



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**



Dissertação de Mestrado

Mércia Silva Dias

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PREVENTIVO DE FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$
NA CORROSÃO DO AÇO AISI 304 EM MEIO ÁCIDO COM ÍONS CLORETO.**

Belo Horizonte

2023

Mércia Silva Dias

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PREVENTIVO DE FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$
NA CORROSÃO DO AÇO AISI 304 EM MEIO ÁCIDO COM ÍONS CLORETO.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós- Graduação, em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Almir Silva Neto

Belo Horizonte

2023

Dias, Mércia Silva.
D541a Avaliação do potencial preventivo de filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na corrosão do aço AISI304 em meio ácido com íons cloreto / Mércia Silva Dias. – 2023.
86 f. : il.
Orientador: Fernando Castro de Oliveira.
Coorientador: Almir Silva Neto.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Filmes finos. 2. Nanotecnologia. 3. Dióxido de titânio. 4. Nióbio.
I. Oliveira, Fernando Castro de. II. Silva Neto, Almir. III. Título.

CDD: 530.4275



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AValiação DO POTENCIAL PREVENTIVO DE FILMES FINOS DE TiO_2/Nb_2O_5 NA CORROSÃO DO AÇO AISI304 EM MEIO ÁCIDO COM ÍONS CLORETO

Autora: Mércia Silva Dias

Orientador: Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 20 de setembro de 2023 esta Dissertação:

Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Almir Silva Neto (COORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

Prof. Dr. Leonel Muniz Meireles (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Roney Anderson Nascimento Aquino (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

Prof. Me. Adolfo Kalergis do Nascimento Viana (EXAMINADOR EXTERNO)
Aperam South America - APERAM



Documento assinado digitalmente
LEONEL MUNIZ MEIRELES
Data: 28/12/2023 16:03:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Documento assinado digitalmente
ADOLFO KALERGIS DO NASCIMENTO VIANA
Data: 20/12/2023 07:18:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Documento assinado digitalmente
ALMIR SILVA NETO
Data: 28/12/2023 20:51:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Documento assinado digitalmente
RONY ANDERSON NASCIMENTO DE AQUINO
Data: 29/12/2023 04:59:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Documento assinado digitalmente
FERNANDO CASTRO DE OLIVEIRA
Data: 29/12/2023 14:27:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me concedido força e saúde para superar as dificuldades.

Ao meu marido, pelo grande incentivo nesta jornada e em tantas outras escolhas. Ao meu filho que é fonte de inspiração e superação diária.

Aos meus pais, especialmente minha mãe, que me apoiaram e ajudaram nas atividades diárias.

Ao orientador desse projeto, Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira e ao coorientador Prof. Dr. Almir Silva Neto pelos suportes, correções, incentivos e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao CEFET-MG e demais instituições parceiras pelo suporte instrumental.

À CAPES pelos incentivos às pós-graduações.

A todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte desse projeto, o meu eterno agradecimento.

RESUMO

Filmes finos têm sido utilizados nas diversas áreas da ciência e tecnologia, pois estes revestimentos conferem ao substrato diferentes propriedades ópticas, químicas, elétricas, mecânicas, magnéticas ou térmicas. Para obtenção dos filmes finos os materiais precursores podem ser líquidos, sólidos ou gasosos e, a escolha pela técnica de deposição leva em consideração, especialmente o estado físico do material precursor. O método sol-gel se destaca para a preparação de filmes finos no estado líquido. Com a intenção de modificar ou melhorar as propriedades do substrato, muitos tipos de materiais podem ser depositados desde materiais cerâmicos até metálicos. A escolha pelo material deve considerar, principalmente, a sua aplicação, propriedades e sua disponibilidade de acesso. Nos últimos anos, têm-se observado um crescimento exponencial no estudo científico das propriedades e aplicações do dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 apresenta propriedades interessantes para o uso em recobrimento de substratos metálicos para prevenir o processo de corrosão e caráter autolimpante que está relacionado ao seu potencial oxidativo pela incidência de luz ultravioleta. Devido às suas estruturas cristalinas é possível combinar o TiO_2 com outros compostos para melhorar suas propriedades. Neste sentido, a inserção dos íons de nióbio (Nb^{5+}) na estrutura do TiO_2 pode trazer resultados promissores para as indústrias do ramo. Acreditando no potencial preventivo a corrosão dos filmes finos com o $\text{TiO}_2/\text{Nb}^{5+}$ e, sabendo que o desgaste de materiais metálicos custa para os países, em média, 5% do valor do PIB, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar o potencial do filme nanoestruturado a base de dióxido de titânio e nióbio na prevenção da corrosão do aço inoxidável AISI 304 em meios ácidos contendo íons cloreto. A obtenção do filme aconteceu pelo método sol-gel utilizando como precursores o isopropóxido de titânio (IPT) em acetilacetona (AcAc); oxalato de nióbio amoniacal (ONA) em metanol. Ácido nítrico foi adicionado para atingir pH=2 enquanto o sistema se encontrava sob agitação. A deposição do filme sobre o aço AISI 304 ocorreu pelo método de imersão (*dip-coating*) e, em seguida submeteu-se as amostras a tratamento térmico até 550°C. Análises estruturais e morfológicas foram realizadas. Para avaliar a corrosão, as amostras foram submetidas a um ensaio eletroquímico e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em solução de HCl 2 mol/L. Resultados de DRX no material particulado revelam que a fase cristalina predominante é a anatase e que houve uma substituição isomórfica. Já as microscopias ópticas e MEV revelam a deposição satisfatória do filme. As curvas de polarização mostram uma corrente de corrosão para o aço AISI 304 sem revestimento de filme fino equivale a 129,72 μA enquanto para as amostras com filme fino a corrente de corrosão se manteve abaixo de 9 μA , evidenciando a eficiência do filme para a faixa de concentração em estudo com altos percentuais de inibição à corrosão. Já a EIS revelou alta resistência de transferência de carga, ou seja, menor taxa de corrosão para os filmes de $\text{TiO}_2/\text{Nb}^{n+}$, na razão molar de 1 a 5% em comparação com o AISI 304 sem revestimento e com o filme de TiO_2 puro.

Palavras-chave: Filmes finos. Nanotecnologia. Dióxido de titânio. Nióbio.

ABSTRACT

Thin films have been used in several areas of science and technology, as these coatings give the substrate different optical, chemical, electrical, mechanical, magnetic or thermal properties. To obtain thin films, precursor materials can be liquid, solid or gaseous, and the choice of deposition technique takes into account, especially the physical state of the precursor material. The sol-gel method stands out for the preparation of thin films in liquid state. With the intention of modifying or improving the properties of the substrate, many types of materials can be deposited from ceramic to metallic materials. The choice of material should consider, mainly, its application, properties and availability of access. In recent years, there has been an exponential growth in the scientific study of the properties and applications of titanium dioxide (TiO_2). TiO_2 has interesting properties for use in coating metallic substrates to prevent the corrosion process and its self-cleaning character, which is related to its oxidative potential by the incidence of ultraviolet light. Due to its crystalline structures, it is possible to combine TiO_2 with other compounds to improve its properties. In this sense, the insertion of niobium ions (Nb^{5+}) in the structure of TiO_2 can bring promising results for industries in the field. Believing in the preventive potential of corrosion of thin films with $\text{TiO}_2/\text{Nb}^{5+}$ and, knowing that the wear of metallic materials costs countries, on average, 5% of the PIB value, the present work aims to evaluate the potential of the film nanostructured based on titanium dioxide and niobium in the prevention of corrosion of AISI 304 stainless steel in acidic media containing chloride ions. The film was obtained by the sol-gel method using titanium isopropoxide (IPT) in acetylacetone (AcAc) as precursors; ammoniated niobium oxalate (ONA) in methanol. Nitric acid was added to reach $\text{pH}=2$ while the system was under agitation. The deposition of the film on the AISI 304 steel occurred by the immersion method (*dip-coating*) and then the samples were subjected to heat treatment up to 550°C . Structural and morphological analyzes were performed. To evaluate the corrosion, the samples were submitted to an electrochemical test and EIS in HCl 2mol/L solution. XRD results in the particulate material reveal that the predominant crystalline phase is anatase and that there was an isomorphous substitution. Optical microscopy and SEM reveal satisfactory film deposition. The polarization curves show a corrosion current for the AISI 304 steel without thin film coating equivalent to $129.72 \mu\text{A}$ while for the samples with thin film the corrosion current remained below $9 \mu\text{A}$, evidencing the efficiency of the film for the range of concentration under study with high percentages of corrosion inhibition. The EIS revealed high charge transfer resistance, that is, lower corrosion rate for the $\text{TiO}_2/\text{Nb}^{5+}$ films, in the molar ratio of 1 to 5% compared to the uncoated AISI 304 and the pure TiO_2 film.

Keywords: Thin movies. Nanotechnology. Titanium dioxide. The Niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de crescimento para filmes passivos	20
Figura 2: Taxa de corrosão para metais não passiváveis.	21
Figura 3: Influência da concentração do oxidante na velocidade de corrosão	22
Figura 4: Curvas de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.....	23
Figura 5: Curva potenciodinâmica de metais passiváveis	24
Figura 6: Microestruturas para os aços inoxidáveis (a) martensíticos; (b) ferríticos; (c) austeníticos e (d) duplex	27
Figura 7: Imagens de Corrosão em aço 304: (a) corrosão por pites, (b) corrosão por frestas e (c) corrosão sob tensão (CST).....	30
Figura 8: Efeito do Níquel na CST de arames de aço austenítico 18 a 20% de cromo em solução de MgCl ₂ a 154°C	31
Figura 9: Mecanismo da corrosão em frestas	32
Figura 10: Corrosão por pite.....	33
Figura 11: Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços AISI 304 e 316 obtidas em meios contendo 3,5% e 25% de NaCl à temperatura ambiente.....	34
Figura 12: Esquema de destruição da camada de passivação em meios com íons cloreto	35
Figura 13: Esquema de destruição da camada de passivação em meios redutores.....	35
Figura 14: Mecanismo geral para formação do pite em metais passiváveis	36
Figura 15: Histograma de artigos publicados com o caractere TiO ₂ no título	38
Figura 16: Estruturas cristalinas do TiO ₂	39
Figura 17: Histograma do quantitativo de artigos publicados com o assunto “Nb doped TiO ₂ ”	40
Figura 18: Diagrama de Pourbaix a 25°C do sistema Nb-H ₂ O	41
Figura 19: Estrutura do isopropóxido de titânio (IV) – Precursor para o TiO ₂	43
Figura 20: Reação entre o alcóxido de titânio e a acetilacetona.....	44
Figura 21: Etapas do método <i>dip-coating</i>	45
Figura 22: Fluxograma com a metodologia proposta	46
Figura 23: Substratos metálicos AISI 304 (a) sem lixamento, (b) lixado, (c) polido, (d) com filme e tratamento térmico	47
Figura 24: Deposição pelo método de imersão com tempo e velocidade controlada.....	49
Figura 25: Curva do tratamento térmico empregado.....	50

Figura 26: Equipamentos utilizados para as medidas do sol-gel (a) densidade (b) viscosidade (c) índice de refração.....	52
Figura 27: Microscópio utilizado na obtenção de imagens da superfície do substrato....	53
Figura 28: Parâmetros físicoquímicos do sol-gel: (a) Densidade; (b) Viscosidade.....	57
Figura 29: Difratoograma dos pós sem tratamento térmico	58
Figura 30: Difratoograma dos pós após tratamento térmico a 550°C.....	59
Figura 31: Diâmetro do cristalito de acordo com o percentual de íons de nióbio	61
Figura 32: TGA/DTA do material particulado: (a) TiO₂ puro (b) C001 (c) C003 (d) C005 (e) C007 (f) C010	62
Figura 33: FTIR-ATR: (a) pós sem tratamento térmico, (b) pós com tratamento térmico	63
Figura 34: DRX ângulo rasante nos filmes finos	64
Figura 35: Microscopia óptica: (a) 1%, (c) 3%, (e) 5%. MEV: (b) 1%, (d) 3%, (f) 5% .	65
Figura 36: Microscopia óptica: (a) 0%, (c)7%, (e) 10%. MEV: (b) 0%, (d) 7%, (f) 10%	66
Figura 37: Curvas de potencial de circuito aberto	67
Figura 38: Curvas de polarização potenciodinâmica para as diferentes de amostras obtidos em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹	68
Figura 39: Diagrama de Nyquist obtidos para as diferentes amostras em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹	70
Figura 40: Gráficos das componentes real (Z') e imaginária (Z'') para a amostra de aço inoxidável sem revestimento.	71
Figura 41: Gráficos das componentes real (Z') e imaginária (Z'') para os filmes finos: (a) C000; (b) C001; (c) C003; (d) C005; (e) C007; (f) C010.....	71
Figura 42: Circuito equivalente para: (a) Inox 304 e C000; (b) Demais concentrações ..	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de aços da série 300 segundo a norma ABNT.....	25
Tabela 2: Microestrutura básica dos aços inoxidáveis.....	26
Tabela 3: Análise físico-química do sol-gel.	56
Tabela 4: Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld.	60
Tabela 5: Percentual real de Nb⁵⁺ nas amostras obtida por EDS.....	64
Tabela 6: Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹.....	69
Tabela 7: Componentes elétricos ajustados para as amostras.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABINOX	Associação Brasileira de Aço Inoxidável
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
AcAc	Acetilacetona
AISI	American Iron and Steel Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineers
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CCC	Cúbica de corpo centrado
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
Cr	Cromo
CST	Corrosão sob tensão
DRX	Difração de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{corr}	Potencial de Corrosão
E_p	Potencial de pite
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
i	Corrente elétrica
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
IPT	Isopropóxido de titânio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica

mm	milímetro
Nb ⁿ⁺	Íons de Nióbio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
OCP	Open Circuit Potencial
ONA	Oxalato de nióbio amoniacal
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
TGA	Análise termogavimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
μm	Micrômetro
η	Viscosidade
ρ	Densidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Aços inoxidáveis	19
3.1.1	<i>Classificação dos aços inoxidáveis pelas normas ABNT/AISI.....</i>	24
3.1.2	<i>Classificação dos aços inoxidáveis por microestrutura</i>	26
3.2	Corrosão em aços inoxidáveis	29
3.2.1	<i>Corrosão localizada por pites.....</i>	32
3.3	Filmes nanoestruturados de TiO ₂	37
3.4	Nióbio e seus óxidos.....	40
3.5	Método sol-gel.....	42
3.6	Método <i>dip-coating</i>	44
4	METODOLOGIA	46
4.1	Preparação dos sistemas	47
4.1.1	<i>Preparo dos substratos metálicos aço inoxidável 304.....</i>	47
4.1.2	<i>Desenvolvimento e preparo das soluções precursoras dos filmes de TiO₂ e TiO₂/Nb₂O₅</i>	48
4.1.3	<i>Deposição do sol-gel sobre o substrato metálico – dip-coating</i>	48
4.1.4	<i>Tratamento térmico</i>	49
4.2	Caracterização físico-química das soluções precursoras.....	50
4.3	Caracterização dos filmes e material particulado.....	52
4.4	Medidas eletroquímicas e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Caracterização físico-química das soluções precursoras.....	56
5.2	Caracterização do material particulado	58
5.2.1	<i>DRX.....</i>	58
5.2.2	<i>Análise térmica – TGA/DTA</i>	61
5.2.3	<i>FTIR-ATR.....</i>	63

5.3	Caracterização dos filmes finos.....	63
5.3.1	<i>Difração de raios X – ângulo rasante</i>	63
5.3.2	<i>Microscopia Óptica e MEV/EDS</i>	64
5.3.3	<i>Medidas eletroquímicas</i>	67
5.3.4	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS</i>	70
6	CONCLUSÃO	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	APÊNDICE A – TESTE DE SOLUBILIDADE.....	84
	APÊNDICE B – OPERAÇÃO DA MÁQUINA DE TRAÇÃO	85
	ANEXO 1 - PDF JCPDS n° 21-1272	87

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais metálicos acompanha a evolução humana sendo encontrados desde utensílios básicos e cotidianos a materiais de alta tecnologia. Os metais são encontrados na natureza na forma de minérios e, por isso, a exploração dos mesmos cresceu exponencialmente nas últimas décadas juntamente com a demanda por produtos com propriedades especiais. O principal minério explorado no Brasil atualmente é o minério de ferro, utilizado para obtenção de aços comuns e inoxidáveis (IBRAM, 2020).

Os aços inoxidáveis apresentam diferencial em relação aos aços comuns pela alta resistência a corrosão, ou seja, em condições similares, os aços inox apresentam menor susceptibilidade à corrosão e, por isso são mais duráveis. Os aços inoxidáveis são classificados como ligas metálicas, uma vez que, possui em sua composição, além de ferro e carbono, o cromo. O cromo adicionado tem como principal finalidade a formação de filmes passivos que protegem esse aço. Assim, a aplicabilidade dos aços inoxidáveis é extensa, abrangendo diversos tipos de indústrias (TRANCHIDA; et al, 2018).

Indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos apresentam, por vezes, em seus processos de produção condições agressivas para os aços inoxidáveis como meios ácidos, redutores e com a presença de íons agressivos (KAPPES, 2020). Essas condições não são indicadas para a utilização de aços inoxidáveis, pois os mesmos são suscetíveis à corrosão localizada por pites. Desta forma, por serem condições muito comuns encontradas nas indústrias, o objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um revestimento fino que permita a utilização do aço inoxidável nessas condições especiais (KAPPES, 2020; ZAFFORA; DI FRANCO; SANTAMARIA, 2021).

Dentre os aços inoxidáveis mais utilizados encontra-se o AISI 304 de composição 18% Cromo-8% Níquel. Um dos problemas enfrentado pelo AISI 304 (e o mesmo ocorre com outros aços inoxidáveis) é o da ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto, Cl^- . Desta forma, torna-se relevante o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que possam minimizar os efeitos da corrosão nesse aço, por exemplo, o recobrimento com filmes finos (ADESINA; et al, 2021).

Os filmes finos a base de dióxido de titânio (TiO_2) têm sido investigados por cientistas de diversas áreas, pois possibilitam inúmeras aplicações tecnológicas que estão associadas às melhorias nas condições de vida das pessoas (KAUR; SINGH; MOUMEN; DUINA; COMINI, 2020). São exemplos de indústrias que utilizam estes sistemas a farmacêutica, alimentos,

cosméticos, pigmentos e outras que se relacionam com as propriedades fotocatalíticas, como a fotodegradação de poluentes orgânicos (SOLEIMANI, et al, 2021).

Assim como o TiO_2 , o nióbio ganhou destaque no que tange a sua utilização especialmente em indústrias de alta tecnologia, já que se trata de um material com propriedades intrínsecas como sua alta resistência a corrosão. Desta forma, é provável que o desenvolvimento industrial durante os próximos anos esteja atrelado ao consumo e exploração do nióbio. O Brasil tem potencial para grandes explorações, uma vez que, possui a maior reserva desse mineral no mundo correspondendo a cerca de 90% da produção desse minério e, também é o seu maior exportador (CPRM, 2016).

Apesar de já comercializar o nióbio na forma de liga ferro-nióbio e de outros produtos como óxido de nióbio, com a intenção de agregar valor, o Ministério de Minas e Energia do Brasil (2010) recomenda a maior utilização do nióbio nas indústrias siderúrgicas e metalúrgicas; além de fomentar através de pesquisas, o desenvolvimento de novos produtos para uso em setores de metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, automobilística e de tecnologias avançadas.

Neste contexto, a pesquisa científica tem avançado para melhorar as propriedades do dióxido de titânio combinando com outros elementos para obter melhores ou até mesmo novas propriedades. Uma das formas para que isso aconteça é através da introdução de metais ou ametais no sistema cristalino, modificando suas propriedades físicas e químicas (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013).

Estudos revelam que a dopagem do TiO_2 é satisfatória pelo processo sol-gel. Os benefícios da síntese de nanopartículas de TiO_2 pelo método sol-gel incluem a obtenção de cristais nanométricos com alta pureza em baixas temperaturas, possibilidade de controle estequiométrico do processo e, produção de materiais homogêneos (YOU, 2014; BRAGA, 2014). Esses benefícios são corroborados por Barnejee (et al.; 2015) em relação à utilização do método sol-gel para obtenção dos filmes finos.

De tal modo, torna-se evidente a necessidade de que novos estudos sejam direcionados à geração de novas aplicações tecnológicas para o nióbio e seus compostos. Assim, este trabalho pretende desenvolver e avaliar o potencial preventivo dos filmes finos a base de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ depositados em substratos de aço inoxidável AISI 304 em meios corrosivos ácido contendo íons cloretos.

Embora a aplicação dos aços inoxidáveis seja restrita a meios ácidos contendo íons cloreto, Abreu (2021) destaca que são condições muito comuns em indústrias químicas, farmacêutica e de alimentos e, por isso, melhorar a resistência à corrosão do aço inoxidável nessas condições é uma demanda aumentar e potencializar a aplicabilidade desse aço.

Para investigar a ação preventiva à corrosão dos filmes finos medidas eletroquímicas são comumente empregadas. Além disso, para a caracterização do revestimento fino, análises estruturais, morfológicas e térmicas são apropriadas para evidenciar as possíveis mudanças nas propriedades dos filmes e de seus precursores.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver filmes finos a base de dióxido de titânio e íons de nióbio e avaliar o potencial preventivo desses filmes frente à corrosão do aço AISI 304 em meios ácidos contendo íons cloreto.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Preparar a superfície dos substratos metálicos AISI 304 através do lixamento metalográfico e polimento metalográfico.
- ii. Desenvolver soluções do tipo sol-gel precursoras ao filme compostas por: isopropóxido de titânio (IV), oxobisoxalatobisaquoniobato (V) hidratado, metanol, acetilacetona e ácido nítrico.
- iii. Investigar as propriedades físico-químicas das soluções precursoras.
- iv. Realizar a deposição dos filmes finos através do método *dip-coating*.
- v. Empregar tratamento térmico adequado à obtenção de filmes finos.
- vi. Realizar a caracterização dos materiais obtidos, filmes e pós e, avaliar as mudanças estruturais (DRX, FTIR), morfológicas (MEV) e térmicas (TGA) ocorridas nos mesmos em função dos tratamentos térmicos empregados.
- vii. Realizar medidas eletroquímicas através de potenciometria e impedância eletroquímica em meios corrosivos ácidos que contém íons cloreto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis

Aços são ligas de ferro-carbono com teor máximo de carbono de até 2% em peso. É um material amplamente utilizado para fabricação de bens de consumo e de produção, desde utensílios básicos e domésticos até máquinas e peças industriais. Evidenciando a importância desse material, estima-se que em 2020 a produção global de aço atingiu 1,864 bilhão de toneladas. Sendo que, o Brasil ocupa a nona posição entre os maiores produtores de aço com 32,2 milhões de toneladas (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021).

Uma das principais razões para a popularidade do aço é o seu baixo custo de fabricação e processamento comparado com outras ligas metálicas e a abundância das matérias-primas empregadas em sua produção como o minério de ferro e a sucata. Além disso, é possível obter variações nas propriedades mecânicas para os aços com diferentes composições químicas ou submetidos a tratamentos térmicos (TSCHIPTSCHIN, 2012).

Desta forma, existem muitos tipos de aços com diferentes composições químicas registradas ou definidas por normas e são classificados de acordo com sistemas de numeração e codificação desenvolvidos em diferentes países. Junto à liga de ferro-carbono podem ser adicionados outros elementos de liga que tem como função melhorar propriedades específicas dos aços de acordo com a aplicação e finalidade do aço a ser produzido. Assim, em ambientes agressivos para os aços carbono é recomendada a utilização de aços inoxidáveis.

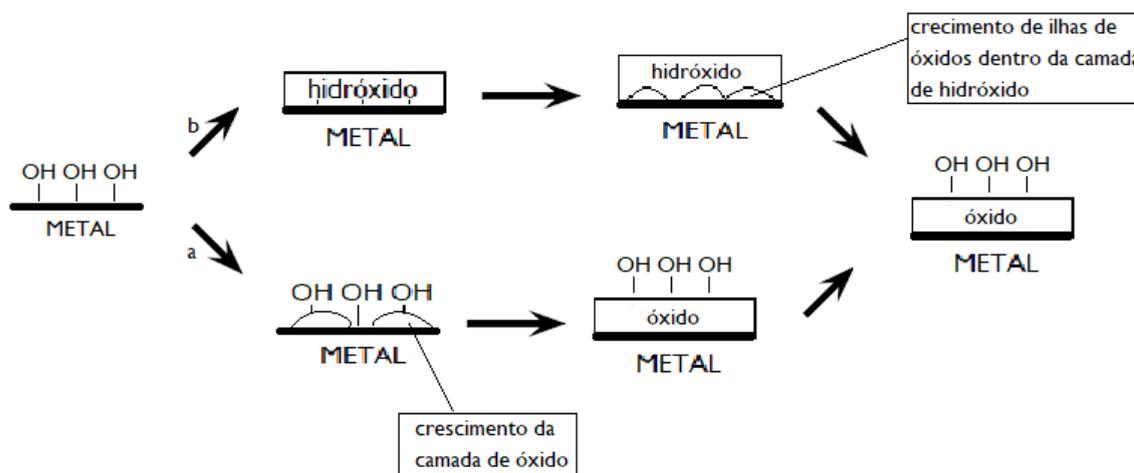
Aço inoxidável é o termo utilizado para se referir à liga de ferro-carbono e cromo com percentual mínimo de 10,5% de cromo. Esses aços também podem apresentar outros elementos em sua composição como o níquel e molibdênio cuja principal função é melhorar suas propriedades físico-químicas em relação aos aços comuns e garantir melhor resistência à corrosão (CARBÓ, 2008).

