

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MATHEUS SIQUEIRA LACERDA MAMEDE**

**AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE REVESTIMENTO DE  
ÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO PELO MÉTODO SOL-GEL SOBRE AÇO  
INOXIDÁVEL AISI 304**

**BELO HORIZONTE  
2018**

MATHEUS SIQUEIRA LACERDA MAMEDE

**AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE REVESTIMENTO DE  
ÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO PELO MÉTODO SOL-GEL SOBRE AÇO  
INOXIDÁVEL AISI 304**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE  
2018

MATHEUS SIQUEIRA LACERDA MAMEDE

**AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE REVESTIMENTO DE  
ÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO PELO MÉTODO SOL-GEL SOBRE AÇO  
INOXIDÁVEL AISI 304**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no  
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas  
Gerais como requisito parcial para obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivete Peixoto Pinheiro

---

Prof. Dr. Wellington Lopes

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família, por serem a base de tudo, e por estarem ao meu lado em absolutamente todos os momentos.

Ao CEFET-MG, por todo aprendizado, pelas oportunidades maravilhosas e pelos amigos que fiz e que levarei para o resto da vida.

Ao professor Marcello Dumont, por todo apoio, disponibilidade (inclusive nos finais de semana e madrugadas) e amizade criada. Aos professores, Ivete, Elaine, Roberta, e em especial ao Wellington, que mesmo com todas as tarefas e alunos para orientar, foram extremamente generosos e me ajudaram quando precisei.

Um agradecimento especial a Jéssica Macedo, Gabriela Batista, Carolina Lott e Cássia Barbosa, que foram peças fundamentais para que este trabalho se concretizasse.

A todos que participaram desta caminhada, muito obrigado!

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304.....	14
Figura 2 - Figura 2: Formas de corrosão dos metais e ligas metálicas .....	19
Figura 3 - Visão geral do processo sol-gel .....	22
Figura 4 - Processo de gelatinização para sistemas: (a) coloidais e (b) poliméricos.....	23
Figura 5 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating” .....	26
Figura 6 - Fluxo de adição dos reagentes no processo sol-gel para a rota e proporções molares adotadas .....	28
Figura 7 - Fluxograma do processo de recobrimento .....	29
Figura 8 - Aproximação de Tafel.....	30
Figura 9 - Imagem da microestrutura do aço AISI 304.....	34
Figura 10 - (a) Preparação da dispersão Sol-Gel e (b) Dispersão pronta após 08 horas de agitação.....	35
Figura 11 - Recobrimento pela técnica spin-coating .....	36
Figura 12 - Visão superficial do recobrimento das amostras utilizadas (b) dispensadas .....	36
Figura 13 - Imagens de MO da superfície das amostras recobertas por TiO <sub>2</sub> .....	37
Figura 14 – Aproximação de Tafel (Amostra 1 - sem revestimento).....	38
Figura 15 - Curvas de Polarização Cíclica para as amostras com e sem revestimento de TiO <sub>2</sub> . .....	39
Figura 16 - Corrosão por pite após ensaio potenciodinâmico nas amostras (a) com revestimento e (b) sem revestimento.....	40

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Composição química padrão do aço AISI 304.....	16
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis AISI 304.....	16
Tabela 3 - Características da corrosão eletroquímica e da corrosão química.....	18
Tabela 4 - Especificações dos reagentes utilizados .....	27
Tabela 5- Composição química do AISI.....	32
Tabela 6 - Resultado da microdureza do Aço Inoxidável x AISI 304.....	33
Tabela 7 – FRX do pó tratado ao forno.....	35
Tabela 8 - Resultado do Potencial de Corrosão do Aço Inoxidável AISI304 sem revestimento de TiO <sub>2</sub> .....	38
Tabela 9 - Resultado do Potencial de Corrosão do Aço Inoxidável AISI304 com revestimento de TiO <sub>2</sub> .....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FRX - Fluorescência de raios X

TiTIP – Tetra-isopropóxido de Titânio

MO – Microscopia Ótica

PSG - Processo Sol-Gel

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de titânio

TiTIP – Tetra-isopropóxido de Titânio

## RESUMO

A corrosão é um dos principais fenômenos responsáveis pela deterioração dos metais, podendo causar seu desgaste e alteração na sua estrutura. Em função da necessidade da utilização dos materiais em ambiente corrosivos somados aos elevados custos relacionados a corrosão, é essencial a utilização de métodos de proteção contra a mesma. A aplicação pelo processo sol-gel de um revestimento com alta resistência à corrosão surge como alternativa promissora para proteção de substratos metálicos. Sabe-se que o titânio (Ti) quando exposto à atmosfera forma-se uma fina camada de óxido devido à presença de oxigênio, e por isso, esse material disponibiliza alta resistência química à corrosão. Diante o exposto, foi verificada a eficácia do recobrimento metálico por dióxido de titânio como proteção anticorrosiva. Para isto, foram utilizados os reagentes para síntese do precursor Isopropóxido de Titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), o solvente Álcool Etilíco Absoluto ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), Ácido etanoico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). Em seguida, os corpos de prova de AISI 304 foram revestidos por essa solução pelo processo de spin-coating. As amostras foram caracterizadas pelos ensaios de fluorescência de raios X (FRX), microscopia ótica (MO) e dureza, já a eficácia do revestimento como proteção anticorrosiva foi avaliado pelo ensaio potenciodinâmico. A aplicabilidade do revestimento do  $\text{TiO}_2$  pelo processo sol-gel nas amostras de Aço Inoxidável AISI 304 demonstrou-se eficiente, visto que o ensaio potenciodinâmico das amostras revestidas pelo filme de  $\text{TiO}_2$  apresentaram menor densidade de corrente e maior potencial de corrosão, quando comparadas com os resultados das amostras sem revestimento, indicando que mesmo com o filme apresentando trincas e rachaduras, sua presença se mostrou capaz de oferecer relativa proteção à superfície do substrato metálico.

**Palavras-chave:** Corrosão, sol-gel, óxido de titânio, filmes finos, spin-coating, AISI 304, ensaio potenciodinâmico.

## ABSTRACT

Corrosion is one of the main phenomena responsible for the deterioration of metals, it may cause metal wear and modification of its structure. Due to the necessity of using materials in corrosive environments, added to the high costs caused by corrosion, it is essential to use methods to protect metals against corrosion. The application of a coating layer using the sol-gel process confers a high resistance to corrosion and presents itself as a promising alternative for protection of metallic substrates. It is known that titanium (Ti), when exposed to the atmosphere, forms a thin layer of oxide due to the presence of oxygen, and therefore, this material provides high chemical resistance to corrosion. Considering the facts above, the applicability of coating with metallic substrates by titanium dioxide for protection against corrosion was verified. For this, the reagents for synthesis of the precursor Titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), the solvent Absolute Ethyl Alcohol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), ethanoic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) were used. The samples of AISI 304 were coated using the spin-coating process. Samples were characterized by X-ray fluorescence (FRX), spectroscopy, optical microscopy (OM) and hardness, while the effectiveness of the coating as an anti-corrosive protection was evaluated by the potentiodynamic test. Our findings indicate a promising corrosion protection capability of our material.

**Keywords:** Corrosion, sol-gel, titanium oxide, thin films, spin-coating, AISI 304, potentiodynamic test.

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
2.	<b>OBJETIVOS</b> .....	12
3.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
3.1	<b>AÇOS INOXIDÁVEIS</b> .....	13
3.1.2	<i>Aço Inoxidável austenítico</i> .....	14
3.1.3	<i>Aço Inoxidável AISI 304</i> .....	15
3.2	<b>CORROSÃO</b> .....	17
3.2.1	<i>Corrosão por Pite</i> .....	19
3.2.2	<i>Corrosão Eletroquímica</i> .....	20
3.2.3	<i>Ensaio Eletroquímico</i> .....	20
3.3	<b>PROCESSO SOL-GEL</b> .....	21
3.3.1	<i>Reações do processo Sol-Gel</i> .....	22
3.3.2	<i>Filme de Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)</i> .....	24
3.3.2	<i>Obtenção de Filmes Finos por Spin-Coating</i> .....	25
4	<b>Procedimento experimental</b> .....	27
4.1	<b>MATERIAIS</b> .....	27
4.2	<b>MÉTODOS</b> .....	27
4.2.1	<i>Síntese da dispersão sol-gel</i> .....	27
4.2.2	<i>Preparação dos substratos</i> .....	28
4.2.3	<i>Revestimento dos substratos</i> .....	29
4.2.4	<i>Secagem e cura</i> .....	29
4.2.5	<i>Ensaio Potenciodinâmico</i> .....	30
4.2.6	<i>Obtenção do pó cerâmico</i> .....	31

4.2.7	<i>Caracterização das amostras</i> .....	31
4.2.8	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i> .....	31
4.2.9	<i>Microscopia Ótica (MO)</i> .....	31
4.2.10	<i>Dureza</i> .....	31
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
5.1	<b>SUBSTRATOS</b> .....	32
5.1.1	<i>Fluorescência de Raio-X</i> .....	32
5.1.2	<i>Microscopia Ótica</i> .....	32
5.1.1	<i>Dureza</i> .....	33
5.2	<b>DISPERSÃO SOL-GEL</b> .....	34
5.3	<b>FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub></b> .....	35
5.4	<b>ENSAIO POTENCIODINÂMICO</b> .....	38
6.	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	41
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	43

## 1. INTRODUÇÃO

Todos os anos, inúmeros países do mundo gastam milhões com custos relacionados a corrosão. Além do custo financeiro, a corrosão também implica em inúmeros acidentes causados por falhas estruturais ou de desempenho dos materiais que são afetados por ela <sup>[18]</sup>.

Diante da necessidade da utilização de materiais em ambientes que os submetem à corrosão, juntamente com os gastos com os custos que relacionados a ela, o estudo da corrosão se faz extremamente necessário. Entre os métodos de proteção à corrosão, se destaca os revestimentos, que tem se mostrado promissores na aplicação para esta finalidade, diante seu baixo custo e baixa temperatura de processamento.

Os materiais à base de titânio (Ti) se destacam como um bom candidato para a fabricação destes filmes, devido às suas características como: ductilidade, alta resistência mecânica e baixa densidade <sup>[5]</sup>.

Entre as vantagens da produção desse revestimento via sol-gel, se destacam a alta versatilidade dos materiais produzidos, a baixa temperatura de processamento, alta homogeneidade do produto final e capacidade de produzir materiais com propriedades de superfície adequadas.

