

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE TiO₂/C DEPOSITADOS SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL AISI 304

Thiago F. dos Santos¹, Rodrigo T. Bento², Olandir V. Correa³ e Marina F. Pillis^{4*}

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN). Avenida Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, CEP 05508000, SP.

mfpillis@ipen.br

(1 linha simples)

RESUMO

(1 linha simples)

TiO₂ and TiO₂/C films were prepared by the sol-gel method and applied to the surface of AISI 304 stainless steel by cold spray. firstly, natural graphite was submitted to the exfoliation process in liquid phase, where expanded graphite was obtained. For this purpose, a graphite suspension in aqueous solution containing isopropanol and acetone was irradiated for 2 h in UVC light. A solution of titanium isopropoxide and isopropanol was prepared to obtain the sun. The exfoliated graphite, after drying, was then added to the solution in concentrations between 2.5 and 10%, mass/volume ratio. The films were dried in a greenhouse at 100°C and heat treated at temperatures of 500°C in a tubular furnace under argon atmosphere. X-ray diffraction techniques and scanning electron microscopy were used in the characterization. The results obtained confirm the carbon exfoliation and the formation of the anatase phase in all films. Evaluations by electrochemical impedance and polarization techniques in a 3.5% NaCl aqueous solution demonstrate the behavior of thin films against corrosion of coated stainless steel. The results obtained from the electrochemical techniques suggest that TiO₂ and TiO₂/5%C films may be promising for substrate protection.

(1 linha simples)

Palavras-chave: Filmes de TiO₂ e TiO₂/C, método sol-gel, luz UVC, grafite esfoliado e Caracterização.

(1 linha simples)

INTRODUÇÃO

(1 linha simples)

A corrosão é um processo natural que ocorre entre um metal e seu ambiente, que pode gradualmente causar danos catastróficos ao equipamento metálico, acarretando em implicações econômicas. Consequentemente, vários métodos de proteção têm sido utilizados para evitar a degradação severa dos metais⁽⁶⁾. A introdução de revestimentos é a solução mais adequada para proteger as superfícies metálicas⁽⁴⁾. Os filmes de dióxido de titânio são amplamente estudados em aplicações envolvendo a proteção de superfícies devido a sua alta resistência à corrosão química^(1,2,5). O grafeno e outros materiais carbonosos também vêm sendo estudados por suas propriedades contra corrosão^(3,7,8). No presente trabalho, o método sol-gel foi utilizado na síntese de filmes de TiO₂ e TiO₂/C devido ao seu baixo custo, simplicidade experimental e fácil capacidade de aumento de escala⁽⁹⁾. Este trabalho teve por objetivo desenvolver um método de obtenção dos filmes e avaliar a sua eficácia na proteção do substrato metálico.

(1 linha simples)

MATERIAIS E MÉTODOS

(1 linha simples)

Substratos

Foram utilizados como substratos chapas de aço inoxidável AISI 304 com dimensões de 20mm x 50mm x 3 mm previamente lixadas com lixa de carvão de silício 220 mesh, lavadas em acetona e etanol por 3 minutos utilizando um limpador ultrassônico, secos em nitrogênio e submetidos a estufa em uma temperatura de 100°C por 10 minutos antes da aplicação dos filmes finos de TiO₂ e TiO₂/C.

(1 linha simples)

Síntese do carbono

(1 linha simples)

O carbono expandido foi obtido através da irradiação em luz UVC por duas horas de uma suspensão de grafite em solução aquosa contendo isopropanol, acetona e água deionizada na proporção de 1:1:1. A seguir o carbono foi seco em estufa por 24 horas.

(1 linha simples)

Deposição dos filmes

(1 linha simples)

Os filmes de TiO₂ foram sintetizados pelo método sol-gel, utilizando como precursores de titânio e oxigênio isopropóxido de titânio (pureza 97%) e álcool etílico, na proporção de 1:10 e pH = 5. A solução foi mantida sob agitação a 75°C por 1 hora para a obtenção do sol. Para a obtenção do sol de TiO₂/C foram adicionados 2,5; 5 ou 10% em massa de carbono expandido. A suspensão foi agitada por 1h. A deposição dos filmes foi feita pela técnica de spray a frio com o auxílio de um aerógrafo, a aplicação foi feita com a distância de ataque em 200mm em relação ao substrato metálico. As amostras foram tratadas termicamente na temperatura de 500°C utilizando um forno tubular com atmosfera de argônio para a cristalização dos filmes.