De forma geral, os metais apresentam tendência a sofrer oxidação em meio ambiente para formar óxidos ou hidróxidos e outros compostos químicos dos seus respectivos metais – salvo exceções como ouro e platina, conhecidos como metais nobres. Portanto, os metais constituintes dos aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade com o oxigênio do meio ambiente, em particular o cromo, gerando filmes que possibilitam a formação de filmes protetivos a ataques subsequentes do ar atmosférico. Esse fenômeno é conhecido como passivação (YOUNG, 2016).

Este filme passivo formado com o cromo é homogêneo e muito aderente ao aço inox e apresenta maior resistência à corrosão à medida que aumenta o teor de cromo na liga. Normand (et al, 2020) ressalta que meios oxidantes favorecem o fenômeno de passividade, porém o mesmo não ocorre em meios redutores. Torna-se evidente que existe uma grande variedade de meios que favorecem a formação dos filmes passivos garantindo a alta aplicabilidade dos aços inoxidáveis.

Existem diferentes ideias em relação à formação desses filmes. A principal e mais comumente aceita pela sociedade acadêmica e científica é a formação de duas regiões no filme provocadas pela reação da água com o metal base. A região interna mais próxima do aço contém os óxidos do metal e a região mais externa que está em contato com o meio contém os hidróxidos do metal (SILVA, 2021). A Figura 1 evidencia os caminhos prováveis para a formação dessas camadas dentro do filme passivo.

Figura 1: Mecanismos de crescimento para filmes passivos.



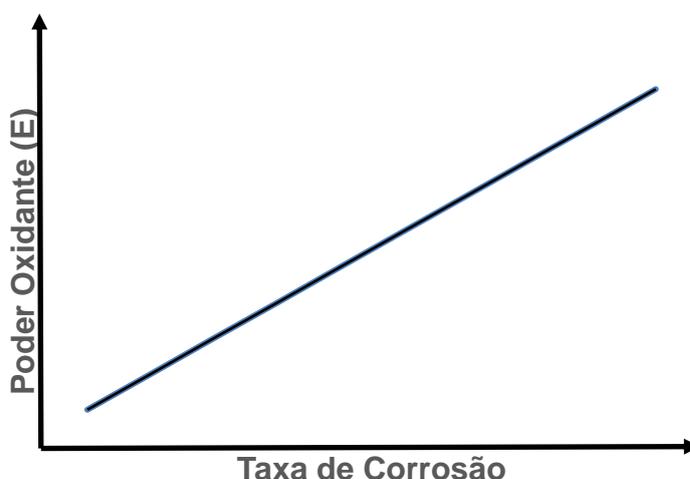
Fonte: Adaptado de TAVEIRA, 2004, p.22.

Como exposto na figura 1, os dois caminhos, a e b, levam à formação final de duas regiões no filme passivo. Os caminhos se diferem na ordem em que são formadas as camadas ressaltando que no caminho (b) há a formação de ilhas de óxidos dentro da camada de hidróxido e, com o envelhecimento dessas camadas essas ilhas se unem para formar a camada de óxido.

A velocidade e a extensão da oxidação são diretamente influenciadas pelo poder oxidante do meio e, assim, os meios corrosivos podem ser classificados em dois grupos: meios oxidantes que favorecem a passividade e meios redutores que tendem a diminuir a passividade (YOUNG, 2016).

Em materiais que não apresentam o fenômeno de passividade é percebido que quanto maior a concentração de oxidante, ou potencial de eletrodo, maior é a taxa de corrosão (ABRACO, 2020). A figura 2 mostra a relação direta da taxa de corrosão com o potencial de oxidação.

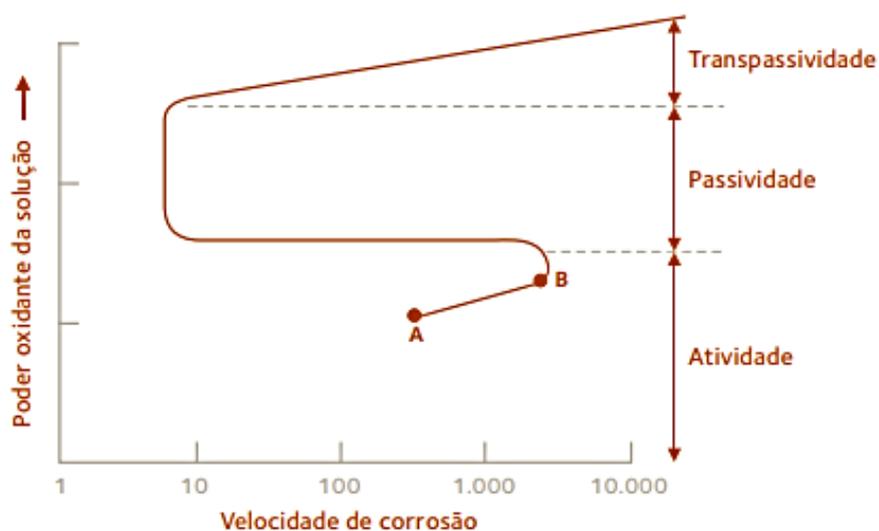
Figura 2: Taxa de corrosão para metais não passiváveis.



Fonte: ABRACO, 2020, p.6.

O mesmo não ocorre para materiais que formam a camada de passivação. Nesses materiais, ao aumentar a concentração de oxidante, inicialmente se perceberá um aumento na velocidade de corrosão. Porém, a partir de determinada concentração de oxidante a velocidade cai drasticamente devido à formação da camada passiva. Entretanto, a oxidação do metal poderá ocorrer novamente caso a concentração do meio se torne muito alta. O ponto de inflexão da curva entre a região de passividade e transpassividade é conhecido como potencial de pite (E_p). A Figura 3 evidencia três regiões de destaque: atividade, passividade e transpassividade.

Figura 3: Influência da concentração do oxidante na velocidade de corrosão.

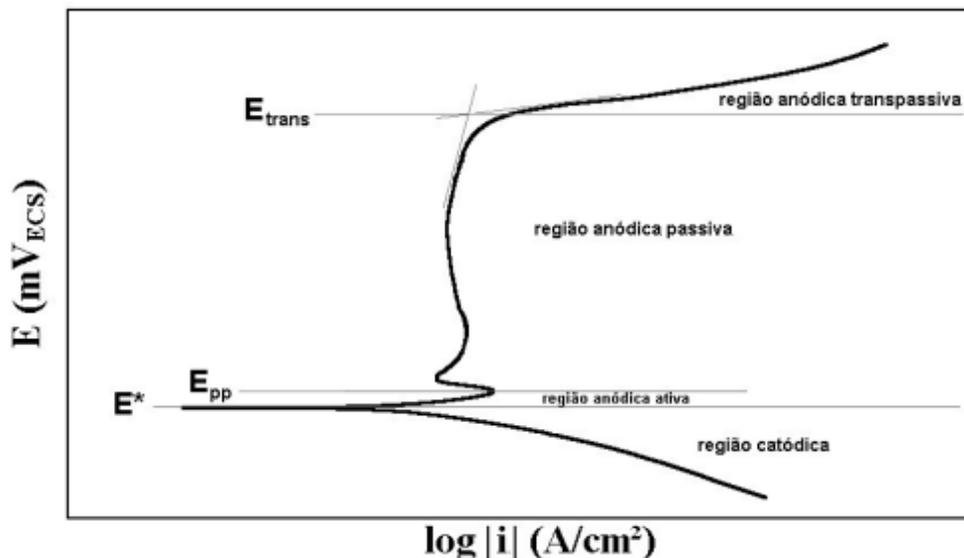


Fonte: Carbó, 2008, p.12.

A região de atividade é assim chamada devido ao crescimento da velocidade de corrosão com o aumento do poder oxidante do meio. Posteriormente, ainda com o aumento do poder oxidante, percebe-se que a velocidade de corrosão decresce até se estabilizar em uma velocidade muito baixa, o que corresponde à passividade. No entanto, se prosseguir o aumento do poder oxidante, ocorrerá o fenômeno de transpassividade, aumentando novamente a velocidade de corrosão (SOARES, 2017).

Os fenômenos de polarização assumem grande importância na cinética dos processos de corrosão eletroquímica, por isso torna-se relevante o estudo das curvas de polarização ou diagrama de Evans como é comumente chamado. Esse diagrama fornece informações de grande relevância para o estudo da corrosão como mostra a figura 4.

Figura 4: Curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.



Fonte: Leibel, 2008, p.3.

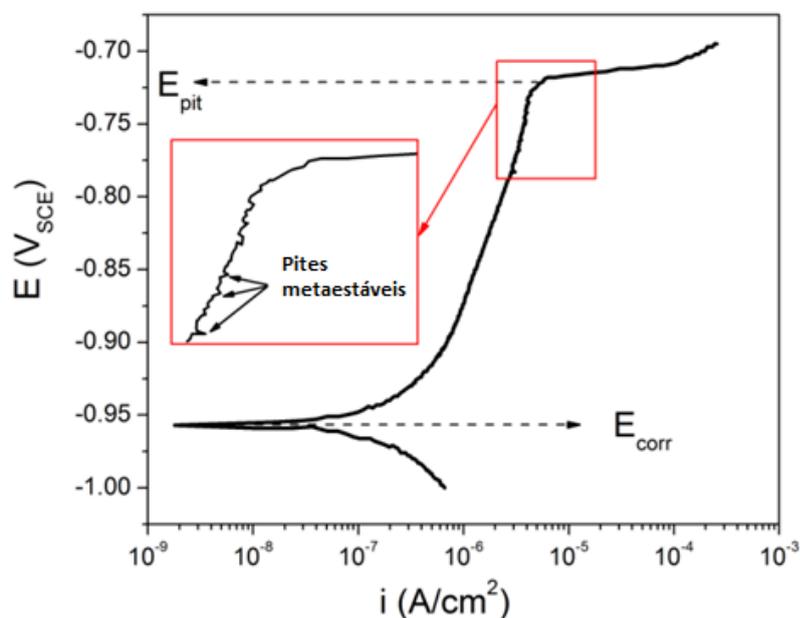
Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a corrosão do metal. Para o caso dos aços inoxidáveis, devido à formação da camada passiva, ocorre uma redução da densidade de corrente e, portanto, baixa taxa de corrosão.

A ocorrência da região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial indicado na figura 4 por E_{pp} , se deve a formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autoregeneração (NUNES, 2009). O contínuo aumento do potencial leva ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva, indicado por E_{trans} (NUNES, 2012).

Apesar das excelentes propriedades protetivas das películas passivas dos aços inoxidáveis, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite. Assim, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite (XIA, et al, 2019).

Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018). A figura 5 mostra dois potenciais importantes para o estudo da corrosão em metais.

Figura 5: Curva potenciodinâmica de metais passiváveis.



Fonte: Melo, 2012.

Diante do exposto, torna-se evidente que a utilização dos aços inoxidáveis está condicionada a sua aplicação e a sua exposição a diferentes meios e, por isso, podem ser fabricados com a adição de outros elementos químicos como o níquel, molibdênio, titânio, nióbio e outros para melhorar as suas propriedades físico-químicas e mecânicas, como resistência à corrosão e a altas temperaturas. Como existe uma grande variedade de aços inoxidáveis, os mesmos podem ser classificados de acordo com a sua composição química e microestrutura (CARUSO, 2020).

3.1.1 Classificação dos aços inoxidáveis pelas normas ABNT/AISI

A classificação dos aços inoxidáveis pode seguir padrões de diversas instituições normativas nacionais e internacionais que têm o objetivo de tornar comum a linguagem entre os

profissionais da área. Por vezes, a nomenclatura adotada não é clara ou objetiva e, por isso, neste trabalho são abordadas apenas as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e do “*American Iron and Steel Institute*” – AISI que apresentam o mesmo modelo de classificação. A norma ABNT classifica os aços de alta-liga em duas classes distintas: (i) aços resistentes à corrosão e a altas temperaturas e (ii) aços ferramentas. Porém, devido à natureza e objetivos dessa pesquisa será abordada apenas a classe dos aços resistentes à corrosão e a altas temperaturas. Esses aços são classificados com três números. É interessante destacar que os aços inoxidáveis da classe 300 são todos austeníticos, assim como os aços da classe 400 podem ser ferríticos ou martensíticos (BRUNATTO, 2016). A

Tabela 1 apresenta exemplos de aços de alta-liga resistentes à corrosão e a altas temperaturas, detalhando-se as suas respectivas composições.

Tabela 1: Classificação de aços da série 300 segundo a norma ABNT.

Aço (tipo)	Composição (% em peso)					Microestrutura (estado de tratamento)
	C	Cr	Ni	Mo	Outros	
ABNT 302 (inoxidável austenítico)*	0,15 máx.	17,5	8,3	-	-	parcialmente martensítica (deformado a frio)
ABNT 304 (inoxidável austenítico)*	0,08 máx.	18,3	8,5	-	-	parcialmente martensítica (deformado a frio)
ABNT 304L (inoxidável austenítico)*	0,03 máx.	19	10	-	-	parcialmente martensítica (deformado a frio)
ABNT 310 (inoxidável austenítico)*	0,25 máx.	25	20	-	-	parcialmente martensítica (deformado a frio)
ABNT 316 (inoxidável austenítico)*	0,08 máx.	16,5	11	2,2	-	parcialmente martensítica (deformado a frio)
ABNT 316L (inoxidável austenítico)*	0,03 máx.	17	12	2,2	-	parcialmente martensítica (deformado a frio)

*os inoxidáveis austeníticos são não temperáveis

3.1.2 Classificação dos aços inoxidáveis por microestrutura

Em seu processamento o aço inoxidável adquire determinadas fases e estruturas cristalinas que estão relacionadas ao próprio processo de fabricação. Desta forma, os aços inoxidáveis são classificados, principalmente em três grupos de acordo com a fase formada e com as propriedades obtidas. Observe a Tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Microestrutura básica dos aços inoxidáveis.

Microestrutura	Capacidade de ser tratado termicamente	Elementos de liga básicos	Série
Martensítica	Endurecível	Cromo	400
Ferrítica	Não endurecível	Cromo	400
Austenítica	Não endurecível	Cromo-Níquel	300

Fonte: PIPE SYSTEM, 2016.

a) Aços martensíticos

Esses aços estão contidos na série 400 da norma AISI e contém um percentual de cromo entre 12 e 14% e alto teor de carbono. São ferromagnéticos e possuem trabalhabilidade inferior as demais classes devido à sua microestrutura. Quando temperados apresentam uma microestrutura acicular (grãos pequenos em um formato agulhado), são muito duros e pouco dúcteis, e é nesta condição que são resistentes à corrosão. Quando recozidos não apresentam bom comportamento frente à corrosão atmosférica (TRIDAPALLI, 2011).

b) Aços ferríticos

Também são representados pela série 400 da norma AISI e apresentam teor de cromo entre 12 e 17%. Possui este nome devido a sua estrutura cristalina de corpo centrado (CCC) que é a mesma do ferro a temperatura ambiente. Não são endurecíveis por tratamento térmico. São magnéticos e apresentam boa resistência à corrosão em meios menos agressivos. Embora os aços inoxidáveis ferríticos apresentem uma boa resistência à corrosão devido a seu teor de cromo, outras propriedades como resistência ao impacto e soldabilidade são sacrificadas (FRANCIS; BYRNE, 2021). A adição de níquel como elemento de liga, em determinadas

quantidades, permite transformar a estrutura ferrítica em austenítica e isso tem como consequência uma grande mudança em muitas propriedades (BAJAJ; et al, 2020).

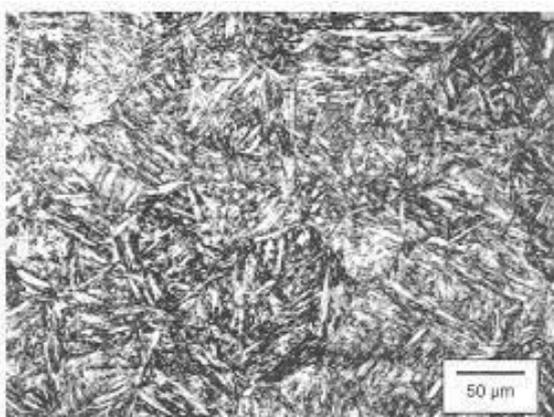
c) Aços austeníticos

Os aços inox austeníticos representados pela série 300 da norma AISI são basicamente ligas Fe-Cr-Ni, não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas (CFC). Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados em larga escala devido à combinação entre resistência mecânica, capacidade de conformação e resistência à corrosão (KOCH et al., 2002). Entre os aços austeníticos o mais popular é o AISI 304, que contém basicamente 18% de cromo e 8% de níquel, com teor de carbono limitado a um máximo de 0,08%. A popularidade dos aços inox austeníticos se deve as condições diversas de aplicação, desde altas temperaturas até condições criogênicas (XIAO TAO et al., 2021).

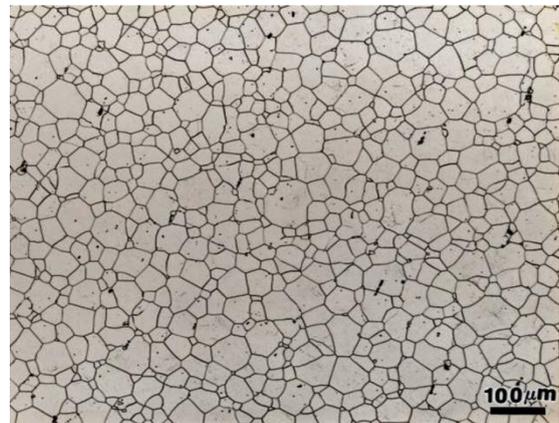
d) Aços duplex

Esses aços são a combinação de duas microestruturas: ferrita e austenita. Para se obter um equilíbrio percentual entre as fases é necessário controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita, ou gamagênicos, tais como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita, ou alfa-gênicos, cromo, molibdênio e silício. Esses elementos constituem a composição química dos duplex. São muito resistentes à corrosão, entretanto são aços de valor comercial elevado se comparado à classe dos austeníticos (DIZHANG, et al., 2022). As microestruturas dos diferentes aços inoxidáveis estão representadas na figura 6.

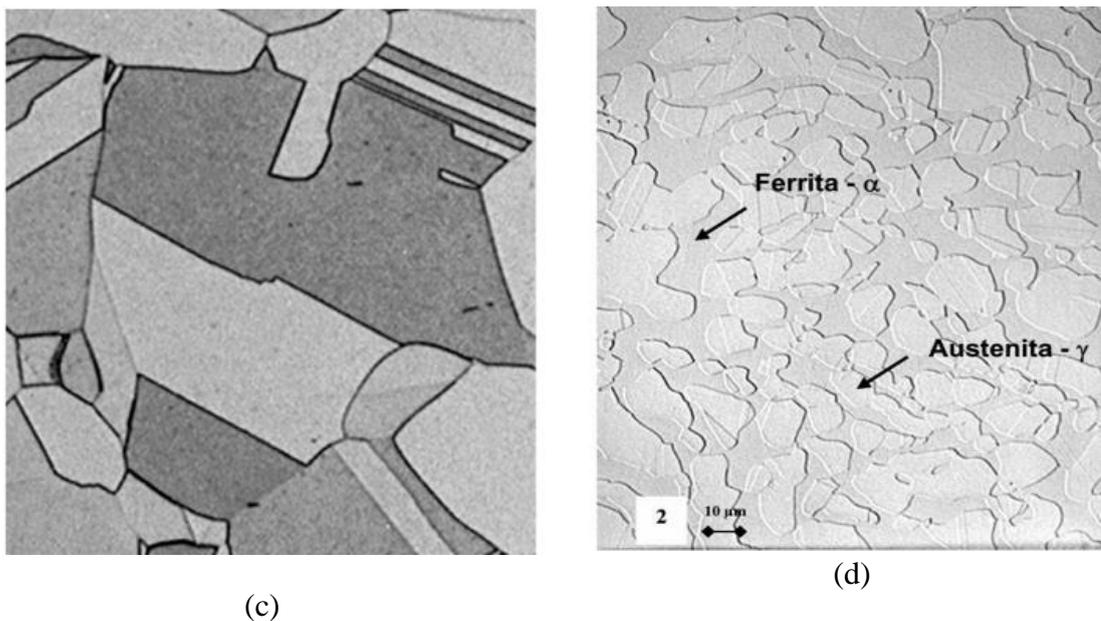
Figura 6: Microestruturas para os aços inoxidáveis (a) martensíticos; (b) ferríticos; (c) austeníticos e (d) duplex.



(a)



(b)



Fonte: (a) Buchinelli, 2015; (b) Tebecherani, 2008; (c) e (d) Giordani, et al., 2007

Os aços inoxidáveis duplex são mais resistentes à corrosão quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos, porém os duplex são mais caros devido aos custos associados ao processo de produção para obtenção dos mesmos. Desta forma, indústrias dos mais variados setores buscam por instalações e equipamentos mais baratos e que supram as suas necessidades de processamento. A norma “ASME BPE-2012 – Bioprocessing Equipment – An International Standard” publicada em outubro de 2012 faz muita referência à utilização de aços inoxidáveis austeníticos da série 300.

Segundo informações obtidas na revista da Aperam (2015), o aço inoxidável AISI 304 é indicado para equipamentos da indústria química e naval, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, refinaria de petróleo, válvulas e peças de tubulações, depósitos de cerveja e tanques de fermentação, tubos de vapor, equipamentos e recipientes para usinas nucleares entre outros. Já o aço inox AISI 304L (aço para uso especial em baixa liga) é indicado basicamente para o uso em tanques de pulverização de fertilizantes líquidos e tanques de armazenagem de massa de tomate.

A resistência à corrosão dos aços austeníticos se deve ao níquel adicionado na liga que promove a mudança estrutural da fase ferrita para austenita. Entretanto, em meios redutores, ácidos e especialmente naqueles que contém íons cloretos (Cl^-), os aços da série 300 são propícios ao ataque corrosivo por pite (KAPPES, 2020). Daí a necessidade em desenvolver métodos para a prevenção da formação de pites.

3.2 Corrosão em aços inoxidáveis

Como comentado anteriormente, os aços inoxidáveis apresentam elevada resistência à corrosão devido à camada passiva formada através do cromo adicionado na liga. Nos aços austeníticos o níquel também contribui para a melhora da resistência aos meios corrosivos. Apesar de a camada passiva agir como uma barreira evitando o contato do aço com o meio corrosivo, na presença de íons cloreto esse filme passivo está sujeito a falhas devido à alta difusividade, elevada eletronegatividade e pequeno diâmetro do íon, possibilitando a corrosão localizada (ATAMERT; KING, 1991, BANERJEE, 2017).

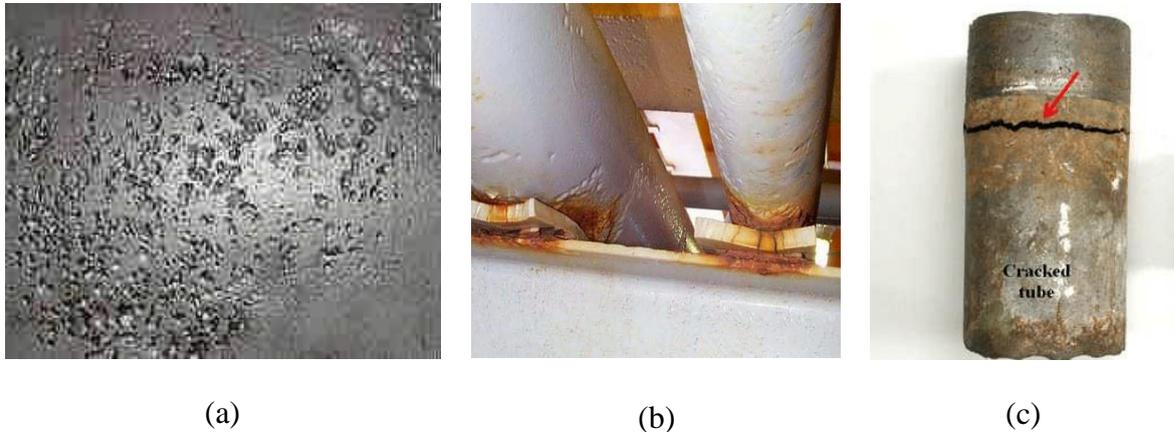
A presença de íons Cl^- torna essa camada de óxido vulnerável deixando-o mais susceptível a falhas. Existem diversos estudos sobre o início da corrosão por pites em superfícies metálicas ideais. Esses estudos sugerem que o Cl^- penetra e migra por dentro do filme passivo e, alcançando a interface metal/filme, resulta na quebra do filme (SMIALOWSKA, 2005; FAJARDO *et al*, 2014; BANERJEE, 2017).

Visto que na prática não existem superfícies metálicas ideais, a presença de defeitos, pontos existentes de corrosão, tensões residuais, entre outros possíveis defeitos presentes nos materiais contribuem para a má formação e conseqüente quebra do filme passivo. Além disso, as condições em que o aço inoxidável está submetido podem contribuir com o processo de corrosão (FAJARDO *et al*, 2014).