Desta forma, neste trabalho foram obtidas dispersões de TiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel, com o objetivo de recobrir o substrato metálico de Aço Inoxidável AISI 304 por *spin-coating* para avaliação da eficácia desse recobrimento na proteção deste metal contra corrosão.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Principal**

- Analisar a influência do revestimento de óxido de titânio sobre o Aço Inoxidável AISI 304 como proteção anticorrosiva.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar os substratos a serem revestidos por FRX, MO e dureza;
- Obter revestimentos de  $\text{TiO}_2$  em Aço AISI 304;
- Avaliar a estabilidade da dispersão visualmente;
- Avaliar a morfologia do filme, visualmente e por MO;
- Caracterização do filme anticorrosivo de óxido de titânio, por FRX;
- Avaliar a influência do revestimento de  $\text{TiO}_2$  em Aço Inoxidável AISI 304 sobre o potencial de corrosão, densidade de corrente e potencial de pite.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

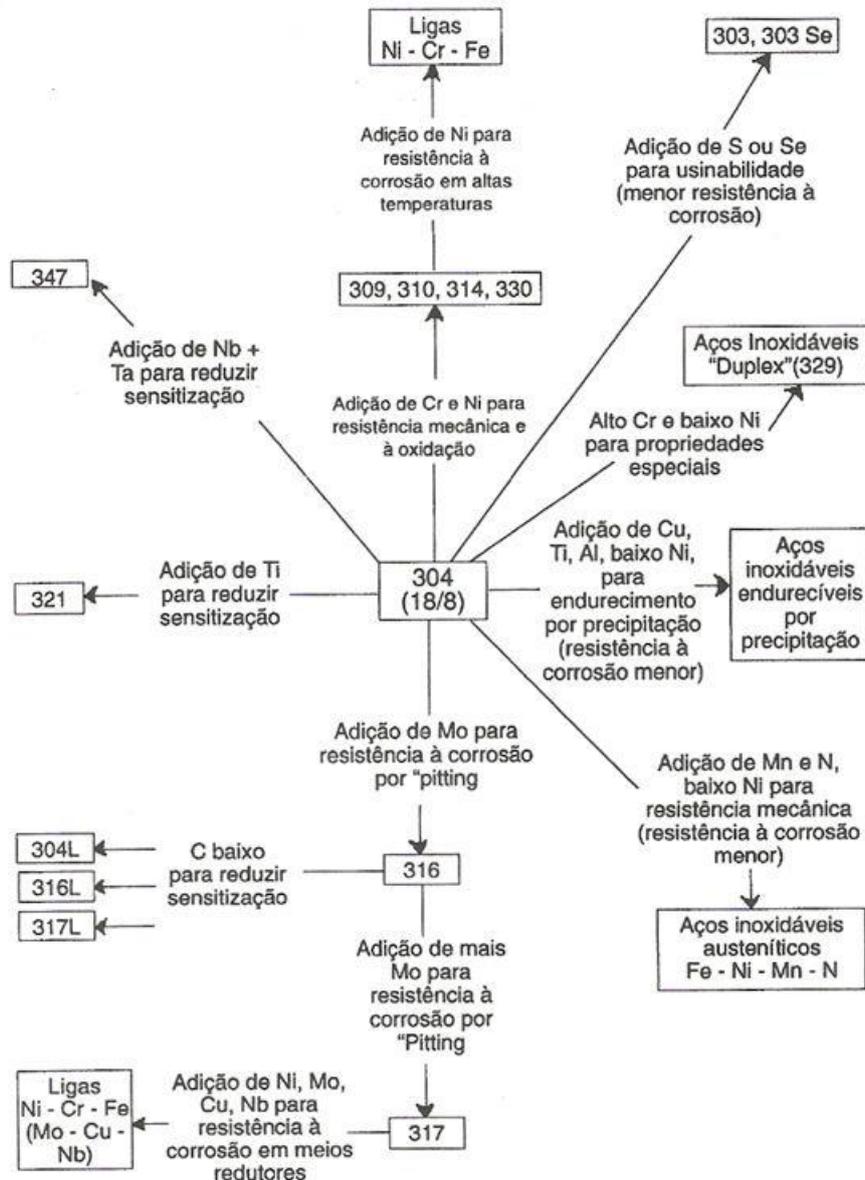
#### 3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis atualmente são utilizados em inúmeras e variadas aplicações, que vão desde equipamentos industriais, até eletrodomésticos, insumos para construção civil, objetos de decoração, entre outros. Na grande maioria dos casos, sua aplicação está relacionada a sua característica mais marcante, que é sua excelente resistência à corrosão. Além deste fator, os aços possuem outras características como: resistência mecânica elevada, boa conformação mecânica, facilidade de reciclagem, versatilidade, forte apelo estético, higiene/asepsia, facilidade de limpeza e longo ciclo de vida, o que tornam em inúmeros casos, a melhor e mais confiável opção, para diversas aplicações tecnológicas [2-3].

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro que contém um mínimo de aproximadamente 11% de cromo, e que geralmente contém níquel, molibdênio, cobre, titânio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio em sua composição química. Tais características inoxidáveis são adquiridas através da formação de uma película de óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) invisível e aderente. Esta fina camada (camada passiva) impede o contato do meio externo com o Ferro presente no aço, evitando assim que ele sofra oxidação, protegendo o metal base do ambiente agressivo à sua volta. Desta forma, o aço inoxidável consegue resistir à corrosão e preservar suas características mecânicas. Estes óxidos são formados na presença de água e oxigênio [5-6].

A expressão aço inoxidável nos dá uma idéia errônea de que este é um material que não se destrói em meios agressivos. O que ocorre de fato é que este tipo de aço é mais resistente à corrosão do que os demais aços em meios agressivos. Os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex (ferrítica-austenítica) e endurecidos por precipitação. Na figura 1, são apresentadas as modificações de composição do aço a partir do aço Inoxidável austenítico 304:

Figura 1 – Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304.



Fonte: (Padilha, 2004)

### 3.1.2 Aço Inoxidável austenítico

O aço inox austenítico é assim denominado, já que sua estrutura CFC (cúbica de face centrada) se mantém em todas as temperaturas usuais de tratamentos térmicos. São essencialmente ligas ternárias de Ferro-Cromo-Níquel, contendo de 16 a 25% de Cr e em torno de 8% de Ni. Pode-se substituir parte do conteúdo de Ni por Mn sem que haja alteração da sua estrutura austenítica [7]. São considerados os melhores, tanto do ponto de vista da sua resistência

à corrosão em vários meios, quanto as suas propriedades mecânicas e pela sua maior facilidade em serem conformados e soldados <sup>[9]</sup>.

Sua produção corresponde de 60 à 70% do total de aços inoxidáveis produzidos no mundo, formando o maior grupo de aços inoxidáveis em uso no mundo, que ao contrário dos ferríticos e dos martensíticos, os quais as propriedades se assemelham aos dos aços de baixa liga, os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma série de características próprias <sup>[10]</sup>.

Esta classe de materiais é caracterizada pelas seguintes propriedades (Castro e Cabenet, 1975):

- Tenacidade e ductilidade superiores a da maioria dos outros aços, propriedades estas mantidas até temperaturas muito baixas.
- Boa resistência mecânica e à corrosão a temperaturas elevadas. Conseguem-se estas características principalmente com os aços inoxidáveis austeníticos ligados com Mo ou Si.
- Elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica (em algumas composições). Este aumento de resistência não é acompanhado por uma elevada perda de ductilidade.
- Soldabilidade relativamente boa. Entretanto, esta característica somente pode ser obtida pela escolha adequada do processo de soldagem e do metal de adição, o que deve ser feito de acordo com os princípios da metalurgia da soldagem destes aços e de suas condições de serviço.
- Propriedades físicas e mecânicas (coeficiente de expansão térmica e resistência mecânica elevada e difusividade térmica baixa) que favorece uma maior tendência à distorção na soldagem do que a dos aços comuns.

### *3.1.3 Aço Inoxidável AISI 304*

O aço inoxidável austenítico AISI 304 é o mais produzido e usado pelas indústrias, e sua participação gira em torno de 60% em todos os grupos dos aços inoxidáveis. Ele é o mais versátil e o mais aplicado entre os aços inoxidáveis austeníticos <sup>[12]</sup>. Ele pode ser definido como um liga com teores de no máximo 0,08% de carbono, com aproximadamente 18% de Cromo e 8% de níquel e alguns elementos residuais <sup>[3]</sup>. É um material de enorme aplicação, sendo largamente utilizado em indústrias de açúcar e álcool, química e farmacêutica, alimentícia,

cosméticos, derivados de petróleo, aeronáutica, ferroviária, naval, papel e celulose, têxtil, hospitalar, entre outras.

Este aço possui elevada ductilidade, excelente formabilidade (estampagem), boa resistência à corrosão sob tensão em solução com presença de cloretos, excelente resistência à corrosão por pites, baixo custo em relação aos outros aços inoxidáveis com relação a resistência à corrosão.

Nas tabelas 1 e 2, se encontram algumas das propriedades mecânicas e químicas deste aço:

**Tabela 1 - Composição química padrão do aço AISI 304**

Elemento	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Si
(Em peso) %	0,8	18	66,345	2,0	8,0	0,045	0,03	1,0
% (Máximo)	Máx	20	74	Máx	12	Máx	Máx	Máx

Fonte: (ASM INTERNATIONAL, 2001)

**Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis AISI 304**

AISI	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento 50mm (%)	Dureza Rockell-B (HRB)	Limite de Fadiga (MPa)
304	700	300	54	85	241
304	600	280	58	75	241

AISI	P (g/cm <sup>3</sup> )	Calor Específico 0-100°C (kCal/kg °C)	Resistividade Elétrica à Tamb (μΩ-cm)	λ (cal/scm°C)	E (GPa)	Módulo Rigidez (GPa)
304	8	0,29	70	0,033	193	86,2

Fonte: (Acesita, 2006)

### 3.2 Corrosão

Segundo Nunes <sup>[16]</sup>, corrosão é um fenômeno no qual há a deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos.

Já trazendo uma abordagem sobre os materiais metálicos, Gentil <sup>[16]</sup> define que a corrosão consiste na deterioração de materiais metálicos pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos, causando desgaste para o material e alteração na sua estrutura, ocasionando problemas em seu uso. Outra abordagem sobre os metais seria que a corrosão pode ser definida como sendo a perda de massa devido a retirada de elétrons do metal que está sendo corroído <sup>[17]</sup>.

Fato é que a corrosão pode ocorrer em diversos tipos de materiais, tanto nos metálicos, cerâmicos quanto nos polímeros, contudo é mais corriqueiro que aconteça com os materiais metálicos.

