenciou a cinética de oxidação do sistema, tendo sido obtida uma menor constante cinética para o óxido calcinado a 800 °C. Conforme observado na Figura 2, as partículas do óxido calcinado com maior temperatura se apresentem mais bem definidas, melhor distribuídas e menos aglomeradas, resultando numa maior área superficial específica e, conseqüentemente, numa maior reatividade do ítrio, aumentando assim a proteção do material⁽⁸⁾.

Tabela 1: Ajuste das curvas de oxidação isotérmica para as cinéticas linear e parabólica.

Amostra	R ² (Linear)	R ² (Parabólico)	k _p (g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹)
Substrato	0,9628	0,9985	5,2639E-07
600 °C	0,9539	0,9971	4,6667E-07
800 °C	0,9653	0,9959	3,7917E-07

CONCLUSÕES

A partir dos resultados, foi possível verificar que o aumento da temperatura de calcinação no método Pechini modifica a morfologia do sistema. Embora o tamanho de partícula tenha sido similar, uma menor temperatura de calcinação resultou em uma característica amorfa para o óxido, obtendo-se nessa condição partículas menos definidas e mais aglomeradas. Também se verificou que a pulverização de nanopartículas de Y₂O₃ na superfície do ferro fundido cinzento reduziu a constante cinética da oxidação. As partículas de óxido calcinadas a 800 °C apresentaram o melhor resultado de proteção contra a oxidação, devido à sua maior área superficial específica.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1. GHOSH, D.; MUKHERJEE, S.; DAS, S. High temperature oxidation behaviour of yttria (Y₂O₃) coated low alloy steel. *Surf. Eng.*, v. 30, n. 7, p. 524-528, 2014.
2. MOHAMMED, A. A.; KHODAIR, Z. T.; KHADOM, A. A. Preparation, characterization and application of Al₂O₃ nanoparticles for the protection of boiler steel tubes from high temperature corrosion. *Ceram. Int.*, v. 46, n. 17, p. 26945-26955, 2020.
3. MOBIN, M.; SHARMA, H. K.; HASAN, S. K. High temperature oxidation behaviour of CeO₂ and La₂O₃ modified aluminide coatings on carbon steel. *Anti-Corros. Method. M.*, v. 49, n. 4, p. 383-294, 2002.
4. PILLIS, M. F.; CORREA, O. V.; RAMANATHAN. High temperature oxidation behavior of yttrium dioxide coated Fe-20Cr alloy. *Mat. Res.*, v. 19, n. 3, p. 611-617, 2016.
5. XU, X.; WEI, H.; XIANG, J.; LIU, M.; ZHANG, H.; MEN, D.; AN, J. J. *Rare Earth.*, v. 38, n. 10, p. 1126-1130, 2020.
6. ZHANG, S.; LI, H.; JIANG, Z.; FENG, H.; WEN, Z.; REN, J. Unveiling the mechanism of yttrium significantly improving high-temperature oxidation resistance of super-austenitic stainless steel S32654. *J. Mat. Sci. Technol.*, v. 115, n. 1, p. 103-114, 2022.
7. WANG, H.; LEI, Z.; LENG, X.; ZHU, H.; HUANG, J. Temperature effect on the role of yttrium in the oxidation behaviour of NiCrAl alloys. *Mater. High. Temp.*, v. 35, n. 4, p. 371-377, 2018.
8. BARAD, C.; KIMELL, G.; ROSEN, B. A.; SEHARTOV, A.; HAYUN, A.; ZABICKY, J.; GELBSTEIN, Y. Lattice variation of cubic Y₂O₃ in three dimensions: Temperature, pressure and crystal size. *J. Alloy. Compd.*, v. 885, n. 1, p. 161199, 2021.

9. GHORBANI, S.; RAZAVI, R. S.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; ALHAJI, A. Synthesis of MgO-Y₂O₃ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method. *Ceram. Int.*, v. 43, n. 1, p. 345-354, 2017. V. 35, n. 4, p. 371-377, 2018.
10. YOUNG, D. High temperature oxidation and corrosion of metals. Amsterdam: Elsevier, 2008.
11. HAJIZADEH-OHGAZ, M.; ROZAVI, R. S.; BAREKAT, M.; NADERI, M.; MALEKZADEH, S.; RAZAZADEH, M. Synthesis and characterization of Y₂O₃ nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v. 78, n. 1, p. 682-691, 2016.
12. KAYA, E. E.; GÜRMEN S. A straightforward approach for the synthesis of nanostructured Y₂O₃ particles: Synthesis, morphology, microstructure and crystal imperfection. *Physika E*, v. 115, p. 113668.
13. JOYA, M. R.; ORTEGA, J. B.; MALAFATTI, J. O. D.; PARIS, E. C. Evaluation of photocatalytic activity in water pollutants and cytotoxic response of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *ACS Omega*, v. 4, n. 1, p. 17477-17486, 2019.
14. LI, X.; DENG, C.; NIU, S.; WANG, C.; SUN, Y.; SU, W.; LIU, M.; DENG, Z.; ZHANG, X. Effect of calcination temperature on the microstructure, composition and properties of nanometer agglomerated 8YSZ powders for plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) and coatings thereof. *Ceram. Int.*, v. 47, n. 12, p. 16632-16640, 2021.
15. WANG, J.; JI, H.; CHEN, M.; BAO, Z.; ZHU, S.; WANG, F. High temperature oxidation and interdiffusion behavior of recoated NiCoCrAlY coating on a nickel-based superalloy. *Corros. Sci.*, v. 175, n. 1, p. 108894, 2020.
16. ZHENG, Z.; WANG, S.; LONG, J.; ZHENG, K. Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel. *Corros. Sci.*, v. 164, n. 1, p. 108359, 2020.

STUDY OF THE APPLICATION OF NANOSTRUCTURED YTTRIUM OXIDE PRODUCED BY THE PECHINI METHOD FOR THE PROTECTION AGAINST HIGH TEMPERATURE CORROSION OF GREY CAST IRON

ABSTRACT

High temperature environments can expose metallic materials to an oxidative process known as high temperature corrosion. Although studies using yttrium to protect alloys have been performed with positive results, the effect of the nanoscaled material in cast iron is not clear. Therefore, the objective of this paper was to produce nanostructure yttrium oxide (Y₂O₃) using the Pechini method, varying the calcination temperature (600 °C and 800 °C), and evaluate its protection against high temperature corrosion. The morphologic and structural characteristics of the produced powders were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The protection against high temperature corrosion was evaluated by isothermal weight gain tests for 10 hours. The diffractograms showed peaks related to cubic yttrium oxide. The micrographs indicated the formation of nanoparticulated Y₂O₃ with similar particle sizes. The corrosion tests evidenced a parabolic kinetic. The best result was for the oxide calcinated at 800 °C.

Keywords: Oxidation, Sol-Gel, Rare Earths.