Por um lado, os meios ácidos oxidantes que favorecem a formação e manutenção da camada protetora. Em oposto, têm-se os meios ácidos redutores que não permite a formação da camada passiva ou a destrói (CARBÓ, 2008). Além disso, íons agressivos como os cloretos, presentes em atmosferas marinhas ou produtos químicos, intensifica o processo corrosivo.

Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: por pites, por frestas, e sob tensão. Dessas três formas de corrosão, os ferríticos são propensos às duas primeiras e é possível dizer que, em geral, os austeníticos possuem melhor resistência que os ferríticos às corrosões por pites e em frestas, isso ocorre devido à ação do níquel, que favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi quebrado por estas formas de corrosão (CALLISTER, 2016). A figura 7 exemplifica os três tipos de corrosão citadas anteriormente.

Figura 7: Imagens de Corrosão em aço 304: (a) corrosão por pites, (b) corrosão por frestas e (c) corrosão sob tensão (CST).



Fonte: (a) Gentil (1996); (b) Inspeção de equipamentos (2014); (c) Costa (2019).

Segundo a Associação Brasileira de Aço Inoxidável – ABINOX (2021), os aços inoxidáveis sofrem corrosão sob tensão quando são submetidos simultaneamente a meios corrosivos específicos e a tensões mecânicas, residuais ou térmicas. Essa corrosão se caracteriza pela formação de trincas que se propagam preferencialmente de forma perpendicular a tensão aplicada.

Pereira (2018) esclarece que os aços inoxidáveis com teor de níquel inferior a 8% são considerados mais suscetíveis a ocorrência da corrosão sob tensão (CST). A partir desse percentual, pequenos incrementos no teor de níquel aumentam significativamente a resistência ao trincamento.

A figura 8 retrata um experimento realizado para investigar o efeito do níquel na CST em aços austeníticos. Esta figura indica que pequenos percentuais de níquel favorecem esse tipo de corrosão localizada, porém para percentuais acima de 8% de níquel no aço, este se torna resistente a CST.

Figura 8: Efeito do Níquel na CST de arames de aço austenítico 18 a 20% de cromo em solução de MgCl₂ a 154°C.

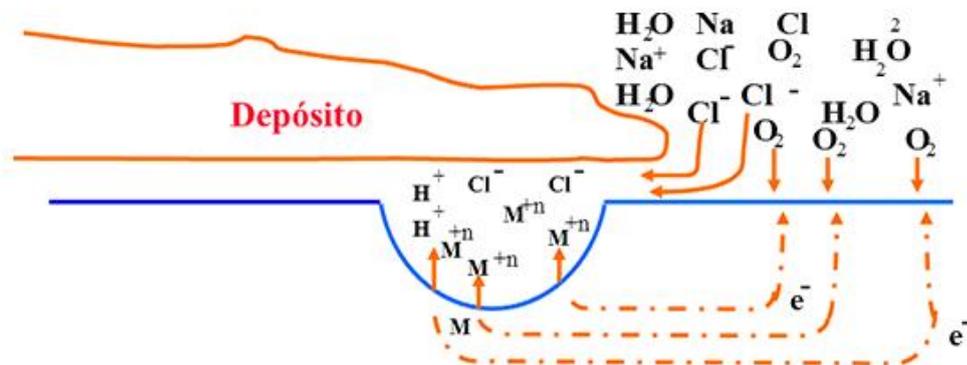


Fonte: JONES, 1992.

Assim, devido às condições necessárias para que esse tipo de corrosão aconteça e, sabendo que o aço utilizado na pesquisa é o AISI 304 com percentual mínimo de níquel igual a 8%, a corrosão sob tensão não será abordada neste trabalho.

Outro tipo de corrosão localizada que os aços austeníticos estão sujeitos é a em frestas. A corrosão por frestas tem, em seu mecanismo, muita semelhança com a corrosão por pites. A diferença está em que a fresta é um ambiente ocluso pré-existente, enquanto que o pite se forma sobre uma superfície livre. Este tipo de deterioração está associado geralmente a vários aspectos, tais como: diferença de aeração, diferença de concentração de íons agressivos (dentro da fresta maior concentração) e diferença de pH (dentro da fresta maior acidez) (PAIVA; CUNHA, 2017). O mecanismo para ocorrência da corrosão em frestas é mostrado na Figura 9.

Figura 9: Mecanismo da corrosão em frestas.



Fonte: ABINOX, 2021.

É percebido que o depósito de algum material acima da superfície do aço inoxidável cria regiões com acidez elevada e presença de eletrólitos, por vezes, agressivos.

Conhecendo o objetivo dessa pesquisa em avaliar o potencial preventivo à corrosão de filmes nanoestruturados à base de TiO_2/Nb^{5+} e, sabendo que esse revestimento fino funciona como uma camada extra protetiva sobre a superfície do substrato metálico AISI 304, entende-se que a corrosão por pites é a que mais se aplica dentro deste contexto e, por isso, a mesma é detalhada a seguir.

3.2.1 Corrosão localizada por pite

A corrosão por pites é acentuada e localizada em pequenas regiões de uma superfície do metal. É um tipo de corrosão bastante agressiva e profunda podendo causar perfurações no material. Além disso, essa corrosão se caracteriza pela formação de cavidades que podem ter sua profundidade maior ou igual ao seu diâmetro. Além da profundidade, a densidade dos pites também é um parâmetro relevante (AKPANYUNG.; LOTO., 2019). A figura 10 exemplifica a corrosão por pite em aço inoxidável AISI 304 e em aço super ferrítico S44660.

Figura 10: Corrosão por pite.



(a) em aço inox AISI 304.



(b) em aço super ferríticos S44660.

Fonte: (a) LOSINOX, 2019. (b) Melo, 2017.

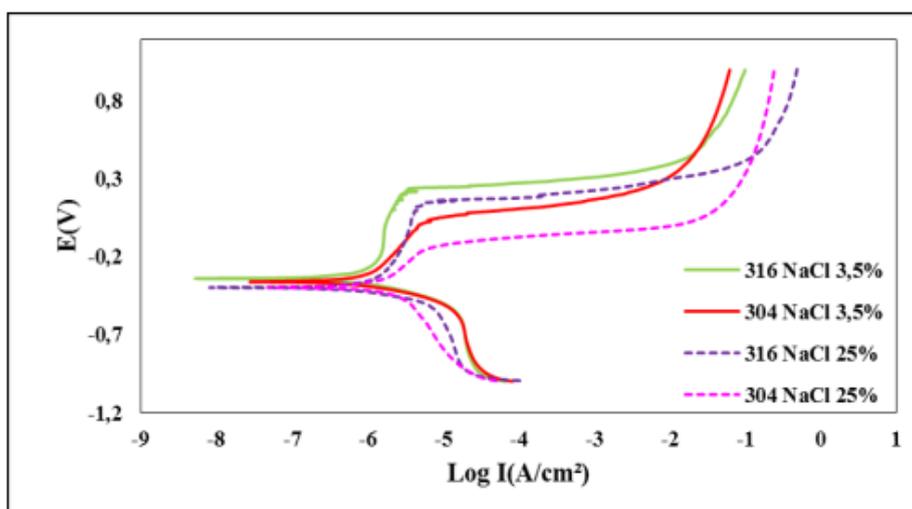
A corrosão por pites é de difícil acompanhamento e controle, pois ocorre no interior de equipamentos e instalações. Portanto, formas de prevenção à corrosão por pites é a melhor alternativa para minimizar seus efeitos. A perda de massa e espessura do material sujeito a essa forma de corrosão não caracteriza o desgaste verificado (ARAÚJO; et al., 2020).

Em consonância com que foi definido previamente, em um ambiente com cloretos, o potencial que é necessário atingir para que o metal colocado nessa solução apresente corrosão por pites é conhecido como potencial de pite. Quanto mais nobre é o potencial de pite, mais alto é seu valor e melhor é a resistência do material à corrosão por pites no meio considerado. Assim, condições

como a acidificação do meio (diminuição do pH) e o aumento da concentração de cloretos favorecem a corrosão por pites (o potencial de pite passa a ser menor) (ARAÚJO.; et al., 2020).

Em seus estudos, Souza, Santiago e Santana (2016), investigaram a ação de íons cloreto no comportamento dos aços AISI 304 e 316. A figura 11 mostra que, com o aumento da concentração de íons cloretos, ocorre um decréscimo no E_{pite} e um aumento na densidade de corrente, ou seja, para maiores concentrações de cloreto o aço se torna mais suscetível à corrosão em especial a corrosão por pites.

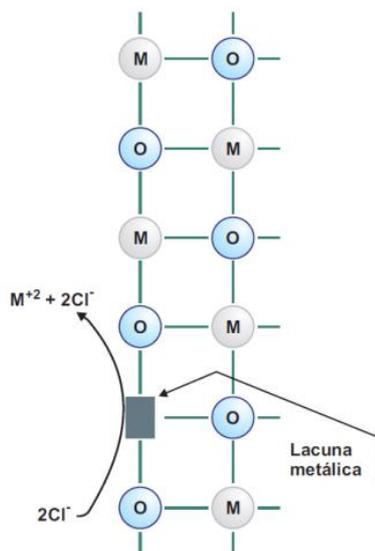
Figura 11: Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços AISI 304 e 316 obtidas em meios contendo 3,5% e 25% de NaCl à temperatura ambiente.



Fonte: Souza; Santiago; Santana, 2016, p.6.

O processo de corrosão por pites é de natureza eletroquímica, já que a pequena região exposta funciona como anodo, a região protegida funciona como catodo e o meio corrosivo como o eletrólito. Neste caso, o ataque provocará lacunas metálicas no filme passivo. Com isso, o metal base migra para ocupar essa lacuna, como mostra a figura 12 a seguir.

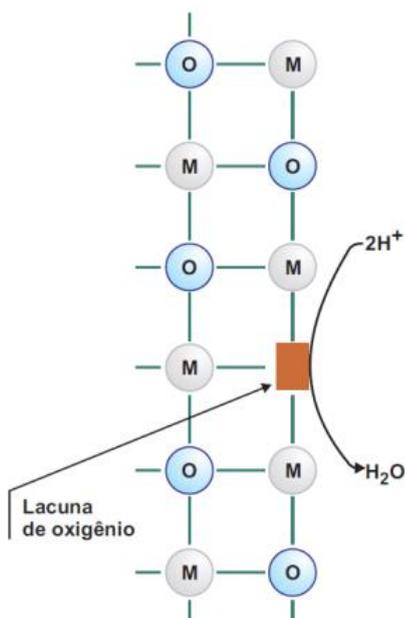
Figura 12: Esquema de destruição da camada de passivação em meios com íons cloreto.



Fonte: CARBÓ, 2008.

Em meios redutores o filme passivo também pode apresentar rupturas localizadas. O ataque provocará lacunas de oxigênio no filme conforme demonstrado na figura 13.

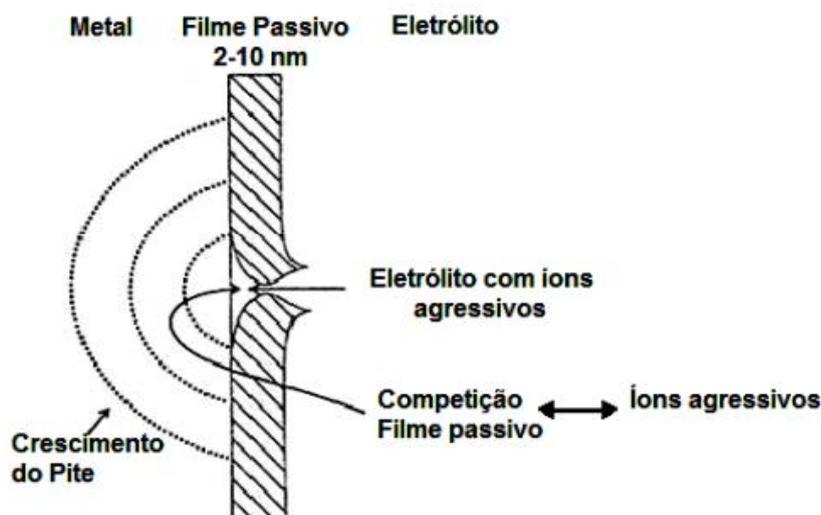
Figura 13: Esquema de destruição da camada de passivação em meios redutores.



Fonte: CARBÓ, 2008.

Em uma solução com cloretos, o potencial que é necessário atingir para que o metal colocado nessa solução apresente corrosão por pites é conhecido como potencial de pite (E_{pite}). O mecanismo de quebra do filme passivo está representado na figura 14.

Figura 14: Mecanismo geral para formação do pite em metais passiváveis.



Fonte: Ramirez, 2011, p.22.

Do ponto de vista econômico a corrosão representa um valor considerável no Produto Interno Bruto – PIB de um país para a manutenção de materiais com desgaste por corrosão. Uma das maiores mineradoras de zinco do mundo, a Nexa Resources, traz dados que mostram que cerca de 30% da produção mundial de ferro e aço é perdida com a corrosão – e os custos correspondem de 1 a 5% do PIB dos países. Em 2019, por exemplo, o Brasil teve um gasto equivalente a 4% do PIB (R\$ 290 bilhões) para reparar os danos resultantes da corrosão (BRASILMINING, 2020).

Nesta perspectiva, pesquisadores trabalham há muito tempo com a intenção de diminuir os custos, através da criação de barreiras contra a corrosão. Desenvolver novas ligas, fazer metalizações, utilizar inibidores são algumas das formas encontradas. Outra maneira é desenvolver e utilizar revestimentos que, por algum motivo, sejam mais resistentes à corrosão (ARAÚJO, et al, 2020). Permeados neste contexto é que o presente trabalho se insere.

3.3 Filmes nanoestruturados de TiO₂

A nanotecnologia é uma ciência que dedica ao estudo e manipulação de estruturas moleculares a fim de obter materiais com propriedades intrínsecas e em escala nanométrica. Nos últimos anos é a responsável pelo desenvolvimento de materiais em diversas áreas como medicina, engenharia, ciências e eletrônica, por exemplo. Este ramo da ciência traz constantes avanços apesar de estar relacionado a estruturas muito pequenas, permitindo atingir o que em alguns anos atrás não era possível. Por esta razão, é uma das áreas mais importantes em pesquisas a nível mundial (EMBRAPA, 2021).

O impacto da nanotecnologia no mercado impulsiona diversos setores onde o desenvolvimento de materiais em pequena escala tem possibilitado inúmeras aplicações como, por exemplo, em tinturas automotivas, cosméticos e medicamentos. A nanotecnologia também pode ser utilizada para revestir superfícies e, nesta perspectiva, um exemplo seria a obtenção de filmes finos com propriedades modificadas (ALBINO, 2021).

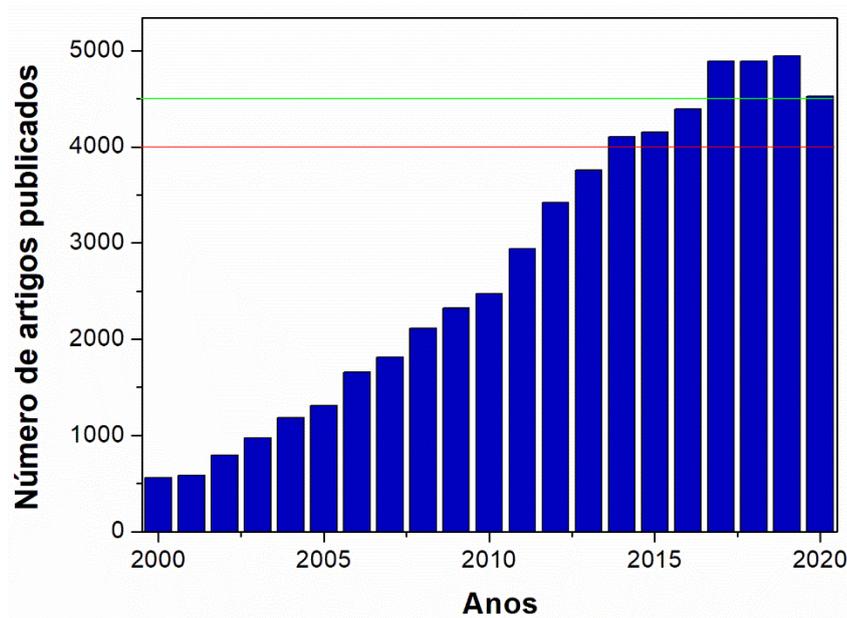
Para Abadias (2018), é possível a obtenção de filmes em escala nanométrica (de 1–100 nm), micrométricos (de 0,1–100 µm) e milimétricos (de 0,1–100 mm). Desta forma, este autor sugere que filme é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões (no caso de filmes finos), organizada em camadas e inserida em uma superfície.

Devido à sua escala, os filmes finos utilizados como revestimentos necessitam de uma superfície física para suporte conhecida como substrato. O substrato ideal é aquele que fornece um suporte mecânico para o filme depositado, sem que o mesmo influencie nas características do filme (ABADIAS, 2018).

Devido aos constantes avanços tecnológicos, às novas fenomenologias e as propriedades dos materiais na nano e micro escala, o número de pesquisas relacionadas a filmes nanoestruturados significativamente. A literatura apresenta vários trabalhos dedicados a obtenção de filmes finos por diferentes técnicas, dentre os materiais estudados na forma de filmes finos destacamos o dióxido de titânio (TiO₂) (ALTOMARE, 2014).

A busca por entender e melhorar as propriedades do dióxido de titânio tem repercutido em um aumento significativo de pesquisas e publicações relativas ao tema, como mostra a figura 15 a seguir.

Figura 15: Histograma de artigos publicados com o caractere TiO₂ no título.

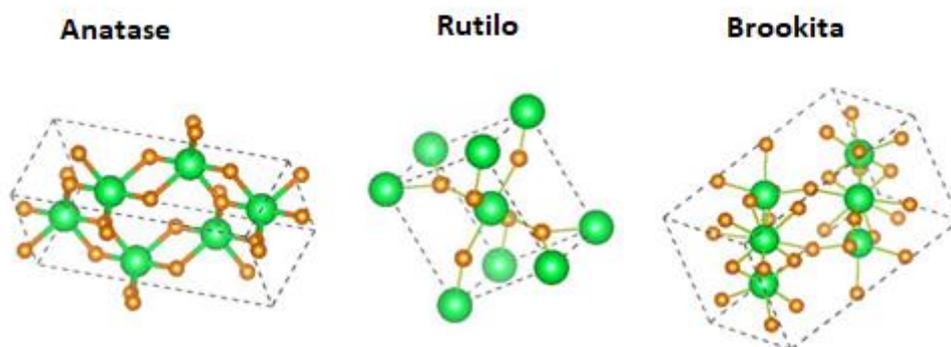


Fonte: Autor, 12/01/2021. (Dados extraídos do portal CAPES PERIÓDICOS). Artigos com “TiO₂” no título.

O dióxido de titânio é um semicondutor e apresenta interessantes propriedades relacionadas com suas estruturas cristalinas, o que o confere ao mesmo diferentes aplicabilidades. As fases cristalinas de TiO₂ são conhecidas como anatase, rutilo e brookita. Cada uma dessas formas alotrópicas possui diferentes parâmetros de rede e propriedades (REYES-CORONADO, 2008; DIEBOLD, 2003).

A formação de determinada fase está relacionada com o tamanho inicial das partículas e com as condições experimentais de síntese. Entretanto, a forma de obtenção da fase brookita não é bem consolidada na literatura devido a sua baixa simetria e metaestabilidade (ALTOMARE, 2014). Em relação à obtenção das demais fases cristalinas, a anatase é cineticamente favorecida, enquanto a rutilo é mais estável termodinamicamente (MANERA, 2012).

De forma geral, o diâmetro das nanopartículas de TiO₂ tem grande influência na fase obtida. Kityakarn (2013) relata que a fase anatase é termodinamicamente estável para diâmetros menores que 11 nm, a brookita é estável na faixa de 11 nm a 35 nm, enquanto que a fase rutilo é estável para diâmetros maiores que 35 nm. As estruturas cristalinas das fases anatase, brookita e rutilo estão representadas na figura 16.

Figura 16: Estruturas cristalinas do TiO₂.

Fonte: Vitoreti, 2017, p. 1494.

A preparação das nanopartículas de TiO₂ engloba três aspectos principais: a síntese, a modificação da superfície com metais e a aplicação dessas nanopartículas nas mais diversas áreas do conhecimento. A preparação de nanopartículas com superfícies modificadas pela incorporação de metais é de grande interesse devido à expectativa por novas propriedades que apresentem vantagens em determinadas aplicações (ANTON; BRAGA, 2015).

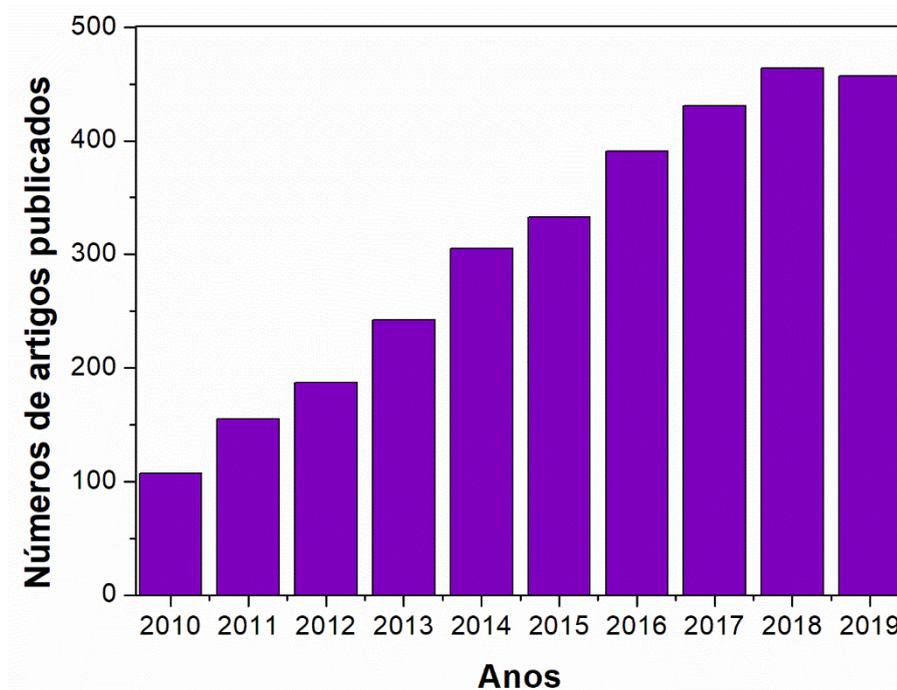
Para aumentar a hidrofiliabilidade de filmes de TiO₂, tem sido usada a estratégia de dopar esse material com outros elementos químicos, como, por exemplo, o nióbio. Além disso, a dopagem com nióbio confere a esses filmes a propriedade de TCO (óxidos condutores transparentes traduzido do inglês *Transparent Conductive Oxide*), com aplicações em células fotovoltaicas e superfícies autolimpantes (MORAIS, et al, 2020).

Além disso, os átomos de Ti são dispostos na rede cristalina do TiO₂ como íons de Ti⁴⁺ enquanto que o nióbio (substitucional) entra na rede cristalina como íon Nb⁵⁺. Dessa forma, cada átomo de Nb, em solução sólida, fornece um elétron adicional, o qual é injetado na banda de condução da rede cristalina, podendo alterar significativamente as propriedades físico-químicas dos filmes TiO₂:Nbⁿ⁺ (MORAIS, et al, 2020). Neste sentido, é proposta a preparação do TiO₂ com incrementos de nióbio para acompanhar o potencial preventivo à corrosão em relação à adição de íons de nióbio.

3.4 Nióbio e seus óxidos

O nióbio é um elemento químico que apresenta propriedades físicas e químicas de grande interesse pelas indústrias como a sua supercondutividade e a resistência dada a ligas metálicas. No que tange o interesse deste trabalho, o nióbio apresenta elevada resistência à corrosão nos mais diversos meios. Tendo isso em vista, o nióbio se torna um metal importante para estudo e agregação de valor com sua utilização em novos materiais. Com isso, o estudo da dopagem do TiO_2 com o nióbio tem atraído interesse nos últimos anos, como é possível observar na figura 17.

Figura 17: Histograma do quantitativo de artigos publicados com o assunto “Nb doped TiO_2 ”.