A importância do estudo da corrosão está intimamente ligada aos custos aos quais ela implica. Entre os anos de 1999 e 2001 nos EUA, gastos com corrosão corresponderam à US\$ 276 bilhões, que corresponde a aproximadamente 3,1% do PIB desse país. Já no Brasil, este número chega a aproximadamente 3,1% do PIB gastos com corrosão <sup>[16]</sup>, sendo que cerca de 25% dessas perdas poderiam ser economizadas com prevenção, projetos e a utilização de materiais adequados. Ainda mais importante do que os custos financeiros que a corrosão implica, deve-se destacar os acidentes causados pelas falhas estruturais ou de desempenho causadas pela corrosão, que acabam gerando incontáveis acidentes e mortes <sup>[18]</sup>. Assim, a seleção inadequada de um material com baixa resistência à corrosão, em uma aplicação específica, pode ser um erro de alto custo.

De acordo do tipo de ação do meio corrosivo, os processos podem ser classificados em dois grupos, que são:

- Corrosão eletroquímica
- Corrosão química

Na Tabela 3, estão as características dessas corrosões:

**Tabela 3 – Características da corrosão eletroquímica e da corrosão química.**

Natureza do processo corrosivo	Características
Corrosão eletroquímica (corrosão aquosa)	Presença de água líquida Temperatura abaixo do ponto de orvalho Formação de pilhas ou células eletroquímicas
Corrosão química	Ausência de água líquida Temperatura acima do ponto de orvalho Interação direta entre o metal e o meio

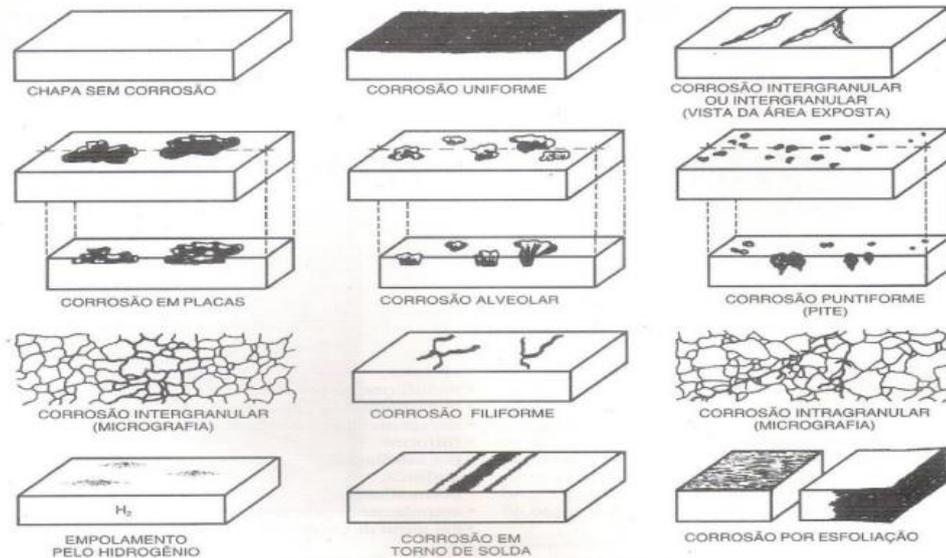
Fonte (L. d. P Nunes, 2007)

Em relação as formas de corrosão, Gentil <sup>[17]</sup> as classifica nos seguintes tipos:

- Uniforme;
- Localizada (por placas, alveolar, por frestas, por pites);
- Intergranular (ou intercrystalina);
- Intragranular (ou transgranular ou transcristalina);
- Filiforme;
- Por esfoliação;
- Grafítica;
- Dezinificação;
- Empolamento por hidrogênio;
- Em torno de cordão de solda.

Na Figura 2, está apresentado esquematicamente algumas dessas formas de corrosão:

**Figura 2 - Formas de corrosão dos metais e ligas metálicas**



Fonte (V. Gentil, 1982)

### 3.2.1 Corrosão por Pite

A palavra pite vem do inglês: *pit* que significa cavidade. A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, que se processa em pontos ou em pequenas áreas, da superfície do metal criando pequenos furos, mas nem sempre se pode verificar a corrosão por pite por meios visuais, o que a torna um dos tipos de corrosão mais temidos, por não ser previsível e sua localização, distribuição e tamanho dependerem da estrutura metálica e das condições ambientes <sup>[17]</sup>.

Neste processo, o filme passivo é rompido, fazendo com que haja a exposição de uma pequena área na superfície do metal, cercada por uma extensa área protegida, formando um acoplamento galvânico <sup>[17]</sup>. O processo de corrosão por pites é de natureza eletroquímica, devido a pequena região que está exposta, funcionar como anodo, a região protegida que a cerca, funcionar como catodo, e o meio corrosivo como eletrólito. A corrosão por pites é característica dos metais metálicos passiváveis (que formam película protetora). Isso resulta da pilha ativa-passiva dos pontos nos quais a camada passiva é rompida <sup>[16]</sup>.

Entre os fatores mais frequentes envolvidos em casos de ataque localizado, devem ser citados: relação entre áreas catódicas e anódicas, aeração diferencial, variação de pH e produtos de corrosão (ex. óxidos) presente na superfície metálica ou formados durante o processo corrosivo <sup>[15]</sup>.

### 3.2.2 *Corrosão Eletroquímica*

A corrosão eletroquímica é o processo de corrosão mais frequente na natureza. Tal processo realiza-se na grande maioria das vezes, na presença de água líquida, devido à formação de pilhas ou células de corrosão e em temperatura abaixo do ponto de orvalho. Logo, as células de corrosão são elementos fundamentais na existência do processo, e associadas a outros fatores, vão determinar a intensidade dos processos corrosivos <sup>[16] [19]</sup>.

Uma reação eletroquímica é considerada como tal, se a ela estiver associada a passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, sendo esta maior do que a distância interatômica. Nesse processo (passagem de corrente), há o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos, e nas reações em que se manifestam na presença em superfície metálica, ocorre a passagem de corrente pelo metal, e esta reação é considerada de natureza eletroquímica <sup>[20]</sup>.

### 3.2.3 *Ensaio Eletroquímico*

Ensaios eletroquímicos que são utilizados para mensurar corrosão de materiais, são ensaios criados para medir a resistividade de um material em um determinado ambiente, quando é aplicada a ele uma variada gama de corrente e/voltagem. Para se avaliar de forma comparativa nos ensaios eletroquímicos, utiliza-se uma célula eletroquímica, que é composta por um recipiente onde é colocada a solução (denominada eletrólito), um contra eletrodo, que é por onde passará a corrente fornecida pelo potenciostato. Eles são normalmente feitos de platina, para que não ocorra sua corrosão durante os ensaios. Haverá também um eletrodo de trabalho, que é a amostra que será mensurada no teste, e que receberá o fluxo de elétrons enviados pelo contra eletrodo. Por fim, haverá um eletrodo de referência, que funcionará como um valor de referência. Durante o teste, as informações eletroquímicas relacionadas aos eletrodos citados, são monitoradas por um potenciostato <sup>[21] [22]</sup>.

Uma das funções deste equipamento em ensaios corrosão eletroquímicos, é mensurar a passagem da corrente pelo material ao longo de uma faixa de potencial (V) aplicado pelo

equipamento, e ao monitorar a corrente, é observado se o material está resistindo ou não a corrosão, já que enquanto não há rompimento do filme de passivação presente na superfície do material, não haverá a variação na troca de elétrons, logo, não haverá aumento da medida da corrente <sup>[22] [23]</sup>.

### 3.3 Processo Sol-Gel

Segundo Brinker (1990), o processo sol-gel pode se basear em uma polimerização inorgânica. Ele fala que este processo se trata de uma transição de uma solução coloidal, definida como “sol”, para um estado semissólido abundante em líquido, que por sua vez é denominado “gel”, em que uma molécula irá alcançar dimensões macroscópicas que irão se estender por toda solução <sup>[24]</sup>.

O termo sol é usualmente empregado para definir a dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estáveis em um fluido, ao mesmo tempo que o gel pode ser entendido como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas, (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Dessa forma, os géis coloidais se formam pela agregação linear de partículas primárias que se dão apenas pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis são na grande maioria das vezes, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização, e neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas e lineares <sup>[25]</sup>.

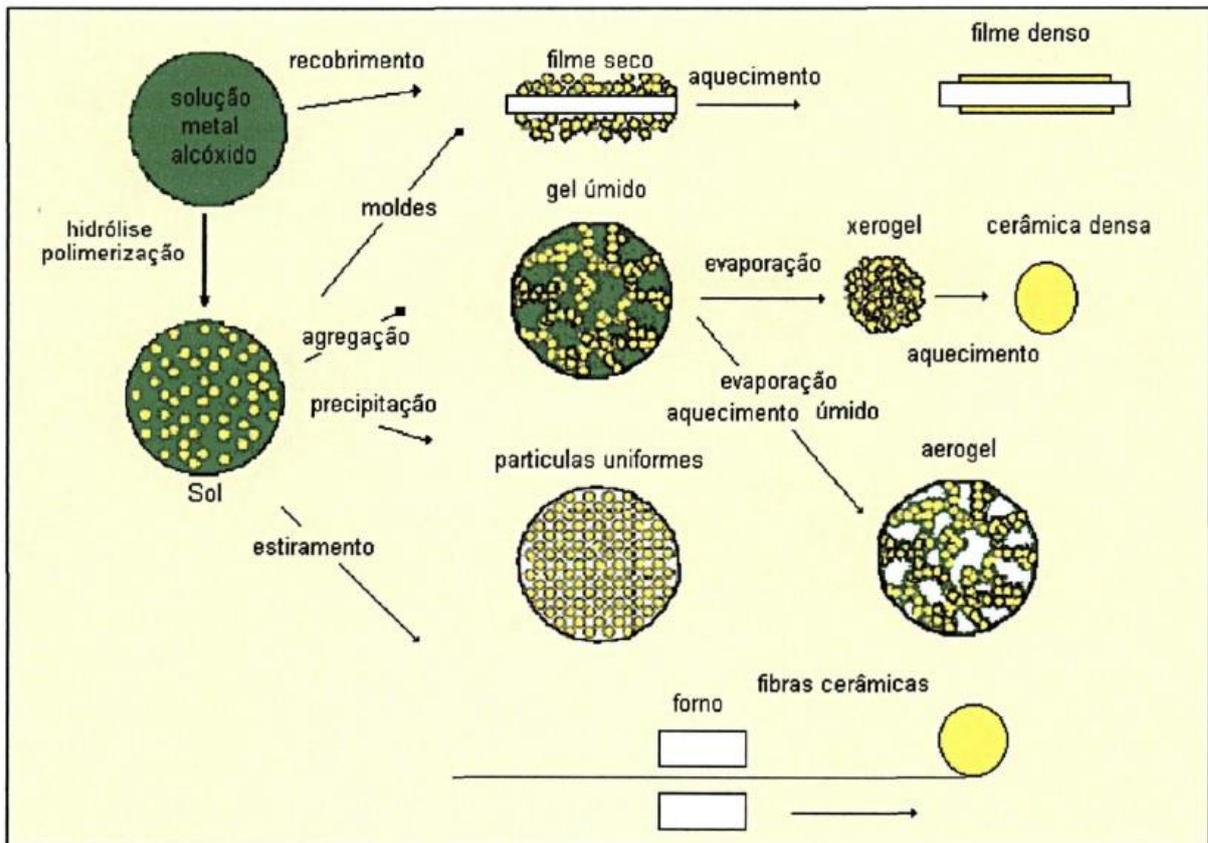
A transição sol-gel consiste no fenômeno no qual a suspensão coloidal ou solução, se transforma em gel ao ser estabelecido ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. O sistema que inicialmente se encontra no estado viscoso, acaba adquirindo um caráter elástico. Após essa transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida, o que de fato caracteriza essa transição como sendo bastante diferente da solidificação clássica dos líquidos <sup>[25]</sup>.

