



NANOREVESTIMENTO DE ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM CÉRIO PARA AÇO INOXIDÁVEL

Fernando Andrey Martins Andrade¹

Rogério Santejano²

Ester Schmidt Rieder³

Resumo

Revestimentos protetores à corrosão contendo nanopartículas de TiO₂ dopadas com cério foram produzidos para o aço inoxidável AISI 316L. Para a síntese deste revestimento, foram misturados acetilacetona, etanol, nitrato de cério hexahidratado, tetra-n-butil-titanato e trietanolamina, utilizando a técnica sol-gel. Esta mistura foi diluída em etanol. Para a deposição do revestimento, os corpos de prova foram previamente polidos e desengraxados. As deposições foram realizadas por imersão utilizando o processo de *dip-coating*. Os corpos de prova foram imersos por uma e três vezes repetidas na solução de revestimento, ficando nesta solução por dois, dez, vinte e trinta minutos. As atividades eletroquímicas dos corpos de prova revestidos foram determinadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os corpos de prova apresentaram resistência de polarização significativa. Para os corpos de prova que foram imersos uma única vez, os diagramas indicaram que quanto maior o tempo que o corpo de prova permanece imerso em solução de revestimento, maior a resistência de polarização. Também foi constatado que a resistência de polarização aumenta com o número de imersões do corpo de prova na solução de revestimento.

Palavras-chave: corrosão; TiO₂; cério; aço inoxidável.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis constituem-se em um dos materiais de engenharia mais importantes para aplicações industriais devido a sua excelente resistência à corrosão. Sua produção mundial em 2015 foi superior a 38 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por aproximadamente 316 mil toneladas (www.abinox.org.br/aco-inox-estatisticas-anuais.php).

Devido a sua excelente resistência à corrosão, é largamente utilizado nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, refinaria, destilaria de álcool e laticínios, entretanto, quando submetido a ambientes agressivos e condições adversas, o aço inoxidável pode sofrer corrosão localizada (YUAN; TSUJIKAWA, 1995, v. 142, p. 3444–3450).

Vários tratamentos de superfície têm sido propostos para aumentar a sua resistência à corrosão, tais como metalização de arco iônico (ZHANG et al., 2014), conversão química (XU et al., 2014), deposição química de vapor (ALKHATEEB et al., 2011), pulverização de plasma (GURAPPA, 2002), nitretação a plasma, deposição de camada atômica (MARIN, 2012) e deposição por sol-gel (AFSHAR, 2014; MASALSKI et al., 1999; PIETRZYK, GAWRONSKI e BLASZCZYK, 2010; POURHASHEM). Revestimentos de alumina (GURAPPA, 2002; MASALSKI et al., 1999), dióxido de zircônio estabilizado com magnésio, zircônia estabilizada com ítrio (GURAPPA, 2002), biovidro-sílica (POURHASHEM e

¹ Aluno do Curso de Graduação em Química – Bolsista PROBITI/FAPERGS – fernando.martinns@hotmail.com

² Professor do Colégio Cristo Redentor – prof_quimica_rogerio@hotmail.com

³ Professora do Curso de Química e do PPGEMPS – ester.rieder@ulbra.br

AFSHAR, 2014.), titânio-molibdênio-nitrito (ZHANG et al., 2014), hidroxiapatita com uma camada intermediária de carbono (PIETRZYK, GAWRONSKI e BLASZCZYK, 2010), hidroxiapatita dopada com estrôncio (GOPI et al., 2013) e dióxido de titânio (BARATI et al., 2014) têm sido objeto de estudos para utilização em aço inoxidável AISI 316, resultando em maior resistência à corrosão em comparação com o material sem revestimento.

“Estudos recentes sobre filmes nanoestruturados aplicados sobre o aço inoxidável, com melhora significativa na resistência à corrosão, têm sido reportados, em particular, a utilização de dióxido de titânio (TiO₂) nanoestruturado” (LIN et al., 2010; LI; FU, 2013). “Sua excelente estabilidade química e propriedades fotoelétricas o tornam tecnologicamente importante para proteção contra corrosão. O revestimento de TiO₂ tem grande vantagem sobre os outros revestimentos porque não é consumido durante o processo de proteção, não sendo considerado como um ânodo de sacrifício” (LI; FU, 2013).

