

CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE NIÓBIO E TITÂNIO COMO PROTETOR DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO (SAE 1020)

R. Helleis^{1*}, L. O. Berbel², I. Costa², G. T. Tractz¹, D. C. S. Oliszeski¹, E. P. Banczek¹

¹ UNICENTRO – Universidade Estadual do Centro-Oeste

²IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

*Rua Simeão Varela de Sá, 03. Departamento de Química. CEP 85040-080.

Guarapuava – PR. E-mail: rodrigohelleis@gmail.com

RESUMO

O aço-carbono é amplamente utilizado na engenharia devido ao seu baixo custo e propriedades mecânicas, porém é pouco resistente à corrosão, o que torna essencial o uso de tratamentos de superfície. Nesse estudo, a proteção contra a corrosão do aço carbono SAE 1020 promovida por um revestimento a base de nióbio e titânio foi investigada. O revestimento foi produzido a partir de uma resina obtida pelo método Pechini, calcinando a amostra a 450 °C por 1 hora. As amostras foram caracterizadas por potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica anódica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X. As análises eletroquímicas indicaram proteção contra a corrosão para os materiais revestidos. As análises morfológicas mostraram que houve a deposição de uma camada não homogênea e amorfa de óxidos.

Palavras-chave: Óxido de Nióbio, Óxido de Titânio, Eletroquímica.

INTRODUÇÃO

O aço-carbono é uma liga de ferro e carbono utilizada pela engenharia como material para tubulações e equipamentos industriais, devido ao seu baixo custo e propriedades mecânicas como moldabilidade, soldabilidade, ductilidade e capacidade de usinagem (HOU et al., 2016; KIM et al., 2017). Apesar das vantagens, o aço carbono é pouco resistente a corrosão, sendo necessária a utilização de tratamento de superfície para o aumento de sua vida útil e redução de custos de manutenção (TOWLER; SINNOT, 2013).

A galvanização e a fosfatização são processos comumente utilizados pela indústria para tratamento superficial de peças metálicas, devido a sua eficiência de proteção. Em contrapartida geram efluentes tóxicos que podem ser prejudiciais ao meio ambiente (DETLINGER, 2017). Em função disso, novas formas de proteção contra a corrosão mais limpas têm sido estudadas. O nióbio e o titânio são metais

resistentes à corrosão, pela formação de uma camada passiva de óxidos na sua superfície. Esses metais têm sido estudados no ramo médico devido a sua excelente biocompatibilidade que é garantida pelas suas propriedades mecânicas, pela sua baixa toxicidade e pela capacidade de resistir ao ataque de fluidos corporais corrosivos (BAI et al., 2016).

Com base nisso, a deposição de um revestimento de óxidos de nióbio e titânio na superfície do aço-carbono poderia fornecer proteção contra a corrosão. A deposição dos óxidos pode ser feita por processos como a deposição química de vapor, deposição física de vapor e o método sol-gel (PAN et al., 2016). O método *Pechini* é uma modificação do método sol-gel em que uma resina polimérica com o metal desejado complexado é preparada e então calcinada para remoção da fração orgânica e formação dos óxidos na superfície. A resina é preparada pela reação de um agente quelante com um precursor metálico seguida por uma reação de poliesterificação pela adição de um poliálcool. O método se diferencia pela possibilidade de controle estequiométrico do óxido formado e pelo relativo baixo custo em relação aos outros métodos de deposição (TRINO et al., 2018).

Levando em consideração o supracitado, o objetivo do trabalho é desenvolver e caracterizar um revestimento de óxidos de nióbio e titânio preparados pelo método *Pechini*, variando as proporções de titânio, para a proteção do aço-carbono contra a corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Placas de aço carbono SAE 1020 com formato quadrado e dimensões de 2 x 2 cm foram lixadas com lixas de SiC de mesh #220, #320, #400, #600 e #1200 para a remoção de sujidades. Após o lixamento, as placas foram lavadas com água destilada e secas com jato de ar frio.