Entre suas vantagens, o processo sol-gel se dá em baixas temperaturas de processamento, a alta versatilidade de materiais produzidos, proporciona alta homogeneidade do produto final, e a capacidade de produção de materiais com superfícies adequadas em relação às propriedades. Em contrapartida, como desvantagens desse processo, é possível citar a

dificuldade na estabilização das soluções e dos reagentes precursores, e a geração de resíduos líquidos [26].

Na Figura 3 se encontra uma visão geral do processo sol-gel e suas vertentes:

**Figura 3 - Visão geral do processo sol-gel**



Fonte: Adaptado de (Brinker; Scherer, 1990)

### 3.3.1 Reações do processo Sol-Gel

Neste processo, a transição do estado de “sol” para o de “gel”, ocorre pelas reações de hidrólise e policondensação. A hidrólise do grupo alcóxido ocorre devido a substituição nucleofílica de grupos alcóxidos (O-R) por grupos hidroxilas (O-H). Em seguida, a formação do gel pela condensação dos grupos  $M(OH)_n$  que foram formados na hidrólise, que produzirá ligações Metal-Oxigênio-Metal e subprodutos como álcool e água [24]. Os materiais de partida geralmente utilizados, são compostos orgânicos metálicos, tais como os alcóxidos de metais [M

(OR) n], onde M representa um elemento de formação da rede (tal como Si, Ti, Zr, Al, B), e R é geralmente um grupo alquilo [27].

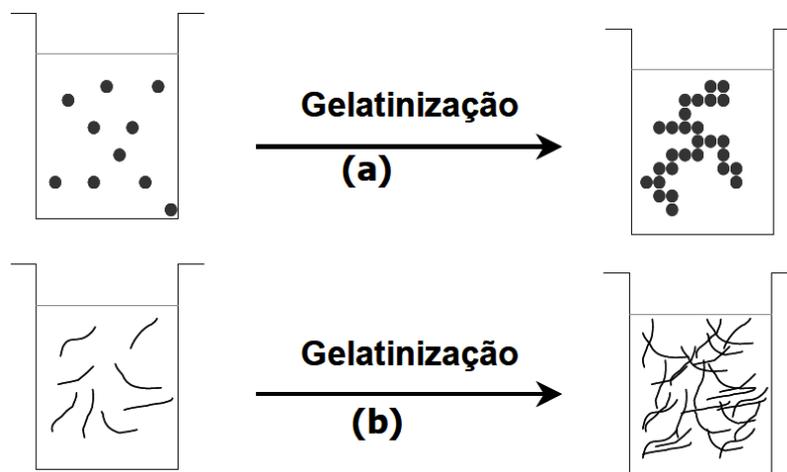
Existem diferentes parâmetros que afetam o produto final que será obtido a partir do processo sol-gel. Pode-se citar entre eles: a razão molar dos reagentes, o teor de água empregado no processo, a temperatura em que ele ocorre, o tempo de agitação na qual a solução é mantida e o pH do meio [28].

O processo sol-gel pode ser dividido basicamente em cinco etapas principais: a formação do sol, a gelificação, o envelhecimento, a secagem e a densificação ou calcinação [29].

Na etapa de **Formação do Sol**, todos os componentes são misturados de forma que se obtenha uma solução com aspecto límpido, já que a ocorrência de turvamento e/ou precipitação, pode indicar que houve segregação de algum dos compostos. Lembrando que o sol pode ser obtido em meio aquoso ou não, que vai depender do precursor utilizado [29].

A etapa seguinte é a de **Gelificação (ou Gelatinização)**, que basicamente é a transição do estado sol para o estado gel. Nessa etapa uma série de processamentos pode ser controlada, como a concentração do sol, a adição de reagentes específicos, o controle da temperatura e do pH, assim como a agitação do sistema. Duas fases irão constituir o sistema nesta etapa: a rede tridimensional do óxido (Figura 4a), em que os géis coloidais são o resultado da agregação linear de partículas primárias, e a fase solvente presente no interior dos poros (Figura 4b), onde os géis poliméricos são preparados a partir de soluções que promovem a polimerização, onde a gelatinização irá ocorrer pela interação entre as cadeias poliméricas lineares. O processo de concentração do sol promove uma aproximação das partículas no sistema de forma que levará à segregação e a conseqüente formação de uma estrutura conectada, que será o gel [25] [29]

**Figura 4 - Processo de gelatinização para sistemas: (a) coloidais e (b) poliméricos.**



A próxima etapa é o **Envelhecimento**, que ocorre com o repouso do gel antes da sua secagem, onde ocorre a lenta evaporação do solvente presente no interior dos poros. Durante esse envelhecimento, irá ocorrer o processo de hidrólise, que será o responsável pela quebra de cadeias e a diminuição do tamanho médio das mesmas. É nessa fase que as propriedades físicas do gel podem ser modificadas com por meio da polimerização, espessamento e transformação de fase. Se forem colocadas em ambientes com elevado teor de umidade relativa, essas amostras que foram envelhecidas tendem a absorver água, o que tornará os líquidos mais viscosos, pois essa absorção de água irá contribuir para que ocorra as reações de hidrólise, e ao contrário, se as amostras forem expostas a uma umidade relativa na ordem de 20%, elas irão apresentar cadeias maiores, que se manterão mais estáveis, e formará sólidos quebradiços <sup>[29]</sup> <sup>[30]</sup>.

A etapa seguinte, que é a da **Secagem**, se destaca por estar situada uma das maiores dificuldades do processo sol-gel. Tal fato se dá, pelo fenômeno de secagem de corpos cerâmicos, onde ocorre a retração não uniforme durante o processo de secagem, que produzirá tensões residuais, que causam em muitas das vezes, trincas e deformações na peça <sup>[31]</sup>. Uma das maneiras mais eficientes de se diminuir o tempo de secagem de um gel, é a utilização de álcool, onde há relatos de que a partir das proporções corretas de água e álcool, houve a diminuição do tempo de secagem do gel de um mês, para três ou quatro dias <sup>[29]</sup>. Outro importante ponto nesta etapa, é que de acordo com as condições de secagem, pode-se obter variados tipos de géis, como o aerogel, xerogel, sonogel, vapogel, e criogel <sup>[32]</sup>.

A última etapa é a de **Densificação (ou Calcinação)**, onde é realizado um tratamento térmico no gel, para se obter partículas de óxido do metal precursor. Este processo ocorre em temperaturas elevadas, até que se atinja a temperatura responsável pela formação da fase estável do material trabalhado, logo, é importante que se faça previamente as análises térmicas para acompanhar o desenvolvimento das fases em função da temperatura. Devido à forte desidratação e a combustão de espécies orgânicas utilizados durante a síntese, é observado uma grande perda de massa <sup>[29]</sup>.

### 3.2.2 Filme de Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

As principais características do titânio, são: sua ductilidade, alta resistência mecânica, e sua baixa densidade. Uma outra característica muito interessante deste material, é que quando exposto ao oxigênio, é formada uma fina camada de óxido em sua superfície, que proporciona uma resistência química à corrosão ao material <sup>[5]</sup>. Cerca de 95% do titânio utilizado no mundo é utilizado na forma de óxido (dióxido de titânio), que é considerado um

material cerâmico. Este material possui diversas propriedades interessantes, como alta dureza, baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e semicondutância fotossensível [33]. Como destaque há também sua opacidade, capacidade de encobrir imperfeições nas superfícies em que são aplicadas, e a toxicidade nula [35].

Por todas essas propriedades citadas, o isopropóxido de titânio possui excelente aplicabilidade como revestimento de materiais que estão em condições de exposição agressivas, como meios corrosivos e elevadas temperaturas [35].

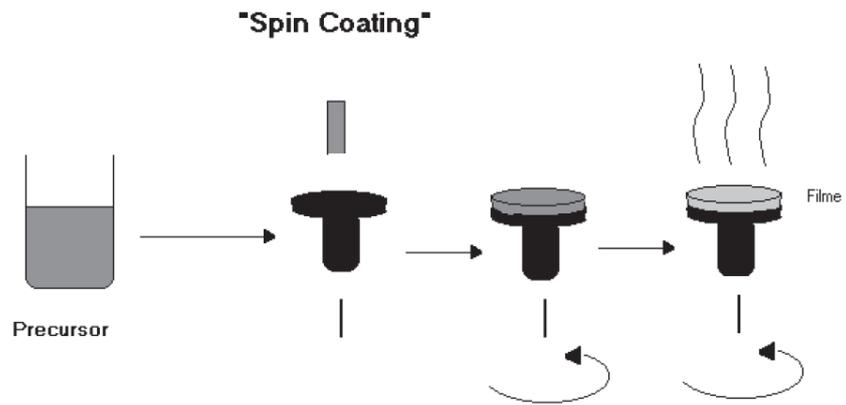
Normalmente é utilizado uma rota não aquosa na produção do óxido de titânio, utilizando como solvente um álcool. A escolha do mesmo se dá com o objetivo de evitar a separação inicial das fases durante o processamento sol-gel, e a escolha do álcool como solvente é de extrema importância, pois ele interfere diretamente na estrutura do óxido formado [34].

### 3.3.2 *Obtenção de Filmes Finos por Spin-Coating*

A obtenção de filmes finos é um grande desafio tecnológico e científico na atualidade. A deposição dos filmes em materiais e substratos podem ser realizadas em uma variedade de técnicas que estão relacionadas com a fase do meio que contem o precursor [37].

O método spin-coating para obtenção de filmes finos, consiste em adicionar gotas da solução trabalhada sobre o substrato que será recoberto, onde ele deve ser previamente limpo, e a adição das gotas é feita durante um movimento de rotação aplicado. A força centrífuga tem como função espalhar a solução sobre o substrato de forma homogênea, produzindo uma camada de recobrimento extremamente fina na superfície em questão. Durante o processo, a evaporação dos solventes mais voláteis permite acelerar as reações de hidrólise que iniciam a partir do contato com a umidade do ar no ambiente [36]. A imagem 5 ilustra como funciona o processo.

