



Dissertação de Mestrado

Brenda Ghiane Pena Santos

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE NIÓBIO EM
AÇO INOX 304: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO
AUMENTO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.**

Brenda Ghiane Pena Santos

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE NIÓBIO EM
AÇO INOX 304: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO
AUMENTO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.**

Proposta de projeto de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de Corrosão, 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

Timóteo

2023

Santos, Brenda Ghiane Pena.
S237e Estudo de filmes finos de óxido de titânio e óxido de nióbio em
aço inox 304: preparação, caracterização e avaliação do aumento da
proteção contra corrosão / Brenda Ghiane Pena Santos. – 2023.
119 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, Timóteo, 2023.
Bibliografia.
1. Inibidores de Corrosão. 2. Aço Inoxidável Austenítico. 3.
Corrosão. 4. Filmes Finos. 5. Engenharia de Materiais. I. Oliveira,
Fernando Castro de. II. Silva Neto, Almir. III. Título.

CDU: 620.193-034.14



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS COOP
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 49 / 2023 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.041055/2023-45

Belo Horizonte-MG, 16 de agosto de 2023.

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE NIÓBIO EM AÇO INOX 304:
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO AUMENTO DA PROTEÇÃO CONTRA
CORROSÃO**

Autor: Brenda Ghiane Pena Santos

Orientador: Prof. Dr. Fernando de Castro de Oliveira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 02 de agosto de 2023 esta Dissertação:

Prof. Dr. Fernando de 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. Jorge Luís Coleti (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais CEFET-MG

Prof. Dr. Erriston Campos Amaral (EXAMINADOR EXTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais CEFET-MG

Prof. Dr. Leonardo Ramos Paes de Lima (EXAMINADOR EXTERNO) UNILESTE

(Assinado digitalmente em 16/08/2023 19:50)
ALMIR SILVA NETO
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMQTM (11.63.04)
Matrícula: 1036181

(Assinado digitalmente em 18/08/2023 09:11)
ERRISTON CAMPOS AMARAL
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMQTM (11.63.04)
Matrícula: 2145216

(Assinado digitalmente em 16/08/2023 16:24)
FERNANDO CASTRO DE OLIVEIRA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMQTM (11.63.04)
Matrícula: 1544870

(Assinado digitalmente em 16/08/2023 19:48)
JORGE LUIS COLETI
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMQTM (11.63.04)
Matrícula: 1212397

(Assinado digitalmente em 17/08/2023 17:19) LEONARDO RAMOS
PAES DE LIMA ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.216-##

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:
49, ano: **2023**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **16/08/2023** e o código de
verificação: **9222dd856c**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por esta oportunidade, por ter me capacitado e me dado determinação para a realização deste trabalho.

Especialmente à minha mãe, Nelma Giane, ao meu pai do coração, Marcelino Castro, por toda paciência, apoio e incentivo em todas as fases da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fernando Castro pela orientação, paciência, suporte e colaboração.

Agradecimento mais que especial ao professor Dr. Tiago de Almeida Silva (UFV) que contribuiu ricamente desde o início da pesquisa com sugestões importantes e com auxílio imprescindível na caracterização eletroquímica. Sua ajuda foi fundamental para este trabalho!

À Companhia Brasileira de Minas e Metalurgia (CBMM) pela doação do Oxalato de Nióbio Amoniacal.

Ao Jorge e Bruno, técnicos do laboratório de ciências dos materiais do CEFET/MG campus I, por todo apoio nas realizações das análises.

E a todos que direta e indiretamente contribuíram para desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

A corrosão de materiais metálicos representa um custo significativo, correspondendo em média a 3% do Produto Interno Bruto (PIB) dos países. Este estudo busca avaliar o potencial de filmes finos compostos por titânio e nióbio no retardo da corrosão do aço AISI 304 em ambientes contendo íons cloreto. Nas últimas décadas, há aumento na pesquisa científica voltada às propriedades e aplicações do dióxido de titânio (TiO_2), e a combinação desse material com Nb_2O_5 em filmes finos, tendo mostrado promissor na prevenção da corrosão do aço AISI 304. O filme fino é desenvolvido pelo método sol-gel e técnica de deposição por dip-coating, seguido de tratamento térmico. As análises morfológicas e XRD, indicam a fase anatase predominante no TiO_2 e ocorrência de substituição isomórfica até 20% de nióbio. A partir de 30%, há segregação de fase. Os ensaios eletroquímicos ocorrem em $\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$. MEV revela deposição satisfatória do filme fino sobre o AISI 304. No entanto, indica a presença de regiões com descontinuidade. As curvas de polarização apresentam corrente de corrosão para o AISI 304 sem revestimento de filme fino de $128,72 \mu\text{A}$, para filmes finos a média a corrente de corrosão é de $0,34 \mu\text{A}$ e para filmes com descontinuidades a média foi de $6,44 \mu\text{A}$. Esta redução significativa na corrente, evidencia eficiência de proteção à corrosão do filme nas concentrações estudadas, devido aos altos percentuais de inibição à corrosão. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) apresenta alta resistência à transferência de carga, indica menor taxa de corrosão nos filmes $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em comparação com o AISI 304 sem revestimento.

Palavras-chave: AISI 304, Corrosão, Filmes finos, Sol-gel, Nióbio, Curvas de polarização, Titânio.

ABSTRACT

The corrosion of metallic materials represents a significant cost, averaging around 3% of the Gross Domestic Product (GDP) of countries. This study aims to assess the potential of thin films composed of titanium and niobium in retarding the corrosion of AISI 304 steel in environments containing chloride ions. In recent decades, there has been an increase in scientific research focused on the properties and applications of titanium dioxide (TiO_2), and the combination of this material with Nb_2O_5 in thin films has shown promise in preventing the corrosion of AISI 304 steel. The thin film is developed through the sol-gel method and dip-coating deposition technique, followed by heat treatment. Morphological and XRD analyses indicate the predominant anatase phase in TiO_2 and the occurrence of isomorphic substitution of up to 20% niobium. Beyond 30%, phase segregation occurs. The electrochemical tests are conducted in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. SEM reveals satisfactory deposition of the thin film on AISI 304. However, it indicates the presence of regions with discontinuity. The polarization curves show a corrosion current for AISI 304 without thin film coating of $128.72 \mu\text{A}$, an average corrosion current of $034 \mu\text{A}$ for thin films, and an average of $6.44 \mu\text{A}$ for films with discontinuities. This significant reduction in current demonstrates the corrosion protection efficiency of the film at the studied concentrations, due to high corrosion inhibition percentages. The Eletronic Impedance Spetroscopy EIS shows high charge transfer resistance, indicating a lower corrosion rate in the $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ films compared to AISI 304 without coating.

Keywords: Sol-gel, Corrosion, Stainless steel 304, Polarization, Niobium, Titanium.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 Aço Inox.....	17
2.2 Tipos de Aço	19
2.2.1 Martensítico	19
2.2.2 Ferríticos.....	20
2.2.3 Austenítico	21
2.2.4 Duplex e endurecidos por precipitação	23
2.3 Sensibilidade do Aço AISI 304 frente a íons cloreto	24
2.3.1 Tipos de corrosão	24
2.3.2 Passivação do aço.....	30
2.4 Filmes de Dióxido de Titânio (TiO₂)	40
2.5 Inserção de Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) no filme fino.....	44
2.6 Histórico do processo Sol-gel e deposição por <i>Dip-coating</i>	47
3 OBJETIVOS.....	54
3.1- Objetivo Geral	54
3.2 Objetivos Específicos	54
4 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	55
4.1 Preparo, identificação e metalografia das Amostras	55
4.2 Preparo das Soluções Precursoras	56
4.3 Caracterização Físico-Química das Soluções Precursoras.....	58
4.3.1 Densidade (Picnometria)	58
4.3.2 Refratometria	58
4.4 Deposição dos Filmes (Método “<i>dip-coating</i>”).....	59
4.5 Preparação do Material Particulado (pó)	60
4.6 Tratamento Térmico.....	60
4.7 Caracterização dos Filmes	61
4.7.1 Microscopia ótica	61
4.7.2 Difração de raios-X (DRX)	61
4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.7.4 Medidas Eletroquímicas – Potenciostato	62
4.7.5 Ensaio corrosivo – Teste de Superfície	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66