(1 linha simples)

Caracterização

(1 linha simples)

Para caracterização dos filmes foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica com canhão de emissão de campo (MEV_FEG) para a observação do carbono exfoliado. Os filmes foram analisados por difração de raios-X (DRX) para identificação das fases formadas. As técnicas de impedância eletroquímica (EIE) e polarização linear (LP) para a avaliação de resistência à corrosão. A resistência a corrosão das amostras revestidas com filmes de TiO₂ e TiO₂/C foram analisadas em uma solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente. Um arranjo convencional com 3 eletrodos foi utilizado em todas as medidas, sendo o eletrodo de trabalho o substrato de aço AISI 304 revestido com o filme fino, o contra-eletrodo um fio de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os dados de EIE foram obtidos no potencial de circuito aberto utilizando uma faixa de frequência de 200 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década e uma perturbação senoidal com amplitude de ±10mV. As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de 0,5 mV.s⁻¹ entre -0,25 V em relação ao potencial de circuito aberto e +1,50 V. Os dados foram analisados utilizando o programa Ec-Lab V10.40 para determinar os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (I_{corr}) das amostras. Todas as medidas foram realizadas utilizando um potenciostato BioLogic SP-150.

(1 linha simples)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(1 linha simples)

Na Figura 1 está apresentada a imagem, obtida por microscopia eletrônica, do carbono expandido adicionado ao sol do TiO₂. Observam-se as várias nanofolhas de carbono.

(1 linha simples)

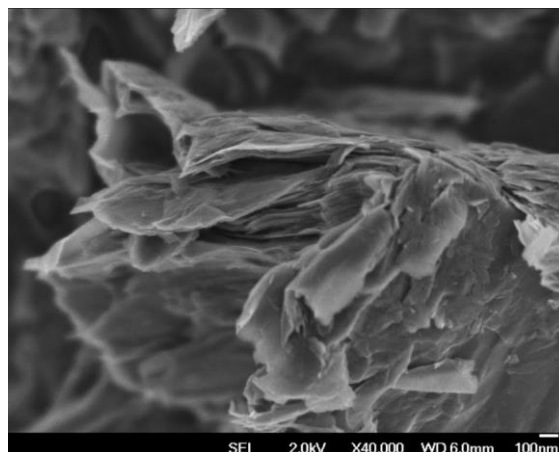


Figura 1: Imagem MEV-FEG grafite expandido.

(1 linha simples)

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de difração dos vários filmes. Foram identificados picos da fase anatase $2\theta = 25,2^\circ$ e 75° (ficha JCPDS 21-1272) e picos referentes ao grafite expandido em $2\theta = 26,5^\circ$, $43,74^\circ$ e $54,86^\circ$ (ficha JCPDS 26-1079). Os picos referentes ao substrato de aço foram identificados em $2\theta = 44,6^\circ$, $51,0^\circ$ e $75,0^\circ$ (ficha JCPDS 47-1415).

(1 linha simples)