**Imagem 5 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”.**



Fonte: Nassar, 2002.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

O substrato metálico utilizado para confecção das amostras foi o Aço Inoxidável AISI 304, utilizado conforme recebido (chapa metálica de dimensões 200 mm x 70 mm x 03 mm). Foram cortadas por cisalhamento (com auxílio de uma guilhotina) 12 amostras de dimensões de 15 mm x 15 mm x 03 mm. As amostras foram embutidas à quente com baquelite. A cura foi realizada à 170 °C por 3 minutos a uma de pressão de 125 kgf/mm<sup>2</sup> na embutidora Aratec – PRE30Mi.

Para a preparação da dispersão sol-gel, foram utilizados os reagentes conforme apresentada na tabela 4.

**Tabela 4 - Especificações dos reagentes utilizados**

Reagente	Fornecedor	P.M. (g.mol <sup>-1</sup> )
Isopropóxido de titânio (IV) P.A. (Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ) 97%	Aldrich™ Chemistry	284,22
Álcool Etilico Absoluto P.A. (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH) 95%.	Labsynth	46,07
Ácido acético P.A. (CH <sub>3</sub> COOH) 99,8%	Neon	60,05
Ácido cítrico P.A. (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ) 99,8%	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	210,14

Fonte: Próprio autor.

Para o ensaio potenciodinâmico, foram utilizados água destilada e NaCl P.A.

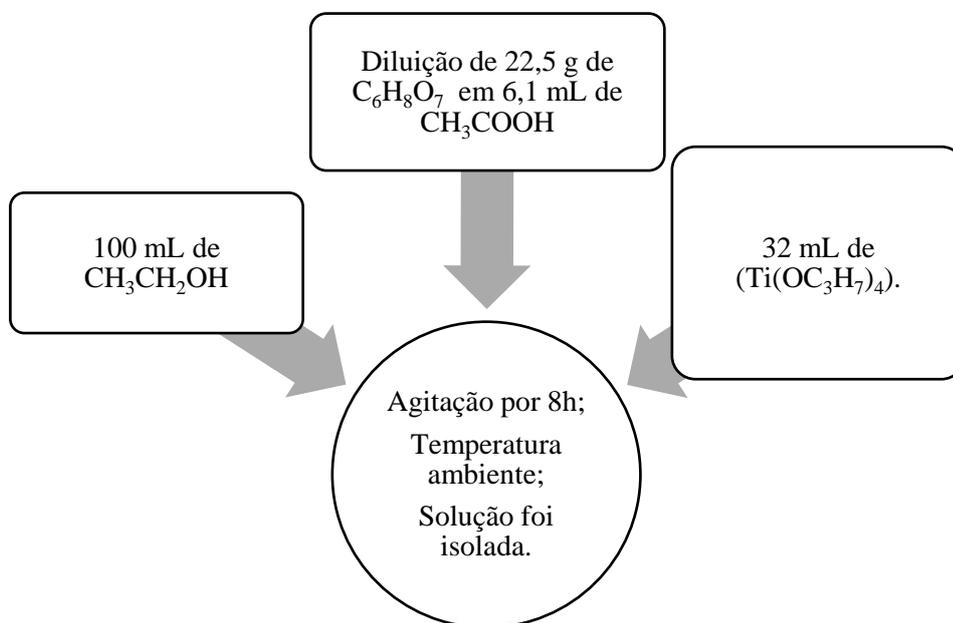
### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Síntese da dispersão sol-gel

Para a obtenção dos sóis de TiO<sub>2</sub> adicionou-se em um béquer 100 mL de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH com auxílio de uma proveta. Em seguida, tendo como base a proporção molar de álcool : isopropóxido : ácido acético : ácido cítrico de 16:01:01:01, diluiu-se 22,50 g de C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> em

6,10 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e adicionou-se ao béquer com o álcool com a solução em agitação tempo e temperatura marca IKA C-MAG. Posteriormente, foi adicionado lentamente à solução, 32 mL do precursor ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ). A solução foi mantida sob agitação durante 08 horas à temperatura ambiente e isolada por um filme fino de polietileno (PE) tampando o béquer. Após 08 horas de agitação, a agitação foi interrompida e o pH aferido, que foi igual a 1. A solução então foi mantida em repouso durante 48 horas par envelhecimento

**Figura 6 - Fluxo de adição dos reagentes no processo sol-gel para a rota e proporções molares adotadas**



Fonte: Próprio autor

#### 4.2.2 Preparação dos substratos

Na s 12 amostras do Aço Inoxidável AISI 304 já cortadas e embutidas, foram feitos um furos de 8 mm na parte de trás das mesmas com auxílio de uma furadeira de bancada, para posteriormente ser realizada a conexão do fio de cobre, formando assim o dispositivo que será utilizado no ensaio eletroquímico. Feito o furo, as amostras foram devidamente lixadas nas lixas mesh 120, 400 e 600 (nesta sequência) na lixadeira Arotec modelo Aropol-VV, limpas com álcool etílico e secas com ar quente.

#### 4.2.3 Revestimento dos substratos

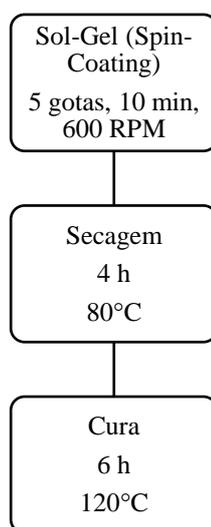
Pela técnica do *spin-coating*, 6 das 12 amostras foram revestidas com uma fina camada de sol de TiO<sub>2</sub>. Para isso, foi usada a base da lixadeira da Arotec modelo Aropol-VV, na rotação de 600 RPM. As amostras foram centralizadas e fixadas com auxílio de uma fita adesiva na base do disco. Após ligada a máquina, 5 gotas da solução TiO<sub>2</sub> foram aplicadas na amostra por meio de uma pipeta descartável, e mantida em rotação por 10 minutos para que toda suspensão se espalhasse sobre o substrato de forma homogênea, produzindo uma camada de recobrimento extremamente fina. Esse processo foi repetido em todas as 6 amostras.

#### 4.2.4 Secagem e cura

Após o recobrimento, as amostras foram levadas para um forno elétrico BRASIMET-K R170 para a secagem do filme, onde ficaram sob uma temperatura de 80 °C durante quatro horas. Passado esse tempo, foram submetidas à uma temperatura de 120 °C por 6 horas, para serem curadas, no mesmo forno elétrico.

Na figura 7 está representado o fluxograma do processo de recobrimento, secagem e cura.

**Figura7 - Fluxograma do processo de recobrimento**



Fonte: Próprio autor.

Após a secagem, as amostras sem e com revestimentos, foram conectadas à um fio de cobre encapsado de 4 mm pelo orifício feito anteriormente, com auxílio de grafite em pó para

garantir a conexão, e massa adesiva epóxi, da marca DUREPOXI, para garantir a fixação e a selagem do orifício.

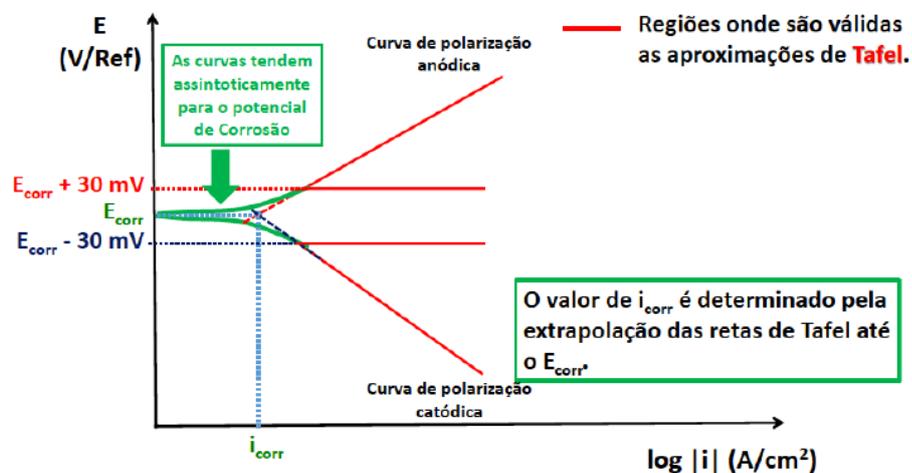
#### 4.2.5 Ensaio Potenciodinâmico

O ensaio foi realizado por meio do Potenciostato/galvanostato da marca Vertex IVIUM, modelo, acoplado a um notebook com o software IVIUM para o controle do ensaio e aquisição dos dados. As amostras foram imersas em solução de 3,5 % de NaCl em uma célula eletrolítica composta de eletrodo de trabalho (amostras), eletrodo de referência (Ag/AgCl em solução saturada de KCl), e contra eletrodo de platina (Pt). Para a análise de potencial de circuito aberto (OCP) as amostras foram conectadas à célula e o potencial foi monitorado até a estabilização. Foi adotado que o tempo de 20.000 segundos e na sequência os ensaios de polarização potenciodinâmica foram iniciados. Os parâmetros utilizados foram de -0,0250 V a +1,000 V a partir do OCP encontrado, com uma taxa de varredura de 1 mV/s, e o *Current Range* de 1 mA. Os valores dos parâmetros foram baseados em referências e por procedimento experimental durante o trabalho.

Com os dados obtidos as respectivas curvas de Tafel traçadas, para em seguida, encontrarmos o potencial de corrosão e densidade de corrente de cada amostra testada, sendo 6 sem recobrimento, e 2 recobertas por TiO<sub>2</sub>.

Na figura 8, é mostrado como a curva de Tafel é traçada.

**Figura 8 – Aproximação de Tafel**



Fonte: Melo, 2009 (adaptado).

#### 4.2.6 *Obtenção do pó cerâmico*

Após o recobrimento o restante da solução foi seca em capela a 80°C até virar pó, depois disso, foi moída em um graal e pistilo.

Após essa etapa o precipitado seguiu para a secagem por mais 5 horas à 550 °C no forno BRASIMET- K R170 . Por fim, esse pó precipitado foi caracterizado com objetivo de obter algumas propriedade que seriam difíceis de realizar nos filmes finos, tal como FRX.

#### 4.2.7 *Caracterização das amostras*

Para caracterizar os substratos conforme recebidos foram feitas as seguintes técnicas: Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Óptica (MO) e dureza vickers.