As resinas poliméricas foram preparadas utilizando ácido cítrico (AC) como agente quelante, etileno glicol (EG) como poliálcool, oxalato de nióbio e amônio ($\text{NH}_4[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$) como precursor de nióbio e tricloreto de titânio (TiCl_3 15% em HCl) como precursor de titânio. Os reagentes foram utilizados em proporções molares conforme tabela 1. O ácido cítrico foi adicionado ao etileno glicol a 60 °C sob agitação constante até completa dissolução, em seguida os precursores de titânio e nióbio foram adicionados a 60 °C até completa dissolução e o sistema reagiu por 1 hora. As placas preparadas foram então imersas nas resinas por 15 minutos, retiradas

e deixadas em repouso por 5 minutos para que o excesso de resina escorresse e em seguidas calcinadas a 450 °C por 1 hora. Para finalizar, as placas foram limpas com pincel macio, lavadas com água destilada e secas com jato de ar frio.

Tabela 1 – Proporção molar dos reagentes

Resina	Proporção Molar		
	EG:AC	Nb:AC	Ti:AC
1	4:1	1:10	1:10
2	4:1	1:10	0,5:10
3	4:1	1:10	0,25:10

Uma cela de três eletrodos foi utilizada para a caracterização eletroquímica, sendo a placa revestida ou sem revestimento o eletrodo de trabalho, platina metálica o contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. O eletrólito usado foi NaCl na concentração de 0,5 molL⁻¹. As análises realizadas foram o potencial de circuito aberto (ECA), polarização potenciodinâmica anódica (PPA) aplicando uma sobretensão de +500 mV e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), realizada potenciostaticamente no circuito aberto entre 10 kHz e 10 mHZ, com uma perturbação de ± 10 mV e aquisição de 10 pontos por década. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX) com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) entre 5 e 90° com passo de 0,02°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A micrografia do substrato metálico e das placas revestidas pode ser visualizada na figura 1. O substrato metálico não apresenta sujidades na superfície, apenas pequenos defeitos que podem ser resultantes do processo de lixamento ou do processo de fabricação. Nas placas revestidas pode-se observar a deposição de uma camada não homogênea, apresentando irregularidades que aumenta com o aumento da proporção de titânio na resina, o que pode ser resultado da presença de HCl no precursor de titânio que pode reagir com a placa no momento da imersão.

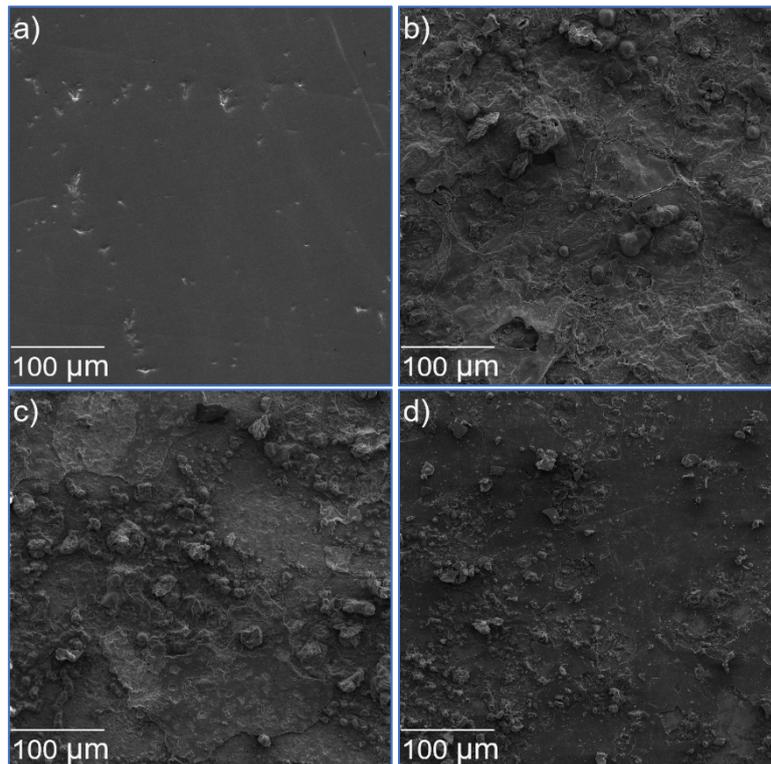


Figura 2 – MEV para placas revestidas com resina preparada com TiCl_3 como precursor de titânio calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ a) substrato metálico b) Ti:AC – 1:10, c) Ti:AC – 0,5:10 e d) Ti:AC – 0,25:10

O espectro de EDS, apresentado na figura 2, indica a presença dos elementos Fe, O, Nb, Ti e Cl, indicando a formação de óxidos na superfície e sugerindo um residual de cloro não removido na calcinação ou a formação de fases contendo cloro.