Neste trabalho, o cério foi o elemento usado para dopar nanopartículas de TiO₂, por meio da técnica sol-gel, para produzir revestimentos para o aço inoxidável AISI 316L. O cério, nas formas de nitratos e cloretos, apresenta características atrativas para a indústria por não ser considerado um agressor para o meio ambiente e para a vida humana. As propriedades eletroquímicas e mecanismo de proteção à corrosão de revestimentos de TiO₂ dopados com cério para o aço inoxidável foram abordados neste trabalho.

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar e caracterizar um filme resistente à corrosão a base de sol-gel de TiO₂ diluído dopado com cério.

METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizados corpos de prova de aço inoxidável AISI 316L revestidos com TiO₂ dopado com cério. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos Eletroquímicos da ULBRA.

Filmes contendo nanopartículas de TiO₂ diluídas dopadas com cério foram empregados para revestir amostras de aço inoxidável (AISI 316L). Os corpos de prova foram preparados seguindo as etapas de lixamento, polimento e desengraxe com acetona, etanol e água destilada. Para sintetizar as partículas de dióxido de titânio dopadas com cério, foram misturados acetilacetona, etanol, nitrato de cério hexahidratado, tetra-n-butil-titanato e trietanolamina utilizando a técnica sol-gel. Esta mistura foi diluída em etanol.

Utilizando o processo de *dip-coating* à velocidade de 16 mm/min, os corpos de prova foram imersos nesta solução em sete condições diferentes: condição B1: os corpos de prova foram imersos uma vez; condição B2: os corpos de prova foram imersos uma vez e mantidos na solução por dois minutos; condição B3: os corpos de prova foram imersos três vezes; condição B4: os corpos de prova foram imersos três vezes e mantidos na solução por dois minutos; condição B5: os corpos de prova foram imersos uma vez e mantidos na solução por 10 minutos; condição B6: os corpos de prova foram imersos uma vez e mantidos na solução por 20 minutos; condição B7: os corpos de prova foram imersos uma vez e mantidos na solução por 30 minutos.

Após os processos de imersão, os corpos de prova foram levados ao forno mufla para tratamento térmico a 250 °C por 30 minutos e 500 °C por 1 h. Estes foram, posteriormente, imersos em água fervente por 10 minutos, retornando ao forno à 500 °C por 10 minutos. A atividade eletroquímica dos corpos de prova revestidos foi determinada por espectroscopia de impedância química em solução agressora contendo cloreto (3,5% NaCl).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diagramas de Nyquist, obtidos por espectroscopia de impedância química em solução de NaCl 3,5%, são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3. A Figura 1 apresenta os diagramas em função do tempo de permanência dos corpos de prova na solução de revestimento. Os corpos de prova foram imersos uma única vez na solução de revestimento, mas mantidos na solução por diferentes tempos: B1, sem tempo de permanência; B2, dois minutos de permanência; B5, 10 minutos de permanência; B6, 20 minutos de permanência e B7, 30 minutos de permanência. Os espectros indicam que quanto maior o tempo de permanência dos corpos de prova na solução de revestimento, maior a resistência de polarização, ou seja, maior o efeito protetivo do revestimento.

A Figura 2 apresenta, também, os diagramas em função do tempo de permanência dos corpos de prova na solução de revestimento. Os corpos de prova foram imersos, no entanto, três vezes na solução de revestimento, mas mantidos na solução por diferentes tempos: B3, sem tempo de permanência e B4 por dois minutos de permanência a cada imersão. Os espectros também indicam que quanto maior o tempo de permanência dos corpos de prova na solução de revestimento, maior a resistência de polarização.

O mesmo comportamento foi observado nos espectros da Figura 3. Nesta Figura, são apresentados os diagramas dos corpos de prova submetidos a uma (B2) e três imersões (B4), sendo mantidos na solução de revestimento por dois minutos em cada imersão. Os corpos de prova com o maior número de imersões foram os que apresentaram a maior resistência de polarização.