5.1 Caracterizações Físico-química do Sol-gel.....	66
5.1.1 Densidade (Picnometria)	66
5.1.2 Refratometria	67
5.1.3 Difração de Raios-X - DRX.....	67
5.2 Caracterização Morfológica, Estrutural e Composição dos Filmes Finos	76
5.2.1 Difração de Raios-X por Ângulo Rasante - GAXRD	76
5.2.2 Análises Morfológicas dos Filmes Finos - microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura	78
5.2.3 Composição dos filmes por EDS	82
5.2.4 Ensaios eletroquímicos	84
5.2.6 Teste corrosivo – Teste de superfície	97
6. CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS.....	108
APÊNDICE A – OPERAÇÃO MÁQUINA DE TRAÇÃO	118
APÊNDICE B – PROGRAMAÇÃO DA MUFLA	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia da microestrutura da Martensita.	20
Figura 2: Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico.	20
Figura 3: Microestrutura típica do aço inoxidável austenítico.	21
Figura 4: Fluxograma da variação de composição do aço inoxidável austenítico	22
Figura 5: Micrografia do aço inoxidável duplex	23
Figura 6: Esquema de exemplos dos tipos de corrosão em metais	25
Figura 7: Tipos de Corrosão em aço 304: (a)pites, (b)frestas e (c)sob tensão	26
Figura 8: Corrosão por pites em aço inoxidável 304	27
Figura 9: Esquema da vista transversal da corrosão por pite	27
Figura 10: Esquema de mecanismo da corrosão por frestas.	28
Figura 11: Esquema de Formação da camada de passivação do aço inoxidável	31
Figura 12: Curva de polarização para um metal passivável.....	34
Figura 13: Esquema de formação de lacunas de corrosão no metal	35
Figura 14: Curva de Polarização de Aço Inoxidável 304 em meio ácido.....	37
Figura 15: Potencial de pite em vários aços inoxidáveis	39
Figura 16: Histograma de evolução das publicações de “Filmes de TiO_2 ”	41
Figura 17: Estrutura cristalina do TiO_2 (a) Rutilo - tetragonal (b) Brookita – ortorrômbica (c) Anatase – tetragonal.	43
Figura 18: Histograma de evolução das publicações de “ Nb_2O_5 ”	46
Figura 19: Deposição de filme via sol-gel por <i>spin-coating</i>	51
Figura 20: Deposição de filme via sol-gel por <i>Dip-Coating</i>	52
Figura 21: Detalhadamente a formação do filme em Sol-Gel Dip-coating.....	52
Figura 22: Fluxograma da metodologia de pesquisa.....	55
Figura 23: Politriz usada nas etapas de lixamento e polimento.....	56
Figura 24: Solução precursora da formação de filmes	57
Figura 25: Etapa da análise de picnometria	58
Figura 26: Refratômetro de bancada - usado para índice de refração	59
Figura 27: Deposição dos filmes pelo método <i>Dip-coating</i>	60
Figura 28: Mufla usada no tratamento térmico dos filmes e pós.	60
Figura 29: Equipamento de DRX ajustado para ângulo rasante de $0,9^\circ$	61
Figura 30: Microscópio Eletrônico de Varredura	62
Figura 31: Célula eletroquímica de compartimento único utilizada nos ensaios eletroquímicos. (a) Amostra com delimitação de área de trabalho; (b) eletrodo de trabalho: corpo de prova de aço inox; (c) eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl 3,0 mols/L e contra eletrodo: Fio de platina	63
Figura 32: Sistema corrosivo do teste de superfície.....	65

Figura 33: Dados Experimentais de Picnometria	66
Figura 34: Dados Experimentais do Índice de Refração	67
Figura 35: Difratoograma Obtido Experimentalmente do Oxalato de nióbio amoniacal tratado termicamente	69
Figura 36: Difratoograma padrão do Nb ₂ O ₅	69
Figura 37: Difratoograma TiO ₂ para o documento JCPDS número 21-1272.....	70
Figura 38: Difratoograma TiO ₂ identificação dos planos da fase anatase	71
Figura 39: Comparação entre os difratogramas experimentais de TiO ₂ e Nb ₂ O ₅	72
Figura 40: Sequência de difratogramas de raios-x das soluções sol-gel com identificação dos planos de Miller na fase anatase e Nb ₂ O ₅	73
Figura 41: Difratoogramas de TiO ₂ e Nb ₂ O ₅ com identificação dos planos de Miller ..	74
Figura 42: Difratoogramas de GAXRD do AISI 304 e filmes TiO ₂ e Nb ₂ O ₅ com identificação dos planos de Miller.....	76
Figura 43: Microscopia Ótica dos filmes finos (a) TiO ₂ , (b) 10% nióbio, (c) 20% nióbio, (d) 30% nióbio, (e) 40% nióbio e (e) 50% nióbio. MEV dos filmes finos (a)' TiO ₂ , (b)' 10% nióbio, (c)' 20% nióbio, (d)' 30% nióbio, (e)' 40% nióbio e (f)' 50% nióbio.	79
Figura 44: Microestrutura do aço AISI 304 após polimento.....	81
Figura 45: Comparação entre as frações molares obtidas por EDS teórico x experimental.....	83
Figura 46: Variação do Potencial de circuito aberto (OCP – “Open Circuit Potencial”) para as diferentes amostras em meio de HCl 2,0 mol/L.....	84
Figura 47: Curvas de polarização Aço AISI 304, filme de TiO ₂ e 10% - 50% Nb ₂ O ₅	86
Figura 48: Diagrama de Nyquist dos filmes de TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	89
Figura 49: Componentes real (Z') e imaginária (-Z'') com ajuste obtido no software Mathcad Prime ® versão 9.0 para amostra de AISI 304 sem revestimento pelo filme.	91
Figura 50: Componentes real (Z') e imaginária (-Z'') com ajuste obtido no software Mathcad Prime® versão 9.0 para os filmes finos: (a) C0; (b) C1; (c) C2; (d) C3; (e) C4 e (f) C5.	92
Figura 51: Gráfico de Bode para o AISI 304 sem deposição de filme	93
Figura 52: Gráfico de Bode para os filmes depositados em AISI 304 (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3, (e) C4, (f) C5.	94
Figura 53: Circuito equivalente para (a) AISI 304 e (b) demais sistemas.....	95
Figura 54: Sistema teste de superfície (a) 0 dias, (b) 7 dias, (c) 14 dias e (d) 21 dias.	98
Figura 55: Teste de superfície AISI 304 sem filme – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L ⁻¹	99

Figura 56: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 (C0) – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L^{-1}	100
Figura 57: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 + 10% Nb_2O_5 (C1) – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L^{-1}	100
Figura 58: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 + 20% Nb_2O_5 (C2) – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L^{-1}	101
Figura 59: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 + 30% Nb_2O_5 (C3) – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L^{-1}	101
Figura 60: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 + 40% Nb_2O_5 (C4) – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L^{-1}	102
Figura 61: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 + 50% Nb_2O_5 (C5) – 21 dias, solução de HCl 2,0 mol L^{-1}	102
Figura 62: Dados do percentual da perda de massa em 21 dias	103
Figura 63: Gráfico do perfil de Tratamento Térmico com dados originais	119
Figura 64: Gráfico do perfil de Tratamento Térmico com dados extrapolados	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alotropia e mecanismo de estabilização das fases cristalinas do TiO_2	42
Tabela 2: Dados dos índices característicos de difração de Raios-x das fases cristalinas do TiO_2	42
Tabela 3: Vantagens e Desvantagens do uso da metodologia sol-gel.....	50
Tabela 4: Dados Estatísticos de Picnometria	66
Tabela 5: Identificação e descrição das concentrações analisadas em DRX	68
Tabela 6: Dados experimentais EDS e cálculos de fração molar real.....	83
Tabela 7: Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas em meio de HCl 2,0 mol/L.....	87
Tabela 8: Valores experimentais da equação HN	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CBMM	Companhia Brasileira de Minas e Metalurgia
DRX	Difração de raios X
XRD	X-ra Diffraction
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EIS	<i>Eletronic Impedance Spectroscopy</i>
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i>
OCP	<i>Open Circuit Potencial</i>
ONA	Oxalato de Nióbio Amoniacal
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
E_{corr}	Potencial de Corrosão
I_{corr}	Corrente de Corrosão
$\leq$	Menor ou igual à
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	Graus Celsius por minuto
M	Concentração molar
min	Minutos
$\text{mm}.\text{s}^{-1}$	milímetros por segundo
$\text{Mol}.\text{L}^{-1}$	Quantidade de matéria por litro (IUPAC)
ρ	Densidade
rpm	Rotações por minuto
pH	Potencial Hidrogênionico