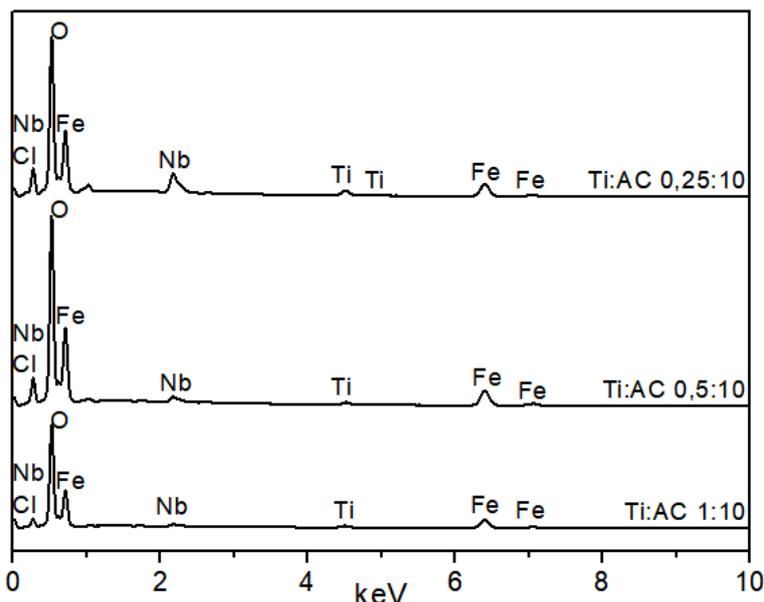


Figura 2 – EDS das placas revestidas preparadas pelo método *Pechini*

Os difratogramas das amostras podem ser visualizados na figura 3. Os picos obtidos para as placas revestidas foram relacionados à ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) pela ficha cristalográfica PDF 65-4899 e à magnetita (Fe_3O_4) pela ficha cristalográfica PDF 79-418. Nenhuma fase contendo nióbio ou titânio pode ser relacionada aos picos obtidos.