Figura 1: Diagramas de Nyquist para os corpos de prova submetidos a uma imersão (velocidade de 16 mm/min), por diferentes tempos de permanência na solução de revestimento: sem tempo de permanência (B1); dois minutos (B2); 10 minutos (B5); 20 minutos (B6) e 30 minutos de permanência (B7). Eletrólito: solução de NaCl 3,5%.

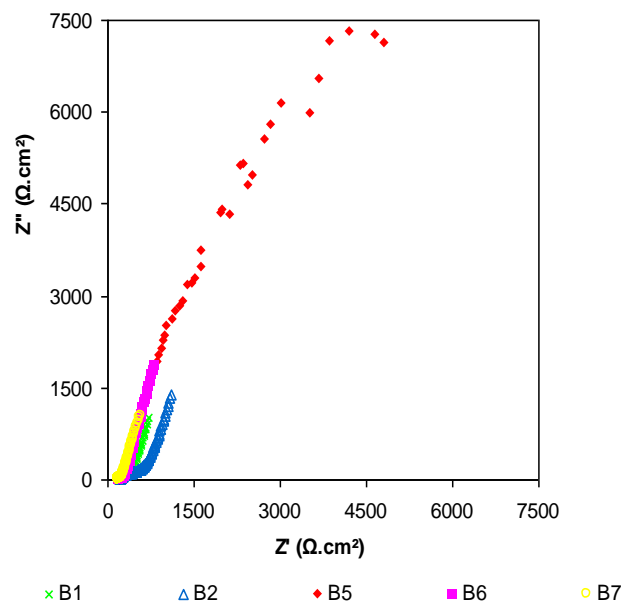


Figura 2: Diagramas de Nyquist para os corpos de prova submetidos a três imersões (velocidade de 16 mm/min), por diferentes tempos de permanência na solução de revestimento: sem tempo de permanência (B3) e com dois minutos de permanência a cada imersão (B4). Eletrólito: 3,5% NaCl.

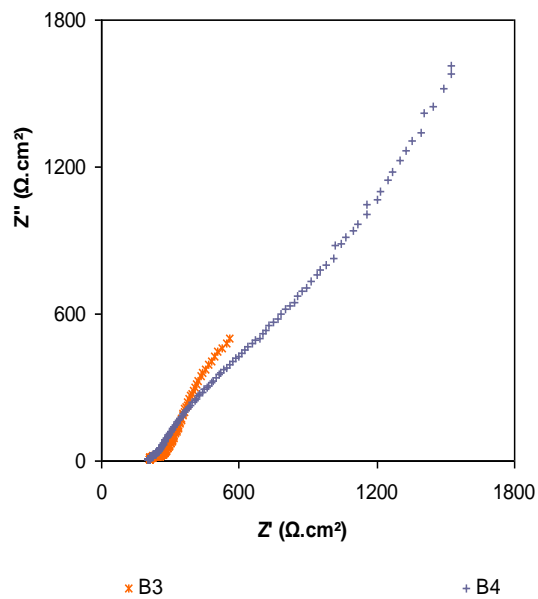
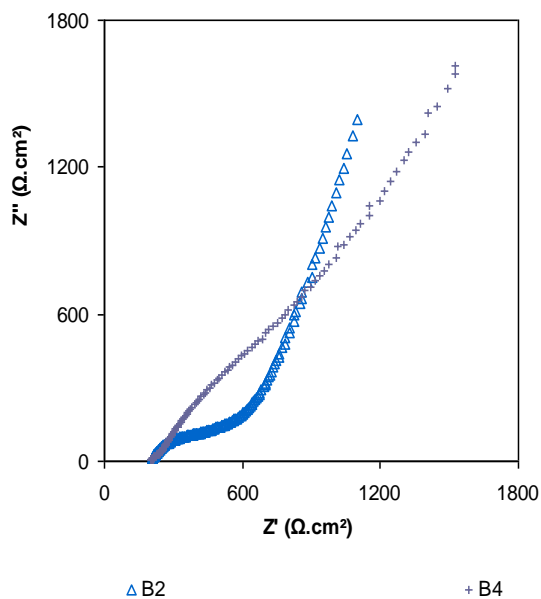


Figura 3: Diagramas de Nyquist para os corpos de prova submetidos a uma imersão (B2) e três imersões (B4), à velocidade de 16 mm/min, e mantidos na solução de revestimento por dois minutos em cada imersão. Eletrólito: 3,5% NaCl.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para os corpos de prova que foram imersos mais de uma vez em solução sol-gel, foi constatado que com o maior número de imersões a resistência de polarização aumenta, ou seja, maior o efeito protetivo do revestimento.

