



## REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS

Daniela da Fonseca<sup>1</sup>  
Rogério Santejano<sup>2</sup>  
Ester Schmidt Rieder<sup>3</sup>

### Resumo

Neste estudo, revestimentos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopados com diferentes teores de cromo foram produzidos para proteção contra a corrosão do aço inoxidável AISI 316. As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopado com cromo foram produzidas a partir da mistura do tetra-n-butyl-titanato e nitrato de cromo nona-hidratado, utilizando a técnica sol-gel. Corpos de prova do aço inoxidável foram revestidos com  $\text{TiO}_2$  não dopado e dopado com 0,5, 1 e 3 % de cromo. Estes foram submetidos de uma a três imersões no sol-gel, usando o processo de deposição de revestimento por *dip-coating*, seguido de tratamento térmico. As atividades eletroquímicas dos corpos de prova revestidos foram determinadas por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e curvas de polarização potenciodinâmicas. Os corpos de prova revestidos com  $\text{TiO}_2$  dopados ou não com cromo apresentaram uma resistência de polarização ( $R_p$ ) significativamente maior, cerca de 100 vezes, em comparação aos corpos de prova não revestidos, independentemente da iluminação. A  $R_p$  não aumentou com o número de imersões no sol-gel para o revestimento de  $\text{TiO}_2$ , mas aumentou levemente para os revestimentos dopados com cromo. A adição de cromo no revestimento de  $\text{TiO}_2$  deslocou o potencial de corrosão para valores mais nobres, enquanto sob iluminação, o potencial foi deslocado para valores menos nobres.

Palavras chave: nanorevestimento; corrosão;  $\text{TiO}_2$ ; cromo

### INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é um dos mais importantes materiais de engenharia para aplicações industriais devido ao seu excelente desempenho na resistência à corrosão. Porém, se submetido a um ambiente agressivo, pode sofrer corrosão localizada. Estudos recentes com filmes nanoestruturados aplicados sobre estes materiais tem resultado em um aumento significativo de resistência à corrosão. Tem sido reportado, em particular, o uso de dióxido de titânio nanoestruturado,  $\text{TiO}_2$ . A excelente estabilidade química deste óxido, associado às suas propriedades elétricas, o torna tecnologicamente atrativo como revestimento resistente à corrosão. A sua inerente sensibilidade à luz promove reações fotoelétricas, protegendo catodicamente o substrato. A baixa eficiência em conversão fotoelétrica sob baixa incidência de luz é, porém, uma limitação para o seu uso como revestimento protetivo associado a mecanismos fotoelétricos. Para otimizar essa característica, nanopartículas de óxido de titânio têm sido dopadas com metais de transição. Neste estudo, filmes contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopados com cromo foram empregados para revestir corpos de prova de aço inoxidável (AISI 316). Sua inserção em filmes de  $\text{TiO}_2$  produzem revestimentos com melhores propriedades mecânicas e promovem a autopassivação permitindo proteção contínua mesmo após ruptura parcial do filme. Os objetivos deste trabalho são sintetizar e caracterizar um

---

1 Aluno do curso de graduação em Química Industrial – Bolsista PIBIC/CNPq – danielafonseca20@gmail.com

2 Mestre em Engenharia pelo PPGEMPS – prof\_quimica\_rogerio@hotmail.com

3 Professora do curso de graduação em Química e PPGEMPS – esterrieder@gmail.com

revestimento protetor à corrosão, com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com cromo, para aço inoxidável.

## METODOLOGIA

Neste estudo, foram confeccionados corpos de prova de aço inoxidável AISI 316 revestidos com TiO<sub>2</sub>, com e sem adição de cromo. Para a execução deste trabalho, foram utilizados o Laboratório de Estudos Eletroquímicos e o Centro Petroquímico de Pesquisa e Desenvolvimento da ULBRA, e o Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da FEEVALE.