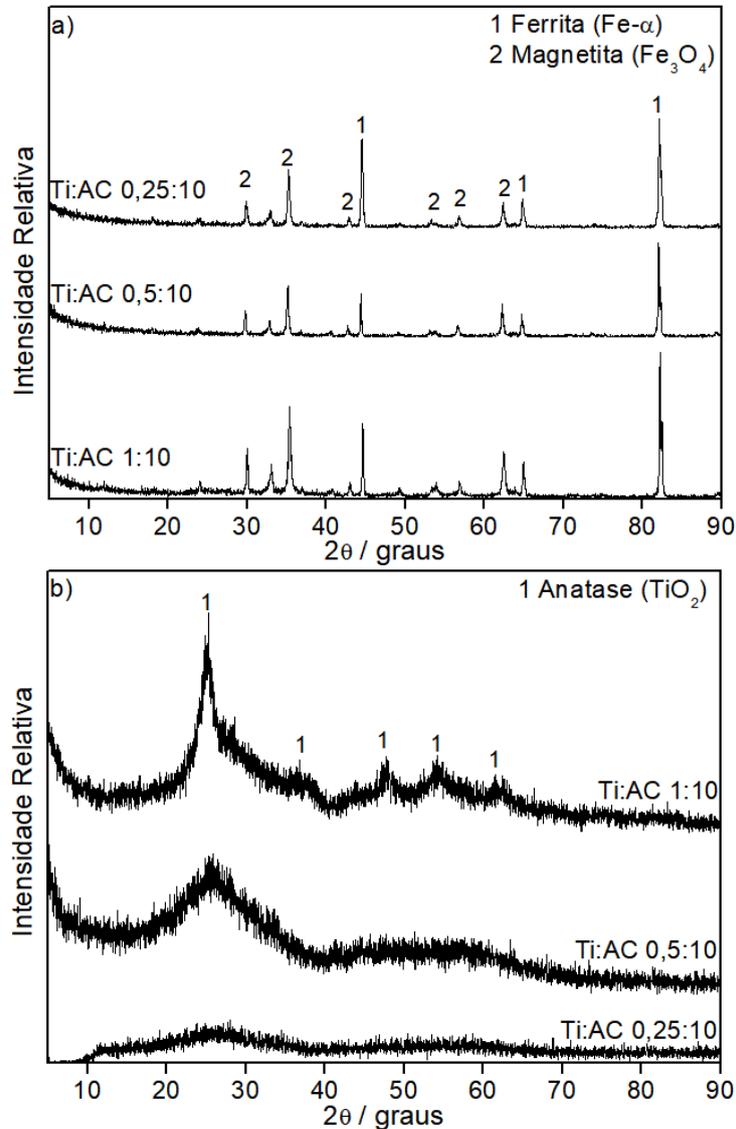


Figura 3 – Análise de DRX a) placas revestidas b) pó das resinas calcinadas

A análise de DRX para o pó das resinas calcinadas apresenta um sistema com característica amorfa, definindo de picos de baixa cristalinidade ao aumentar a proporção de titânio na resina, o que pode explicar a ausência desses picos nas análises para as placas revestidas. Para a proporção Ti:AC – 1:10, os picos obtidos puderam ser relacionados ao TiO_2 na fase anatase, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 21-1272. O resultado está de acordo com o estudo de Pradhan et al. (2016), em que a temperatura de 450 °C o TiO_2 obtido pelo método *Pechini* se

encontra na fase anatase e o óxido de nióbio se apresentou amorfo até a temperatura de 475 °C.

As análises de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica anódica para as placas revestidas e para o substrato metálico são apresentados na figura 4.

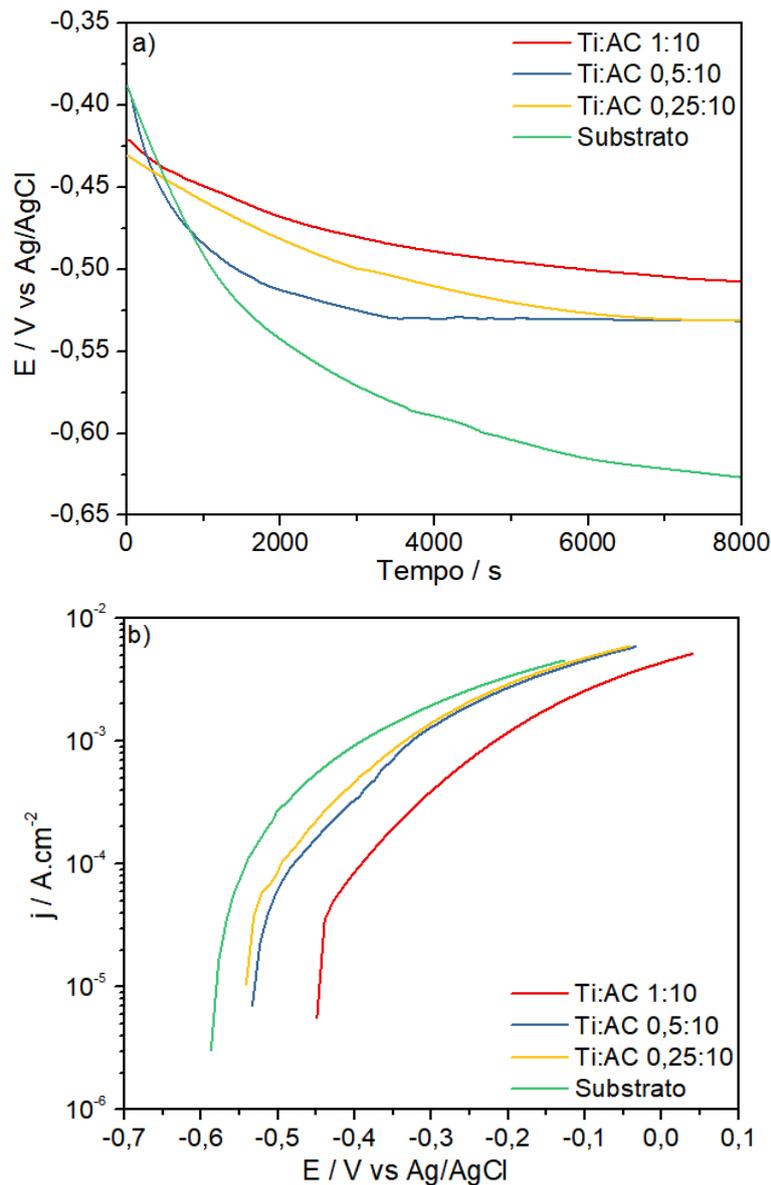


Figura 4 – Análise Eletroquímicas das placas revestidas a) ECA b) PPA

As curvas de potencial de circuito aberto mostram um aumento no potencial para as amostras revestidas em relação ao substrato, indicando uma maior nobreza do sistema (MENNUCCI et al., 2009). O aumento da proporção de titânio no sistema resultou num aumento do potencial de equilíbrio, indicando que a quantidade de titânio