#### 4.2.8 *Fluorescência de Raios X (FRX)*

Para a técnica de Fluorescência de Raios-X foi utilizado o equipamento Shimadzu EDX-720 com condições de operação com ar atmosferico e sem spin. O objetivo foi verificar a composição química do material recebido utilizado.

#### 4.2.9 *Microscopia Óptica (MO)*

A microscopia ótica foi utilizada neste trabalho tanto para verificar a microestrutura do material utilizado, quanto para verificar a superfície de recobrimento de TiO<sub>2</sub> das amostras. Para ambos, foi utilizado o microscópio Fortel com sistema de captura de imagens Kontrol modelo M713.

Para a microscopia, a amostra utilizada foi devidamente lixada e polida, e atacada com Marble 10 % m/v, por imersão, durante 10 segundos, lavadas com água e secada com etanol e ar quente.

#### 4.2.10 *Microdureza*

A microdureza do material foi medida utilizando o ensaio de Microdureza Vickers com o equipamento Shimadzu HVM-2T E. Para o Aço Inoxidável AISI 304 foi utilizada uma carga de 200 gf com aplicação de 30s, com 30 medidas realizadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Substratos

Os resultados da caracterização dos substratos estão evidenciados abaixo.

#### 5.1.1 Fluorescência de Raio X

A amostra do substrato foi submetida à análise de FRX com o intuito de identificar sua composição química. Na tabela 5 é possível verificar a composição química do aço AISI 304 vai ao encontro com as informações encontradas na literatura (ASM INTERNATIONAL, 2001), onde as proporções e elementos encontrados correspondem de fato a liga recebida. Também era esperado de acordo com a literatura, a presença do elemento carbono (C), porém devido à limitação do FRX, não foi possível detectar a presença do mesmo, pois ele apresenta baixo número atômico, igual a 6, e não permite a detecção pela técnica.

**Tabela 5: Composição química do AISI 304**

Elemento	Qtde %
Fe	71,1
Cr	19,1
Ni	8,1
Mn	1,3
Mo	< 0,1

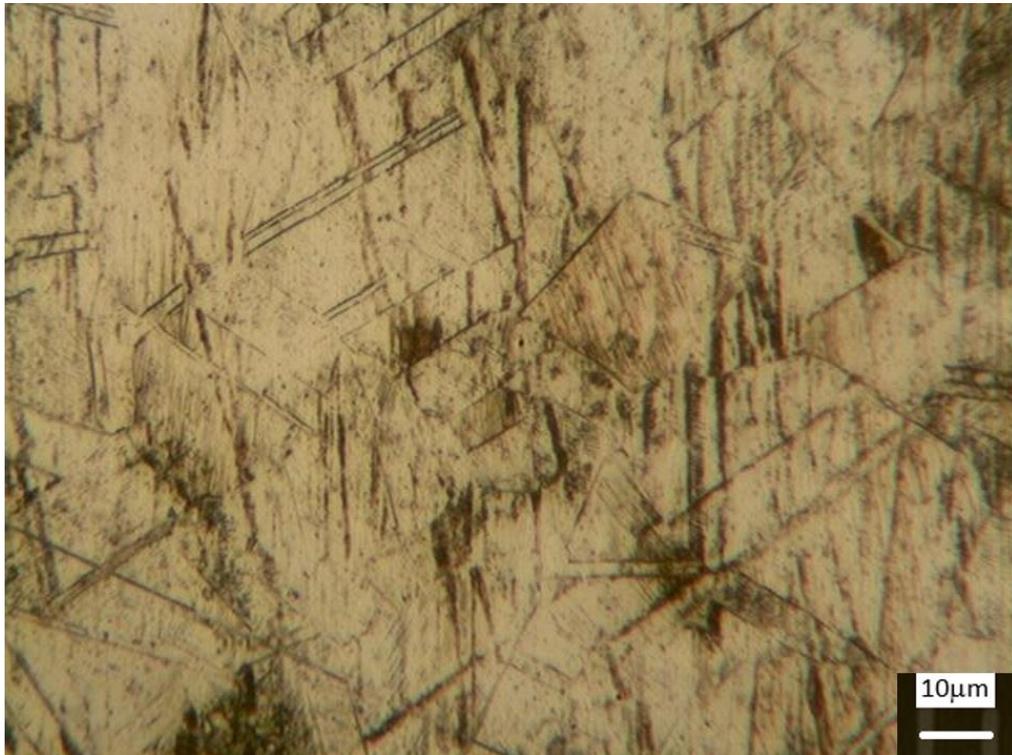
Fonte: Próprio autor.

#### 5.1.2 Microscopia Ótica

As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica para avaliação das suas microestruturas, e da superfície do filme formado, que será discutida posteriormente.

Em relação a microscopia do Aço Inoxidável AISI 304, verificaram-se grãos de austenita, que estão de acordo com as informações encontradas na literatura [38], e formações de martensita, que são as ripas paralelas de coloração mais escura, que provavelmente foram criadas pela energia recebida pelos esforços mecânicos durante o lixamento e polimento, ou quando foram cortadas pela guilhotina. Tal fato também é explicado pela literatura [39].

**Figura 9 - Imagem da microestrutura do aço AISI 304**



Fonte: Próprio autor.

### 5.1.1 Microdureza

Os valores médios da propriedade mecânica foram obtidos no ensaio da medição de microdureza, permitindo assim a verificação do valor dessa propriedade do metal base.

O valor de microdureza do metal base está apresentado na tabela a seguir.

**Tabela 6 - Resultado da microdureza do Aço Inox AISI 304**

	Média	Desvio Padrão
Micro-dureza [HV 0.2]	232,3	15,39

Fonte: Próprio autor.

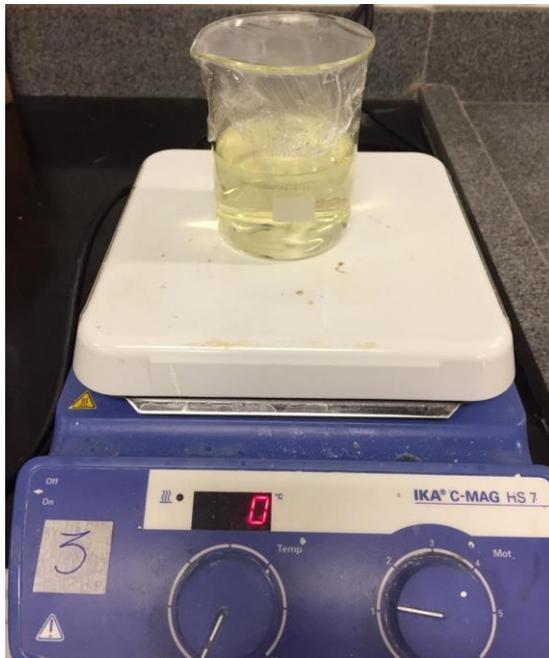
O valor de microdureza encontrado é um pouco maior do que o valor abordado na literatura <sup>[40]</sup>. Esse aumento pode ser justificado pela presença da fase martensita encontrada na

estrutura, conforme descrita na seção anterior, que pelas suas propriedades, naturalmente elevam a dureza do material avaliado.

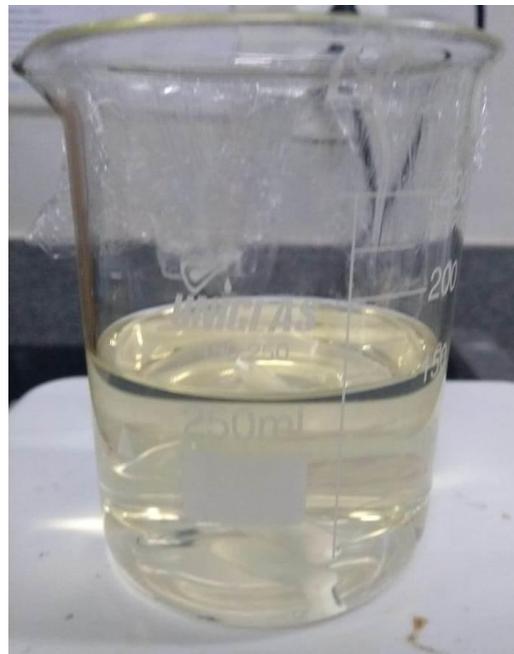
## 5.2 Dispersão Sol-Gel

Após a preparação da dispersão e agitação por 8 horas, a solução obtida apresentou-se homogênea, isenta de precipitados ou aglomerados, límpida e com coloração pouco amarelada, conforme figura abaixo. Conforme descrito na literatura <sup>[41]</sup>, a coloração amarelada transparente é um indicativo de boa qualidade para produção de filmes aderentes e livres de trincas. Além disso, foi possível verificar que a solução permaneceu estável, mesmo após a utilização nos recobrimentos, por um período de 45 dias.

**Figura 10 - (a) Preparação da dispersão Sol-Gel e (b) Dispersão pronta após 08 horas de agitação.**



**(a)**



**(b)**

Fonte: Próprio autor.

### 5.2.1 Fluorescência de Raios-X

O resultado do ensaio FRX está apresentado na Tabela 9, em que se pode verificar os elementos químicos presentes, bem como estabelecer uma proporção em que cada elemento está presente na amostra. Os resultados estão expressos na forma de óxidos e estão coerentes com o esperado.

Devido a elevada pureza dos reagentes analíticos espera-se a obtenção somente de  $\text{TiO}_2$ , como observado, evidenciando que o tratamento térmico eliminou totalmente os resíduos dos solventes na obtenção das soluções. Entretanto, é possível perceber que há uma contaminação de  $\text{CaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Provavelmente isso ocorreu por contaminações adquiridas nos fornos elétricos durante o tratamento, contaminações no equipamento de análise química ou erro na curva de calibração.

**Tabela 7 – FRX do pó tratado ao forno.**

Amostras	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
550 °C	99,8	< 0,1	< 0,1

Fonte: Próprio autor.

### 5.3 Filmes Finos de TiO<sub>2</sub>

As amostras foram revestidas com uma camada de Sol-Gel pelo método *spin-coating*. Na figura 10, está ilustrado como foi realizado o processo, 5 gotas da solução  $\text{TiO}_2$  foram aplicadas na amostra por meio de uma pipeta descartável, e mantida em rotação por 10 minutos para que toda suspensão se espalhasse sobre o substrato de forma homogênea, produzindo uma camada de recobrimento extremamente fina. Esse processo foi repetido em todas as 6 amostras.

**Figura 11 - Recobrimento pela técnica spin-coating.**



Fonte: Próprio autor.

Uma primeira análise visual foi feita na amostra após sua secagem na estufa (4h à 80°C), e foi constatado que em algumas amostras, haviam trincas em suas superfícies. Como ilustrado nas imagens da figura 11.

