



REVESTIMENTOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO E CROMO COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS PARA AÇO INOXIDÁVEL

Isadora Nunes Rebelo¹
Rogério Santejano²
Ester Schmidt Rieder³

Resumo

Revestimentos contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes teores de cromo (0,5, 1 e 3%) foram produzidos para proteção contra a corrosão do aço inoxidável AISI 316. Os corpos de prova foram submetidos a uma, duas e três imersões no sol-gel, usando o processo de deposição de revestimento por *dip-coating*, seguido de tratamento térmico. A caracterização morfológica do revestimento foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX). A associação de cromo ao TiO_2 promove a formação de revestimento com melhor cobertura, em relação ao revestimento contendo apenas TiO_2 . A dopagem do TiO_2 com cromo afeta a transformação de anatásio para rutilo durante o tratamento térmico, retardando a formação de rutilo. Porém, o excesso de cromo (3%) torna a fase rutilo estável, o que resulta em uma fase mista apresentando um pico de rutilo de maior intensidade.

Palavras chave: corrosão; aço inoxidável; dióxido de titânio; cromo

INTRODUÇÃO

As causas da corrosão em diversos meios têm sido amplamente investigadas, não havendo um único fator estabelecido que defina o mecanismo do processo corrosivo (ZATKALÍKOVÁ; LIPTÁKOVÁ, 2011). O TiO_2 é um material inorgânico com boas propriedades físicas, que o tornam adequado para aplicações em filmes finos. Apresenta-se como óxido polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas: anatásio, rutilo e brookita (BEHNAJADY et al., 2011). A excelente estabilidade química deste óxido, associado as suas propriedades elétricas, o torna tecnologicamente atrativo como revestimento protetor à corrosão. Para otimizar essa característica, nanopartículas de óxido de titânio têm sido dopadas com metais de transição. Neste estudo, foi realizada a caracterização estrutural de filmes com nanopartículas de TiO_2 sintetizados, não dopados e dopados com 0,5, 1 e 3% de cromo, sobre o aço inoxidável AISI 316.

METODOLOGIA

Os corpos de prova revestidos com TiO_2 não dopados e dopados com 0,5, 1 e 3% de cromo, sobre o aço inoxidável AISI 316, foram caracterizados quanto à morfologia e constituição qualitativa de fases do revestimento.

A morfologia superficial dos corpos de prova revestidos foi mapeada por imagens de elétrons secundários obtidos por microscopia eletrônica de varredura, MEV. As imagens

1 Aluna do Colégio ULBRA São Lucas - Bolsista PIBIC-EM/CNPq – isadorarebelo42@gmail.com

2 Professor do Colégio ULBRA Cristo Redentor - prof_quimica_rogerio@hotmail.com

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

foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura XL 20 da Philips, no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da ULBRA.

Para identificar as fases cristalinas dos revestimentos, os mesmos foram depositados em cadinhos de porcelana e submetidos a tratamento térmico em mufla a 250 ± 15 °C por 30 minutos e 450 ± 30 °C por 1 hora. Após tratamento térmico, os revestimentos apresentaram fase sólida, as quais foram analisadas por difração de raios-x. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku Ultima + com fonte de cobre, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (λ 1.54 Å), no Centro de Pesquisa em Produto e Desenvolvimento da ULBRA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Morfologia Superficial do Revestimento

As morfologias dos revestimentos de TiO_2 não dopados e contendo diferentes teores de cromo (0,5, 1 e 3%) são apresentadas nas imagens de elétrons secundários, obtidas por MEV, na Figura 1. Os corpos de prova submetidos a uma imersão no sol-gel de TiO_2 sem dopante e contendo 0,5% de cromo (imagens *a* e *d*, respectivamente, da Figura 1) revelaram um revestimento com aspecto descontínuo, porém coeso entre os segmentos aparentes (nas imagens, observada por linhas conectadas, em variados ângulos). O mesmo não foi aparente nos revestimentos contendo 1 e 3 % de cromo, os quais apresentaram aspecto uniforme.

Para os corpos de prova submetidos a duas e três imersões no sol-gel de TiO_2 não dopado e com 0,5% de cromo (imagens *b*, *c*, *e* e *f*, respectivamente, da Figura 1), observa-se uma fragmentação no revestimento. Esta parece ocorrer apenas no topo do revestimento, ou seja, a fragmentação não parece ocorrer em toda a seção transversal do revestimento. Imagens obtidas em vários corpos de prova indicaram que o revestimento apresenta-se na forma de camadas, não necessariamente em perfeita adesão entre estas.