1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais metálicos acompanha a evolução humana, desde utensílios básicos do cotidiano até componentes de alta tecnologia. Os metais existem na natureza em forma de minérios, devido a isso, a mineração desses minérios tem crescido exponencialmente nas últimas décadas com a demanda por produtos com propriedades especiais. O principal minério explorado, atualmente, no Brasil é o minério de ferro, o qual faz parte do processo produtivo do aço comum e do aço inoxidável. A produção do aço corresponde a um forte indicador de desenvolvimento econômico de um país. Embora, o aço inoxidável seja um material resistente ao meio que está presente, este também sofre degradação natural chamada de corrosão (IBRAM - MINERAÇÃO DO BRASIL, 2020; NEVES; CAMISASCA, 2013; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2021).

A corrosão consiste na deterioração de material e desgaste sofrido por um material por ação química ou eletroquímica, que acomete os materiais, inicialmente na superfície, podendo, conforme a gravidade do ataque, atingir a estrutura (CALLISTER; RETHWISCH, 2007a). Em nações industrializadas, por sua vez, o custo de manutenção da corrosão corresponde a, aproximadamente, 5% do PIB dos países (IBRAM - MINERAÇÃO DO BRASIL, 2020). O Relatório da *Internacional Zinc Association* (IZA), em parceria com a USP, menciona que no Brasil são gastos anualmente, cerca de, R\$ 290 bilhões, equivalente a 4% do PIB, através de trocas de materiais corroídos que poderiam ser reduzidos, a partir da escolha do melhor material e suas aplicações (AGÊNCIA SISTEMA FIEP, 2019).

Os aços inoxidáveis, são constituídos por ligas de ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr) sendo este último responsável pela elevada resistência à corrosão, com teor mínimo de 10,5% de Cr. Em ambientes com baixa poluição atmosférica, por exemplo, ambientes rurais, o aço inoxidável apresenta baixíssima velocidade de corrosão (CARBÓ, 2008).

Além da liga base outros elementos químicos podem ser adicionados ao aço inoxidável, chamados de elementos de liga, sendo eles: níquel (Ni), silício (Si),

manganês (Mn), vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), dentre outros. Oferecendo melhora em diversas propriedades, por exemplo: aumento da dureza, da resistência ao impacto, da corrosão, da resistência em altas temperaturas, ductilidade, dentre outras (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Por conseguinte, o aço inoxidável AISI (*American Iron and Steel Institute*) 304, austenítico, de composição base Fe-Cr-Ni, também conhecido como aço 18-8, sendo 18% de cromo e 8% de níquel, possui diversas aplicações devido sua resistência à corrosão. Na presença de íons cloreto (Cl^-), entretanto, está sujeito à corrosão localizada, por motivo da sensibilidade a esse íon (HU et al., 2011; WANG et al., 2011).

Nesse contexto, quando o aço inoxidável 304 é aplicado em ambiente rico em íons cloreto (Cl^-), geralmente recebe proteção adicional - revestimento, filmes e/ou inibidor de corrosão (ĆURKOVIĆ et al., 2013). Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é conhecer o comportamento do aço 304 na presença de íons cloreto.

Os métodos de fabricação de filmes nanoestruturados de diferentes materiais têm recebido enorme atenção e importância entre as tecnologias modernas, tornando a pesquisa de filmes nanoestruturados uma área em franco desenvolvimento no mundo, pois, permitem o controle de espessura e das propriedades físicas e químicas em escala nanométrica (ALLIOTT; HIGGINSON; WILCOX, 2023; ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; BRINKER et al., 1991, 1992; BRINKER; SCHERER, 1990a; POL et al., 2023). Permeados neste contexto, espera-se que a deposição de filmes finos ou nanoestruturados a base de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sobre a superfície de materiais metálicos possa resultar em um produto com propriedades singulares no campo dos materiais resistentes à corrosão.

Uma das formas de produção destes filmes finos se dá pelo processo sol-gel, o qual baseia-se na desestabilização de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais estável em uma fase líquida, para obter um gel por variação de pH e temperatura (BRINKER et al., 1991; KIM et al., 2002; MECHIAKH et al., 2010). Nesta proposta, utiliza-se como precursores, alcóxidos metálicos e espécies contendo ânions acetilacetoados, oxalatos, acetatos e nitratos metálicos a fim de obter-se óxidos simples ou multicomponentes.

As características e propriedades do filme a ser formado por este método, dependem de vários fatores que afetam as reações de hidrólise e condensação durante a gelificação, tais como: pH, temperatura, tempo de reação, concentração de reagentes, natureza e concentração dos catalisadores, razão molar entre a H_2O e o alcóxidos, temperatura e tempo de envelhecimento e secagem das soluções precursoras. Através do controle destes parâmetros é possível variar a estrutura, morfologia e as propriedades do material a ser preparado (APTA; DEVI; DAS, 2022; BRINKER et al., 1991, 1992).

Outro fator que influencia as características do filme é o método de deposição utilizado. O método *dip-coating* consiste em mergulhar o substrato na solução precursora e retirá-lo a uma velocidade constante, enquanto a deposição ocorre devido à evaporação do solvente, por policondensação e interação do material com o substrato. A espessura do filme tem dependência com as principais propriedades físico-químicas da solução precursora (BRINKER et al., 1991, 1992; OWENS et al., 2016).

As tecnologias de recobrimento de filmes de TiO_2 tem sido consideravelmente explorado, nas últimas duas décadas (KHODAEI et al., 2020; LONGHI, 2021). Nesse sentido, a possibilidade de se descobrir combinações que apresentem estas propriedades melhoradas (quando comparadas a sistemas convencionais) abre novas vertentes de aplicação tecnológica, resultando em perspectivas mercadológicas promissoras para o Brasil.

Outrossim, é importante desenvolver meios que dificultem ou retardem a atividade corrosiva dos íons cloretos nas estruturas de aço inox AISI 304, bem como, em filme fino de revestimento. Assim, o presente trabalho explora o desenvolvimento de filmes finos, contendo TiO_2 , preventivos à corrosão, que também é bactericida devido ao alto potencial oxidativo dos radicais gerados pela incidência de luz ultravioleta sobre substratos de aço inoxidável AISI 304, como os filmes de Nb_2O_5/TiO_2 preparados via metodologia sol-gel e *dip-coating*.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aço Inox

No Brasil, a exploração do ferro sempre foi propícia devido às jazidas de minério de ferro, principalmente, em Minas Gerais. As décadas de 1920 e 1930 foram de grande importância para o desenvolvimento do parque siderúrgico brasileiro, contando com criações de plantas siderúrgicas. Em 1950, houve novo crescimento siderúrgico com expansão da capacidade produtiva nacional. Já na década de 1990, usinas siderúrgicas privadas possuíam capacidade de produzir 19,5 milhões de toneladas (70% da produção nacional à época) (NEVES; CAMISASCA, 2013).

Em 2020, a produção global de aço foi de 1877,3 milhões de toneladas. O Brasil possui o maior parque industrial de aço da América do Sul e produziu 31,4 milhões de toneladas, ocupando o nono lugar no *ranking* mundial de produtores. Logo, ficando atrás da Alemanha com produção, em 2020, de 35,7 milhões de toneladas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2021).