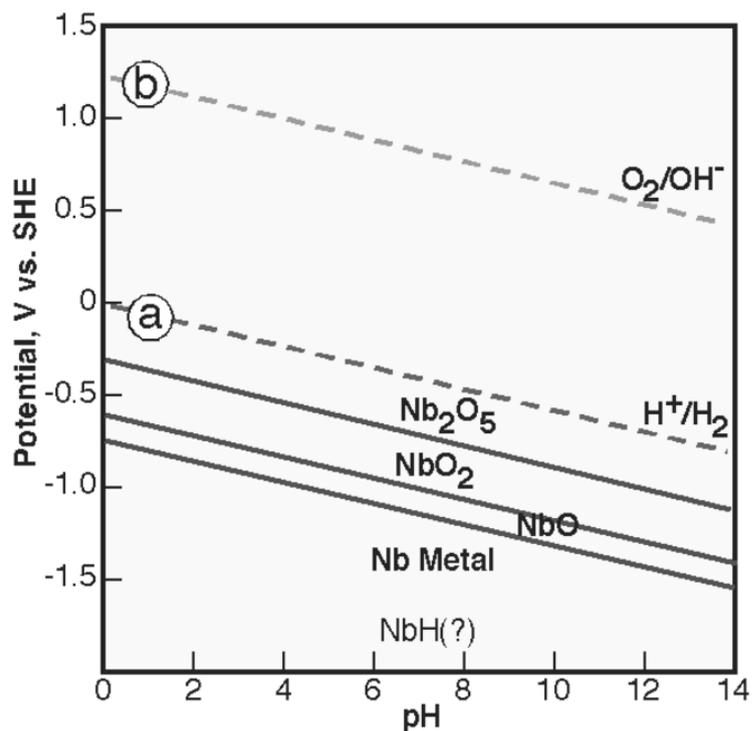


Fonte: Autor, 12/01/2021. (Dados extraídos do portal CAPES PERIÓDICOS). Artigos com “Nb doped TiO_2 ” no título.

Na natureza, é encontrado na forma dos mais variados óxidos, pois em condições ambientes o nióbio forma instantaneamente uma camada protetora de óxido de nióbio na superfície evitando que o metal sofra oxidação. Por esse motivo o nióbio é resistente à corrosão em meios ácidos exceto na presença de ácido fluorídrico e ácido sulfúrico (QUELHAS, 2007).

Através do diagrama de Pourbaix a 25°C do sistema Nb-H₂O, figura 18, observa-se que há uma tendência do metal de se passivar, tanto em meios redutores quanto em oxidantes apresentando o domínio de Nb₂O₅ (QUELHAS, 2007).

Figura 18: Diagrama de Pourbaix a 25°C do sistema Nb-H₂O.



Fonte: Santandrea, 2018.

Através do diagrama observa-se que em toda a faixa de pH há uma tendência do metal em passivar, tanto em meios redutores quanto em meios oxidantes predominando na forma de óxido de nióbio V. É percebido também que os óxidos NbO e o NbO₂ são instáveis em água e em soluções aquosas, já o Nb₂O₅ apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas. De tal forma, o nióbio e seus óxidos têm grandes potenciais de aplicação para a área de corrosão, pois possui a tendência de minimizar os efeitos da corrosão em situações comuns de processos industriais.

Atualmente, as pesquisas sobre a inserção de nióbio e seus óxidos na estrutura do TiO₂ têm crescido, embora a sua utilização como filme fino protetivo a corrosão ainda permaneça escassa na literatura. Tendo em vista as propriedades mencionadas do nióbio e seus óxidos

principalmente na presença de meios redutores contendo cloretos criou-se o interesse por investigar o potencial de prevenção dos filmes finos a base de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ através do método sol-gel.

3.5 Método sol-gel

Os métodos de fabricação de filmes nanoestruturados de diferentes materiais têm recebido enorme atenção e importância entre as tecnologias modernas, pois permitem o controle de espessura e das propriedades em nível molecular (DURÁN, 2006). Diversas técnicas são utilizadas na deposição dos filmes finos, tais como feixe de íons, por plasma, por pulso de alta energia, deposição química de vapor, aspersão térmica por plasma, sol-gel e outras (SESSCHAN, 2002).

O termo *sol-gel* é utilizado para descrever uma larga classe de processos de síntese de materiais no qual uma fase sólida (denominada *gel*) é formada por meio da gelificação de uma suspensão coloidal (denominada *sol*). A secagem deste gel pode então gerar um gel seco e um subsequente tratamento de aquecimento/calcinação é utilizado para remover resíduos de síntese, estabilizar o gel, densificar ou cristalizá-lo (HIRATSUKA, et al, 1995; BENVENUTTI, et al, 2009).

O processo sol-gel permite a preparação de materiais em várias formas como materiais particulados, filmes finos, entre outros, com propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza (PISCITELLI, et al, 2010).

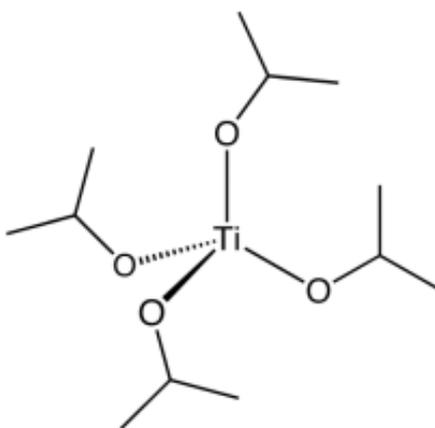
Quando comparado às outras técnicas, o método sol-gel se destaca por não apresentar a necessidade de condições especiais de trabalho como altas temperaturas e a utilização de grandes fontes de energia, sendo uma técnica com custo energético baixo. Inicialmente essa técnica gera materiais amorfos e com grande carga de matéria orgânica em sua matriz. Desta forma, tratamentos térmicos são necessários para a obtenção de materiais porosos e nanocristalinos, com diferentes propriedades físicas (BRINKER; SCHERER, 1990).

Neste contexto, o método sol-gel, utilizado com benefícios da síntese de nanopartículas de TiO_2 pelo método sol-gel incluem a obtenção de cristais nanométricos com alta pureza em baixas temperaturas, possibilidade de controle estequiométrico do processo e produção de

materiais com uma homogeneidade química satisfatória (YOU, 2014; BRAGA, 2014). As desvantagens da técnica sol-gel são poucas, tais como o alto custo dos alcóxidos metálicos utilizados, dificuldade na estabilização da solução precursora e sua toxicidade (LOPES, 2015).

Devido a dificuldade de estabilização da solução precursora, para a confecção de filmes finos é importante manter a viscosidade da solução entre 2 e 10 cP. Para isso, são adicionadas substâncias na solução que torna tardia o processo de gelificação do sol. Essas substâncias normalmente funcionam como agentes quelantes que se ligam ao alcóxido metálico, evitando as reações de gelificação antes da deposição (HIRATSUKA, et al, 1995; BENVENUTTI, et al, 2009). Um dos alcóxidos metálicos utilizado na síntese de soluções precursoras de filmes finos é isopropóxido de titânio IV - IPT, visto na figura 19:

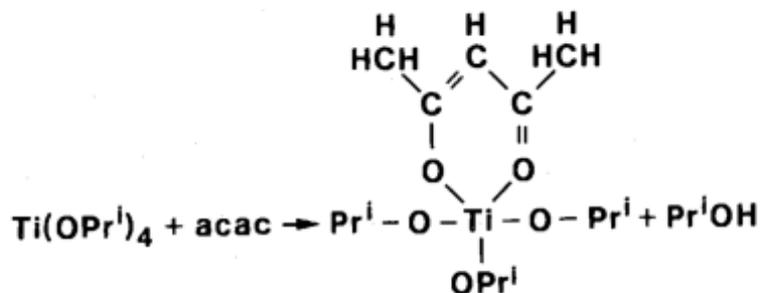
Figura 19: Estrutura do isopropóxido de titânio (IV) – Precursor para o TiO₂.



Fonte: GOMES, 2017, p.14.

O IPT possui alta carga parcial positiva no titânio fazendo com que ele sofra as reações de polimerização e gelificação de forma rápida. Para evitar a gelificação acelerada da solução precursora é importante a utilização da acetilacetona – AcAc como agente quelante. A figura 20 mostra o complexo formado entre o IPT e a AcAc.

Figura 20: Reação entre o alcóxido de titânio e a acetilacetona.



Fonte: Brinker, Scherer, 1990.

As características e propriedades da solução precursora dependem de alguns fatores que afetam as reações como: pH, temperatura e tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos, razão molar entre a H₂O e o alcóxido, temperatura e tempo de envelhecimento e secagem. Com o controle destes parâmetros é possível variar a estrutura, morfologia e as propriedades do material (GOMES, 2017).

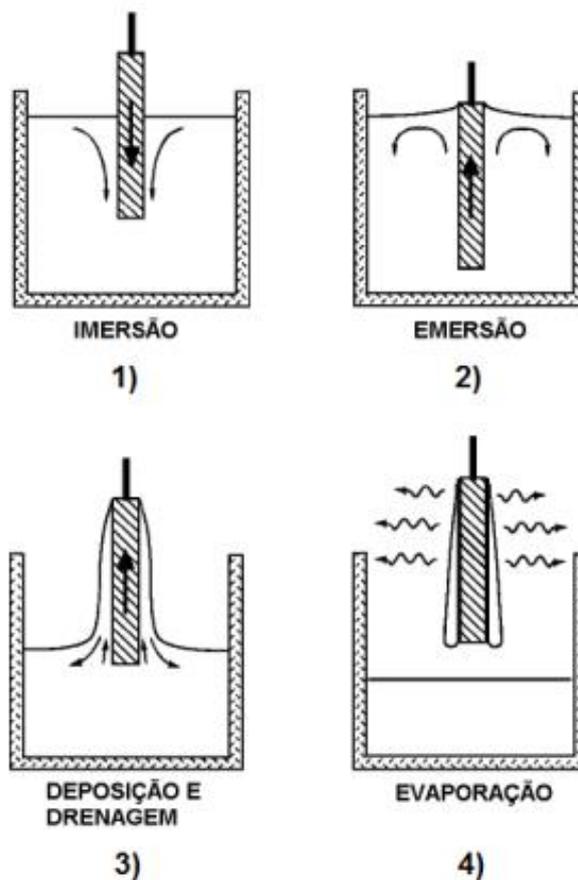
Nesta perspectiva, adaptações foram necessárias para a obtenção de uma nova composição do filme fino em estudo, uma vez que, o mesmo apresenta, além de TiO₂, o nióbio ou seus óxidos e, estudos anteriores com essa composição são escassos.

Uma vez obtido o sol-gel para preparação de filmes finos, o mesmo necessita de ser depositado sobre a superfície de interesse. Os processos mais conhecidos que utilizam esse tipo de solução são: processo de imersão ou *dip-coating*, spin-coating e spray-coating (PENA, 2016; GAN, 2014; GUO, et al, 2015).

3.6 Método *dip-coating*

O método *dip-coating* ou imersão consiste em mergulhar o substrato de interesse na solução precursora e retirá-lo com as condições de tempo de imersão e velocidade controladas. A espessura do filme tem influência das propriedades físico-químicas da solução como sua viscosidade e densidade. Esta técnica é considerada simples e, por isso, é muito utilizada nos processos em pequena escala. A figura 21 evidencia as etapas envolvidas no processo de imersão do substrato na solução precursora (NASSAR, et al, 2003).

Figura 21: Etapas do método *dip-coating*.



Fonte: GOMES, 2017, p.16.

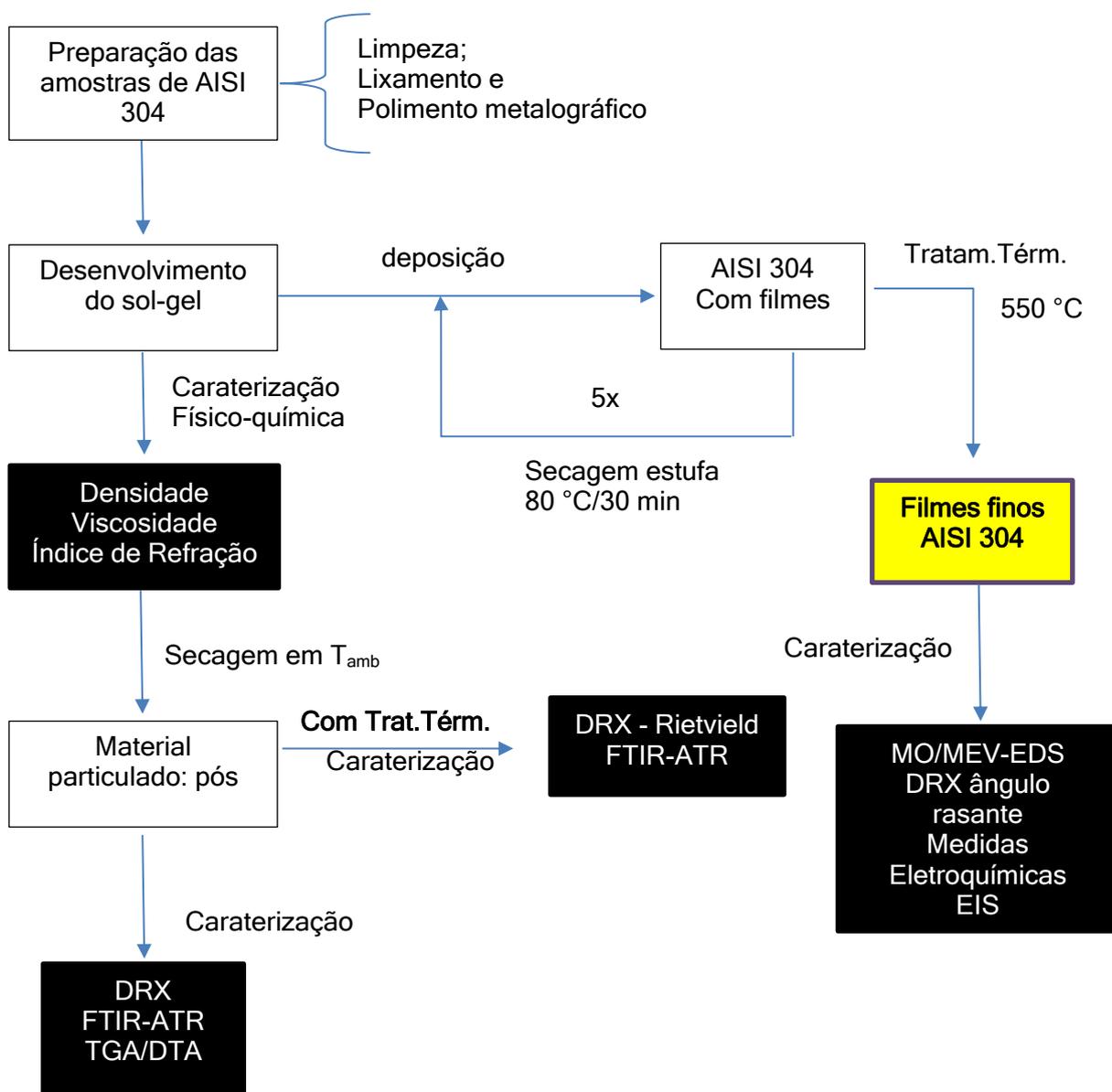
A deposição do revestimento ocorre quando acontece o espalhamento natural e homogêneo na superfície do substrato pelos efeitos combinados de arrasto viscoso e ascensão capilar. A evaporação de substâncias voláteis ocorre levando à solidificação do revestimento final (BRINKER; SCHERER, 1990).

O revestimento formado sobre o substrato possui grande quantidade de matéria orgânica e, desta forma, é importante um tratamento térmico de secagem para remover os solventes presentes. Esse processo de secagem precisa acontecer entre cada camada de deposição e, após a última deposição é realizado um processo de calcinação para remoção de todo material orgânico e água presente no filme fino. A temperatura de calcinação pode gerar filmes finos de dimensões nanométricas e com diferentes morfologias (BRINKER; SCHERER, 1990).

4 METODOLOGIA

Para alcançar o desenvolvimento da presente pesquisa e atingir os objetivos propostos, uma sequência de atividades foram executadas conforme esquematizado na figura 22 a seguir.

Figura 22: Fluxograma com a metodologia proposta.



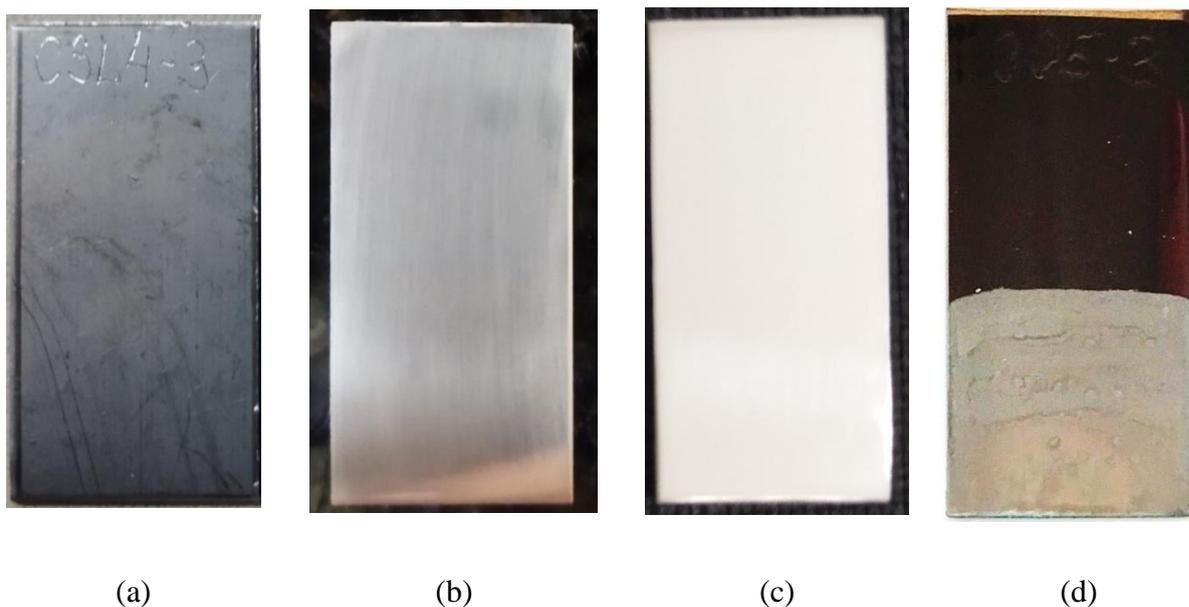
Fonte: Autor, 2022.

4.1 Preparação dos sistemas

4.1.1 Preparo dos substratos metálicos de aço inoxidável 304

Os substratos são constituídos por aço inox 304 (doador pela APERAM), cortados nas dimensões de 15×30mm. Os substratos foram lixados com as lixas metalográficas de granulometria de 600 e 1000 *mesh* e, polidos com pasta diamante JP4 e JP1/2 em uma politriz e lixadeira metalográfica da marca TECLAGO modelo PL02E. Posteriormente, os substratos foram tratados com uma mistura de água e sabão alcalino, enxaguados com água destilada, lavados com *i*-propanol e secados. A preparação das amostras está representada na figura 23.

Figura 23: Substratos metálicos AISI 304 (a) sem lixamento, (b) lixado, (c) polido, (d) com filme e tratamento térmico.



Fonte: Autor, 2021.

4.1.2 Desenvolvimento e preparo das soluções precursoras dos filmes de TiO_2 e TiO_2/Nb_2O_5

O Oxalato de Nióbio Amoniacal (ONA) utilizado para a preparação dos filmes foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e apresenta, segundo o teste de solubilidade realizado, maior solubilidade em metanol do que nos demais álcoois. O teste de solubilidade está descrito no apêndice A desse trabalho.

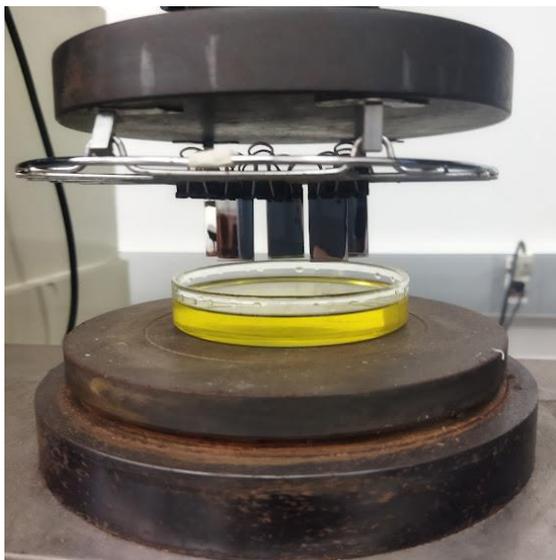
A solução precursora foi preparada da seguinte forma: (I) preparou-se uma solução de isopropóxido de titânio (IPT) em acetilacetona (AcAc) e outra solução de oxalato de nióbio amoniacal em metanol na temperatura de 25°C, sob agitação. (II) Em seguida e, ainda sob agitação adicionou-se o catalisador ácido nítrico (HNO_3) 0,5 mol.L⁻¹ até pH = 2. Manteve-se o sistema sob agitação, até a completa homogeneização. A proporção entre os reagentes seguiu a seguinte razão molar: IPT:ONA:H₃COH:AcAc = (1- χ): χ :38,3:0,7, respectivamente e com x correspondendo aos valores $\chi=0$; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07 e 0,1.

4.1.3 Deposição do sol-gel sobre o substrato metálico – dip-coating.

A deposição do sol-gel sobre a superfície do substrato de aço inoxidável 304, previamente limpo, foi realizada pelo método de imersão “*dip-coating*”, utilizando um equipamento com controle de velocidade e tempo de imersão iguais a 10 mm/min e 3 minutos, respectivamente. O funcionamento da máquina de tração utilizada para esse procedimento está contido no apêndice B.

A espessura do filme foi controlada pelo processo “*layerbylayer*” onde, após cada imersão, o filme foi seco em condições ambientes e, posteriormente, levado à estufa a 80°C por 20 min, formando a 1ª camada; novamente imerso na solução e seco, 2ª camada, e assim sucessivamente. Neste trabalho foi realizada a deposição de 5 camadas em todas as amostras. O sistema utilizado para a deposição está representado na figura 24.

Figura 24: Deposição pelo método de imersão com tempo e velocidade controlada.



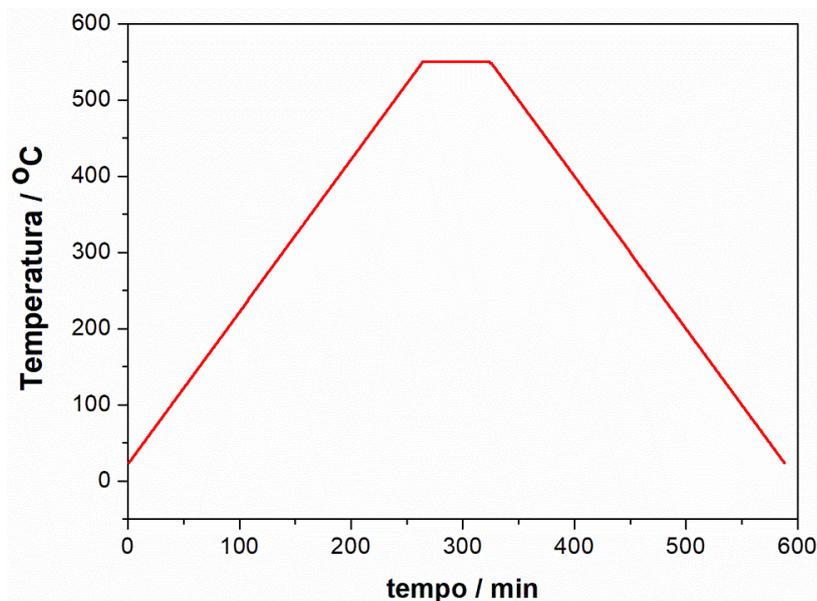
Fonte: Autor, 2021.

4.1.4 Tratamento térmico

As placas de aço inox recobertas conforme descrito na seção anterior foram submetidas ao seguinte tratamento térmico em uma mufla refratária COEL HW4900: (I) Aquecimento lento ($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a partir da temperatura ambiente até 550°C ; (II) Calcinação durante 1 hora; (III) Resfriamento lento de aproximadamente $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura ambiente. Taxa de resfriamentos lentos são utilizadas para produzir filmes finos cristalinos.

A figura 25 evidencia o processo de aquecimento/resfriamento empregado na etapa de tratamento térmico para a obtenção dos filmes finos.

Figura 25: Curva do tratamento térmico empregado.



Fonte: Autor, 2021.

4.2 Caracterização físico-química das soluções precursoras

- *Picnometria*

As medidas de densidade (ρ) das soluções precursoras foram realizadas por picnometria. O picnômetro vazio, com água destilada e com as soluções precursoras, foi pesado em balança analítica. Medindo-se a temperatura da água, determinou-se o volume do picnômetro vazio e, posteriormente, os valores das densidades das soluções em estudo foram determinados.

- *Refratometria*

As medidas de índice de refração das soluções precursoras foram obtidas através de um refratômetro de bancada ABBE que trabalha em uma faixa de índice para o equipamento do laboratório $1,300 < n_D < 1,700$.

- *Potencial hidrogeniônico - pH*

O controle do $\text{pH} = 2$ das soluções foi realizado com uma fita de pH, da MCororpHast™ (Merck, Alemanha), na faixa de 0 – 14.