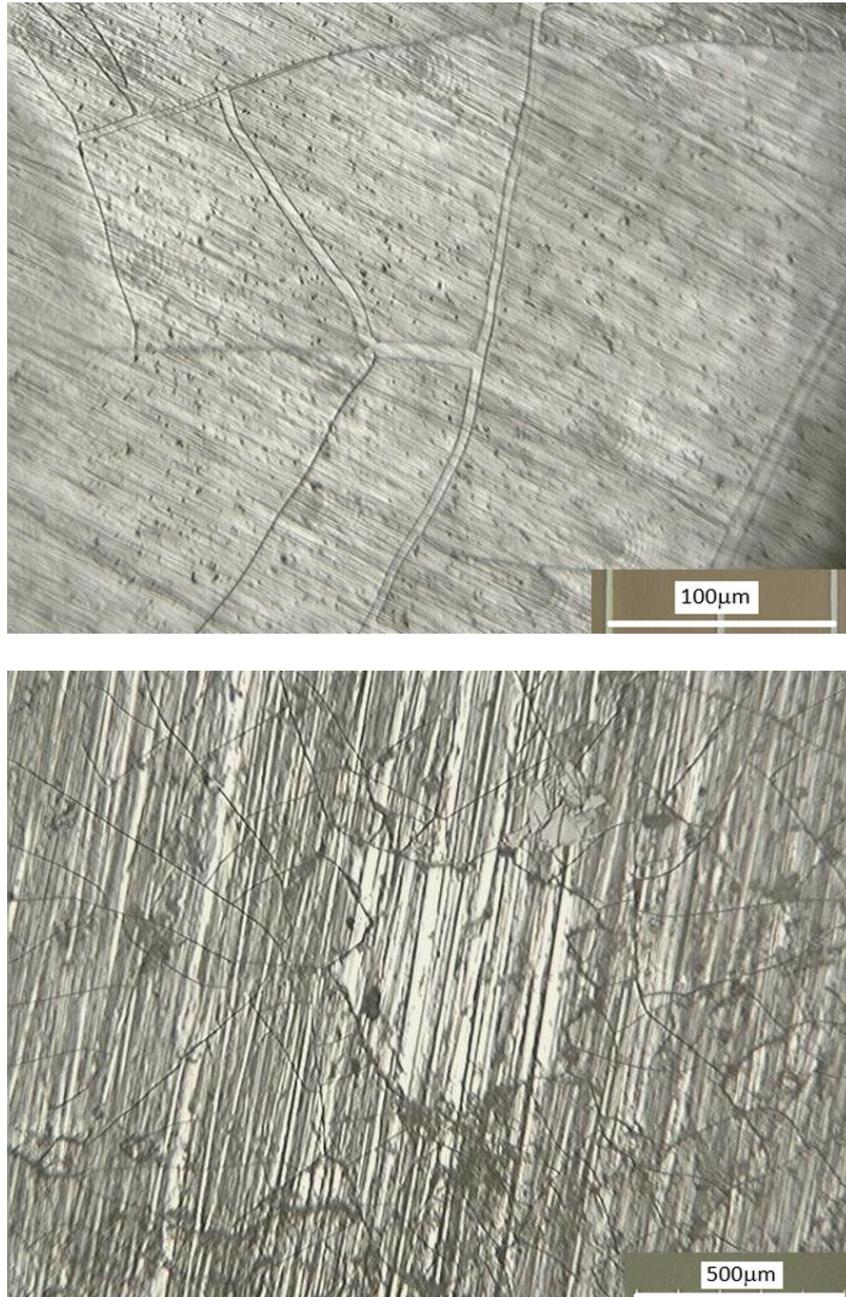
**Figura 12 - Visão superficial do recobrimento das amostra (a) utilizadas (b) dispensadas**



Fonte: Próprio autor.

Estas amostras foram descartadas, e as duas melhores foram selecionadas para o ensaio potenciodinâmico. Antes do ensaio, estas duas amostras foram submetidas ao microscópio ótico, e as imagens obtidas mostraram que haviam trincas e rachaduras no filme de TiO<sub>2</sub> que as recobriam.

**Figura 13 - Imagens de MO da superfície das amostras recobertas por TiO<sub>2</sub>**

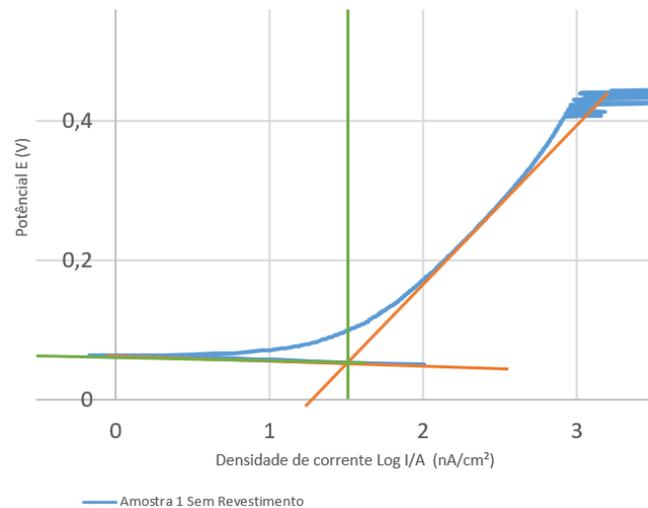


Fonte: Próprio autor.

## 5.4 Ensaio Potenciodinâmico

Foi realizado os ensaios potenciodinâmicos sob as condições descritas anteriormente, e os resultados obtidos por extrapolação de Tafel estão apresentados nas tabelas 7 e 8.

**Figura 14 – Aproximação de Tafel (Amostra 1 - sem revestimento)**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 8 - Resultado do Potencial de Corrosão do Aço AISI304 sem revestimento de TiO<sub>2</sub>.**

Amostras Sem Revestimento				Amostras Sem Revestimento	
Amostra	OCP (V)	P (V)	Log i (nA)	Amostra	Potencial por Pite (V)
A1	0,03	0,05	1,49	A1	0,44
A2	-0,02	0,02	1,89	A2	0,43
A4	-0,03	0,00	1,77	A4	0,41
<b>Média</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>1,72</b>	<b>Média</b>	<b>0,43</b>

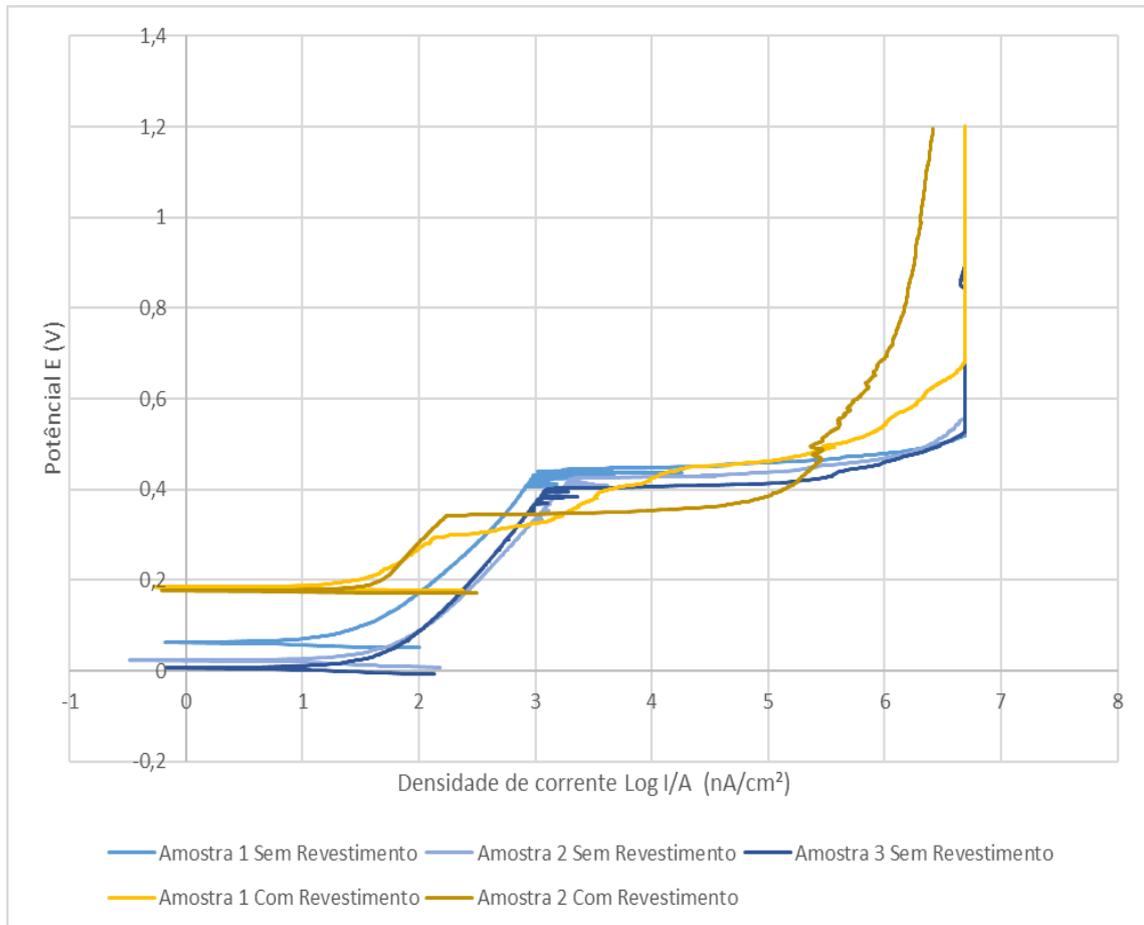
Fonte: Próprio autor.

**Tabela 9 - Resultado do Potencial de Corrosão do Aço AISI304 com revestimento de TiO<sub>2</sub>.**

Amostras Revestidas com TiO <sub>2</sub>				Amostras Revestidas com TiO <sub>2</sub>	
Amostra	OCP (V)	P (V)	Log i (nA)	Amostra	Potencial por Pite (V)
AR1	0,15	0,18	1,45	AR1	0,30
AR2	0,15	0,19	1,58	AR2	0,34
<b>Média</b>	<b>0,15</b>	<b>0,19</b>	<b>1,52</b>	<b>Média</b>	<b>0,32</b>

Fonte: Próprio autor.

**Figura 15 - Curvas de Polarização Cíclica para as amostras com e sem revestimento de TiO<sub>2</sub>.**



Fonte: Próprio autor.

Na figura 13 as curvas de polarização das amostras revestidas pelo filme de TiO<sub>2</sub> apresentaram comportamento semelhante entre elas, assim como as curvas das amostras sem revestimento, o que indica que o revestimento da superfície do Aço Inoxidável 304 com o filme de TiO<sub>2</sub> influenciou no potencial de corrosão e na densidade de corrente da amostra.