O revestimento de TiO_2 com uma pequena dopagem de cromo, 0,5%, assim como observado para o revestimento sem dopagem, apresentou aspecto fragmentado. O revestimento de TiO_2 dopado com 1% de cromo, para uma, duas e três imersões, possui aparência mais uniforme e sem fragmentação. Isto, possivelmente, é devido à restrição no crescimento do cristal provocado pela presença de íons cromo, tornando o revestimento mais compacto. Entretanto, parece haver um limite máximo de cromo para garantir a uniformidade do filme, que uma vez excedido, promove a fragmentação e a geração de defeitos no revestimento. Este efeito foi observado para os revestimentos contendo 3% de cromo, para duas e três imersões (LI; FU., 2012).

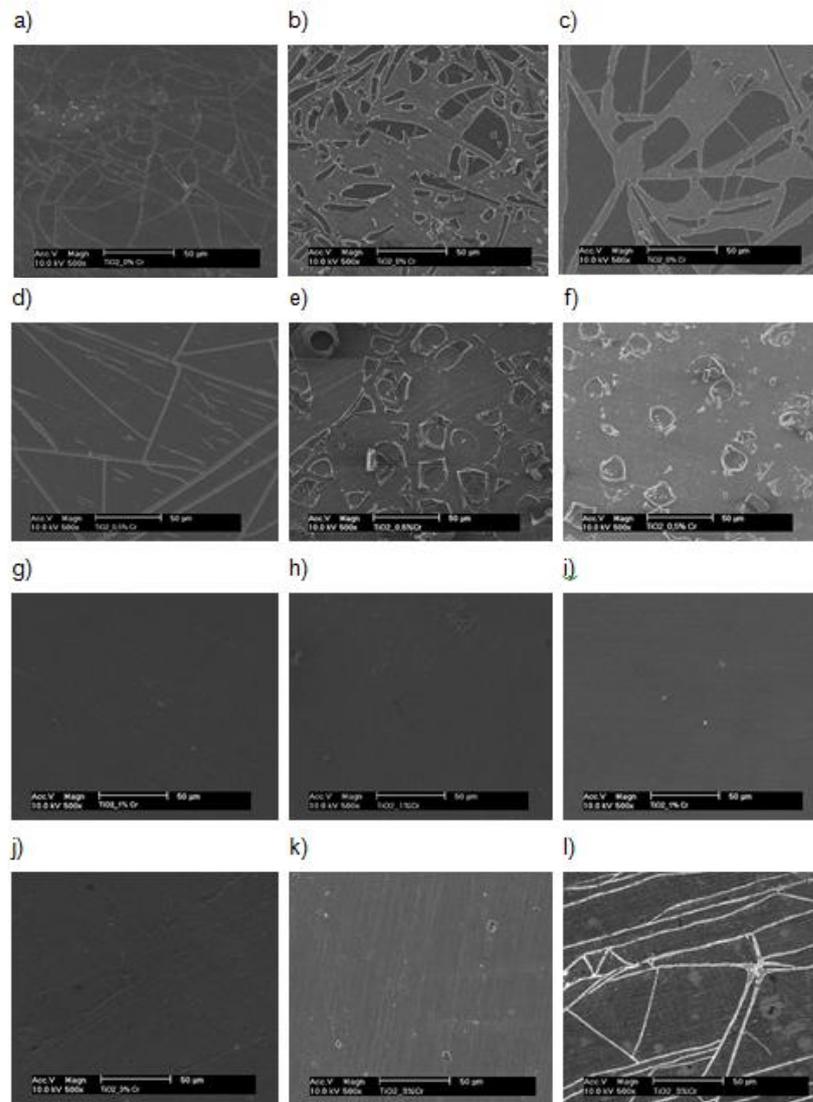


Figura 1 - Eletromicrografias dos revestimentos de TiO₂ sem cromo (a, b, c), TiO₂ com 0,5 % cromo (d, e, f), TiO₂ com 1 % cromo (g, h, i) e TiO₂ com 3 % cromo (j, k, l), para uma, duas e três imersões no sol-gel, respectivamente.

Análise Qualitativa de Fase do Revestimento

As fases polimórficas do TiO₂ presentes nos revestimentos não dopados e dopados com diferentes teores de cromo (0,5, 1 e 3%), após o tratamento térmico, apresentaram fase sólida e foram investigadas por difração de raios-x.

Os espectros ilustrados na Figura 2 revelaram a presença de picos de rutilo (110) e anatásio (101) em todos os revestimentos.