- *Viscosidade*

O método utilizado para medir o coeficiente de viscosidade (η) se baseia na medida do tempo de escoamento de um líquido através de um tubo capilar. O viscosímetro de Cannon Fenske foi utilizado para realização dessas medidas. Neste viscosímetro, mediu-se o tempo gasto para o líquido fluir, sob a influência da gravidade, através de um tubo capilar de raio e comprimento conhecidos de um reservatório superior de volume definido (V) para um reservatório inferior. Pela equação de Poiseuille [1], tem-se:

$$\eta = \frac{\pi.r^4.g.h}{8.V.L} . \rho . t \quad \text{eq. [1]}$$

Onde:

η = *coeficiente de viscosidade*

t = *tempo gasto para o líquido fluir*

ρ = *densidade do líquido*

r e L = *raio e comprimento do capilar* V = *volume do reservatório superior*

h = *diferença de altura das marcações nos reservatórios*

g = *aceleração da gravidade.*

Determinou-se a viscosidade do fluido desejado em relação à viscosidade da água, numa determinada temperatura. Desta forma, após algumas simplificações pertinentes, a razão entre os coeficientes de viscosidade do líquido (η_1) e da água (η_2) é dada pela equação 2:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1.t_1}{\rho_2.t_2} \quad \text{eq.[2]}$$

Tendo, portanto, os valores de densidade e o tempo de escoamento para a água e para a solução

em estudo, medidos em triplicata, foi calculada a viscosidade relativa das soluções precursoras dos filmes finos com o uso da equação 2. A figura 26 mostra os equipamentos utilizados para as medidas físico-químicas das soluções.

Figura 26: Equipamentos utilizados para as medidas do sol-gel (a) densidade (b) viscosidade (c) índice de refração.



(a) Picnometria



(b) Viscosimetria



(c) Refratometria

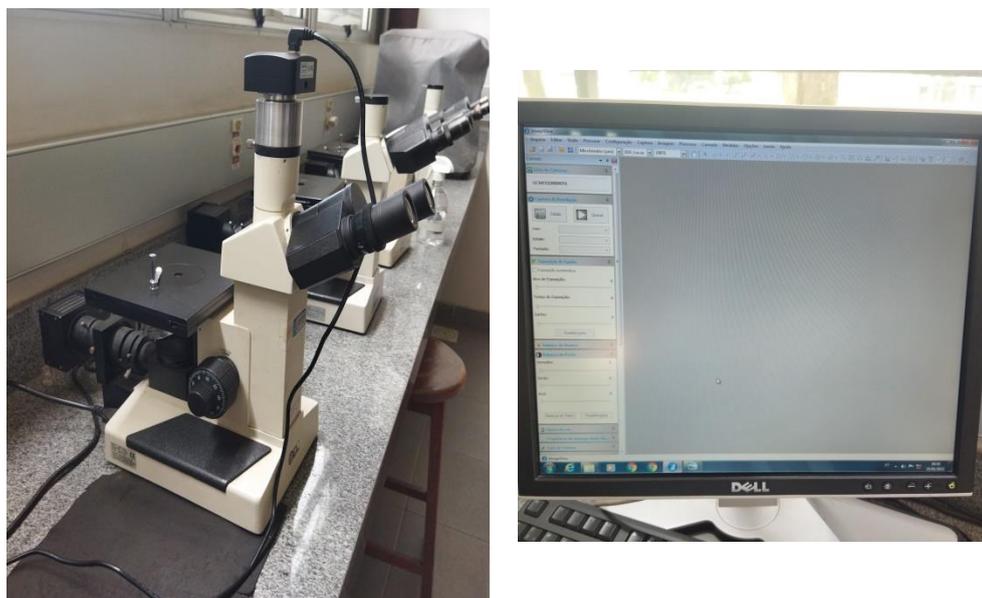
Fonte: Autor, 2021.

4.3 Caracterização dos filmes e material particulado

- *Microscopia de superfície*

Utilizando um microscópio da marca BEL PHOTONICS® acoplado ao software ImageView® versão 4.11 foram capturadas imagens da superfície do substrato metálico com os filmes finos já depositados. A figura 27 mostra o equipamento utilizado.

Figura 27: Microscópio utilizado na obtenção de imagens da superfície do substrato.



Fonte: Autor, 2021.

- ***Difração de raios X (DRX)***

As amostras foram inseridas no sistema de amostragem de um difratômetro de raios SHIMADZU XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER, no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, utilizando um tubo de cobre com radiação filtrada do Cu K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), a 40 KV e faixa de análise 2θ de 10° a 80° , no modo “stepscan”, com step de $0,02^\circ$, tempo de coleta de 3 segundos, com acessório para filme fino e ângulo rasante de $0,9^\circ$. Os dados de difração de raios X dos pós tratados termicamente foram refinados utilizando o método Rietveld. Esse refinamento consiste em adequar os dados experimentais aos dados teóricos de DRX já consolidados na literatura. Para obtenção dos parâmetros e ajustes de refinamento foi utilizado o programa PowderCell for Windows versão 2.4.

Com esta técnica determinou-se as fases cristalinas presentes nos filmes e nos materiais particulados preparados, possibilitando acompanhar a evolução dos perfis cristalográficos com a incorporação de nióbio na estrutura do TiO $_2$.

- ***Análise Térmica (TGA)***

A análise térmica simultânea TGA/DTA foi realizada em um equipamento HITACHI STA7200RV pertencente ao Laboratório de Farmácia - UFJF-GV. Para esta análise, foram

colocadas cerca de 2 mg das amostras em cadinho de alumina as quais foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera dinâmica de ar sintético e N₂ a 110 mL.min⁻¹. Com a análise térmica foi possível investigar o comportamento térmico (temperatura de decomposição, de fusão e de transição vítrea) dos materiais particulados TiO₂/Nb⁵⁺

- ***Microscopia Eletrônica de Varredura-EDS***

A microscopia eletrônica de varredura equipado com detector EDS permite realizar análises morfológicas e de composição nos filmes preparados. As imagens foram obtidas em equipamento BRUKER, VEGA3 SBH EP e software Tescan versão 4.2.30.0 disponível na Universidade Federal de Itajubá campus Itabira.

- ***Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)***

Para análise das bandas de absorção molecular dos materiais particulados em estudo, foi utilizado um espectrofotômetro FTIR-ATR NICOLET 380 da Perkin Elmer, na faixa espectral de 4000 e 700 cm⁻¹. Esta técnica permite acompanhar as bandas de absorção molecular associadas às ligações químicas presentes no material Nb₂O₅/TiO₂.

4.4 Medidas eletroquímicas e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Uma célula eletroquímica de compartilhamento único de três eletrodos, com capacidade de 50 mL, foi utilizada para realizar os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês “Open Circuit Potencial”), curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O conjunto de três eletrodos foi formado pelo corpo de prova de aço inox 304 como eletrodo de trabalho, uma placa de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). Para uso como eletrodo de trabalho, os corpos de prova (com dimensões 15 mm × 30 mm) tiveram uma área previamente delimitada com a fita protetora para galvanoplastia. Desta forma, a área eletroquimicamente ativa do corpo de prova foi 0,28 mm². Como meio corrosivo, foi empregada uma solução de ácido clorídrico 2 mol.L⁻¹ preparada em água ultrapura.

O equipamento utilizado nos ensaios eletroquímicos foi um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N (Metrohm) gerenciado pelo software Nova (Versão 1.11) instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Os ensaios de curva de polarização potenciodinâmica foram realizados aplicando-se a técnica de voltametria de varredura linear (LSV, do inglês “Linear Sweep Voltammetry”) com janela de potenciais de $-0,55$ V a $0,0$ V e velocidade de varredura de potenciais de $1,0$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. No caso dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, estes foram realizados com potencial aplicado igual ao OCP, intervalo de frequências de $100,0$ mHz a $10,0$ KHz (10 pontos.década⁻¹) e amplitude de 10 mV. Todas as medidas de curva de polarização e impedância foram realizadas após a medição do OCP durante 1 h para a sua completa estabilização.

Para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos pela EIS, foram necessários ajustes nos diagramas de Nyquist através do programa Mathcad Prime versão 9.0 e da equação de Havrilliak Negani (HN). A descrição HN, expressa na equação 3, foi proposta em função da resposta elétrica do sistema.

$$Z(\omega) = \frac{R}{[1+(i\omega RC)^\alpha]^\beta} \quad \text{eq [3]}$$

Onde Z representa a impedância complexa, R é o componente elétrico de resistência e C é a capacitância, ω é a frequência e os parâmetros α e β representam o “grau” de desordem do sistema.

Através das medidas eletroquímicas é possível determinar os potenciais de corrosão e pite e, também a corrente de corrosão. Esses parâmetros são essenciais para verificar a eficiência dos filmes desenvolvidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química das soluções precursoras

A produção de filmes finos através do método sol-gel requer condições apropriadas para a obtenção de soluções precursoras com o aspecto ideal à fixação pelo método *dip-coating*. Entre as propriedades físico-químicas de maior interesse têm-se a viscosidade. A tabela 3 revela os resultados de viscosidade, densidade e índice de refração em função do percentual de nióbio introduzido na matriz do TiO₂.

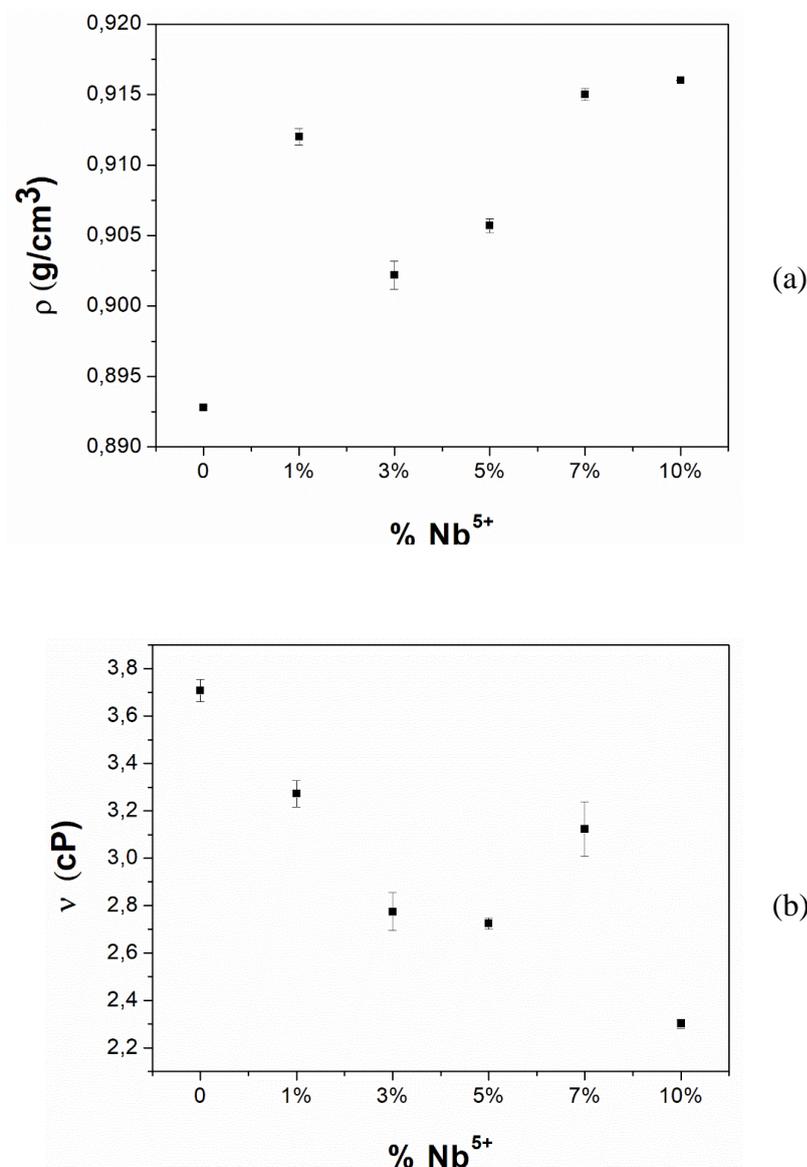
Tabela 3: Análise físico-química do sol-gel.

% Nb ⁿ⁺	Amostr a	Densidade (g/mL)	DESVPAD DENS	Viscosidade (cP)	DESVPAD VISC	Índice De Refração
0%*	C000	0,8928	0,0009	3,7073	0,0466	1,362
1%	C001	0,9120	0,0006	3,2722	0,0559	1,364
3%	C003	0,9022	0,0010	2,7744	0,0801	1,362
5%	C005	0,9057	0,0005	2,7250	0,0233	1,366
7%	C007	0,9150	0,0004	3,1230	0,1144	1,363
10%	C010	0,9160	0,0001	2,3018	0,0201	1,361

*0%: corresponde ao sistema de TiO₂ puro.

Em seus estudos, Brinker e colaboradores (1990) mostram que em sistemas sol-gel onde a viscosidade é inferior a 2 cP, não ocorre a ideal fixação do filme na superfície do substrato, fazendo com que ele tenha baixa durabilidade. Desta forma, a solução obtida apresenta, em relação à sua viscosidade, aspecto ideal para a fixação do filme no substrato de interesse.

Com os resultados obtidos na tabela 3, os gráficos de densidade e viscosidade, representados pela figura 28, em função do percentual de nióbio foram construídos para análise do comportamento das respectivas curvas.

Figura 28: Parâmetros físicoquímicos do sol-gel: (a) Densidade; (b) Viscosidade.

Com a adição de nióbio na matriz de dióxido de titânio, a densidade aumentou significativamente sendo explicado pela adição do ONA que possui elevada massa molecular que contribui para o aumento da massa da solução, mas o mesmo não ocorre para o volume, ou seja, a massa de ONA adicionada não representou aumento perceptível e significativo para o volume da solução. Já a viscosidade nestas condições apresentou um decréscimo acentuado de acordo com o aumento no percentual de ONA tornando essa solução adequada à deposição pelo método sol-gel.

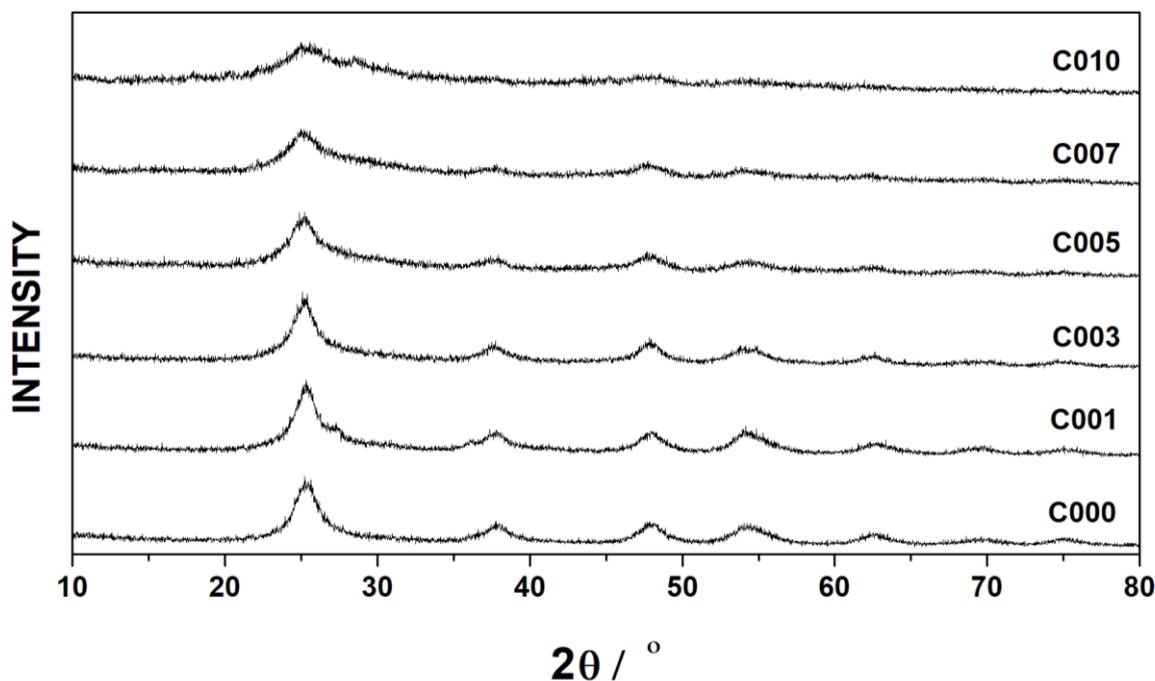
5.2 Caracterização do material particulado

5.2.1 DRX

A análise de DRX foi realizada para os pós antes e após o tratamento térmico. Os difratogramas obtidos para as amostras sem tratamento térmico estão representados na figura 29. De acordo com os resultados obtidos, o TiO_2 apresenta seus picos característicos nos valores de 2θ aproximados de 25° , 38° , 47° , 53° e 63° . Esses picos estão bastante alargados, demonstrando uma baixa cristalinidade do material obtido.

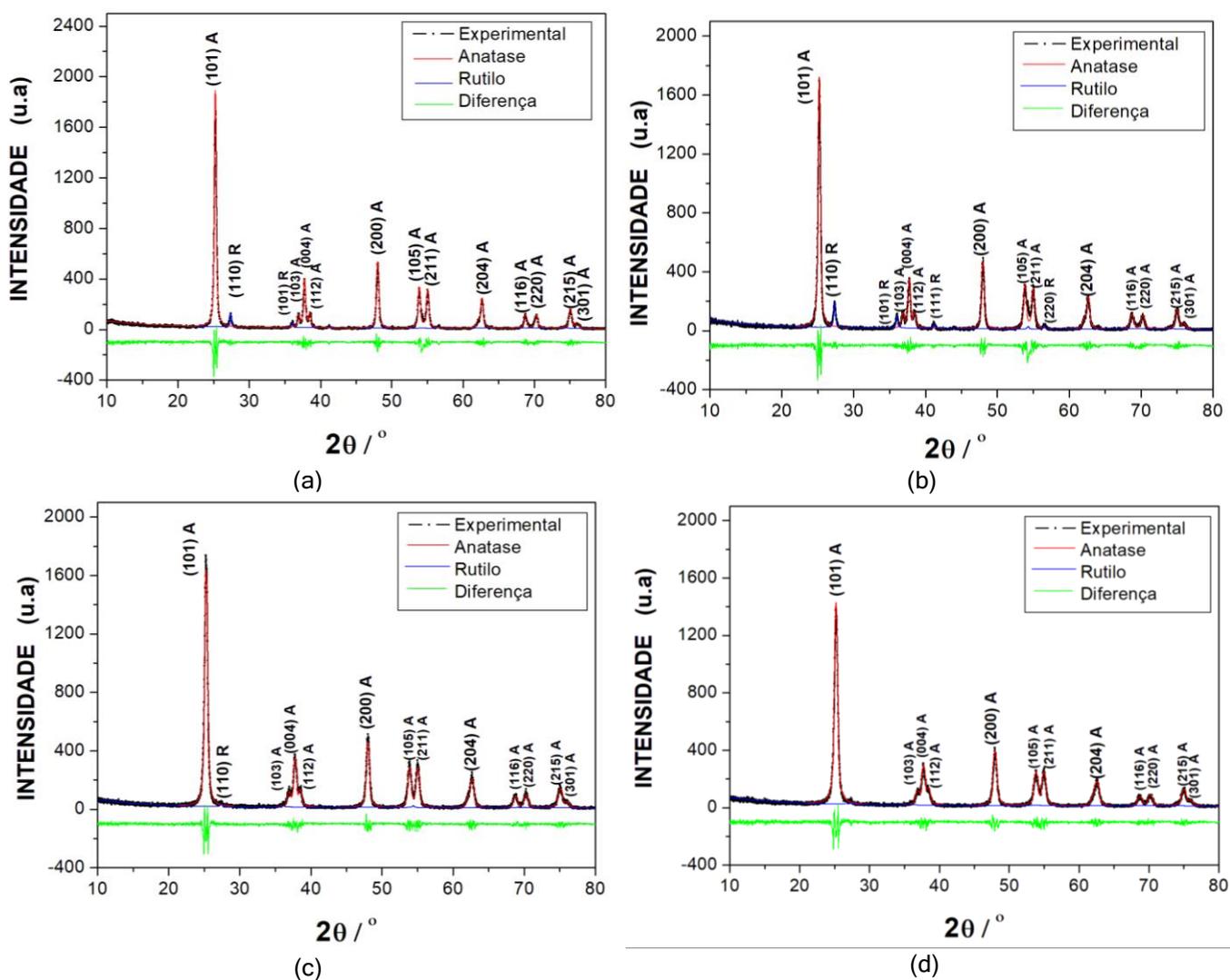
Através dessa análise e com o auxílio do PDF JCPDS n° 21-1272, que consta no anexo 1, é possível verificar que a fase cristalina predominante nas amostras é a anatase, uma vez que, os picos presentes são característicos dessa estrutura. É possível observar uma diminuição na intensidade dos picos, bem como seu alargamento com o aumento de íons de nióbio evidenciando, de acordo com Lu (et al.; 2016) e Potlog (et al.; 2015), a entrada de nióbio na rede cristalina do anatase, não segregando em uma nova fase de óxidos de nióbio. Entretanto, devido a presença de matéria orgânica antes do tratamento térmico os difratogramas apresentam muitos ruídos.

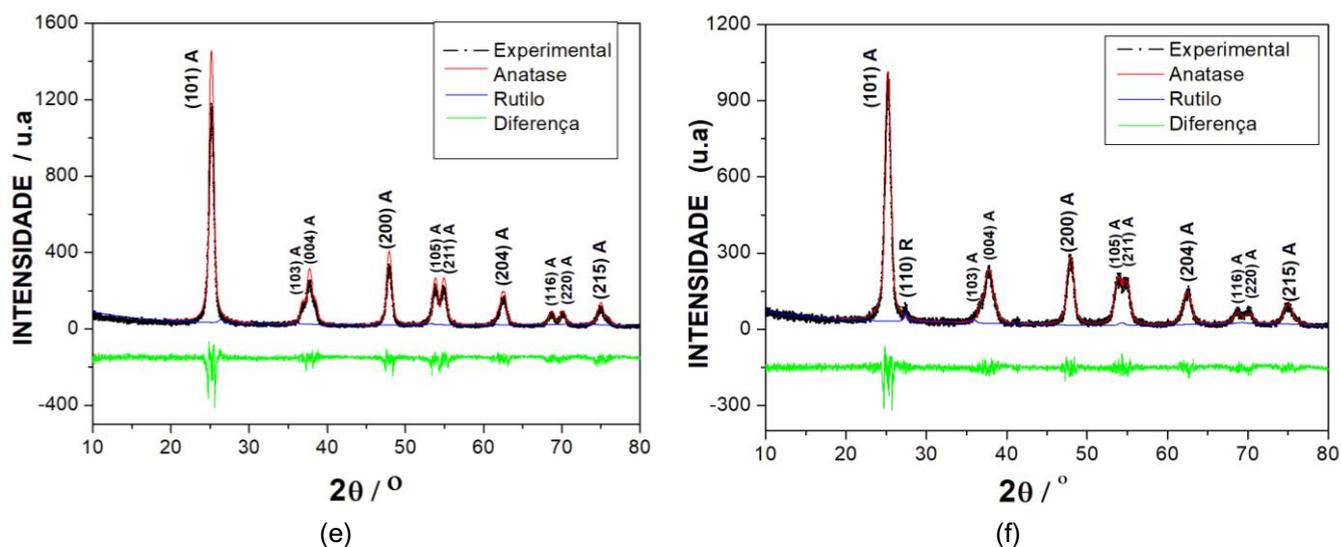
Figura 29: Difratograma dos pós sem tratamento térmico.



Para uma análise quantitativa foi empregado o refinamento Rietveld. Os difratogramas obtidos com refinamento Rietveld estão representados na figura 30. Para o refinamento foi utilizado a estrutura tetragonal com o grupo espacial número 141 (4/m mm) para a fase anatase, enquanto que para a fase rutilo a estrutura utilizada foi a tetragonal com grupo espacial número 136 (4/m mm).

Figura 30: Difratograma dos pós tratados termicamente a 550 °C.





A partir do refinamento Rietveld, estimou-se o percentual das fases presentes, os parâmetros de rede, volume da célula unitária e o diâmetro médio dos cristalitos. Esses resultados estão apresentados na tabela 4.

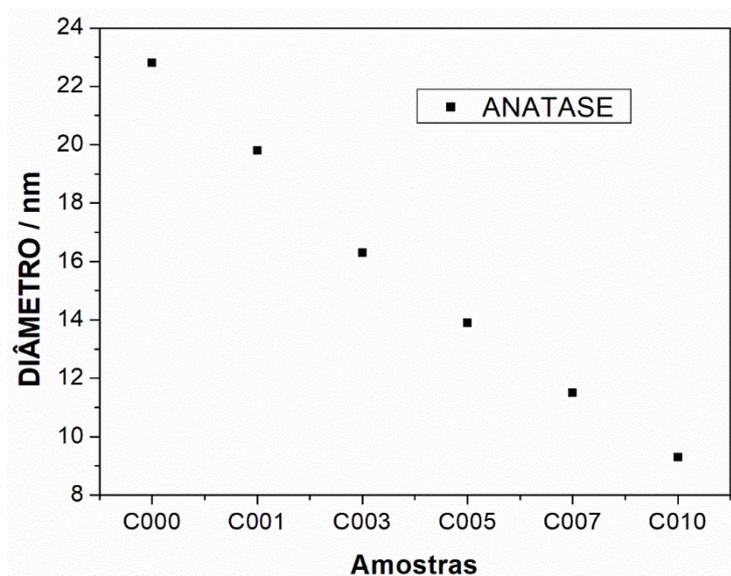
Tabela 4: Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld.