Em 2022, a produção global de aço foi de 1831,5 milhões de toneladas e representa uma queda de 4,3% em relação a produção de 2021. O Brasil, por sua vez, ocupa a nona posição no ranking mundial, com produção de 34 milhões de toneladas, no entanto, agora, atrás da Turquia, com produção de 35,1 milhões de toneladas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2023a). Em abril de 2023, a produção global de aço foi de 161,4 milhões de toneladas, e representa uma queda de 2,4% em relação a abril de 2022 (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2023b).

Segundo a AISI (*American Iron and Steel Institute*), os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco categorias conforme sua composição química, mecanismos de endurecimento e fase constituinte da sua microestrutura, que conferem características próprias, referentes às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Dessa forma, tem-se aços inoxidáveis: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecidos por precipitação (CAETANO, 2016).

Os aços inoxidáveis austeníticos são, sem nenhuma dúvida, os materiais mais utilizados na fabricação de equipamentos e instalações para indústrias química,

alimentícias e farmacêuticas. A característica comum a estas instalações é que todas elas manuseiam fluidos puros, que deverão ser mantidos nesta condição durante toda a sua industrialização sem contaminações vindas do lado externo da instalação nem por contato com os materiais que os conduzem ou contém.

Os fluidos puros, tal como seu nome indica, são aqueles que não contêm nada além do aceito pelas especificações e normas aplicáveis a cada caso, tanto em quantidade de partículas sólidas, bactérias, elementos químicos indesejáveis, ou características físicas que provocariam uma modificação do mesmo, rejeitando o produto final obtido.

A norma publicada pelo FDA – *Food and Drug Administration*, em maio de 1993 e que ainda está vigente, o *Guide for Inspections of High Purity Water Systems*, no parágrafo IX – *Piping*, estabelece que as tubulações em sistemas de água para injeção, normalmente são de aço inoxidável altamente polido (U.S. FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION, 1993). Também são descritas na norma *ASME BPE-2012 – Bioprocessing Equipment – An International Standard* publicada em outubro de 2012 diversas utilizações de aços inoxidáveis austeníticos da série 300 em equipamentos das indústrias de bioprodutos (ASME STANDARD, 2019).

De acordo com o propósito deste estudo e levando em consideração as normas e características mencionadas anteriormente, será utilizado o aço austenítico AISI 304 (18%Cr-8%Ni). Tal escolha baseia-se no fato de que esse tipo de aço é amplamente conhecido e utilizado devido à sua excelente resistência à corrosão, facilidade de soldagem, capacidade de se adaptar a diferentes formas, propriedades mecânicas e ampla faixa de temperatura de trabalho, que vai desde temperaturas extremamente baixas até 1150 °C (CARBÓ, 2008).

2.2 Tipos de Aço

Os tipos de aço são classificados de várias maneiras, levando em consideração diferentes critérios. Algumas das principais formas de classificação dos tipos de aço são a composição química, teor de carbono, microestrutura e aplicação. De acordo com a microestrutura pode-se classificar como martensíticos, austeníticos, ferríticos, duplex e endurecidos por precipitação. No entanto o presente trabalho abordará com mais ênfase o tipo de aço austenítico.

2.2.1 Martensítico

Aços inoxidáveis martensíticos compõem a série 400 dos aços inoxidáveis são aços magnéticos e possuem estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC). Composto por liga de ferro e cromo, com um teor de cromo variando entre 12% e 16%, e com a capacidade de ser submetido à têmpera, resultando na transformação da estrutura ferrítica em uma estrutura martensítica. Sua resistência à corrosão é menor do que em aços ferríticos, embora após a têmpera esta resistência aumente. A aplicação dos aços martensíticos concentra na produção de instrumentos cirúrgicos, facas e moldes para vidros, por ser muito duro e pouco dúctil (BARBOSA, 2013; SHACKELFORD, 2015).

Pode ser visto em detalhe na Figura 1, após a realização da têmpera, citada anteriormente, a ocorrência da transformação da estrutura ferrítica em martensítica. É possível observar, com ampliação de 1220x, a estrutura cristalina com formatos similares a agulhas, as partes com coloração escura correspondem as fases de martensita, já as partes de cor clara correspondem às regiões de fase austenítica.

Figura 1: Micrografia da microestrutura da Martensita.



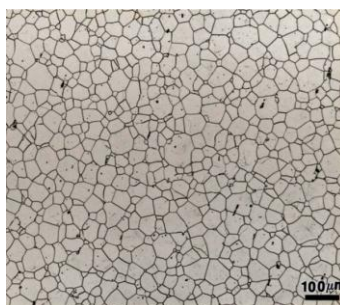
Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2007b)

2.2.2 Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos compõem a série 400 dos aços inoxidáveis. Estes aços são magnéticos, composto por liga de ferro e cromo com teor de cromo variando de 17% a 30%, possuem estrutura essencialmente ferrítica a qualquer temperatura e possuem estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC). No que se refere a resistência à corrosão, possuem menor desempenho quando comparados aos austeníticos, devido às vantagens econômicas, pois apresentam baixo teor de níquel. Possui boa capacidade de soldabilidade e conformação desde que não sejam estampagens muito profundas (BARBOSA, 2013; PADILHA; RIOS, 2002).

Em relação aos aços martensíticos, os ferríticos possuem melhor trabalhabilidade, e melhor resistência à corrosão, devido ao maior teor de cromo (TEBECHERANI, 2008). É possível observar na Figura 2, a microestrutura típica de aços ferríticos, em escala de 100 μm .

Figura 2: Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico.



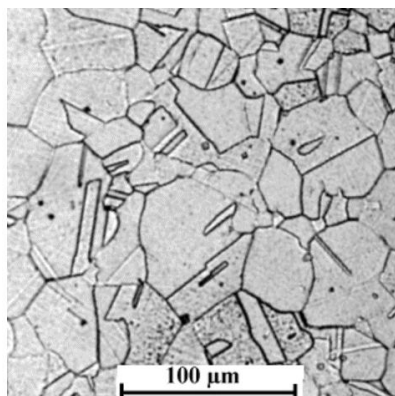
Fonte: (TEBECHERANI, 2008)

2.2.3 Austenítico

Os aços austeníticos compõem a série 300. Estes aços são não magnéticos, possuem estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada (CFC), e resistentes à corrosão, principalmente em meios oxidantes, apesar de ter sua resistência diminuída quando se encontram em meios redutores, pois os íons redutores não permitem a formação da camada de passivação, neste caso, um filme composto por óxido de cromo (BARBOSA, 2013; SHACKELFORD, 2015).

Os aços inoxidáveis mais comuns são os austeníticos, compostos essencialmente por ligas de Fe-Cr-Ni. A adição de níquel (Ni) transforma a estrutura ferrítica em austenítica (Figura 3), que altera as propriedades do aço. O cromo (Cr), por sua vez, estabiliza a ferrita e seu teor na composição do aço varia entre 17% e 25%. Sendo assim, a proporção correta de cromo (Cr) e níquel (Ni), define o equilíbrio de fases (PADILHA; RIOS, 2002).

Figura 3: Microestrutura típica do aço inoxidável austenítico.