no revestimento influencia na resistência a corrosão do sistema, podendo ser em resposta do aumento da cristalinidade, conforme figura 3 (b), ou pela maior concentração dos óxidos na superfície. Esses resultados são suportados pelas curvas de polarização, em que as placas revestidas foram deslocadas para regiões de menor densidade de corrente, indicando um comportamento mais nobre do sistema (ZHAO et al., 2017). Assim como no ECA, o maior deslocamento foi observado para a maior proporção (Ti:AC – 1:10) de titânio no sistema, indicando maior proteção contra a corrosão.

Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser observados na figura 5.

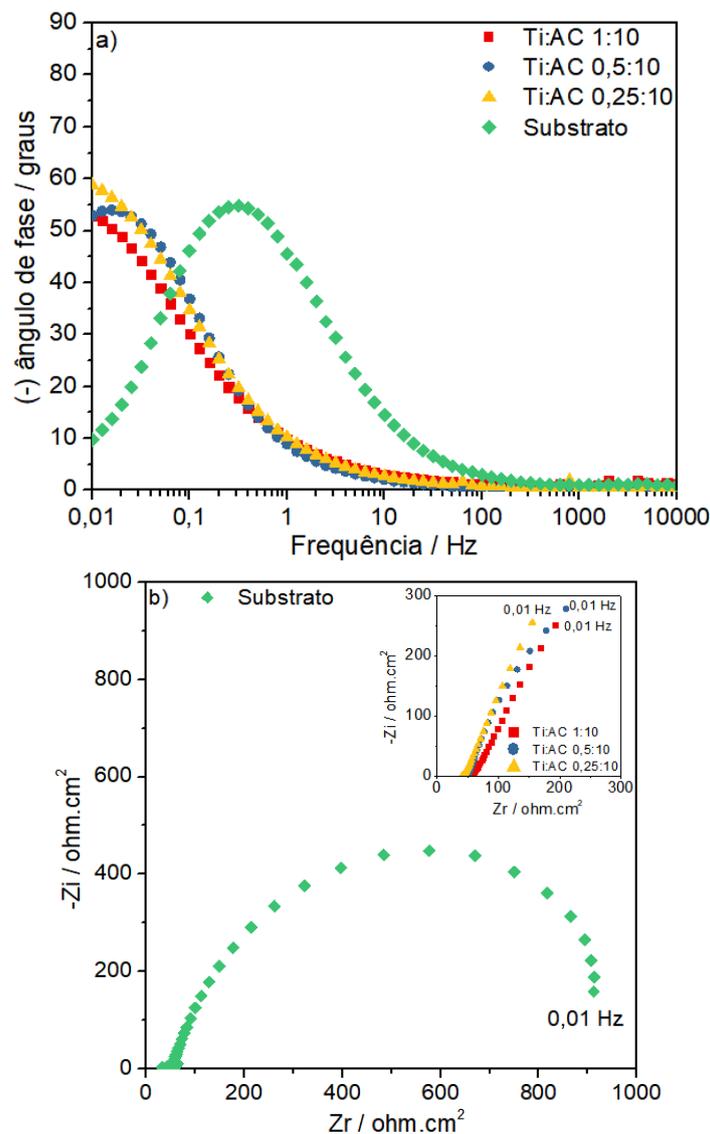


Figura 5 – Análise de EIE para as placas revestidas a) diagrama de Bode b) diagrama de Nyquist

Para as placas revestidas, a presença de somente uma constante de tempo em regiões de menor frequência no diagrama de Bode e a presença de arcos incompletos no diagrama de Nyquist indicam um comportamento dielétrico do revestimento, permitindo a passagem de corrente em regiões de maior frequência, não havendo resposta de impedância e havendo a resistência das irregularidades em regiões de menor frequência (ORJUELAG et al., 2014).