Filmes contendo nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopados com cromo foram empregados para revestir corpos de prova de aço inoxidável (AISI 316). Para sintetizar as partículas de dióxido de titânio dopadas com cromo foram misturados titanato de tetra-n-butil [Ti(O-n-Bu)<sub>4</sub>] e nitrato de cromo III nonoidratado [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] usando a técnica sol-gel. Corpos de prova do aço inoxidável foram revestidos com filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com cromo pela imersão na solução sol-gel. Os corpos de prova foram submetidos a uma, duas ou três imersões, utilizando o processo de “*dip-coating*” à velocidade de 16 mm/min. Os mesmos foram levados à temperatura de 250 °C por 30 min e 450 °C por 1 h. A atividade eletroquímica dos corpos de prova revestidos foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos resultados de EIS obtidos para os corpos de prova submetidos a uma, duas e três imersões no sol-gel contendo TiO<sub>2</sub> não dopado e dopado com 1 % de cromo, foram determinadas as resistências de polarização (Rp), apresentadas na Tabela 1.

Os corpos de prova revestidos com TiO<sub>2</sub>, independentemente da dopagem com cromo, mostraram uma Rp significativamente mais elevada em relação ao aço inoxidável sem revestimento. No potencial de circuito aberto, OCP, o aço inoxidável sem revestimento apresentou uma Rp de 4,3x10<sup>2</sup> (Ω), enquanto que os corpos de prova revestidos apresentaram uma Rp de cerca de 4,0x10<sup>4</sup> (Ω), chegando também a 5,3x10<sup>4</sup> (Ω) para revestimentos dopados com cromo. Estes resultados indicaram um aumento de cerca de 100 vezes na Rp para o aço inoxidável revestido com TiO<sub>2</sub>, mostrando o grande potencial dos revestimentos de TiO<sub>2</sub> para conferir ao substrato maior resistência à corrosão em meios agressivos contendo cloretos.

Os resultados indicaram que a Rp não aumentou significativamente com o número de imersões no sol-gel. Os corpos de prova revestidos, tanto com TiO<sub>2</sub>, como com TiO<sub>2</sub> dopado com cromo apresentaram valores de Rp entre 3,0x10<sup>4</sup> e 5,3x10<sup>4</sup> (Ω), conforme pode ser observado na Tabela 1. Observou-se, no entanto, que, para os revestimentos que não sofreram fragmentação, houve um pequeno acréscimo com o número de imersões no sol-gel, apresentando Rps de 3,8x10<sup>4</sup>, 5,2x10<sup>4</sup> e 5,3x10<sup>4</sup> (Ω), para uma, duas e três imersões, respectivamente.

Observou-se também uma leve tendência de aumento na Rp com inserção de cromo no revestimento, para duas e três imersões, respectivamente, Tabela 1. Tem sido reportado na literatura que a adição de cromo melhora a estrutura do revestimento, sendo este mais aderente ao substrato metálico, promovendo o bloqueio da migração de íons agressivos através do revestimento (LI e FU, 2013, SUBASRI e SHINOHARA, 2003).

Tabela 1 - Resistência a polarização ( $\Omega$ ) dos revestimentos de sol-gel contendo  $\text{TiO}_2$  não dopado e dopado com 1 % de cromo, com uma, duas e três imersões

Revestimento $\text{TiO}_2$	$R_p$ ( $\Omega$ ) OCP	Cr	Revestimento $\text{TiO}_2$ com 1 %	$R_p$ ( $\Omega$ ) OCP
Sem Revestimento	$4,3 \times 10^2$		Sem Revestimento	$4,3 \times 10^2$
B1	$4,2 \times 10^4$		B1	$3,8 \times 10^4$
B2	$4,1 \times 10^4$		B2	$5,2 \times 10^4$
B3	$3,0 \times 10^4$		B3	$5,3 \times 10^4$

Os corpos de prova revestidos com  $\text{TiO}_2$  dopados com 0,5 e 3 % de cromo, submetidos a três imersões, sofreram fragmentação parcial das camadas superiores do revestimento. Esta irregularidade no filme resultou em valores de  $R_p$  levemente menores do que o observado para o revestimento de  $\text{TiO}_2$  dopado com 1 % de cromo.  $R_p$ s de  $1,6 \times 10^4$  e  $3,3 \times 10^4$  ( $\Omega$ ) foram observados para o  $\text{TiO}_2$  dopado com 0,5 e 3 % de cromo, respectivamente, enquanto que  $5,3 \times 10^4$  ( $\Omega$ ) foi observado para o revestimento com 1 % de cromo, Tabela 2.