AMOSTRA	PERCENTUAL DAS FASES (%)	PARÊMTROS DE REDE (Å)		VOLUME (Å ³)	D (nm)
		a=b	c		
C000	A: 86,61	3,7794	9,5008	135,7	22,8
	R: 13,39	4,5878	2,9545	62,2	29,2
C001	A: 78,10	3,7804	9,4984	135,7	19,8
	R: 21,90	4,5882	2,9534	62,2	22,2
C003	A: 97,41	3,7818	9,5024	135,9	16,3
	R: 2,59	4,5928	2,9448	62,1	20,7
C005	A: 93,17	3,7830	9,5014	135,9	13,9
	R: 6,83	4,6318	2,9701	63,7	7,0
C007	A: 94,31	3,7841	9,4986	136,0	11,5
	R: 5,69	4,7512	2,9043	65,6	12,5
C010	A: 86,56	3,7848	9,4949	136,0	9,3
	R: 13,44	4,5789	2,9622	62,1	15,5

Os dados obtidos pelo refinamento permitem afirmar que dentro da faixa de concentração de íons de nióbio empregada o percentual mínimo para formação da fase anatase foi superior a 80%. Além disso, com a mudança nos parâmetros de rede do material, ocorreu um aumento significativo no volume da célula unitária podendo estar relacionado à diferença no raio iônico

do Nb^{5+} e do Ti^{4+} quando estes assumem o número de coordenação igual a 6 (0,780 Å; 0,745 Å respectivamente). Com o auxílio da equação de Scherrer verificou-se a dimensão nanométrica do filme com valores inferiores a 30 nm. É percebido ainda que com o aumento da concentração de íons de nióbio o diâmetro médio do cristalito diminui como mostrado na figura 31.

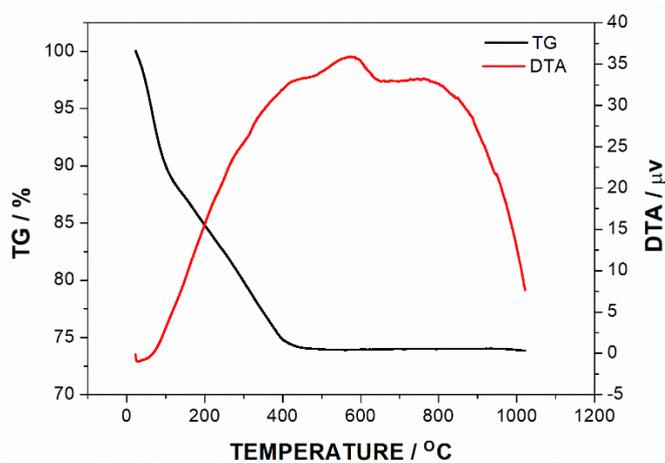
Figura 31: Diâmetro do cristalito da fase anatase de acordo com o percentual de íons de nióbio.



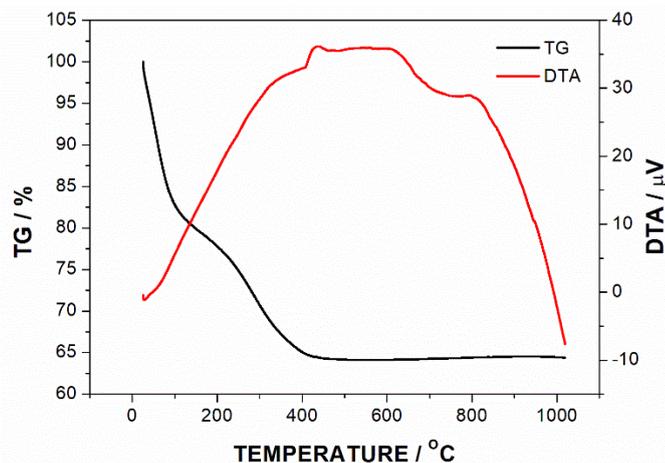
5.2.2 Análise térmica – TGA/DTA

As curvas de TGA mostram o perfil de perda de massa ocorrendo predominantemente em duas etapas: a primeira de temperatura ambiente até 150 °C atribuída a perda de água adsorvida e outros componentes voláteis residuais do processo sol-gel. A segunda etapa é observada na faixa de 150 °C até 400 °C atribuída a decomposição da matéria orgânica presente nos precursores e solventes. É observado que com aumento do percentual de Nb^{5+} a perda de massa é maior estando relacionada a matéria orgânica do precursor Oxalato de Nióbio amoniacal - ONA presente no pó durante o tratamento térmico. As curvas são mostradas na figura 32.

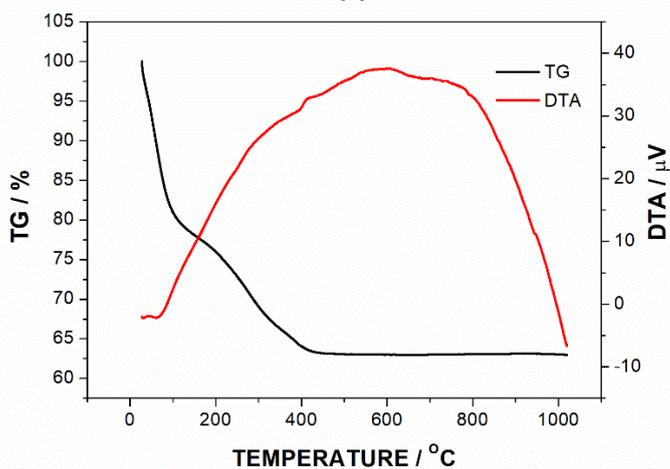
Figura 32: TGA/DTA do material particulado: (a) TiO₂ puro (b) C001 (c) C003 (d) C005 (e) C007 (f) C010



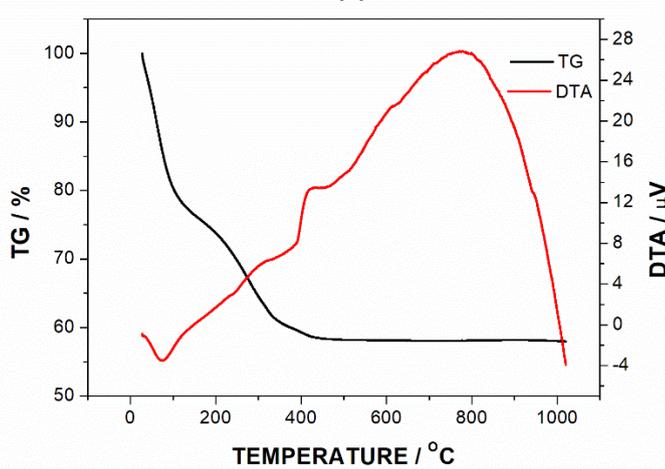
(a)



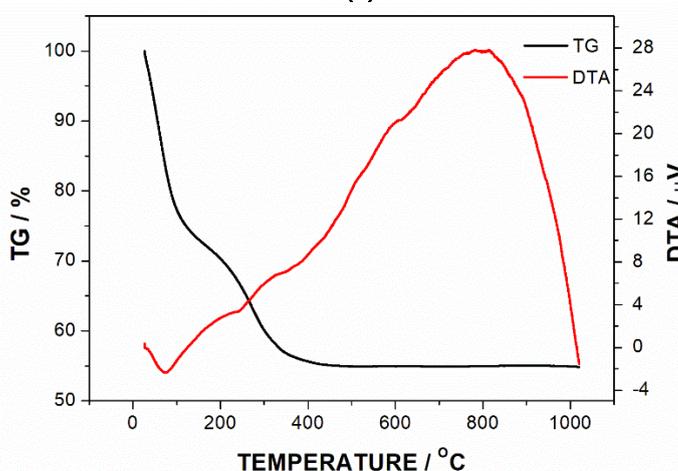
(b)



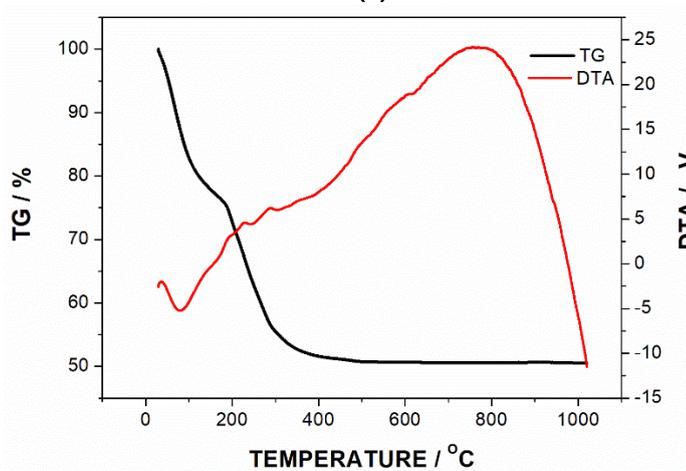
(c)



(d)



(e)



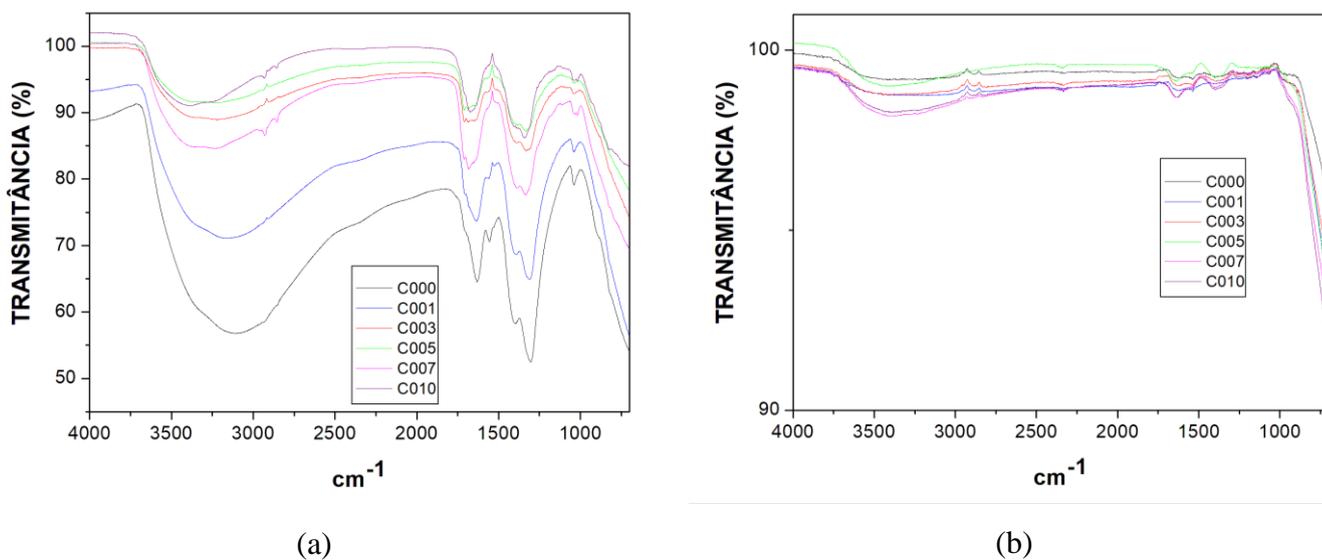
(f)

5.2.3 FTIR-ATR

Os resultados obtidos por FTIR-ATR, figura 33.a., mostram bandas entre 3500 e 3000 cm^{-1} referentes ao estiramento do grupo hidroxila e as bandas de absorção próximas a região de 1700 cm^{-1} são referentes ao grupo carbonila presentes nos precursores do filme. Após o tratamento térmico, figura 33.b., observa-se uma diminuição acentuada das bandas citadas, sugerindo que o tratamento térmico empregado nas amostras foi suficiente para remoção da matéria orgânica.

As bandas que aparecem entre 3000-3500 cm^{-1} de baixa intensidade e outra mais discreta entre 1600-1700 cm^{-1} , segundo Fleaca *et. al.*, estão relacionadas ao estiramento das ligações O-H das vibrações do grupo hidroxila, atribuídas à água de superfície adsorvida pela amostra do material particulado.

Figura 33: FTIR-ATR: (a) pós sem tratamento térmico, (b) pós com tratamento térmico.

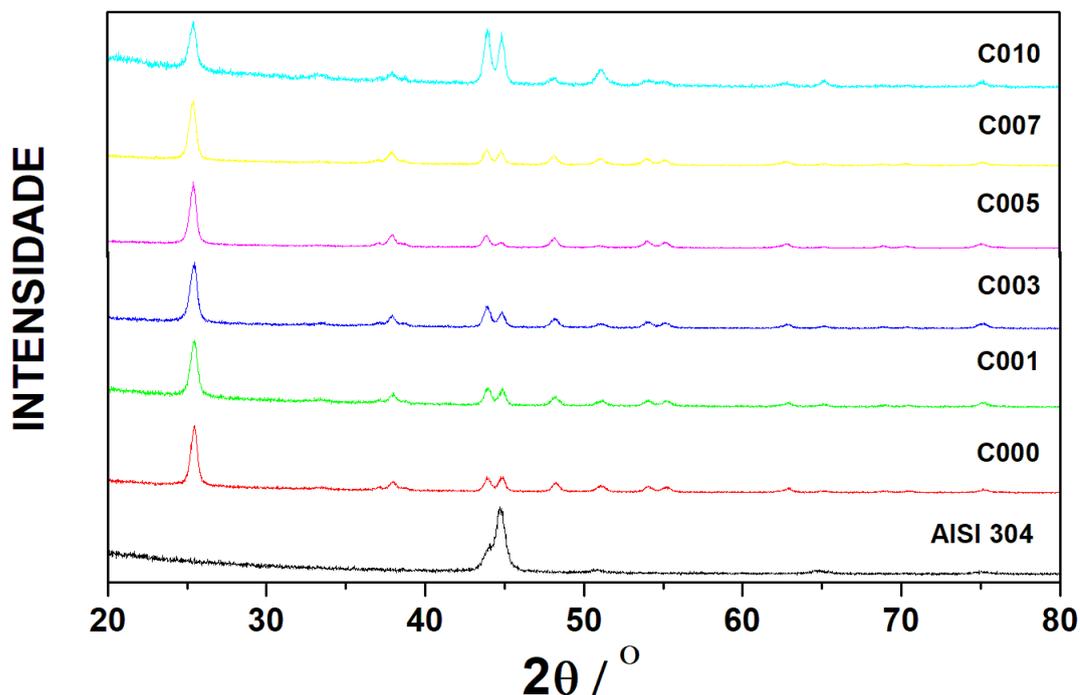


5.3 Caracterização dos filmes finos

5.3.1 Difração de raios X – ângulo rasante

Os difratogramas obtidos para os filmes revelam, qualitativamente, um sistema majoritariamente cristalino com predominância da fase anatase. Dentro da faixa de concentração de íons nióbio estudadas é possível observar um alargamento e deslocamento dos picos de TiO_2 , evidenciando uma substituição isomórfica dos íons de Ti^{4+} pelo Nb^{5+} na estrutura cristalina, confirmando os resultados obtidos pela análise DRX dos pós. A figura 34 mostra os difratogramas obtidos para a faixa de concentração em estudo.

Figura 34: DRX ângulo rasante nos filmes finos.



5.3.2 Microscopia Óptica e MEV/EDS

Imagens da superfície (MO e MEV) do substrato metálico foram realizadas para a visualização da morfologia dos filmes. Junto à análise de MEV foi realizado o EDS para estimar a composição química do filme, os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.

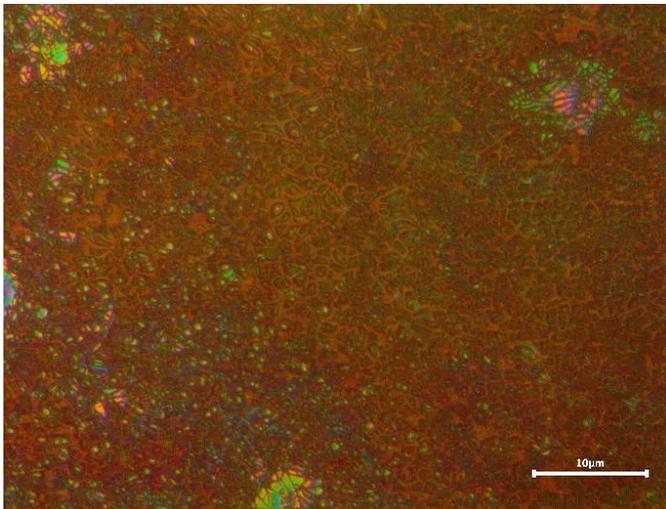
Tabela 5: Percentual real de Nb⁵⁺ nas amostras obtida por EDS.

Amostra	Composição percentual molar	
	Nominal	Experimental
C000	0% Nb ⁵⁺	0%
C001	1% Nb ⁵⁺	0,75%
C003	3% Nb ⁵⁺	2,42%
C005	5% Nb ⁵⁺	4,58%
C007	7% Nb ⁵⁺	5,54%
C010	10% Nb ⁵⁺	6,71%

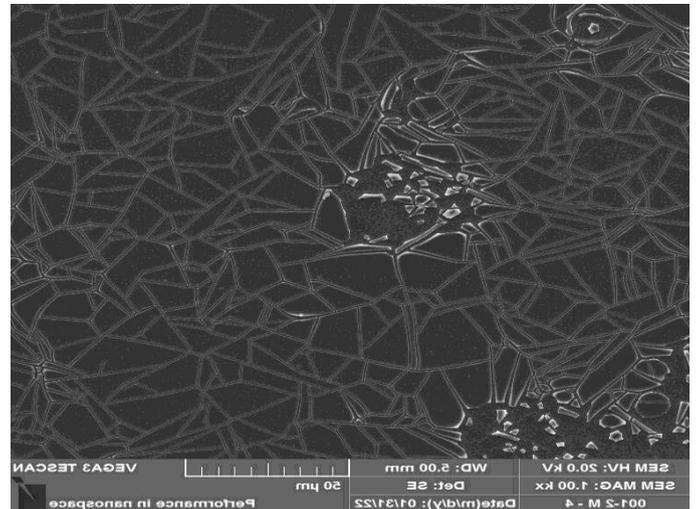
As micrografias, mostram que os filmes obtidos têm caráter predominante homogêneo, cristalino e se aderiram à superfície dos substratos de forma satisfatória para a faixa de concentração de nióbio na solução compreendido entre 1 e 5%. Os filmes de TiO₂ sem a

inserção de Nb^{5+} , apesar de cristalinos, apresentaram regiões de discontinuidades. As micrografias MO e MEV para essas concentrações estão mostradas na figura 6.

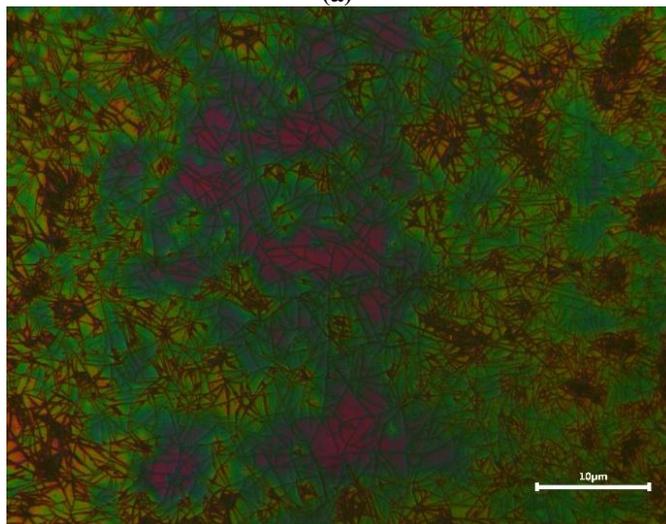
Figura 35: Microscopia óptica: (a) 1%, (c) 3%, (e) 5%. MEV: (b) 1%, (d) 3%, (f) 5%



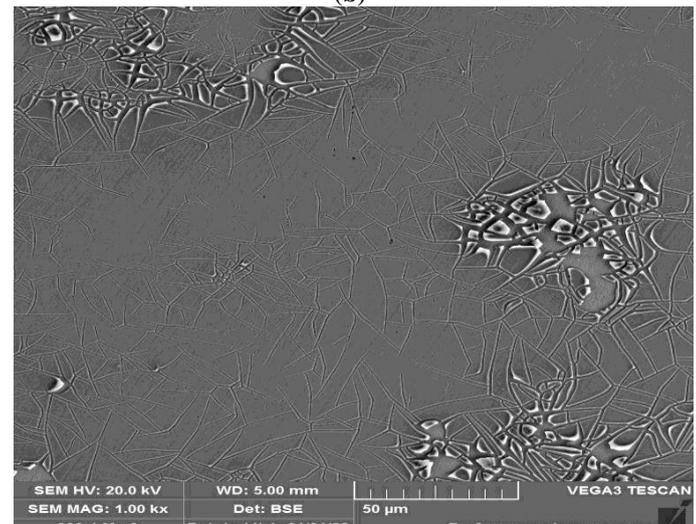
(a)



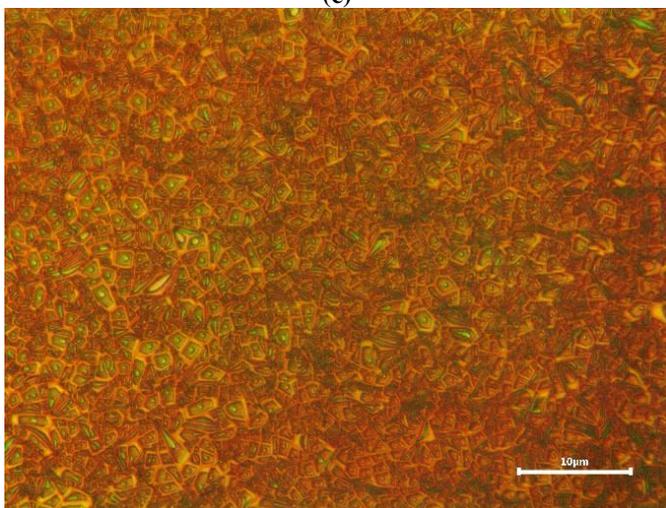
(b)



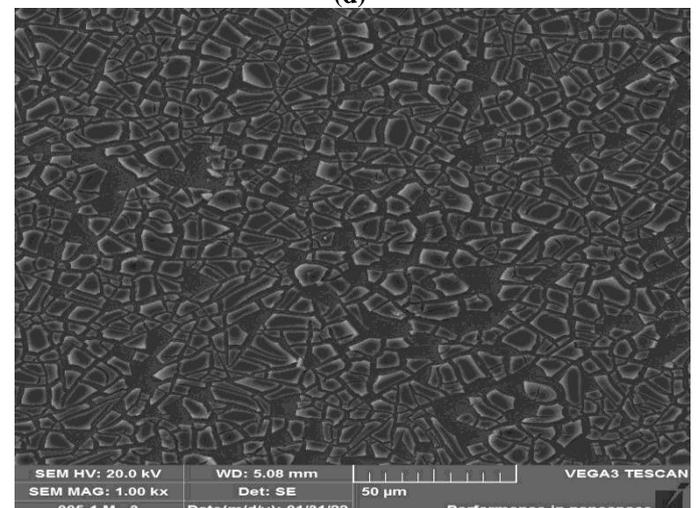
(c)



(d)



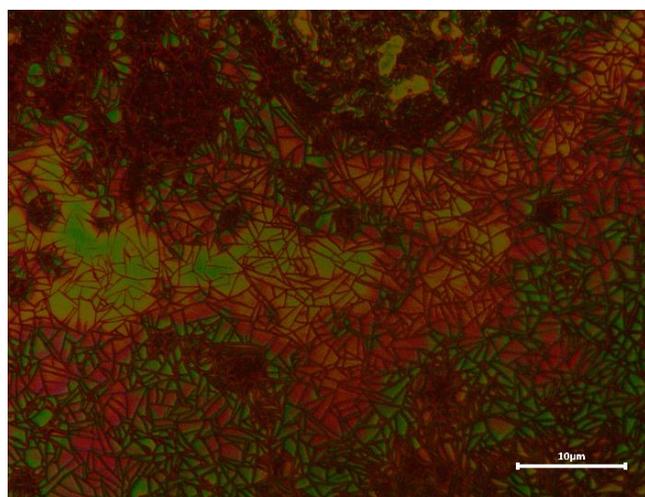
(e)



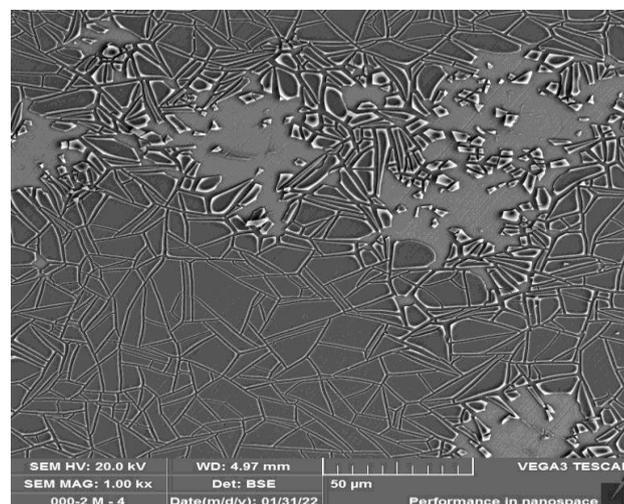
(f)

Para as demais concentrações de íons de nióbio (0, 7 e 10%) as imagens de MO e MEV, figura 36, revelam regiões de muitas irregularidades como trincas e descontinuidades do filme.