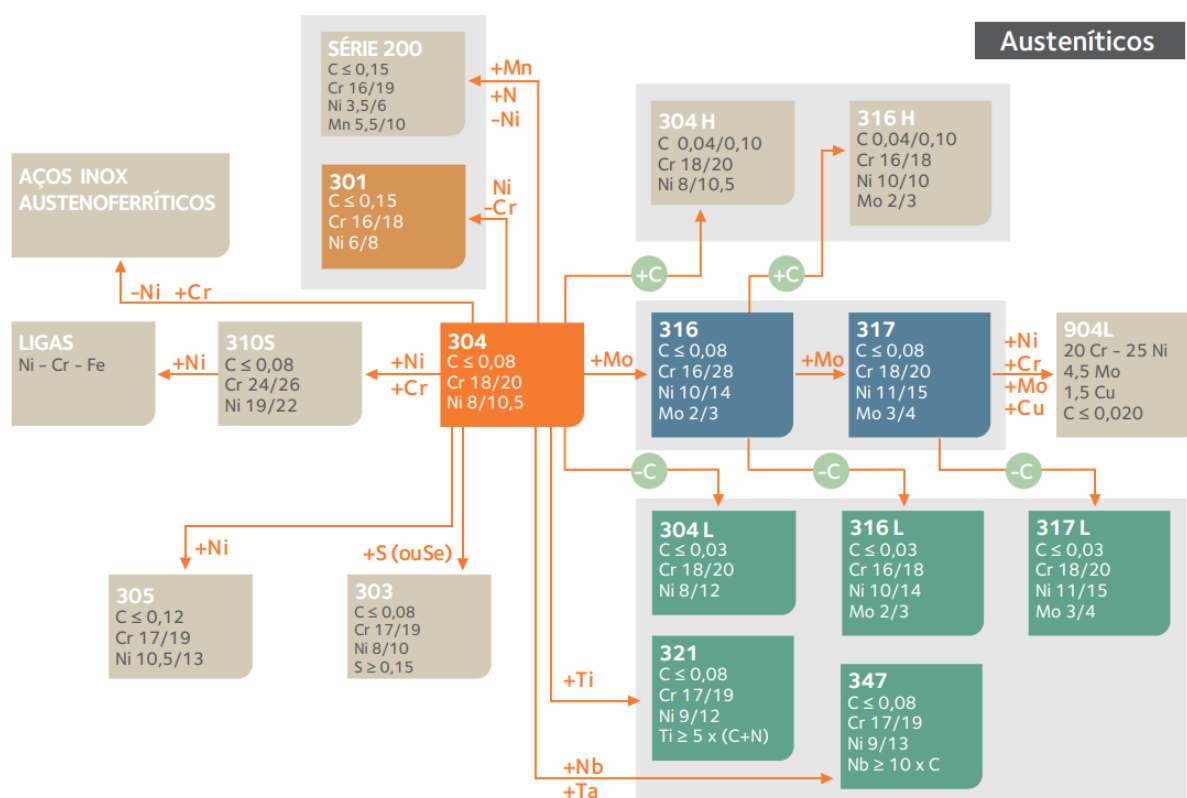


Fonte: (TEBECHERANI, 2008)

É importante destacar uma desvantagem ao utilizar os aços inoxidáveis austeníticos em ambientes que contenham íons cloreto. Esses aços são suscetíveis à corrosão localizada, principalmente à corrosão por pites, o que representa um desafio em termos de sua aplicação nesses ambientes. A fim de diminuir a sensibilidade a essa forma de corrosão, é feita a adição do elemento de liga molibdênio (Mo), pois este incorpora-se ao filme passivo através de óxidos complexos e diferentes estados de oxidação (PADILHA; RIOS, 2002).

O aço 304 é o precursor da série 300 dos aços inoxidáveis austeníticos. Embora o aço 304 não contenha molibdênio (Mo) em sua composição, esse elemento de liga oferece resistência à corrosão em meios contendo cloretos. Porém, ao adicionar o molibdênio, o aço se transforma em 316 e, se o teor de molibdênio for aumentado ainda mais, ocorre a transformação em aço 317. Essas variações na composição dos elementos de liga nos aços podem ser observadas na Figura 4. A diversidade na composição e nas adições de elementos de liga resulta em alterações nas propriedades físicas e químicas de acordo com as necessidades de aplicação. No entanto, novos parâmetros, como custo e benefício, passam a ser considerados.

Figura 4: Fluxograma da variação de composição do aço inoxidável austenítico



Fonte: (CARBÓ, 2008)

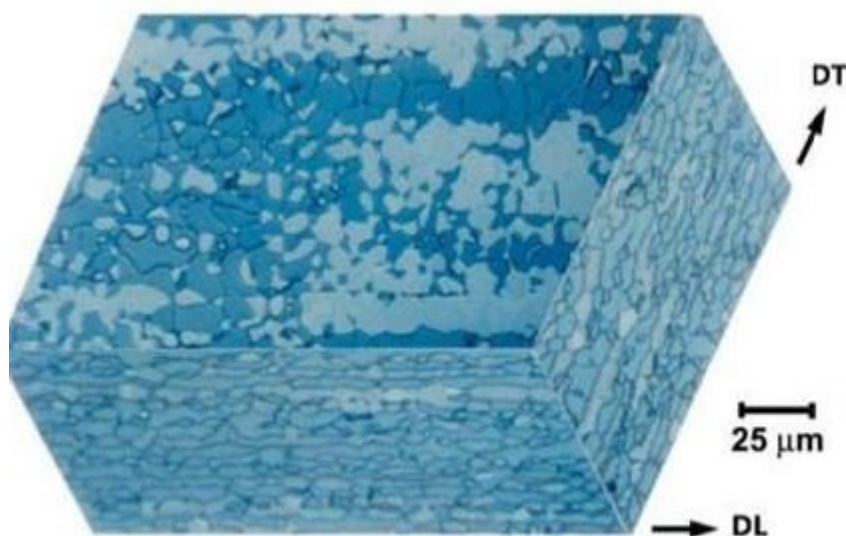
Como é possível observar, tomando a composição do aço 304, ao diminuir o teor de carbono (C) da composição formar-se-á o 304L (a letra L vem de *Low Carbon*, ou baixo carbono em português), já ao aumentar o teor de carbono (C), formar-se-á o 304H (a letra H vem de *High Carbon*, ou alto carbono em português). Ao acrescentar, por exemplo, nitrogênio, níquel, e aumentando ainda mais os teores de cromo e molibdênio formam os aços inoxidáveis super austeníticos, aços que possuem maior teor de elementos de liga, como o 317. Ainda neste viés, os aços inoxidáveis ferríticos

e duplex, surgiram de modificações feitas no aço 304. Mostrando a importância do aço 304 para a gama de variações de aços inoxidáveis disponíveis no mercado e com diversas aplicações.

2.2.4 Duplex e endurecidos por precipitação

Ainda existem os aços duplex e endurecidos por precipitação. Os aços inoxidáveis duplex combinam as melhores características dos ferríticos e dos austeníticos, Figura 5, onde é possível observar na microestrutura lamelas da fase austenita (região de cor clara) e ferrita (região de cor escura). O teor de cromo é elevado dando garantias ao material quando exposto a atmosferas redutoras e oxidantes. Possui elevada resistência mecânica e resistência à corrosão sob tensão e boa soldabilidade. Indicado para dutos de óleo e gás, estocagem de material corrosivo, sistema de dessalinização da água do mar, dentre outros (APERAM, 2018; BARBOSA, 2013).

Figura 5: Micrografia do aço inoxidável duplex



Fonte: (ABRAHÃO, 2022).

Já os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação possuem multifases em sua microestrutura, formada a partir de fase única, oferecendo elevada dureza e resistência (SHACKELFORD, 2015). O mecanismo de aumento de resistência se dá pela formação de partículas muito pequenas e dispersas uniformemente em uma fase no interior da fase matriz. Geralmente são aplicados em componentes de motores e turbinas e em peças da indústria aeronáutica (BARBOSA, 2013).