Apesar da fragmentação parcial observada em alguns revestimentos, todos os corpos de prova revestidos apresentaram  $R_p$ s significativamente maiores (100 vezes) comparado ao aço inoxidável sem revestimento. Este resultado pode ser também um indicativo de que a fragmentação do revestimento seja apenas parcial, sendo as camadas inferiores fortemente aderidas ao substrato, garantindo a este uma maior resistência à corrosão.

Tabela 2 - Resistência a polarização ( $\Omega$ ) dos revestimentos de sol-gel contendo  $\text{TiO}_2$  não dopado e dopado com 0,5, 1 e 3 % de cromo, submetidos a três imersões

Revestimento $\text{TiO}_2$	$R_p$ ( $\Omega$ ) OCP
Sem Revestimento	$4,3 \times 10^2$
$\text{TiO}_2$	$3,0 \times 10^4$
$\text{TiO}_2$ com 0,5 % Cr	$1,6 \times 10^4$
$\text{TiO}_2$ com 1 % Cr	$5,3 \times 10^4$
$\text{TiO}_2$ com 3 % Cr	$3,3 \times 10^4$

Todos os corpos de prova submetidos a três imersões no sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , não dopados e dopados com 0,5, 1 e 3 % de cromo, apresentaram potenciais de corrosão mais nobres do que o aço inoxidável sem revestimento, independentemente da iluminação. Observou-se também uma redução da densidade de corrente na região passiva dos corpos de prova revestidos, comparados ao aço inoxidável sem revestimento, apresentando um decréscimo de 10 a 100 vezes, Figuras 1 e 2.

As curvas indicam que, sem iluminação, a adição de cromo desloca, ligeiramente, o potencial de corrosão para valores mais nobres, passando de  $-0,2 V_{SCE}$ , sem cromo, para  $0,1 V_{SCE}$  com 3 % de cromo. O acréscimo de cromo no revestimento parece também reduzir a densidade de corrente na região passiva, como pode ser observado na Figura 1.

Quando o revestimento apresentava integridade física, como o do  $\text{TiO}_2$  dopado com 1 % de cromo, resultava em baixa densidade de corrente passiva. Este corpo de prova, também, apresentou um potencial de pite maior do que os demais corpos de prova, quando avaliados sem iluminação.

Diferentemente do observado para a condição sem iluminação, os corpos de prova submetidos à iluminação (lâmpada de radiação entre 310 e 780 nm) apresentaram um deslocamento do potencial de corrosão para valores menos nobres com o aumento do teor de cromo no revestimento. O potencial de corrosão passou de  $-0,1$  para  $-0,3 V_{SCE}$ , referente ao revestimento não dopado e dopado com 3 % de cromo, respectivamente.

A redução do potencial de corrosão, com o incremento de cromo no revestimento, possivelmente está associada ao suprimento de elétrons, gerados pela incidência de luz no revestimento. A consequente injeção dos elétrons fotogerados, possivelmente, promove o substrato para a região de imunidade. O decréscimo do potencial de corrosão com o aumento da inserção de cromo no revestimento também foi obtido por outros pesquisadores, os quais têm associado este comportamento ao efeito fotoelétrico instantâneo do tipo p (XU, 2014; LI et al., 2012; LI, GUO, HE, 2013).

Figura 1 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para os corpos de prova submetidos a três imersões, de revestimento de  $\text{TiO}_2$  não dopados e dopados com 0,5, 1 e 3 % de cromo, sem iluminação

