

RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO AÇO-CARBONO SAE 1020 RECOBERTO POR UM FILME DE Cr_2O_3

Marina Fuser Pillis¹, Olandir Vercino Correa², Lalgudi Venkataraman Ramanathan³

¹ IPEN/CNEN-SP, São Paulo, Brasil. Email: mfpillis@ipen.br

² IPEN/CNEN-SP, São Paulo, Brasil. Email: ovcorrea@ipen.br

³ IPEN/CNEN-SP, São Paulo, Brasil. Email: lalgudi@ipen.br

Resumo

Neste trabalho foi avaliado o comportamento de oxidação do aço SAE 1020 sem e com revestimento de um filme de Cr_2O_3 . Os testes de oxidação foram conduzidos ao ar em balança termogravimétrica por 7h a 600°C. O crescimento do filme foi feito em um equipamento MOCVD convencional, sob pressão de 2 mbar, e nas temperaturas de 550 e 600°C. Acetilacetato de cromo foi usado como precursor de cromo. A caracterização dos filmes foi feita por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Observou-se que a resistência à oxidação da liga aumentou na presença do filme de Cr_2O_3 .

Palavras-chave: MOCVD, filmes finos, Cr_2O_3 .

Abstract

The oxidation behavior of coating a SAE 1020 steel with Cr_2O_3 was determined. The oxidation tests were carried out in a thermogravimetric balance in air at 600°C for 7 h. The Cr_2O_3 film on the steel was grown in a custom made horizontal MOCVD apparatus at 2 mbar and at temperatures of 550° and 600°C. Chromium acetylacetonate was used as the chromium precursor. The films were characterized using scanning electron microscopy and x-ray diffraction analysis. The oxidation resistance of the alloy increased upon coating with a film of Cr_2O_3 .

Key-words: MOCVD, thin films, Cr_2O_3 .

1. INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais utilizadas para depositar materiais cerâmicos sobre metais e ligas metálicas é o processo de deposição química em fase vapor (CVD) ⁽¹⁻⁴⁾. O método utiliza, em geral, temperaturas superiores a 950°C, o que limita a variedade de substratos ^(2, 5). O desenvolvimento da técnica de deposição química em fase vapor utilizando compostos organometálicos como precursores (MOCVD) nos processos permitiu um decréscimo significativo nas temperaturas de deposição, que podem ser inferiores a 600°C ⁽⁶⁾, e aumentou consideravelmente o leque de materiais que podem ser depositados e podem ser usados como substrato, oferecendo uma nova rota no desenvolvimento de revestimentos. Como resultado, a técnica MOCVD, que é muito utilizada na área de microeletrônica, oferece perspectivas promissoras para aplicação como revestimentos metalúrgicos ⁽⁷⁾.

Neste trabalho estão apresentados os resultados relativos ao crescimento e caracterização de filmes finos de Cr_2O_3 obtidos por meio da técnica MOCVD, bem como teste isotérmico de resistência à oxidação ao ar a 600°C , em balança termogravimétrica, de amostras de aço-carbono sem e com revestimento de Cr_2O_3 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O acetil-acetonato de cromo é um precursor sólido, de coloração púrpura. Para determinação da temperatura adequada a que este precursor deveria ser aquecido foram levantadas curvas de perda de massa ao ar, em balança termogravimétrica.

O crescimento dos filmes foi efetuado em um equipamento MOCVD horizontal. Este equipamento é composto essencialmente de uma câmara de reação, que consiste de um reator em quartzo aquecido por um forno de paredes frias, com aquecimento por lâmpadas de infravermelho, um cilindro aquecido que contém o precursor organometálico, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação numa pressão inferior à atmosférica. As linhas de condução do organometálico são mantidas aquecidas a 200°C , para evitar condensação do precursor nas paredes internas. Acetil-acetonato de cromo (acac) foi utilizado como fonte de cromo. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste do acac. Oxigênio foi introduzido no sistema para permitir a formação do óxido de cromo. Foram utilizados tempos de crescimento de 30 minutos, e temperaturas de crescimento de 550 e 600°C . As demais variáveis de processo controladas estão indicadas na Tabela I. Os substratos utilizados para MEV e DRX consistiram de lâminas de Si (100), que foram previamente lavadas numa solução de 5% H_2SO_4 em água deionizada, enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator. Os substratos para o teste de oxidação consistiram de aço-carbono SAE 1020, que foram lixados e polidos em pasta de diamante até $1\mu\text{m}$, desengraxados em acetona e secos antes da deposição.