2.3 Sensibilidade do Aço AISI 304 frente a íons cloreto

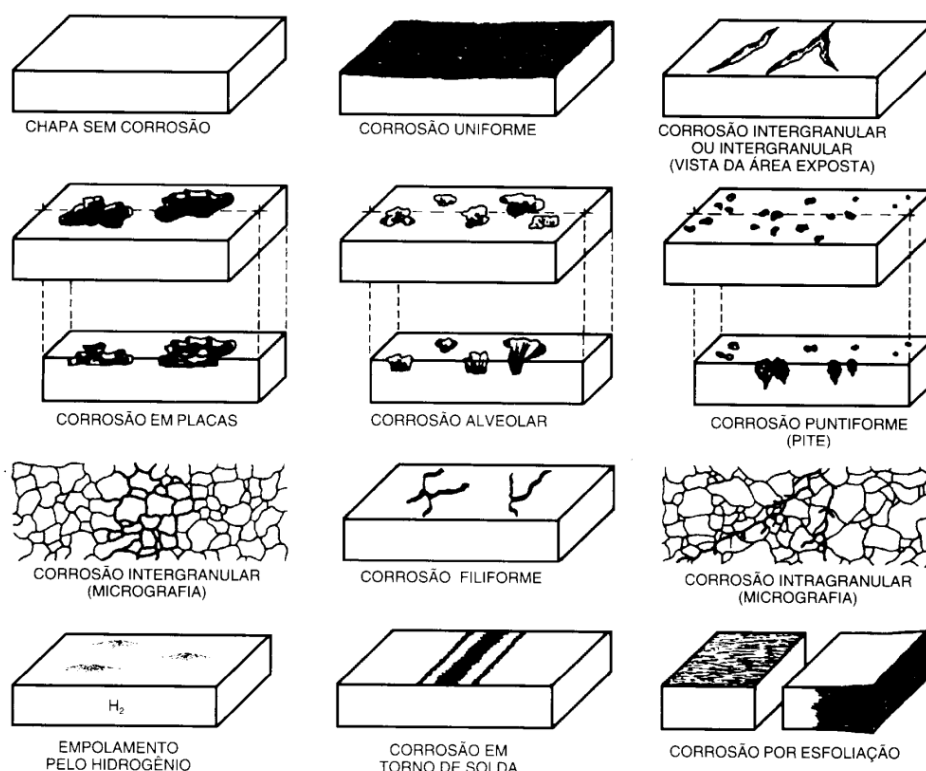
2.3.1 Tipos de corrosão

Basicamente, a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio em que está contido. Portanto, a corrosão pode ter impacto tanto nas propriedades químicas quanto nas propriedades mecânicas dos materiais, comprometendo a integridade estrutural. Além disso, também pode afetar a aparência estética, o que é indesejável em aplicações relacionadas à arquitetura e engenharia civil. Outro ponto importante, é a contaminação de produto químico provocados por resíduos de produtos de corrosão, perdendo o valor agregado ao produto, ou em casos extremos sua perda total (CALLISTER; RETHWISCH, 2007a).

Os mecanismos de corrosão são considerados reações químicas que acontecem entre a superfície do material e o meio corrosivo. Ao considerar que todas as reações químicas consistem em doar e receber elétrons, os processos de corrosão são reações de oxidação dos metais, ou seja, o metal age como agente redutor, cedendo elétrons os quais são recebidos por uma substância, o agente oxidante, existente no meio corrosivo (GENTIL, 1996).

A corrosão, no entanto, pode se apresentar, do ponto de vista morfológico, de diversas formas, ver Figura 6. As características fundamentais das diferentes formas de corrosão são: uniformes, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, empolamento por hidrogênio e em torno do cordão de solda. A caracterização morfológica da corrosão contribui para a determinação das causas bem como os meios adequados de proteção (GENTIL, 1996). Entretanto, abordar-se-á, neste trabalho, apenas os tipos de corrosão mais comuns em aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 6: Esquema de exemplos dos tipos de corrosão em metais



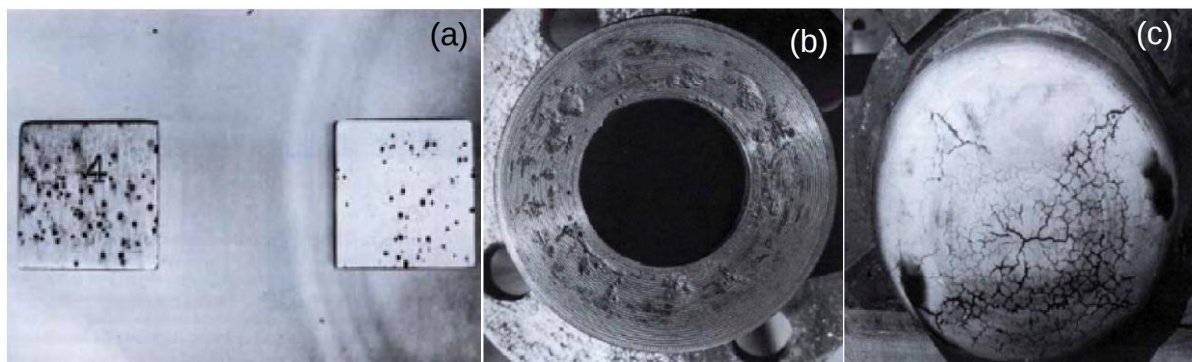
Fonte: (GENTIL, 1996).

Em essência os aços inoxidáveis são ligas desenvolvidas para possuir maior resistência à corrosão que os aços carbono, por exemplo. Apesar disso, todos os aços estão propensos à corrosão, porém com taxas diferentes conforme a composição química. O que confere a redução ou a baixa taxa de corrosão dos aços inoxidáveis é o elemento de liga, cromo, que forma uma camada de passivação na superfície do material.

A resistência à corrosão de aço AISI 304 é determinada pela capacidade que este material tem de se passivar. A passivação dos aços inoxidáveis é devida à camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), o que confere uma boa resistência aos meios oxidantes, mas, em meios redutores ou pobres em oxigênio, poderá haver ruptura, destruição ou não-regeneração da camada passivadora, o que resulta na corrosão localizada por pites, em frestas ou sob tensão (PARDAL; TAVARES; PONZIO, 2013; TELLES, 2003).

Em comparação com os aços inoxidáveis ferríticos, os austeníticos possuem maior resistência à corrosão. Entretanto, em meio a grandes vantagens, há, uma desvantagem em relação à aplicação do aço inox austenítico, o qual apresenta deficiência nas propriedades inoxidáveis quando exposto às ações corrosivas do íon cloreto (Cl^-), sendo assim, quando o aço se encontra em meio ácido e redutor a formação natural do filme de passivação é deficiente, ocorrendo, então, a corrosão, Figura 7, que sob essas condições normalmente são: por pites, frestas e sob tensão (ALCÂNTARA, 2021).

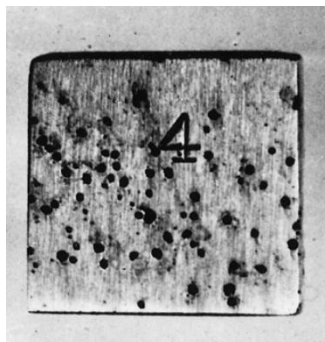
Figura 7: Tipos de Corrosão em aço 304: (a)pites, (b)frestas e (c)sob tensão



Fonte: (CARBÓ, 2008)

A corrosão por pites (Figura 8), conhecida também como localizada ou puntiforme, pode ocorrer quando a passivação é rompida ou não é possível sua formação total. Como resultado, são formados orifícios de profundidade angular muito superiores ao diâmetro. Em consequência, as profundidades dos furos podem chegar a toda a espessura do material à sua distribuição irregular. Entretanto, a descoberta, o acompanhamento e a medição deste tipo de corrosão é muito difícil de mensurar e a estimativa do tempo de vida da peça afetada é inviabilizada. Uma das causas desse tipo de corrosão é a presença do íon cloreto (TELLES, 2003).

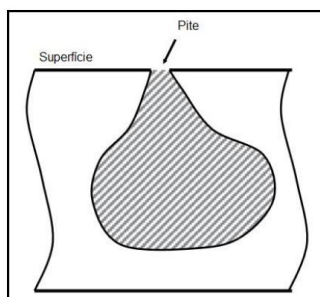
Figura 8: Corrosão por pites em aço inoxidável 304



Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2007a)

Corroborando com a dificuldade de mensurar a corrosão por pite, Figura 9, é possível ver o esquema da formação do pite. Onde superficialmente é um pequeno orifício, e na parte interna do material pode ter uma bolsa ativa de corrosão de proporção muito maior que a vista na superfície, comprometendo, a aplicação e resistência do material. Todo esse processo se inicia através do rompimento da camada passiva, provocando a manifestação de uma célula eletrolítica local.