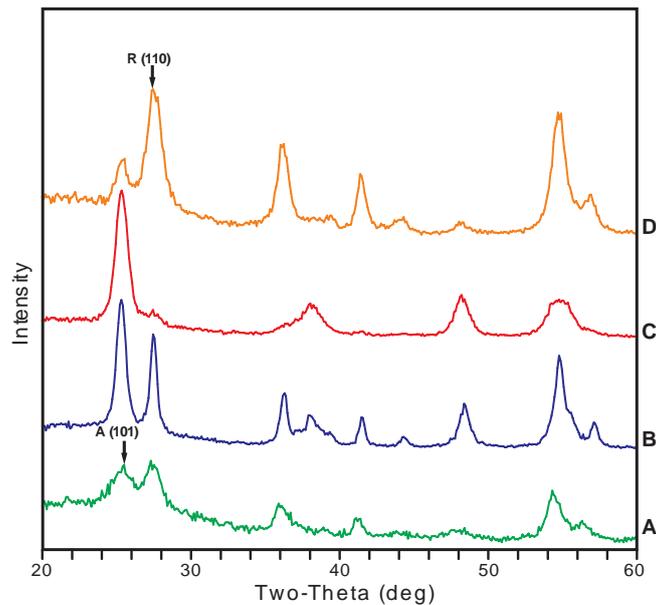


Figura 2 – Espectros gerados por DRX dos revestimentos de TiO_2 não dopados (espectro A) e dopados com 0,5, 1 e 3% de Cr, espectro B, C e D, respectivamente.

O espectro do revestimento de TiO_2 não dopado com cromo indica a presença de ambas as fases polimórficas do TiO_2 , rutilo e anatásio, Figura 2. Termodinamicamente, o rutilo é a fase estável do TiO_2 em todas as temperaturas e pressões. O anatásio, entretanto, é metaestável, mas pode ser considerado cineticamente estável em baixas temperaturas. Embora o rutilo seja a fase mais estável, a partir de um ponto de vista termodinâmico, a fase anatásio é frequentemente a fase obtida na síntese de TiO_2 devido a sua estrutura, a qual é menos compacta que a do rutilo e conseqüentemente apresenta uma cinética de formação favorecida (HANAOR; SORRELL, 2011).

Os revestimentos de TiO_2 dopados com 0,5 e 1% apresentaram picos da fase anatásio com intensidade superior à do rutilo, conforme Figura 2. Têm sido relatado por outros pesquisadores que a dopagem de TiO_2 com íons catiônicos, incluindo o cromo, resulta na promoção da transformação da fase anatásio para rutilo e também na transformação da fase rutilo para anatásio, sendo observado uma predominância de uma das fases na mistura polimórfica, sendo a fase predominante dependente do tratamento térmico (PENG, HUANG; e HUANG, 2012; BOURAS, STATHATOS; LIANOS, 2007; JUN; LEE, 2010). Entretanto, o revestimento de TiO_2 dopado com 3% de cromo apresenta uma fase rutilo com maior intensidade em relação a anatásio, como pode ser visto na Figura 2. Este resultado indica que existe uma quantidade limite de cromo como dopante a ser utilizado para que ocorra o estabelecimento do equilíbrio entre as fases rutilo e anatásio. Têm sido relatado que a adição de cromo provoca alteração na estrutura cristalográfica do TiO_2 , devido ao tamanho iônico e a diferença na eletrovalência entre titânio e cromo. Conseqüentemente, a dopagem do TiO_2 com excesso de cromo torna a fase rutilo estável, o que resulta em uma fase mista apresentando um pico de rutilo de maior intensidade (JUN; LEE, 2010).

Observou-se um alargamento dos picos de difração das fases polimórficas com o aumento da dopagem do TiO_2 com cromo. Este alargamento tem sido associado à redução do tamanho de grão das nanopartículas. Esta redução pode ser atribuída a presença de Cr-O-Ti nas partículas dopadas, as quais dificultariam a coalescência de grãos vizinhos, suprimindo o

tamanho do grão cristalino durante o processo de tratamento térmico (PENG, HUANG; HUANG, 2012; HAJJAJI et al., 2014).

CONCLUSÕES

A associação de cromo ao TiO₂ promove a formação de revestimento com melhor cobertura, em relação ao revestimento contendo apenas TiO₂. A dopagem do TiO₂ com cromo afeta a transformação de anatásio para rutilo durante o tratamento térmico, retardando a formação de rutilo. Porém, o excesso de cromo (3%) torna a fase rutilo estável, o que resulta em uma fase mista apresentando um pico de rutilo de maior intensidade.

REFERÊNCIAS

- BEHNAJADY M.A.; ESKANDARLOO, H.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Investigation of the effect of sol – gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles, **Desalination**, v. 278, p. 10-17, 2011.
- BOURAS, P.; STATHATOS, E.; LIANOS, P. Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis. **Applied Catalysis B**, v. 73, p. 51-59, 2007.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p.855-874, 2011.
- JUN, T. H.; LEE, K. S. Cr-doped TiO₂ thin films deposited by RF-sputtering. **Materials Letters** v. 64, p. 2287-2289, 2010.
- LI, S.; FU, J. Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping. **Corrosion Science**. V. 68, p. 101-110, 2012.
- PENG, Y.; HUANG, G.; HUANG, W. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 8-12, 2012.
- ZATKALÍKOVÁ, V.; LIPTÁKOVÁ, T. Pitting corrosion of stainless steel at the various surface treatment. **Materials Engineering**, v.18, p. 115-120. 2011.