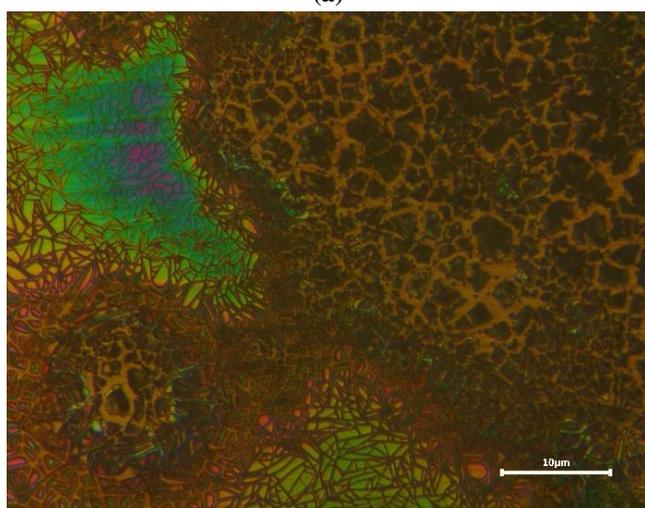
Figura 36: Microscopia óptica: (a) 0%, (c) 7%, (e) 10%. MEV: (b) 0%, (d) 7%, (f) 10%



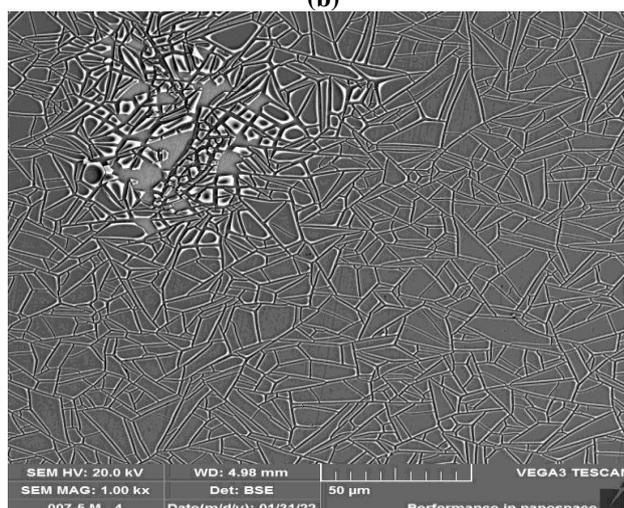
(a)



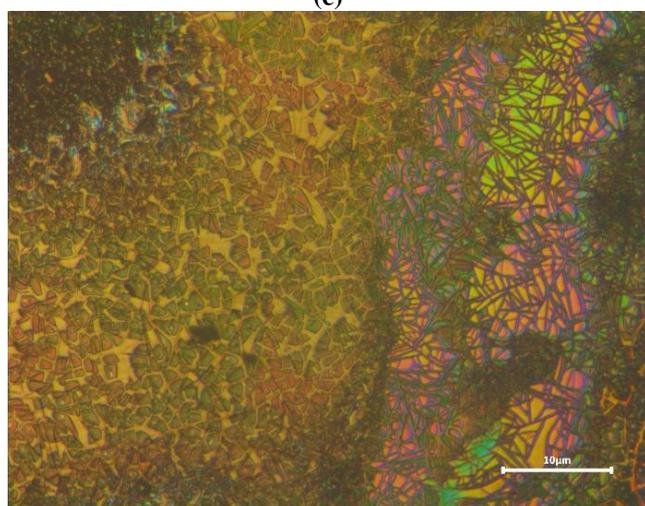
(b)



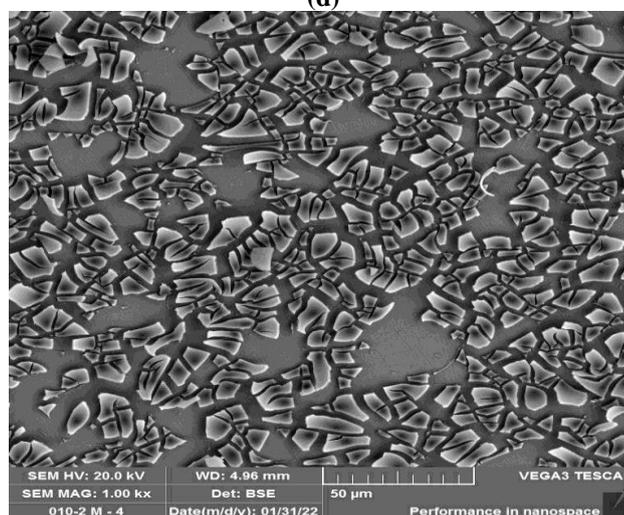
(c)



(d)



(e)

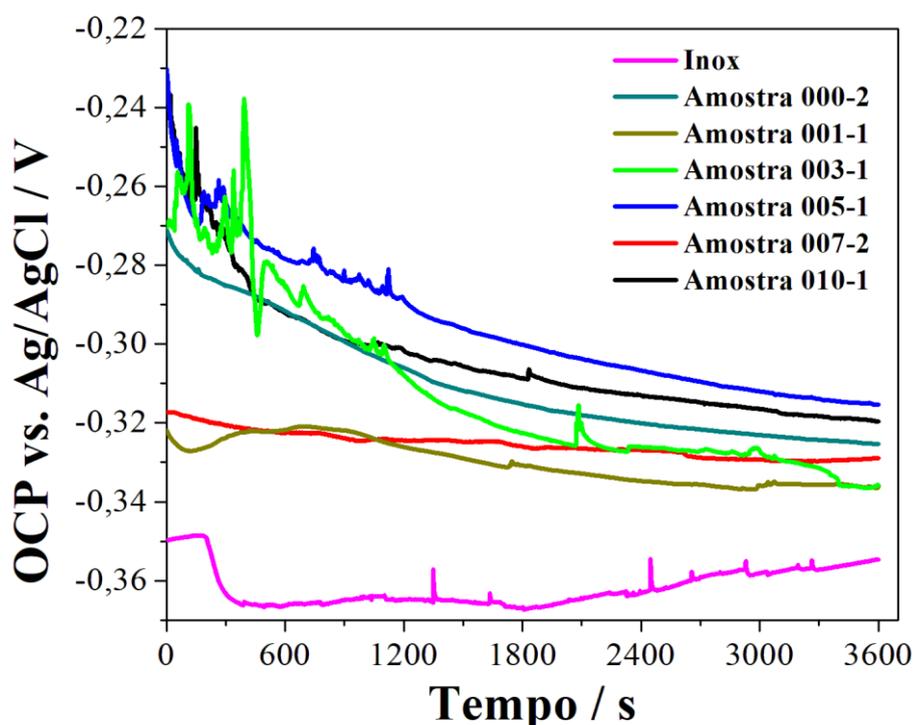


(f)

5.3.3 Medidas eletroquímicas

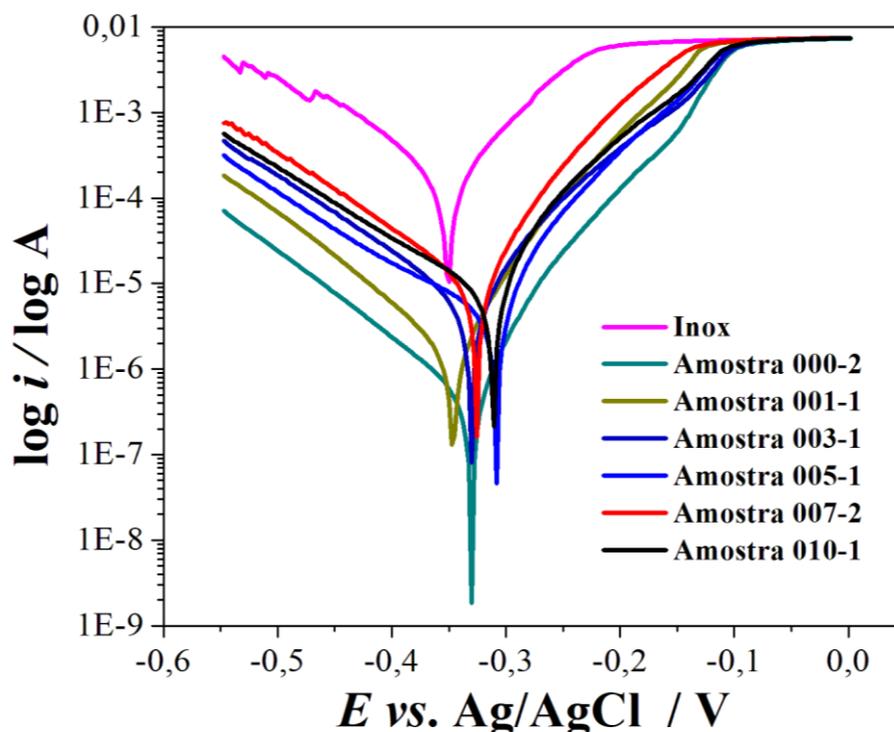
Os resultados do monitoramento da potenciometria de circuito aberto - OCP em solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹ são apresentados na figura 37. Os resultados obtidos para os filmes que contém íons de nióbio tenderam a se estabilizar na faixa de potencial de circuito aberto, em torno de -0,33 V a -0,31 V. Já para o aço inox o potencial de circuito aberto se estabilizou próximo a -0,36 V. Estes resultados sugerem que o potencial é alterado pela presença do íon nióbio na composição do filme deslocando as curvas para maiores valores do potencial de corrosão.

Figura 37: Curvas de potencial de circuito aberto.



Todavia, não é comum determinar qual sistema apresenta maior resistência à corrosão apenas pelas curvas de OCP. Para uma análise mais fidedigna faz-se necessário avaliar as curvas de polarização, figura 38, obtidas para as amostras de aço AISI 304 sem filme e com os filmes finos variando a razão molar de Ti⁴⁺ / Nb⁵⁺.

Figura 38: Curvas de polarização potenciodinâmica para as diferentes amostras obtidos em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹.



A partir da análise das curvas de polarização é possível inferir que os filmes finos desenvolvidos apresentaram maiores potenciais de corrosão, ou seja, esse revestimento conferiu ao substrato metálico maior prevenção à corrosão em meio ácido contendo íons cloreto para todas as concentrações de Nb⁵⁺ estudadas, sendo os maiores potenciais de corrosão (-308,38 mV e -311,05 mV) referentes as amostras de 5 e 10% de nióbio.

Alguns parâmetros obtidos pelo tratamento das curvas de polarização e pela equação de Tafel (equação 4) são apresentados na tabela 6.

$$\eta = b \cdot \log \frac{i}{i_0} \quad \text{eq [4]}$$

Onde η é o valor do sobrepotencial, b é o coeficiente angular das curvas de polarização (b_a para a curva anódica e b_c para a curva catódica) e i é a corrente elétrica.

Tabela 6: Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas em meio de HCl 2,0 mol/L.

Amostra	E_{corr} (mV)	b_c (mV dec⁻¹)	b_a (mV dec⁻¹)	i_{corr} (μA)	I (%)*	R_p (Ω)
Inox 304	-350,83	87,1	69,6	129,72	---	129,5
C000	-330,26	95,3	43,9	0,45	99,7	29122
C001	-346,71	85,9	49,4	1,45	98,9	9405,7
C003	-330,43	103,9	61,6	5,26	95,9	3191,4
C005	-308,38	137,5	42,1	3,93	97,0	3555,5
C007	-325,57	105,1	50,6	8,73	93,3	1700
C010	-311,05	125,2	46,4	7,02	94,6	2096,4

A corrente de corrosão (i_{corr}) é um importante parâmetro e se relaciona diretamente com a velocidade de corrosão dos processos eletroquímicos (GEMELLI, 2001). Assim, os resultados mostram uma menor taxa de corrosão para as amostras revestidas com filmes finos nas respectivas razões molares de 0, 1 e 5% de íons de nióbio, correspondendo a um potencial de supressão (I) superior a 97%.

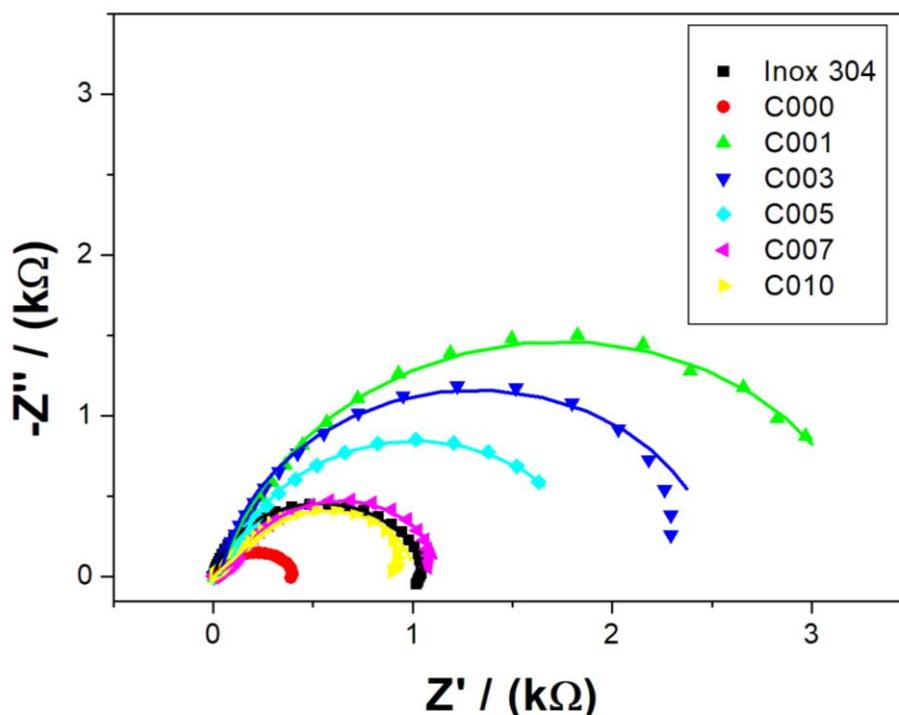
Para as demais razões molares, a corrente de corrosão se manteve bem abaixo da amostra sem revestimento (Inox 304), mas apresentaram as maiores correntes de corrosão. A inibição à corrosão localizada se mostrou eficiente para os filmes desenvolvidos superando o percentual de 90% de inibição corroborando os demais resultados apresentados. Resultados semelhantes de inibição à corrosão foram obtidos por Abd El Lateef e Khalaf (2016) para filmes de TiO₂ dopados com ZrO₂ na proteção de aço carbono. Ressalta-se que a proteção à corrosão não é sempre proporcional ao percentual de Nb⁵⁺ adicionado ao TiO₂.

As imagens de MEV, mostradas anteriormente, evidenciam a presença de regiões de descontinuidades impactando nas curvas de polarização podendo encobrir as relações de proporcionalidade entre o potencial de inibição à corrosão e o percentual de Nb⁵⁺.

5.3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS

Os resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica permitiram a construção do diagrama de Nyquist, figura 39, para a faixa de razão molar de íons de nióbio estudada. De tal forma, observa-se apenas um semicírculo para cada amostra cujo diâmetro diminui com o aumento dos íons de nióbio.

Figura 39: Diagrama de Nyquist obtidos para as diferentes amostras em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹. As linhas contínuas representam os ajustes teóricos de acordo com a equação de HN.



De acordo com essa técnica os filmes finos com a inserção de nióbio nas concentrações nominais de 1, 3, 5% apresentaram, nesta ordem, maiores resistências e, por isso são mais eficazes que os demais filmes finos, uma vez que, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência de polarização e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão (RIBEIRO; ABRANTES, 2015).

Todavia, ressalta-se que as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em uma pequena área do filme fino e, pode não representar valor correspondente para outra área, pois como visto nas micrografias os filmes apresentaram regiões de descontinuidades.

Ainda, para melhor visualização da resposta elétrica do sistema, foram construídos gráficos, figura 40 e 41, das componentes real e imaginária da impedância complexa dos filmes finos.

Figura 40: Gráficos das componentes real (Z') e imaginária (Z'') para a amostra de aço inoxidável sem revestimento.

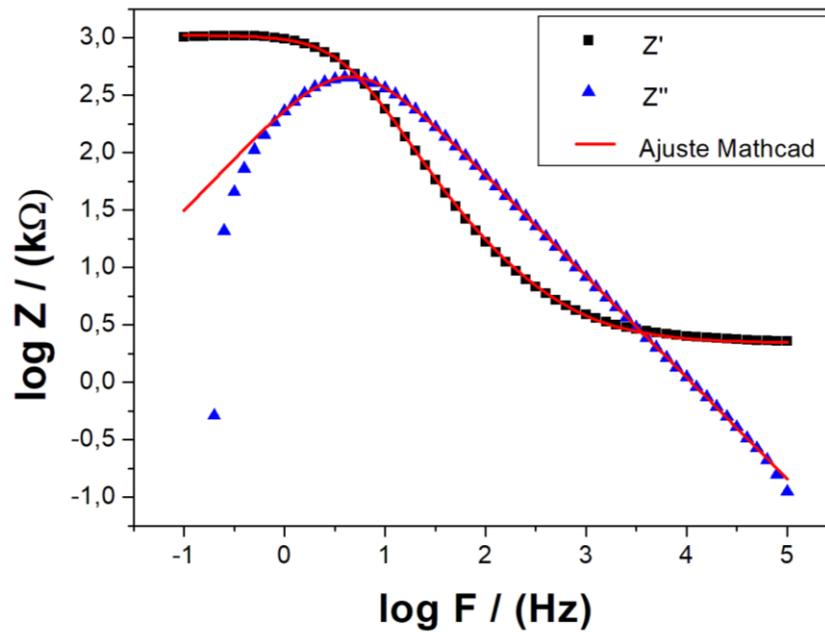
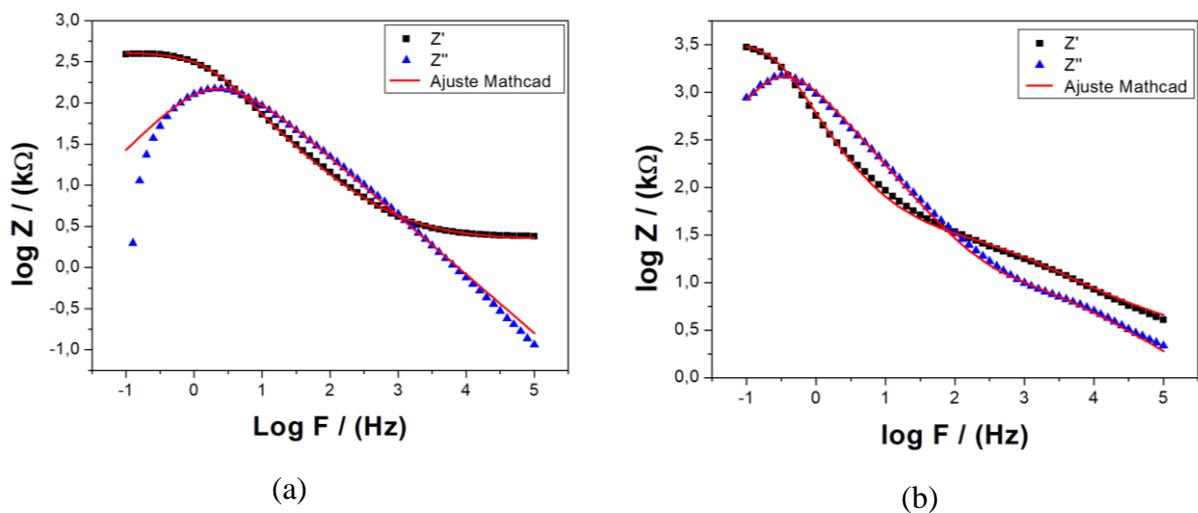
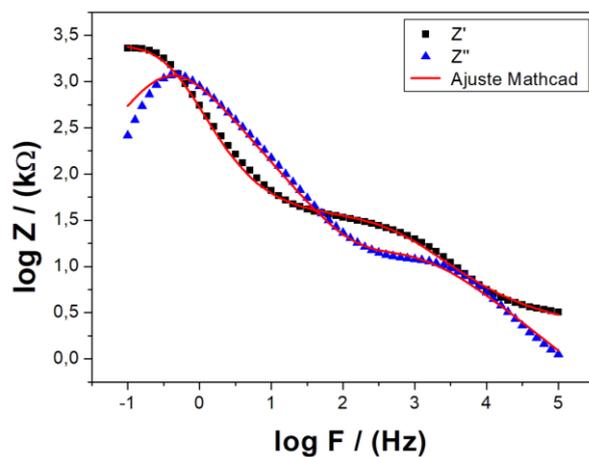
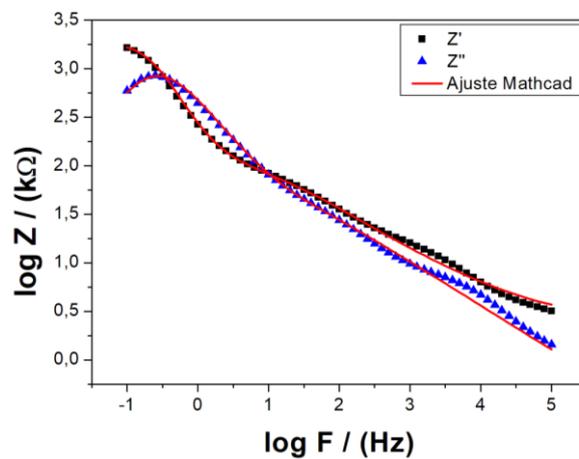


Figura 41: Gráficos das componentes real (Z') e imaginária (Z'') para os filmes finos: (a) C000; (b) C001; (c) C003; (d) C005; (e) C007; (f) C010.

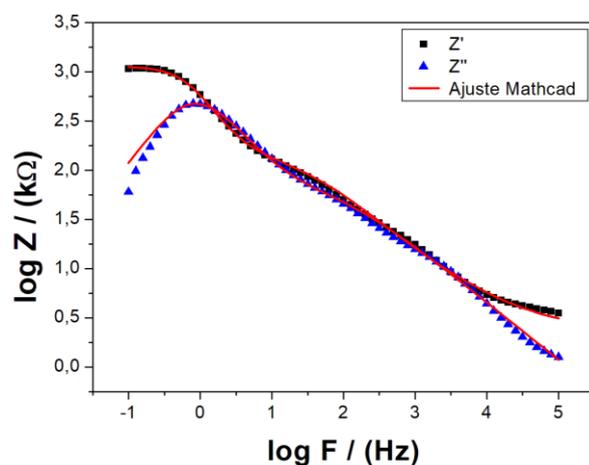




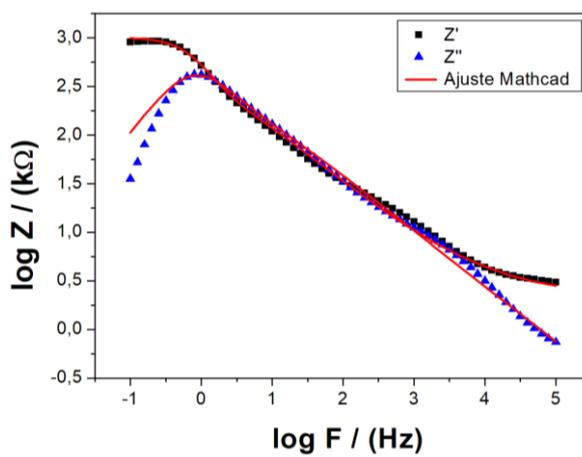
(c)



(d)



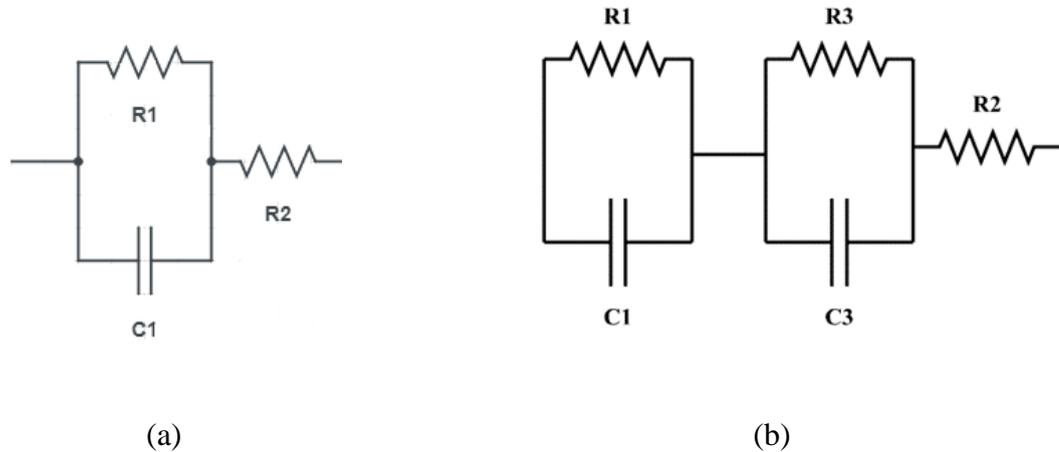
(e)



(f)

Para as amostras sem revestimento e com 0% de íons de nióbio, o circuito equivalente representado por uma combinação RC em paralelo e um resistor em série mostrado na figura 42.a, quem melhor se ajustou aos dados experimentais. Para as demais amostras, foi necessária a inserção de uma segunda combinação RC em paralelo, como mostrado na figura 42.b.

Figura 42: Circuito equivalente para: (a) Inox 304 e C000; (b) Demais concentrações.