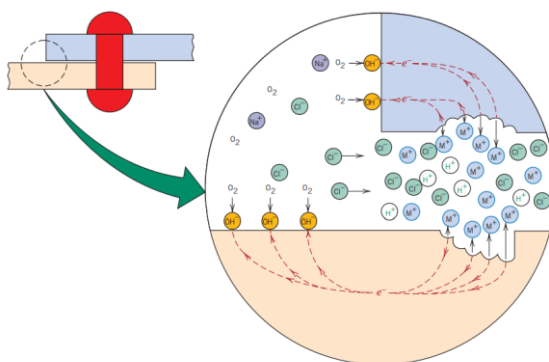
Figura 9: Esquema da vista transversal da corrosão por pite



Fonte: (ZAIKIEVICZ, 2019)

Em tese, o processo de corrosão por pites é de natureza eletroquímica, já que a pequena região exposta, pelo rompimento do filme, funciona como anodo e a região protegida funciona como catodo e o meio corrosivo como o eletrólito. Já a corrosão por frestas, como o próprio nome sugere, é necessário que haja lacuna, em outras palavras, espaço vazio, que pode ter ocorrido durante a produção do material ou montagem do equipamento, ou ainda, consequência do próprio uso – abrasão, incrustação ou deposição, por exemplo. Como esquematizado na Figura 10.

Figura 10: Esquema de mecanismo da corrosão por frestas.



Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2007a)

Esse tipo de corrosão ocorre em qualquer orifício e/ou espaço confinado na superfície do equipamento, local onde seja possível o acúmulo de agente corrosivo sendo, portanto, a corrosão por concentração diferencial. Atribui-se, por sua vez, à corrosão em frestas por deficiência de oxigênio quando o material está em local com teores de gases corrosivos dissolvidos diferentes, denominada como aeração diferencial, no ambiente que impede a formação da camada de passivação de óxido de cromo (Cr_2O_5) na superfície do material (TEBECHERANI, 2008).

Uma das formas de proteção desse tipo de corrosão é evitar a formação de espaços confinados (frestas), pois esses fenômenos geram uma diferença de potencial. Conforme pode ser modelado pela equação de Nernst, deduzida na equação **(1)**, para situações onde são encontrados meios com concentrações diferentes dos eletrólitos. A equação de Nernst permite mensurar por meio da diferença de potencial de uma reação química em qualquer condição, a partir do potencial dessa reação química nas condições padrões, aplicado as concentrações ou pressões parciais dos produtos da reação em questão.

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln M \quad (1)$$

Onde:

E = Potencial Eletroquímico (V)

E^0 = Potencial Eletroquímico Padrão (V)

R = Constante universal dos gases $\left(8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)$

$T = \text{Temperatura Termodinâmica (K)}$

$n = \text{Número de mols de elétrons transferidos}$

$F = \text{Carga elétrica de um mol de elétrons} \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)$

$M = \text{Quociente reacional da reação metálica}$

$$E^{\text{meio } 1} = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 1}$$

$$E^{\text{meio } 2} = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 2}$$

Sendo: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

$$E^{\text{meio } 2} - E^{\text{meio } 1} = \left[E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 2} \right] - \left[E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 1} \right]$$

$$\Delta E = \cancel{E^0} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 2} - \cancel{E^0} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 1}$$

$$\Delta E = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot (\ln[M^{n+}]^{\text{meio } 2} - \ln[M^{n+}]^{\text{meio } 1})$$

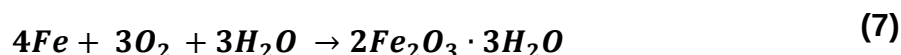
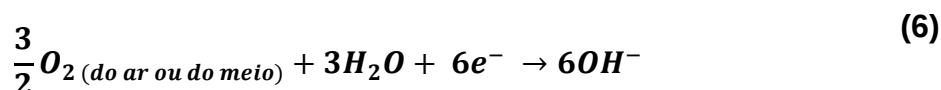
$$\Delta E = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{[M^{n+}]^{\text{meio } 2}}{[M^{n+}]^{\text{meio } 1}} \right)$$

$$\Delta E = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{[M^{n+}]^{\text{meio } 2}}{[M^{n+}]^{\text{meio } 1}} \right) \quad (2)$$

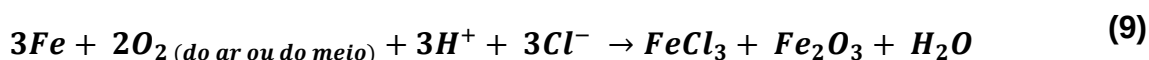
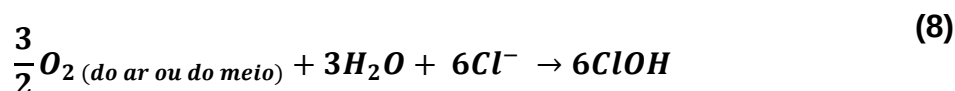
Na equação (2) é representado a dedução da equação de Nernst para corrosão por concentração diferencial. Ao substituir o quociente reacional da equação metálica (M), pelas pressões parciais (P) em condições padrões e do meio, têm-se, portanto, a equação de Nernst para a corrosão por aeração diferencial na equação (3).

$$\Delta E = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{[P]^{\text{meio } 2}}{[P]^{\text{meio } 1}} \right) \quad (3)$$

À medida que ocorrem as reações, as concentrações se alteram e, conseqüentemente, a diferença de potencial também varia ocorrendo a corrosão. Por se tratar do aço inoxidável e ser composto majoritariamente pelo elemento químico ferro (Fe), de forma geral, a corrosão do ferro, acontece conforme as seguintes equações, sendo a equação (4) e (5) a reação no anodo, reações de oxidação do ferro. E a equação (6) a reação no catodo, reações de redução do meio. Já a equação (7) a reação global que representa o produto de corrosão do ferro.



Não ocorre o processo corrosivo sem a presença de água e/ou oxigênio. Já em ambientes salinos, como os marítimos, os íons cloreto estão dissolvidos na água e contribuem para o processo corrosivo, aumentando a condutividade elétrica e a transferência de elétrons. Buscando a reação de oxidação do ambiente na equação (6) e acrescentando o íon cloreto, têm-se a equação (8), e como reação global a equação (9) apresentando os produtos de corrosão do ferro na presença de cloretos.



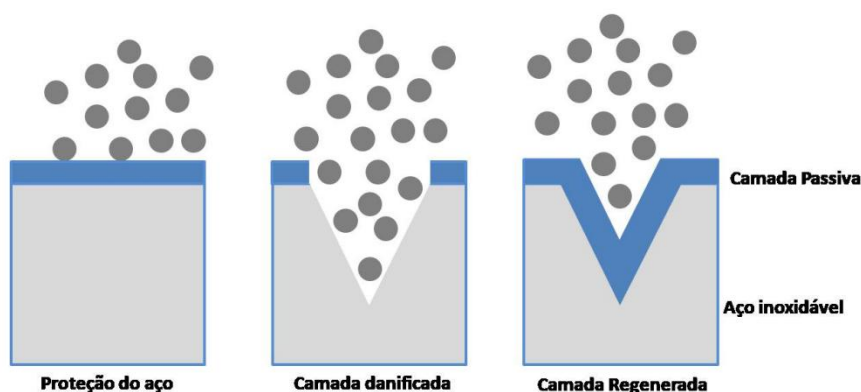
2.3.2 Passivação do aço

A passivação de um metal ocorre quando o potencial do eletrodo é modificado para um valor mais baixo (mais catódico ou mais nobre), resultando na formação de uma película extremamente fina de produtos de corrosão. Essa película é altamente

aderente ao aço inoxidável e possui uma espessura muito pequena, geralmente entre 30 e 50 angströms. À medida que mais cromo é adicionado à mistura, a resistência do aço inoxidável aumenta, contribuindo para a melhoria de sua capacidade de resistir à corrosão. Como é o caso do aço inoxidável austenítico com no mínimo 10,5% de Cr em sua composição, possui essa fina camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) em sua superfície garantindo ao material elevada resistência à corrosão (ALCÂNTARA, 2021; CARBÓ, 2008).