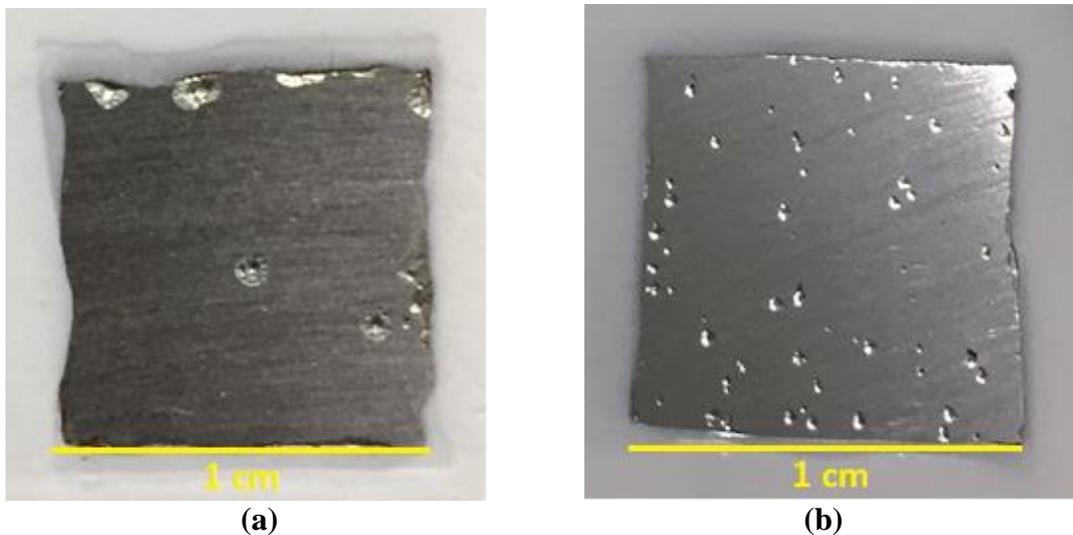
Na figura 14 temos um exemplo de como foram traçadas as aproximações de Tafel das amostras.

Na figura 13 as curvas de polarização das amostras revestidas pelo filme de TiO<sub>2</sub> apresentaram menor densidade de corrente e maior potencial de corrosão, quando comparadas com os resultados das amostras sem revestimento. A redução de densidade de corrente está associada à eficiência do filme passivo como barreira de proteção contra corrosão <sup>[43]</sup>. Logo, a menor densidade de corrente apresentada pelas amostras revestidas indicam que mesmo com o filme apresentando trincas e rachaduras, sua presença se mostrou capaz de oferecer relativa proteção à superfície do substrato metálico. Seguindo a mesma linha de raciocínio, os maiores

potenciais de corrosão apresentados pelas amostras revestidas indicaram que é necessária uma maior energia para ativar o processo corrosivo nas mesmas. Foi observado também, que as amostras com e sem revestimento apresentaram seus OCPs bem próximos aos respectivos potenciais de corrosão.

As amostras revestidas apresentaram um potencial de pite menor do que as não revestidas. Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato das falhas na superfície do filme criarem pontos de gradientes de potencial nesses locais, que irão favorecer a corrosão por pite nesses pontos. Lembrando que as superfícies polidas apresentam maior resistência a este tipo de corrosão. Após o ensaio potenciodinâmico, foi observado que na superfície das amostras revestidas, houve poucos pontos de formação de pite, mas com cavidades mais profundas, já na superfície sem revestimento, houveram um maior número de pontos de formação de pite, porém com cavidades menos profundas.

**Figura 16 - Corrosão por pite após ensaio potenciodinâmico nas amostras (a) com revestimento e (b) sem revestimento.**



Fonte: Próprio autor.

## 5 CONCLUSÃO

As rotas e os reagentes utilizados da solução pelo processo sol-gel apresentaram resultados promissores no que se refere a sua estabilidade após um longo período (mais de 60 dias) depois de preparado, e sua composição química se mostrou adequada para que se realizasse o recobrimento de TiO<sub>2</sub>, fato observado no resultado obtido pelo FRX, em que o precipitado apontou a formação de dióxido de titânio.

A morfologia do filme formado pelo processo sol-gel pelo método *spin-coating* apresentou aspectos a serem melhorados, principalmente em relação a adesão do substrato e a diminuição do número de trincas e falhas.

A aplicabilidade do revestimento do TiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel nas amostras de Aço Inoxidável AISI 304 demonstrou-se eficiente, visto que o ensaio potenciodinâmico das amostras revestidas pelo filme de TiO<sub>2</sub> apresentaram menor densidade de corrente e maior potencial de corrosão, quando comparadas com os resultados das amostras sem revestimento, indicando que mesmo com o filme apresentando trincas e rachaduras, sua presença se mostrou capaz de oferecer relativa proteção à superfície do substrato metálico.

Entre os pontos a serem melhorados, destaca-se a obtenção de um filme mais íntegro para que tenha-se uma proteção mais efetiva, e uma sugestão seria o aumento do número de camadas protetoras aplicadas, e a mudança da técnica de recobrimento escolhida.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Entre os futuros pontos de estudo e desenvolvimento, destacamos:

- Estudar a melhor técnica de recobrimento de  $\text{TiO}_2$  via sol-gel para o Aço Inoxidável AISI 304;
- Estudar o efeito do número de camadas de revestimento na morfologia e eficácia do filme;
- Estudar o efeito a longo prazo do recobrimento no substrato metálico.

## 7 REFERÊNCIAS

1. PICKERING, F.B. **Physical metallurgical development of stainless steels**. International Metals Reviews, p. 227-268, 1976.
2. PECKNER, D., BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steels**. USA: McGraw- Hill Book Company, 1977. p. 1.1-1.9.
3. PADILHA, A. F, GUEDES, L. C. (1994), **Aços Inoxidáveis Austeníticos, Microestrutura e Propriedades**, São Paulo, Editora Hemus, Universidade de São Paulo.
4. PADILHA, A.F. **Aços Inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento**. Ivani Bott Editor. Aços: perspectivas para os próximos 10 anos. 1ª. Edição. Rio de Janeiro, novembro 2001. p. 129 -138.
5. CALLISTER Jr. , W. D. **Material Science and Engeneering: An Introduction**. 5ª Edição. Editora John Wiley & Sons, 2000.
6. ASM SPECIALTY HANDBOOK, **Stainless Steels**. 2a Edição; Editor J. R.Davis, Davis & Associates, 1996.
7. PADILHA, A. F. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus, 2004
8. A. L. D. O SILVA e P. MEI. **Aços e ligas especiais**, 2º ed. Sumaré, SP: Blucher, 1988.
9. MODENESI, P. J. (2001), **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Austeníticos, Coleção tecnologia da Soldagem**, Osasco-Sp, Editora SENAI, v 1.
10. LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D. J. (2005), **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Estados Unidos da América, Editora John Wiley & Sons.
11. CASTRO, R., CABENET, J. J. (1975), **Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels**, 1 ed., Cambridge University Press, Cambridge, England, 189p.
12. KANT, R. et al. **Fabrication and characterization of weldments AISI 304 and AISI 316 Used in industrial applications. Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 9, p. 18475–18481, 2018.
13. ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 2 Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials**. [s.l: s.n.].
14. ACESITA (2006), **Aço Inox - Especificação Técnica**, 1 ed..

15. GENTIL, V. CORROSÃO. **Livros Técnicos e Científicos**, 3ª Ed. Rio de Janeiro, 1996
16. L. D. P. NUNES. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: ABRACO, 2007.
17. V. GENTIL; **Corrosão**, 2º ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.
18. HILSDORF, J., de BARROS, N., TASSINARI, C., COSTA, I. **Química Tecnológica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.
19. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina. 471p. 1996.
20. WOLYNEC; S: **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003 p.14-16.
21. LIVIA, M. ESTUDO DE CORROSAO LOCALIZADA DOS ACOS INOXIDAVEIS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL. **Disertation**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.
22. F. Mansfeld, in **Electrochemical Techniques for Corrosion**, R. Baboian, Ed. NACE, Houston (1977), p. 18.
23. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, EDUSP, 2003.
24. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990.
25. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18,p. 171-180,199
26. DE JESUS, M. A. **Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel**. [s.l: s.n.].
27. CATAURO, M.; PAPAIE, F.; BOLLINO, F. Characterization and biological properties of TiO<sub>2</sub>/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating for surface modification of titanium implants. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Roma, May 2015. 9-15
28. PAZOKIFARD, S.; FARROKHPAY, S.; MIRABEDINI, M.; ESFANDEH, M. Surface treatment of TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel method: Effect of silane type on hydrophobicity of the nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, 87, October 2015. 36-44.

29. ALVES, A. K. **Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO<sub>2</sub> por Electrospinning e Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica**. Rio Grande do Sul: UFRS, 2008. 118 p.
30. BAHNEMANN, D.; BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions. **Solar Energy Materials**, 24, 1991. 564-583.
31. HSIANG, H. I.; LIN, S. C. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO<sub>2</sub> gels. **Materials Science and Engineering**, 380, 2004. 67-72.
32. CHAKRABARTI, S.; SAHU, J.; BISWAS, A.; ACHARYA, H. N. Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying. **Journal of Materials Science Letters**, 11, 1992. 763-766.
33. VIANA, M. M. Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel. 2011. 138f. **Tese (Doutorado)** – Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.
34. AVCI, N. et al. Characterization of TiO<sub>2</sub> powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 424–431, 2009.
35. SCHNITZLER, D. C. **Síntese, Caracterização E Propriedades De Híbridos Orgânico/Inorgânicos Formados Entre a Polianilina E Nanopartículas De Diferentes Óxidos De Titânio Obtidos Pelo Método Sol-Gel**. [s.l: s.n.].
36. NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Química Nova**, v.26, n.5, p. 674-677, 2003.
37. ALVES, O. L.; RONCONI, C. M. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. **Química Nova**, 25, 2002. 69-77.
38. SILVA, V. M. A. et al. Eddy current characterization of cold-worked AISI 321 stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 395–401, 2018
39. TALONEN, J. et al. Effect of Strain Rate on the Strain-Induced  $\gamma \rightarrow \alpha'$  -**Martensite Transformation and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels**. v. 36, n. February, 2005.
40. CARBÓ, H. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. 2008.
41. DE LUCCA BRAGA, R. M. **Desenvolvimento de Filmes Finos e Precipitados de Titânio pelo Processo Sol-Gel e Tratamento Hidrotérmico** [s.l: s.n.].

42. Paulino. D. **Dissertação (Mestrado)**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
43. Cardoso. J. D. Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço superaustenítico AL 6XN PLUS <sup>TM</sup> e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L, **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Federal de Ceará, Ceará, Brasil, 2011.