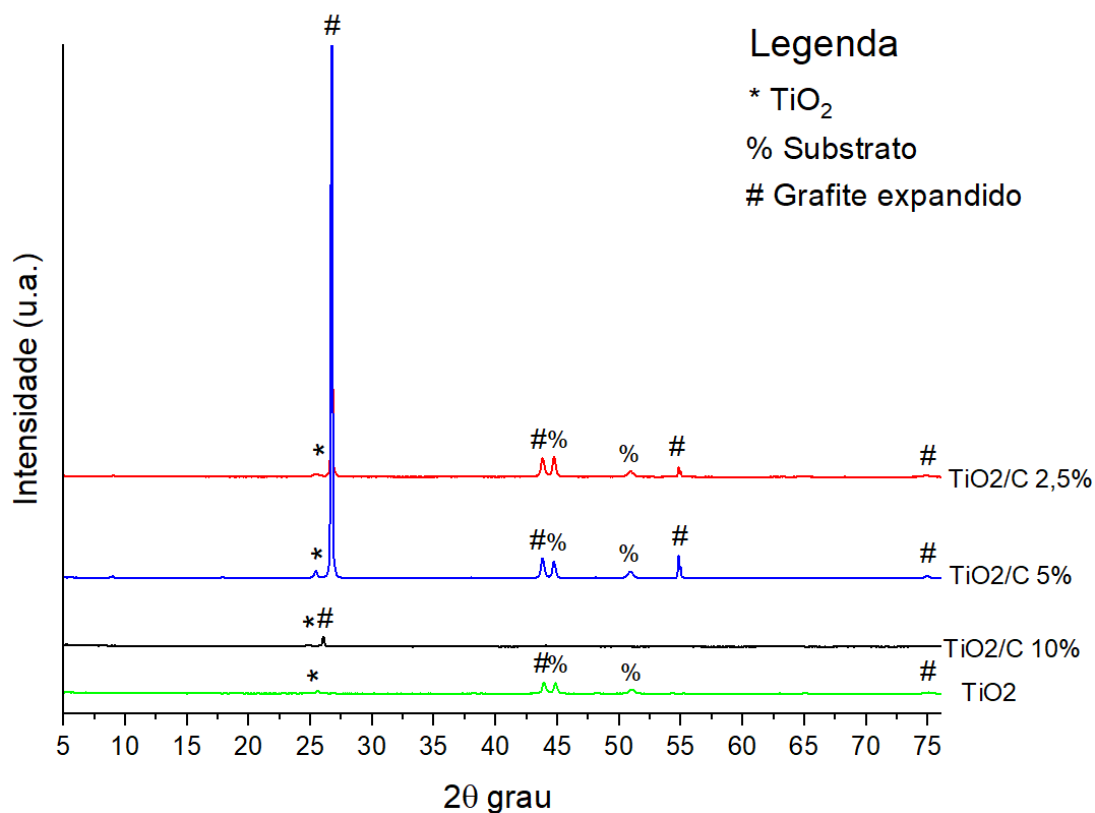


Figura 2: Espectros DRX dos filmes de TiO_2 e TiO_2/C (carbono variando em 2,5%, 5% e 10%), tratados termicamente a 500°C .

(1 linha simples)

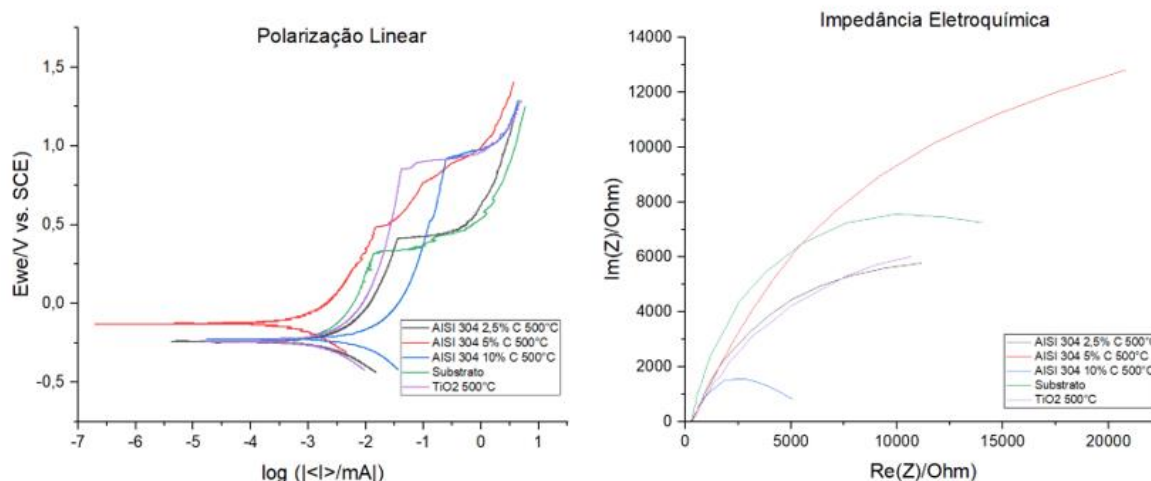


Figura 3a e 3b: Curvas de polarização linear e impedância eletroquímica do aço AISI 304 recoberto por filmes de TiO_2 e TiO_2/C .

(1 linha simples)

Tabela 1: Valores retirados a partir das curvas de polarização para potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente (I_{corr}) e potencial de pite (E_{pite}).