As equações 5 e 6 mostram as impedâncias complexas implementadas para os ajustes teóricos-experimentais, que representam os sistemas das figuras 42.a e 42.b, respectivamente.

$$Z(\omega) = \frac{R1}{[1+(i\omega R1C1)^{\alpha_1}]^{\beta_1}} + R2 \quad \text{eq. [5]}$$

$$Z(\omega) = \frac{R1}{[1+(i\omega R1C1)^{\alpha_1}]^{\beta_1}} + R2 + \frac{R3}{[1+(i\omega R3C3)^{\alpha_3}]^{\beta_3}} \quad \text{eq. [6]}$$

Onde R1 e C1 correspondem a resistência de polarização e a capacitância de dupla camada associada a interface filme/solução; R2 é a resistência do eletrólito; R3 e C3 estão associados à formação de microrregiões de deformação na rede cristalina do TiO₂ com a inserção de nióbio conforme observado no DRX e no refinamento Rietveld.

Os valores obtidos com os ajustes para os parâmetros da equação HN (eq. 5 e 6) estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Componentes elétricos ajustados para as amostras.

	R1(Ω)	C1 (F)	α1	β1	R2(Ω)	R3 (Ω)	C3 (F)	α3	β3
Inox	1055	$3.5 * 10^{-5}$	0.92	0.96	2.2	-	-	-	-
C000	410	$2.0 * 10^{-4}$	0.84	0.85	2.2	-	-	-	-
C001	3250	$1.6 * 10^{-4}$	0.98	0.85	2.2	28	$9.0 * 10^{-6}$	0.60	0.73
C003	2490	$1.6 * 10^{-4}$	0.98	0.92	2.2	34	$7.0 * 10^{-6}$	0.74	0.85
C005	1800	$3.5 * 10^{-4}$	0.98	0.92	2.2	90	$9.0 * 10^{-5}$	0.66	0.68
C007	998	$2.0 * 10^{-4}$	0.98	0.92	2.2	135	$2.8 * 10^{-5}$	0.66	0.88
C010	780	$2.5 * 10^{-4}$	0.98	0.98	2.2	230	$1.2 * 10^{-4}$	0.66	0.85

Esses resultados evidenciam que o filme fino de TiO_2 é pouco eficaz na prevenção à corrosão do aço inox AISI 304 no meio estudado, uma vez que, a sua resistência à polarização (R1) foi cerca de 2,5 vezes menor. Já para as amostras revestidas com filmes de $\text{TiO}_2/\text{Nb}^{5+}$, principalmente, para a concentração de 1% de Nb^{5+} observa-se um aumento significativo na resistência à polarização (3 vezes maior). Entretanto, à medida que aumenta a concentração de Nb^{5+} essa resistência à polarização diminui, tornando inferior à resistência do inox a partir da concentração de 7%. Cabe ressaltar que esses resultados poder estar sujeitos às interferências das regiões de descontinuidades e trincas dos filmes tornando uma relação de proporcionalidade entre a resistência à polarização e a concentração de Nb^{5+} pouco evidente.

Em relação aos parâmetros de desordem do sistema, α e β , os mesmos evidenciam maior organização dos transportadores de carga de acordo com o aumento de Nb^{5+} . Para a resistência do eletrólito (R2), a mesma manteve-se constante (2,2 Ω), já que a solução foi a mesma para todas as análises. Observa-se uma correlação entre o valor de R3 e a proporção de nióbio no sistema, logo este RC está associado às deformações na rede cristalina do TiO_2 com a inserção de nióbio.

6 CONCLUSÃO

A técnica sol-gel utilizada para obtenção dos filmes finos e sua deposição pelo método *dip-coating* aconteceu de forma satisfatória, uma vez que, a caracterização físico-química da solução revelou condições apropriadas, como viscosidade inferior a 2 cP, para a utilização de tais métodos. O tratamento térmico empregado até 550 °C foi suficiente para remover os compostos voláteis e os orgânicos utilizados na preparação das soluções precursoras ao filme e confirmado pelas técnicas de FTIR-ATR e TGA.

A difração de raios X com refinamento Rietveld mostrou que se obteve um pó cristalino de um material majoritariamente na fase anatase e com percentual mínimo de, aproximadamente, 80% desta fase. Os dados retirados do refinamento mostram que o aumento da concentração de Nb⁵⁺ provocou um aumento da célula unitária, como esperado pela substituição do Ti⁴⁺ pelo Nb⁵⁺, que exibiu um raio iônico maior. Por fim, com o auxílio da equação de Scherrer, foi possível determinar a dimensão nanométrica dos filmes, já que o tamanho médio dos cristalitos do material obtido após tratamento térmico foi da ordem de 20 nm. Comparando-se o filme de TiO₂ sem a adição de íons de nióbio com o filme de TiO₂/Nb⁵⁺ na razão molar de 10%, o diâmetro médio dos cristalinos diminuiu cerca de 2,5 vezes.

As medidas eletroquímicas confirmaram que com a adição de Nb⁵⁺ ocorre uma redução acentuada na corrente de corrosão do AISI 304 de 129,72 µA para uma faixa de 1,45 µA a 8,73 µA. A partir da análise da EIS foi possível verificar que o filme de TiO₂ puro e o aço AISI 304 apresentam resistência à polarização, respectivamente, iguais a 410 Ω e 1055 Ω. Os filmes finos de TiO₂/Nb⁵⁺ nas concentrações de 1, 3 e 5% são revestimentos potenciais para a minimização da corrosão nos aços inoxidáveis AISI 304, visto que a resistência à polarização nestes filmes chega a ser 3 vezes maior que no AISI 304. Para os demais filmes (7% e 10%) a resistência à polarização tornou-se inferior à do aço inoxidável 304.

O estudo do processo de corrosão pela técnica de EIS é eficaz e precisa ser mais explorada devido às suas vantagens como a determinação da resistência de polarização dos sistemas, bem como a representação do circuito elétrico equivalente. Entretanto, a fim de identificar tendências de comportamento eletroquímico é recomendado, em futuros trabalhos, o aprimoramento da composição do filme, a fim de eliminar ou minimizar as discontinuidades dos filmes apontadas pela MO e MEV.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIAS, G. Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. **Journal of Vacuum Science & Technology A** 36, 020801. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.5011790>>.
- ABD EL-LATEEF H.; KHALAF M. Corrosion resistance of ZrO₂-TiO₂ nanocomposite multilayer thin films coated on carbon steel in hydrochloric acid solution. *Materials Characterization*, (2015), 29-41, 108. 10.1016/j.matchar.2015.08.010
- ABINOX. Corrosão em aços inoxidáveis. Capítulo 6 – Corrosão em frestas. 2021. Disponível em: <<https://www.abinox.org.br/site/capacitacao-aprenda-com-especialista-corrosao-em-acos-inoxidaveis-detalhes.php?cod=418&codSerie=395>>. Acesso em: 3 de jan, 2022.
- ABINOX. Corrosão em aços inoxidáveis. Capítulo 9 - Corrosão sob Tensão. 2021. Disponível em: <<https://www.abinox.org.br/site/capacitacao-aprenda-com-especialista-corrosao-em-acos-inoxidaveis-detalhes.php?cod=433&codSerie=395>>. Acesso em: 3 de jan, 2022.
- ABRACO. Corrosão – uma abordagem geral. 2020. Disponível em: <<http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria%20-%20Corrosao.pdf>>. Acesso em: 12 jan, 2022.
- ABREU, I. A. **Avaliação da resistência à corrosão localizada em aços austeníticos em meio ácido e neutro contendo cloreto**. 2021. 47 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.
- ADESINA, A.Y.; et al. Corrosion challenges and prevention in Ethyl Acetate (EA) production and related processes – An overview. **Engineering Failure Analysis**
- AKPANYUNG, K.V.; LOTO, R.T. Pitting corrosion evaluation: a review. **Journal of Physics: Conference Series**. 1378 (2019) 022088. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1378/2/022088/pdf>>.
- ALBINO, B.M. **Avaliação da Indústria 4.0 em Joinville**. Monografia. Bacharelado em Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina. Campus Joinville. 2021. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/223183>>. Acesso em: 23 mar, 2022.
- ALTOMARE, M., et al. High activity of brookite TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic abatement of ammonia in water. **Catalysis Today**. No prelo. doi/10.1016/j.cattod.2014.09.031
- ANTON, L.B.; BRAGA, N.A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v.4, n.2, 36-59, 2015.
- APERAM. **Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: <<http://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/A-solu%C3%A7%C3%A3o-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel.pdf>>. Acesso em: 02 mar, 2022.

ARAUJO, J. V. de S.; et al. Mecanismo de evolução de hidrogênio durante a corrosão da liga 2198-T8 em meio contendo cloreto: uma abordagem eletroquímica. **Química Nova**, v. 43, n. 8, p. 1058-1065, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170598. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/31915>. Acesso em: 23 mar. 2022.

ASME-BPE. Bioprocessing equipment. The American Society of Mechanical Engineers. 2012.

ATAMERT, S.; KING, J. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 39, n. 3, p. 273–285, 1991. ISSN 0956-7151. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095671519190306L>.

BAJAJ, P.; et al. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties. **Materials Science and Engineering: A**. v. 772, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633>>.

BANERJEE, M. 2.8 - Heat treatment of commercial steels for engineering applications. In: HASHMI, M. (Ed.). *Comprehensive Materials Finishing*. Oxford: Elsevier, 2017. p. 180–213. ISBN 978-0-12-803249-7.

BANERJEE, S., et al. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Appl. Catal. B Environ.** vol. 176–177, pp. 396–428, Oct. 2015.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; *Quim. Nova* 2009, 32, 1926.

BRAGA, A. N. S., et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60 – 73, 2014.

BRASILMINING. **Processo de corrosão faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada**. 2020. Disponível em: <<https://brasilminingsite.com.br/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/>>. Acesso em: 05 de jan, 2022.

BRINKER, C.J. AND G.W. SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Vol. 1. 1990, Academic Press: Academic Press. 881.

BRINKER, C.J., et al. Sol-gel thin film formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1990. 121: p. 294-302.

BRUNATTO, S.F. **Introdução Ao Estudo Dos Aços**. 2016. Disponível em: <<http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM052/Prof.Silvio/>>. Acesso em: 02 mar, 2022.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais–Uma Introdução**. LTC, 9ª edição, 2016. 1994p.

CARBÓ, H. M., *Apostila Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação*. Núcleo Inox, Acesita, 2008.

CARUSO, J. **Tecnologia Mecânica**. Centro Federal de Educação Tecnológica. CEFET-SP. 2020. Disponível em: <https://www.academia.edu/15853186/Professor_Tecnologia_Mec%C3%A2nica>. Acesso em: 20 mar, 2022.

COSTA, H.M. **Corrosão sobtensão**. 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Figura-135-Corrosao-sob-tensao-em-uma-tubulacao-Fonte-Google-imagens_fig14_335639923>. Acesso em 15 fev, 2022.

CRPM. Nióbio Brasileiro. 2016. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

DAGHRIR, R., DROGUI, P. AND ROBERT, D. Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52, 3581-3599. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie303468t>>.

DE LIMA, J. M. G.; Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio, Ministerio de Minas e Energia, 2010.

DI ZHANG.; et al. Additive manufacturing of duplex stainless steels - A critical review. **Journal of Manufacturing Processes**. V. 73, P. 496-517, 2022.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53 – 229, 2003.

EMBRAPA. **Nanotecnologia**. 2021. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/tema-nanotecnologia>>. Acesso em 15 mar, 2022.

ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals A Review. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, p. 976-989, 2018.

FAJARDO, S.; BASTIDAS, D.; CRIADO, M.; BASTIDAS, J. Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides. **Electrochimica Acta**, v. 129, p. 160–170, 2014. ISSN 0013-4686.

Fleaca, C.T.; Scarisoreanu, M.; Morjan, I.; Luculescu, C.; Niculescu, A.- M.; Badoi, A.; Vasile, E.; Kovacs, G. Laser oxidative pyrolysis synthesis and annealing of TiO₂ nanoparticles embedded in carbon–silica shells/matrix. Elsevier, *Applied Surface Science*. 2015. p. 1-8

FRANCIS, R.; BYRNE, G. Duplex Stainless Steels. **Metals**. v. 11(5), p. 836. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/met11050836>>.

GAN, L., et al., Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO₂ thin film with porous structure. **Journal of Alloys and Compounds**, 2014. 585: p. 729-733.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. Corrosão. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GIORDANI, E. J.; FERREIRA, I.; BALANCIN, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos, **Revista da Escola de Minas de Ouro Preto**, vol. 60, nº1, p. 55-62, 2007.

GOMES, G.H.M. **Preparação E Caracterização De Filmes Finos De TiO₂ Dopados Com Nióbio Pelo Método Sol-Gel**. Dissertação mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2017.

GUO, X.S., et al., Enhanced Electrorheological Performance of Nb-Doped TiO₂ Microspheres Based Suspensions and Their Behavior Characteristics in Low-Frequency Dielectric Spectroscopy. **Acs Applied Materials & Interfaces**, 2015. 7(48): p. 26624-26632.

HIRATSUKA, R.S., C.V. SANTILLI, AND S.H. PULCINELLI. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, 1995. 18(2): p. 171 - 180.

IBRAM. Nióbio. 2020. Disponível em: < <https://ibram.org.br/noticia/niobio-a-descoberta-de-novas-tecnologias-pode-ampliar-as-oportunidades-no-setor-mineral-diz-secretario-em-evento-no-mme/>>. Acesso em 05 dez, 2021.

INSPEÇÃO DE EQUIPAMENTOS. **Corrosão por frestas**. 2014. Disponível em: <<http://inspecaoequipto.blogspot.com/2014/01/caso-055-corrosao-por-fresta-em.html>>. Acesso em 15 fev, 2022.

ISSN 1526-6125. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.11.036>>.

JONES, H. R. **Stress-Corrosion Cracking, Materials Performance and Evaluation**. Ohio: Materials Park, 1992.

KAPPES, M.A. Localized corrosion and stress corrosion cracking of stainless steels in halides other than chlorides solutions: a review. **Corrosion Reviews**. v. 38, n. 1, 2020, p. 1-24. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0061>.

KAUR, N.; SINGH, M.; MOUMEN, A.; DUINA, G.; COMINI, E. 1D Titanium Dioxide: Achievements in Chemical Sensing. **Materials**. 13, 2974. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma13132974>>.

KHALAF M.; ABD EL-LATEEF H. Corrosion protection of mild steel by coating with TiO₂ thin films co-doped with NiO and ZrO₂ in acidic chloride environments. **Materials Chemistry and Physics**, (2016), 250-265, 177. [10.1016/j.matchemphys.2016.04.026](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.026)

KITYAKARN, S., et al. Ce-doped nanoparticles of TiO₂: Rutile-to-brookite phase transition and evolution of Ce local-structure studied with XRD and XANES. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 543 – 549, 2013. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.055

KOCH, S.; BUSCHER, R.; TIKHOVSKI, I.; BRAUER, H.; RUNIEWISZCZ, A.; DUDZINSKI, W.; FISCHER, A. Mechanical, chemical and tribological properties of nickel-free high nitrogen steel X13CrMnMoN18-14-3 (1.4452), **Materialwissenschaft und werkstofftec**, vol. 33, p. 705-715, 2002.

LEIBEL, N. **Influência da velocidade de varredura nos parâmetros de resistência a corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS31600**. Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM. 2008. Disponível em: <https://fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS_IC/2007/IC07_NL.pdf>.

LOPES, D.R. **Avaliação da corrosão por pites em um aço inoxidável supermartensítico em meio contendo íons cloreto e tiosulfato**. Intercorr, 2016.

LOPES, O. F., et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106 – 117, 2015. doi.org/10.5935/0100-4042.20140280

LOSINOX. **Corrosão por pites**. 2019. Disponível em: <<http://blog.losinox.com.br/category/corrosao/>>. Acesso em 06 mar, 2022.

LU, Y., et al., Doping concentration effects upon column-structured Nb:TiO₂ for transparent conductive thin films prepared by a sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, 2016. 663: p. 413-418.

MANERA, M. G., et al. Enhancement of the optically activated NO₂ gas sensing response of brookite TiO₂ nanorods/nanoparticles thin films deposited by matrix-assisted pulsed-laser evaporation. **Sensors and Actuators B**, v. 161, p. 869 – 879, 2012. doi:10.1016/j.snb.2011.11.051

MELO, H.G. **Corrosão por pites**. 2017. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/86394387-Corrosao-por-pites-pmt-corrosao-e-protexcao-dos-materiais-hercilio-g-de-melo-1.html>>. Acesso em: 06 mar, 2022.

MELO, H.G. **Corrosão por pites**. 2012. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3438431/mod_resource/content/1/Pite-HGM.pdf>. Acesso em: 8 jan, 2022.

MORAIS, A.M. et al. Effect of niobium content on the wettability of TiO₂: Nb films. **Ceramica** 66 (377), jan-mar, 2020.

NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “*dipcoating*”. **Química Nova**. 26, p. 674–677, 2003.

Niobium Science & Technology Proceedings of the Internacional Symposium Niobium: **Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications**. Florida: TMS, p.337-354, dez. 2001.

NORMAND, B.; et al. Electrochemical behaviour of austenitic stainless steel under tribological stresses and irradiation. **Corrosion Science**. v. 176, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108945>>.

NUNES, E. B. **Propriedades mecânicas e caracterização microestrutural na soldagem do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205)**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

PAIVA, J.H.G.; CUNHA, J.D. **Análise do processo corrosivo por frestas do aço ARBL (alta resistência e baixa liga) em meio salino.** 2017. (Bacharelado em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural Do Semiárido – UFERSA, 2017.

PENA, A.L., et al., Structural and optical investigations of Eu³⁺-doped TiO₂ nanopowders. **Ceramics International**, 2016. 42(6): p. 6914-6923.

PEREIRA, H.B. **Corrosão sob tensão de junta soldada de aço inoxidável duplex: ensaio de flexão em quatro pontos e gotejamento de solução de água do mar sintética.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP. 2018.

PIPE SYSTEM. **Aços Inoxidáveis.** Disponível em: http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/artigos_tecnicos.html. Acesso em: 15 set. 2016.

PISCITELLI, F., et al. Sodium montmorillonitesilylation: unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal of Colloid and Interface Science** 351, p.108–115, 2010.

PISCITELLI, F., et al. Sodium montmorillonitesilylation: unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal of Colloid and Interface Science** 351, p.108–115, 2010.

POTLOG, T., et al., Nb-doped TiO₂ thin films for photovoltaic applications. **Materials & Design**, 2015. 85: p. 558-563.

QUELHAS, K.A.S. **Estudo Da Corrosão Do Nióbio Em Meio Metanólico.** (Tese de doutorado). Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/teses/2007/50--41/>>. Acesso em: 16 fev, 2022.

RAMÍREZ, A. H. 2011. **Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo.

REYES-CORONADO, D., et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, 2008. doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605

RIBEIRO, D.; SOUZA, C.; ABRANTES, J. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, (2015), 529-546, 8(4). 10.1590/S1983-41952015000400007

SANTANDREA, R.; et al. **Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de Pentóxido de Nióbio.** INTERCORR. 2018. Disponível em: <https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2018/INTERCORR2018_025.pdf>. Acesso em: 23 mar, 2022.

SESHAN, K., Handbook Of Thin-Film Deposition - **Processes And Techniques.** Vol. 2. 2002. P.656.

SILVA, R.C.C. **Estudo eletroquímico do aço UNS S32750 soldado por SAPNC em solução de cloreto.** (Dissertação de Mestrado). Pós graduação em Química. Universidade Estadual de São Paulo. 2021 Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/213660>>.

SMIALOWSKA, Z. Pitting and crevice corrosion. Houston, Tex: **NACE International Corrosion Society**, 2005. ISBN 1575901854.

SOARES, HENRIQUE GOBBI. **Avaliação do efeito da concentração de CH₄ na cementação a plasma do aço inoxidável AISI 316**. Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, 2017.

SOLEIMANI, M.; et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants, viral and bacterial pathogens using titania nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**, v.130, 108688, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108688>>.

SOUZA, F.M.; SANTIAGO, R.; SANTANA, A.I.C. **Observação do efeito da concentração de Cloreto e do PH do meio oxidante sobre os processos corrosivos nos aços AISI 304 e 316**. ABRACO, INTERCORR. 2016. Disponível em: <https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2016/INTERCORR2016_193.pdf>. Acesso em: 30 mar, 2022.

TAVEIRA, L.V. **Caracterização eletroquímica e microestrutural de aços inoxidáveis anodizados em soluções contendo oxalato de niobila e molibdato de sódio**. (Tese Doutorado em Engenharia), 129f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TOBECHERANI, C. T. P., Apostila - **Aços Inoxidáveis**. Disponível em <http://www2.pelotas.ifsul.edu.br/~adccg/lib/exe/fetch.php?media=artigo_para_pipesystem_sobre_inox1.pdf>. Acesso em: 02, jan. 2022.

TRANCHIDA, M.; et al. Electronic properties and corrosion resistance of passive films on austenitic and duplex stainless steels. **Electrochimica Acta** v. 273, p. 412-423, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.058>>.

TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. (Dissertação Mestrado em Engenharia Química), 118f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

TSCHIPTSCHIN, A. P. **Mundo dos aços especiais: processos de fabricação**. Módulo I, Gerdau. São Paulo, 2012. v.127, 105511, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105511>>.

VITORETI, A.B.F.; et al. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. **Rev. Virtual Quim.**, 2017, 9 (4), 1481-1510.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Produção mundial de aços**. 2021. Disponível em: <<https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2022/december-2021-crude-steel-production-and-2021-global-totals/>>.

XIA, D.H.; et al. Sulfur induced corrosion (SIC) mechanism of steam generator (SG) tubing at micro scale: A critical review. **Materials Chemistry and Physics**. v.233, p. 133-140, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.056>>.

XIAO TAO. et al. Evaluation of the sliding wear and corrosion performance of triode-plasma nitrided Fe-17Cr-20Mn-0.5N high-manganese and Fe-19Cr-35Ni-1.2Si high-nickel austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**. v. 409, mar. 2021. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126890>>.

YOU, Y. F., et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, p. 8659 – 8666, 2014. doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.083

YOUG, D.J. **High temperature oxidation and corrosion of metals**. 2^a ed. Elsevier, 2016.

ZAFFORA, A.; DI FRANCO, F.; SANTAMARIA, M. Corrosion of stainless steel in food and pharmaceutical industry. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 29, 2021,100760, ISSN 2451-9103. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100760>>.

APÊNDICE A – TESTE DE SOLUBILIDADE

Os precursores IPT e ONA utilizados para obtenção dos filmes apresentam diferentes solubilidades em álcoois, ou seja, enquanto o IPT é muito solúvel o ONA apresenta pouca solubilidade, principalmente em altas proporções.

Desta forma, para o desenvolvimento de uma solução sol-gel homogênea com a inserção de nióbio tornou-se necessário investigar a solubilidade do ONA em diferentes álcoois. Para isso, utilizando a maior proporção molar de ONA ($x=0,1$) a ser trabalhada nesta pesquisa foram adicionados em diferentes tubos de ensaio a massa de ONA correspondente para solubilizar em 1,00 mL de álcool.

Os resultados qualitativos estão dispostos na tabela a seguir.

Nome do álcool	Solubilidade sob agitação / Aspecto visual
Metílico	Totalmente solúvel.
Etílico	Apresentou turbidez.
Propílico	Baixa solubilidade e apresentou corpo de fundo.
Isopropílico	Baixa solubilidade e apresentou corpo de fundo.
Butílico	Baixa solubilidade e apresentou corpo de fundo.
Octílico	Apresentou turbidez.

APÊNDICE B – OPERAÇÃO DA MÁQUINA DE TRACÇÃO

A máquina de tração utilizada é da marca EMIC modelo DL30000 e é acoplada a um computador com os softwares TESC e VIRMAQ. O controle de velocidade da máquina se dá através desses softwares. A seguir está listado com detalhes o procedimento para configurar este equipamento dentro das condições necessárias para esta pesquisa.

- 1º) Ligar a máquina e o computador nas tensões apropriadas;
- 2º) Ligar o computador e, em seguida, acionar o botão vermelho na lateral da máquina de tração;
- 3º) Abrir o software TESC e, posteriormente o VIRMAQ;
- 4º) Definir o limite de curso do equipamento seguindo as instruções abaixo.

O limite de curso é a distância a ser percorrida pelo equipamento com as variáveis de interesse controladas.

- Apertar o botão 2ª função e a seta indicando para cima até chegar no limite superior pretendido e, em seguida em 2ª função e fim de curso.
- Apertar novamente o botão 2ª função e a seta indicando para baixo até chegar no limite inferior pretendido e, em seguida em 2ª função e fim de curso.

- 5º) No software definir a velocidade de operação em 10mm/min;
- 6º) Com os parâmetros definidos a máquina funcionará conforme programação.
- 7º) Para desligar o equipamento é preciso fechar primeiramente os softwares e em seguida apertar o botão vermelho na lateral do equipamento e, por fim, desligar o computador.

O tempo de imersão do substrato metálico foi controlado com um cronômetro.

A figura a seguir mostra a máquina de tração utilizada.

Máquina de tração EMIC modelo DL30000



Fonte: Autor, 2021.

Painel de controle da máquina de tração.



Fonte: Autor, 2021.

ANEXO 1 - PDF JCPDS n° 21-1272