Tabela I: Resumo das condições de crescimento de filmes de Cr_2O_3

Parâmetros	
Massa de precursor (mg)	70
Teor de oxigênio na atmosfera (% em massa)	12
Fluxo total (ml/min)	125, 250
Temperatura da fonte ($^\circ\text{C}$)	180
Tempo de teste (min)	30
Temperatura do substrato ($^\circ\text{C}$)	550 - 600
Pressão de crescimento (mbar)	2

Os filmes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), e difração de raios-X (DRX). A caracterização por difração de raios-X foi feita utilizando-se um difratômetro Rigaku, tubo $\text{CuK}\alpha$ e passo de $0,05^\circ$ para determinação das fases cristalinas. O ângulo de incidência foi de 5° . As análises via MEV-FEG foram feitas num equipamento FEI-Quanta. Os testes de oxidação ao ar foram realizados ao ar em balança termogravimétrica Shimadzu modelo TGA-50. Os testes foram conduzidos por 7h ao ar. Os resultados estão apresentados na forma de curvas de ganho de massa em função do tempo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram levantadas curvas em balança termogravimétrica, ao ar, para determinação da temperatura de trabalho do precursor acac. A curva de temperatura versus ganho de massa, mostrada na figura 1, possibilitou avaliar que a temperatura de 180°C seria adequada para realizar os experimentos. Até temperaturas da ordem de 100°C não se observou perda de massa, que começa a se intensificar a partir de temperaturas da ordem de 190°C. A 204°C observa-se o ponto de fusão do acac.

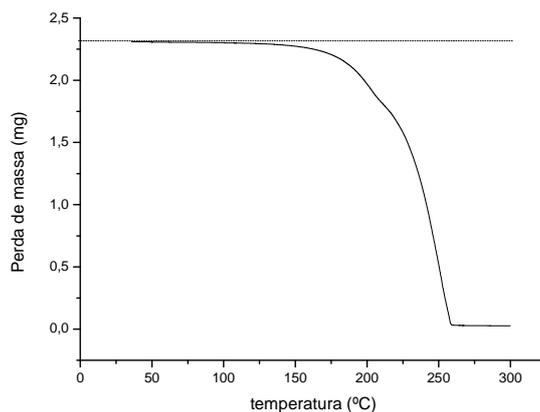


Fig. 1: Curva de perda de massa do acac em balança termogravimétrica, com aquecimento contínuo.

A massa de precursor utilizada em cada um dos testes foi de 70 mg, tendo sido consumida em sua totalidade a cada teste. Observou-se que a temperatura elevada causa degradação da fonte, sendo necessário o abastecimento de acac a cada teste.

Na figura 2 está apresentado o espectro de difração do filme obtido. Este espectro sugere a presença da fase romboédrica Cr_2O_3 (ficha JCPDS 38-1479).

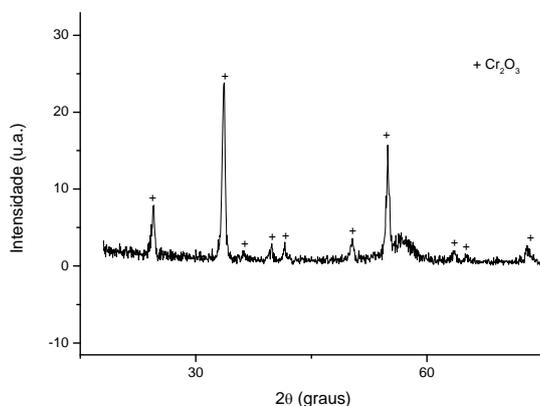


Fig. 2: Espectro de difração do filme. Condições de teste: 12% O_2 ; temperatura da fonte 180°C; temperatura do substrato 600°C.

Na figura 3a observa-se a superfície do filme de Cr_2O_3 , o qual apresenta granulação fina. A figura 3b é a secção transversal do filme. Observam-se estruturas que crescem perpendicularmente ao substrato. O filme apresenta espessura regular, e interface com o substrato bem definida.