(1 linha simples)

Condição	E_{corr} (mV vs. Ref)	I_{corr} (μA)	E_{pite} (mV)
Substrato AISI 304	-296,027	0,684	319,068
TiO_2	-252,089	1,111	893,890
AISI 304 $\text{TiO}_2/2,5\% \text{C}$	-169,823	1,321	222,538
AISI 304 $\text{TiO}_2/5\% \text{C}$	-136,281	0,668	484,580
AISI 304 $\text{TiO}_2/10\% \text{C}$	-225,052	7,725	918,417

(1 linha simples)

CONCLUSÕES

(1 linha simples)

O presente trabalho estudou a síntese, caracterização e avaliação eletroquímica de filmes de TiO_2 e TiO_2/C , como revestimentos protetores depositados sobre um substrato metálico. Os filmes apresentam a fase anatase e grafite. resultados de DRX obtidos sugerem a presença de fases cristalinas anatase e grafite. Os resultados obtidos a partir das técnicas eletroquímicas sugerem que os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/5\% \text{C}$ podem ser promissores para a proteção do substrato.

(1 linha simples)

REFERÊNCIAS

(1 linha simples)

1. DONG, L.L.; XIAO, Y.; LIU, LI, Y. L.; FU, Y. Q.; ZHAO, Y. Q.; ZHANG, Y. S. Sintering effect on microstructural evolution and mechanical properties of spark plasma sintered Ti matrix composites reinforced by reduced graphene oxides. *Ceram. Int.*, v. 44, n. 15, p. 17835-17844, 2018.
2. BENTO, R.; FILHO, A.L.; PILLIS, M. Caracterização microestrutural de films finos de TiO_2 : uma revisão. *Revista Bras.*, v.7, n. 15, p. 4-17,2017
3. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
4. NAZEER, A.A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Science*, v. 253, p. 11-22, 2018.
5. SADEGHIA N.Z.; HADIDI, M.R.; SALEHZADEH, D.; NEMAT, A. Hydrophobic octadecylamine-functionalized graphene/ TiO_2 hybrid coating for corrosion protection of copper bipolar plates in simulated proton exchange membrane fuel cell environments. *Science*, v. 45, n.30, p. 15380-15389, 2020.

6. PARSA, M.A.; DEHGHANI, A.; RAMEZANZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B. Rising of MXenes: Novel 2D-functionalized nanomaterials as a new milestone in corrosion science - a critical review. *Science*, v. 307, 2022.
7. CHAKRABORTY, M.; HASHMI, M.S.J.; RAMADAN, M. Graphene as a Material – An Overview of its Properties and Characteristics and Development Potential for Practical Applications. *Science*, v. 3, p. 81-95, 2022.
8. LI, Z.; LIU, Z.; YANG, X.; CHEN, A.; CHEN, P.; YANG, L.; YAN, C.; SHI, Y. Enhanced Photocatalysis of Black TiO₂/Graphene Composites Synthesized by a Facile Sol–Gel Method Combined with Hydrogenation Process. *Materials*, v.15, n.9, p. 3336, 2022.
9. PALA, L.P.R.; UDAY, V.; GOGOI, D.; PEELA, N.R. Surface and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by non-aqueous surfactant assisted sol-gel method. *Science*, v. 8, n.5, 2022.

(3 linhas simples)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂/C FILMS ONTO AISI 304 METALLIC

(1 linha simples)

ABSTRACT

(1 linha simples)

TiO₂ and TiO₂/C thin films were synthesized by the sol-gel method combined with surface modification of stainless steel by spray coating. Firstly, natural graphite modification process through liquid phase exfoliation of graphite where expanded graphite was obtained. Therefore, a suspension of graphite in an aqueous solution containing isopropanol and acetone was irradiated for 2 h in UVC light. A solution of titanium isopropoxide and isopropanol was prepared to obtain the sol. The exfoliated graphite, after drying, was then added to the solution in concentrations between 2.5 and 10%, mass/volume ratio. The films were oven dried at 100°C and heat treated at temperatures between 400 and 500°C in a tubular furnace, under an argon atmosphere. Thin films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results obtained confirm the carbon exfoliation and the formation of the anatase phase in all films. Evaluations by electrochemical impedance and linear polarization techniques in a 3.5% NaCl aqueous solution demonstrate the behavior of thin films against corrosion of coated stainless steel.

(1 linha simples)

Keywords: *thin films, sol-gel methods, expanded graphite, corrosion.*