No diagrama de Bode, as placas revestidas apresentaram um deslocamento das constantes de tempo para regiões de menor frequência em relação ao substrato, indicando retardo na cinética das reações de corrosão (MENNUCI et al., 2009). Para os revestimentos estudados o comportamento foi parecido, sendo a proporção Ti:AC -1:10 que apresentou um deslocamento levemente maior para regiões de menor frequência indicando uma melhor proteção contra a corrosão. No diagrama de Nyquist, ao se extrapolar as curvas para regiões de menor frequência, as placas revestidas apresentariam maiores valores de impedância, indicando uma maior resistência a corrosão, conforme observado nos outros ensaios eletroquímicos (PILLIS et al., 2016).

CONCLUSÃO

A partir dos resultados, conclui-se que houve a deposição de uma camada não homogênea e amorfa de óxidos de nióbio e titânio na superfície do aço-carbono SAE 1020 pelo método *Pechini*. Os ensaios eletroquímicos indicaram que a deposição desse revestimento protegeu o substrato contra a corrosão, sendo maior a proteção com o aumento da proporção de titânio na resina do método *Pechini*. O melhor resultado foi para a placa revestida com a resina contendo a proporção de titânio Ti:AC – 1:10.

REFERÊNCIAS

BAI, Y.; DENG, Y.; ZHENG, Y.; LI, Y.; ZHANG, R.; LV, Y. Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus. *Mater. Sci. Eng., C*, v. 59, 565-576, 2016.

DETLINGER, P. Obtenção e caracterização de revestimento a base de nióbio aplicado em aço-carbono (SAE 1020). Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). 2017– Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, UNICENTRO, Guarapuava.

HOU, Y.; ALDRICH, C.; LEPKOVA, K.; MACHUCA, L.L.; KINSELLA, B. Monitoring of carbon steel corrosion by use of electrochemical noise and recurrence quantification analysis. *Corros. Sci.*, v. 112, 63-72, 2016.

KIM, S.; KIM, J. W.; KIM, J. H. Enhancement of corrosion resistance in carbon steels using nickel-phosphorous/titanium dioxide nanocomposite coatings under high-temperature flowing water. *J. Alloys Compd.*, v. 698, 267-275, 2017.

MENNUCCI, M. M.; BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P; COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. *Cement Concrete Comp.*, v. 31, 418-424, 2009.

ORJUELAG., A.; RINCÓN, R.; OLAYA, J. J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. *Surf. Coat. Technol.*, v. 259, 667-675, 2014.

PAN, T. J.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; HU, J.; LI, C. Corrosion behavior of niobium coated 304 stainless steel in acid solution. *Appl. Surf. Sci.*, v. 369, 320-325, 2016.

PILLIS, M. F.; GERIBOLA, G. A.; SCHEIDT, G.; ARAÚJO, E. G.; OLIVEIRA, M. C. L.; ANTUNES, R. A.. Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb₂O₅ films. *Corros. Sci.*, v. 102, 317-325, 2016.

PRADHAN, D.; WREN, A. W.; MISTURE, S. T.; MELLOTT, N. P. Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants. *Mater. Sci. Eng., C*, v. 58, 918-926, 2016.

TOWLER, Gavin; SINNOT, Ray. *Chemical Engineering Design: Principles, practice and economics of plant and process design*. 2ª Ed. London: Elsevier, 2013.

TRINO, L. D.; DIAS, L. F. G.; ALBANO, L. G. S.; BRONZE-UHLE, E. S.; RANGEL, E. C.; GRAEFF, C. F. O.; LISBOA-FILHO, P. N. Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants. *Ceram. Int.*, v. 44, 4000-4008, 2018.

ZHAO, Y.; ZHANG, Z.; YU, L.; JIANG, T. Hydrophobic polystyrene/electro-spun polyaniline coatings for corrosion protection. *Synth. Met.*, v. 234, 166-174, 2017.

CHARACTERIZATION OF A NIOBIUM AND TITANIUM COATING AS A PROTECTOR AGAINST CORROSION OF CARBON STEEL (SAE 1020)

ABSTRACT

Carbon steel is widely used by engineering due to its low cost and mechanical properties, however it resists poorly to corrosion, which makes surface treatment essential. In this study, the protection against corrosion of carbon steel SAE 1020 promoted by a niobium and titanium based coating was investigated. The coating was produced from a Pechini method resin, calcinated at 450 °C for 1 hour. The samples were characterized by open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, anodic potentiodynamic polarization, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction. The electrochemical analyses indicate protection against corrosion for the coated materials. The morphological characterization analyses showed the deposition of a non-homogenous and amorphous oxides coating.

Keyword: Niobium oxide, Titanium oxide, Electrochemistry.