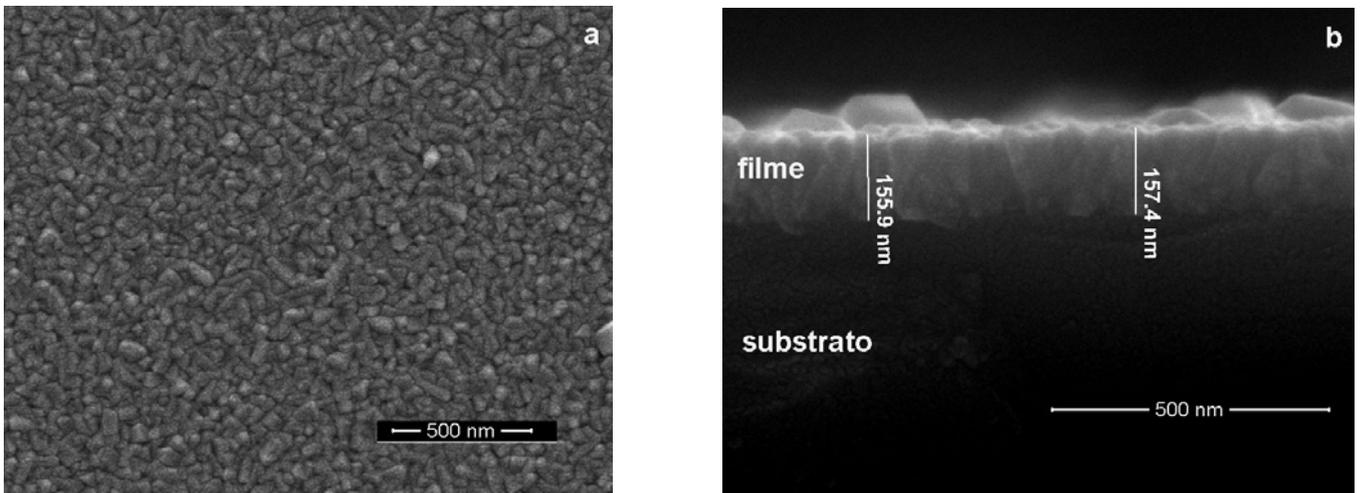


Fig. 3: Micrografias eletrônicas de varredura do filme de Cr_2O_3 . (12% O_2 , fluxo total = 250 ml/min) (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Fig. 4 estão apresentadas as curvas de oxidação do aço SAE 1020 recoberto ou não por um filme de Cr_2O_3 . A figura mostra claramente o melhor comportamento de oxidação do aço recoberto pelo filme.

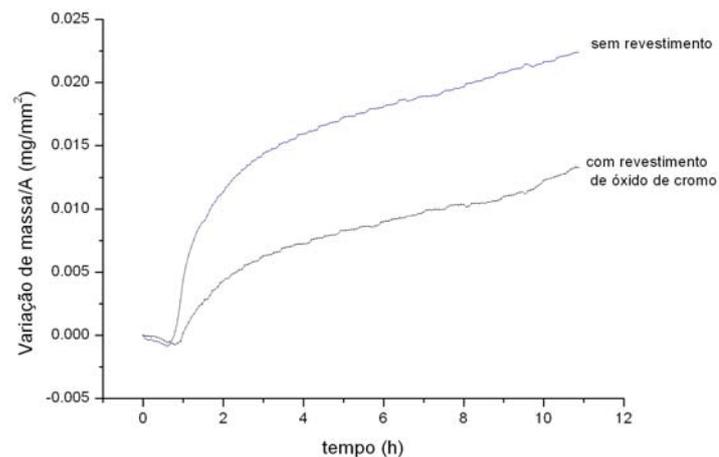


Fig. 4: Curvas de oxidação ao ar a 600°C do aço SAE 1020 recoberto e não recoberto por um filme de Cr_2O_3 .

4. CONCLUSÕES

- 1) Foi possível a obtenção de filmes finos de Cr_2O_3 pelo processo MOCVD, utilizando-se acetil-acetonato de cromo como precursor de cromo.
- 2) O filme obtido tem aspecto bastante homogêneo e cresce perpendicularmente à superfície do substrato.
- 3) O comportamento de oxidação da amostra recoberta por Cr_2O_3 é superior ao da amostra não recoberta.

REFERÊNCIAS

- 1 WARNERS, B. M.; PUNOLA, D. C. Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v.94-95, p.1-6, 1997.
- 2 NABLEA, J.; GULBINSKA, M., SUIBA, S.; GALASSO, F. Aluminum oxide coating on nickel substrate by metal organic chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v.173, p. 74-80, 2003.
- 3 VOUDOURIS, N.; CHRISTOGLU, Ch.; ANGELOPOULOS, G.N. Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process. **Surface and Coatings Technology**, v.141, p.275-282, 2001.
- 4 PEREZ, F.J.; PEDRAZA, U. F.; HIERRO, M.P.; HOU, P.Y. Adhesion properties of aluminide coatings deposited via CVD in fluidised bed reactors-CVD-FBR/on AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.133-134, p.338-343, 2000.
5. DUMITRESCU, L; MAURY, F. Al_2O_3 coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments. **Surface and Coatings Technology**, v.125, p.419-423, 2000.
- 6 MAURY, F. GUEROUDJI, L.; VAHLAS, C. Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.86- 87, p.316-324, 1996.
- 7 MAURY, F. MOCVD of hard metallurgical coatings: Examples in the Cr-C-N system. **Electrochimica Acta**, v.50, p.4525-4530, 2005.