Em relação ao tempo do corpo de prova imerso em solução, os diagramas indicam que quanto maior o tempo que o corpo de prova permanece imerso em solução de revestimento, maior a resistência de polarização.

AGRADECIMENTOS

A FAPERGS pelo apoio financeiro e concessão de bolsa.

REFERÊNCIAS

- AL KHATEEB, E.; ALI, R.; VIRTANEN, S.; POPOVSKA, N. Electrochemical evaluation of the corrosion behavior of steel coated with titanium-based ceramic layers. **Surface & Coatings Technology**, Alemanha, v. 205, n. 8, p. 3006-3011, 2011.
- BARATI, N.; SANI, M. A. F.; SADEGHIAN, Z.; GHASEMI, H. Titania nanostructured coating for corrosion mitigation of stainless steel. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, Alemanha, v. 50, n. 3, p. 371-377, 2014.
- GOPI, D.; RAJESWARI, D.; RAMYA, S.; SEKAR, M.; PRAMOD, R.; DWIVEDI, J.; KAVITHA, L.; RAMASESHAN, R. A facile electrodeposition of hydroxyapatite onto borate passivated surgical grade stainless steel. **Corrosion Science**, Índia, v. 286, p. 83-90, 2013.
- GURAPPA, I. Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316 L stainless steel for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, Índia, v. 161, n. 1, p. 70-78, 2002.
- LI, S.; FU, J. Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping. **Corrosion Science**, China, v. 68, p. 101-110, 2013.
- LIN, Z.; LAI, Y.; HU, R.; LI, J.; DU, R.; LIN, C. A highly efficient ZnS/CdS@TiO₂ photoelectrode for photogenerated cathodic protection of metals. **Electrochem. Acta**, China, v. 55, p. 8717-8723, 2010.
- LI, S.; WANG, Q.; CHEN, T.; ZHOU, Z.; WANG, Y.; FU, J. Study on cerium-doped nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel. **Nanoscale Res. Lett.**, China, v. 7, p. 227, 2012.
- MARIN, E.; GUZMAN, L.; LANZUTT, A.; ENSINGER, W.; FEDRIZZI, L. Multilayer Al₂O₃/TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel. **Thin Solid Films**, Itália, v. 522, p. 283-288, 2012.
- MASALSKI, J.; GLUSZEK, J.; ZABRZESKI, J.; NITSCH, K.; GLUSZEK, P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, Polônia, v. 349, n. 1-2, p. 186-190, 1999.
- PIETRZYK, B.; GAWRONSKI, J.; BLASZCZYK, T. Effect of carbon interlayer on protective properties of hydroxyapatite coating deposited on 316L stainless steel by sol-gel method. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, Polônia, v. 49, n. 8, p. 468-473, 2010.
- POURHASHEM, S.; AFSHAR, A. Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method. **Ceramics International**, Irã, v. 40, n. 1, p. 993-1000, 2014.
- XU, J.; XIN, S. S.; HAN, P. H.; MA, R. Y.; LI, M. C. Cerium chemical conversion coatings for corrosion protection of stainless steels in hot seawater environments. **Materials and Corrosion**, China, v. 64, p. 619-624, 2014.
- YUAN, J.; TSUJIKAWA, S. Characterization of sol-gel- derived TiO₂ coatings and their photoeffects on copper substrates. **Journal of the Electrochemical Society**, Japão, v. 142, p. 3444-3450. 1995.
- ZHANG, M.; KIM, K. H.; SHAO, Z.; WANG, F.; ZHAO, S.; SUO, N. Effects of Mo content on microstructure and corrosion resistance of arc ion plated Ti-Mo-N films on 316L stainless steel as bipolar plates for polymer exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, China, v. 253, p.201-204, 2014.