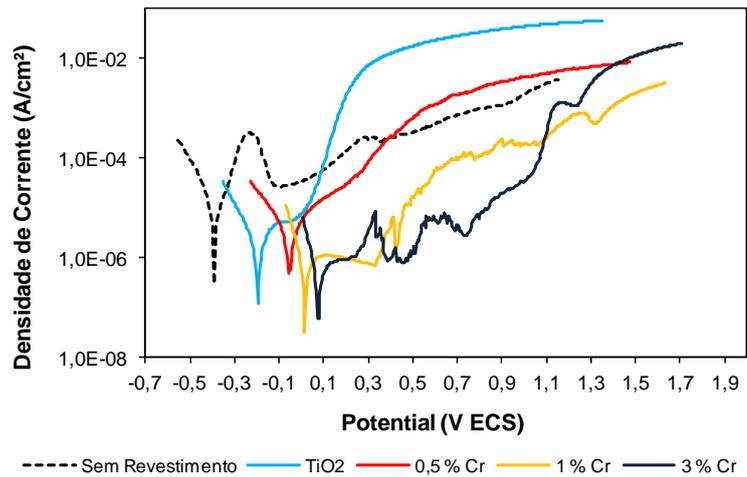
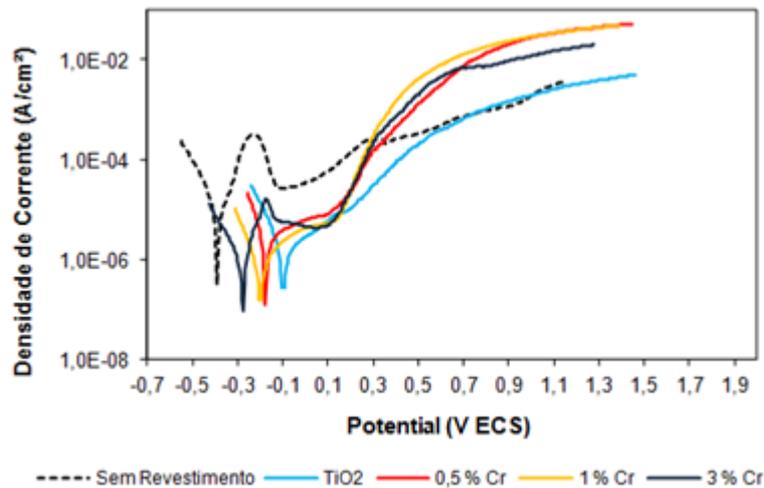


Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para os corpos de prova submetidos a três imersões, de revestimento de  $\text{TiO}_2$  não dopados e dopados com 0,5, 1 e 3 % de cromo, sob iluminação



Os resultados alcançados fortemente indicam que uma pequena parcela da proteção do substrato pelo revestimento de  $\text{TiO}_2$  dopado com cromo deve-se ao efeito fotoelétrico, sendo a maior parte da proteção atribuída ao  $\text{TiO}_2$ . O efeito fotoelétrico promoveria a proteção catódica fotogerada, o qual seria beneficiado pela inserção de íons de cromo que atuariam como intermediários para a transferência de lacunas fotogeradas e melhorariam a eficiência de separação de pares de elétron-lacuna (LI e FU, 2013).

## CONCLUSÕES

O aço inoxidável AISI 316 revestido com TiO<sub>2</sub>, com ou sem a adição de cromo, resultou em espécimes significativamente mais resistentes à corrosão em meio agressivo contendo cloreto.

Os revestimentos de TiO<sub>2</sub>, quando dopados com 0,5 e 3 % de cromo, apresentaram fragmentação após o tratamento térmico.

Todos os corpos de prova submetidos a três imersões no sol-gel de TiO<sub>2</sub>, não dopados e dopados com 0,5, 1 e 3 % de cromo, apresentaram potenciais de corrosão mais nobres do que o aço inoxidável sem revestimento, independentemente da iluminação.

Esta resistência não aumentou, entretanto, de forma significativa com o número de imersões no sol-gel. Com a inserção de cromo no revestimento, no entanto, observou-se um leve aumento na R<sub>p</sub> com o número de imersões.

A adição de cromo no revestimento de TiO<sub>2</sub> desloca o potencial de corrosão para a região mais nobre, passando de -0,2 V<sub>SCE</sub>, sem cromo, para 0,1 V<sub>SCE</sub> com 3 % de cromo. Entretanto, com iluminação, o potencial de corrosão se desloca para valores menos nobres, passando de -0,1 V<sub>SCE</sub>, sem cromo, para -0,3 V<sub>SCE</sub> com 3 % de cromo.

## REFERÊNCIAS

LI, S.; FU, J. Improvement in corrosion protection properties of TiO<sub>2</sub> coatings by chromium doping. **Corrosion Science**. v. 68, p. 101–110, 2013.

LI, X.; GUO, Z.; HE, T. The doping mechanism of Cr into TiO<sub>2</sub> and its influence on the photocatalytic performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 20037-20045, 2013.

SUBASRI, R. e SHINOHARA, T. Investigations on SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite photoelectrodes for corrosion protection. **Electrochem. Commun.** v. 5, p. 897-902, 2003.

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**, vol. 64, p. 619 – 624, 2014.