O ambiente interfere diretamente ao início do processo de corrosão. Para ocorrer a passivação em aço AISI 304, são necessárias condições específicas do ambiente e características do elemento de liga, o cromo. As regiões onde o filme passivo é danificado, o oxigênio do ar combina imediatamente com o cromo, restaurando a camada passivadora que protege o material, agindo como escudo impermeável, conforme esquematizado na Figura 11, ou com a nova formação da camada passivadora, não há corrosão. Esta camada determina o comportamento do material em meio corrosivo, quando o meio é mais agressivo que a capacidade protetora da camada, e uma vez que esta camada passivadora é rompida, inicia-se o processo corrosivo, por este motivo acontece as formas de corrosão citadas anteriormente (MAGALHÃES, 2017; MARIANO; MUROLO, 2006).

Figura 11: Esquema de Formação da camada de passivação do aço inoxidável



Fonte: (ALCÂNTARA, 2021).

O comportamento corrosivo ocasionado pelo rompimento das camadas de passivação do aço pode ser analisado através das técnicas eletroquímicas. O equipamento que permite verificar o comportamento eletroquímico de um metal, é o potenciostato, e possibilita também, um controle adequado do potencial de eletrodo com relação ao

eletrodo de referência, e determina a corrente de polarização por meio de um registrador que armazena os dados e têm-se então, as curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica eletroquímica, basicamente se baseia na medida de corrente ou tensão que se desenvolve ao submeter a amostra a uma varredura do potencial elétrico ou de corrente. Para tal medida é necessário um gerador de função para produzir o sinal de excitação, que pode ser, um potenciostato ou galvanostato para aplicar um conversor de corrente ou tensão. Através desta técnica de caracterização é possível estudar o comportamento corrosivo da amostra de AISI 304, com revestimento do filme fino desenvolvido neste trabalho, em meio de HCl 2,0 mols/L. Basicamente, o potenciostato é um equipamento eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica com passagem de corrente controlada.

O fenômeno de passivação pode ser visualizado através das curvas de polarização, por meio da diferença de potencial em função do logaritmo da densidade de corrente. A medição é feita através de um dispositivo que permite a inspeção do comportamento eletroquímico de metais, o potenciostato, com controle em relação ao potencial do eletrodo ao eletrodo de referência, obtém-se então a corrente de polarização que através desses registros e organização dos dados, forma a curva de polarização (GENTIL, 1996; SOUSA, 2018).

A curva de polarização, gerada pelo potenciostato/galvanostato, é normalmente determinada por uma varredura na faixa de potenciais contidos e ou inseridos na superfície do material. Quando se constrói uma curva de polarização experimentalmente o caminho percorrido pela curva é sensível à variação de topologia do material e filmes depositados em qualquer potencial. No entanto, as curvas de polarização indicam possíveis faixas de corrosão com e sem formação de filme (ASM METALS HANDBOOK COMMITTEE, 2004).

A célula eletroquímica, por sua vez, consiste em um equipamento usado para criar uma força eletromotriz em um condutor que separa duas reações. A corrente elétrica é acionada por reações que liberam e aceitam elétrons nas extremidades do condutor.

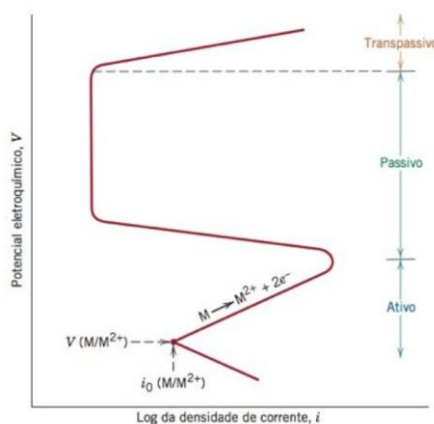
O exemplo mais comum de célula eletroquímica é uma pilha simples de 1,5 volts. A partir desse controle o potenciostato atua como um catalisador ou inibidor de reações eletroquímicas. E, para controlar as reações eletroquímicas, o potenciostato controla o potencial elétrico do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. O equipamento mantém o potencial estável, controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, conhecido como contra eletrodo (SOUZA, 2016).

A técnica de potenciostato ou galvanostato, atualmente, é utilizada em uma ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos de diferentes naturezas. Também está presente em processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e ou processos eletrocatalíticos (TURNELL, 2014).

O mecanismo de métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfacial de carga, entre outros), pois ocorrem fenômenos de interação física e ou química entre a amostra e o meio, ou mesmo com interfaces. Estas interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como, por exemplo, uma diferença de potencial entre eletrodos de uma célula eletroquímica. Tais medidas, também chamadas de sinais eletroanalíticos, podem então ser relacionados com algum parâmetro químico intrínseco da espécie (TURNELL, 2014).

Para um metal que se passiva, apresenta curva de polarização similar ao mostrado na Figura 12. Em valores de potencial relativamente baixos conhecidos como região ativa, o comportamento é linear. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente para um valor muito baixo, que permanece independente do potencial – esta região, por sua vez, é chamada de passiva. Por fim, em valores de potencial ainda maiores, a densidade de corrente aumenta novamente em função do potencial na região denominada, transpassiva (CALLISTER; RETHWISCH, 2007a).

Figura 12: Curva de polarização para um metal passivável



Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2007a).

A sensibilidade a corrosão na fronteira de grãos, interstícios e dissolução preferencial de grãos, fenômenos que ocorrem predominantemente nas faixas de potencial ativo e transpassivo, onde os filmes de passividade não se formam. O meio o qual o material está, influencia o tempo de resistência e o modo de ataque. O tempo de exposição determina até que ponto o modo de ataque deve progredir para desenvolver uma superfície que revele adequadamente a microestrutura (ASM METALS HANDBOOK COMMITTEE, 2004).

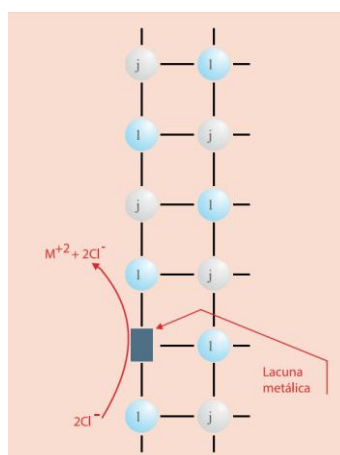
É interessante ressaltar que, a passividade não é um fenômeno exclusivo dos aços inoxidáveis, acontece em metais que possuem a capacidade de formar filmes passivos nos meios aos quais se encontram, pode-se dizer, de forma geral, que quanto mais oxidável é um metal, maior é a tendência do mesmo de formar tais filmes (CARBÓ, 2008).

Há cerca de 200 anos, foi realizada uma experiência com aço carbono em meios nítricos. Onde uma amostra de aço carbono foi colocada em um béquer com ácido nítrico diluído, rapidamente era atacada, através de produção de vapores nitrosos. Outra amostra idêntica, colocada em ácido nítrico concentrado não sofria ataque. O interessante é que se o ácido nítrico fosse diluído a concentração do primeiro béquer, a peça continuava sem sofrer ataque. Foi concluído, que o ácido nítrico concentrado, havia formado um filme na superfície do aço protegendo a amostra do ataque provocado pelo ácido nítrico diluído. Ou seja, embora altamente oxidável o aço

carbono também apresenta capacidade de passivar-se conforme o meio que está inserido.

Em meios que contêm íons cloretos os aços inoxidáveis correm o risco de sofrerem corrosão localizada, sendo elas por pite e em frestas. Quanto maior a concentração de cloreto no meio maior é a criação de lacunas no filme passivo, as quais determinam a velocidade de corrosão, ver Figura 13. Basicamente, o metal de base migra, ocupando as lacunas e eliminando-as. A concentração de lacunas depende da velocidade de criação e eliminação dessas lacunas. Se predominar a velocidade de criação de lacunas, o filme passivo perde coesão e acaba sofrendo rupturas localizadas (APERAM, 2018; CALLISTER; RETHWISCH, 2007a; CARBÓ, 2008).

Figura 13: Esquema de formação de lacunas de corrosão no metal



Fonte: (APERAM, 2018).

O aço inoxidável, nas condições citadas acima, para que apresente corrosão é necessário ser submetido a um potencial de pite (ΔE_{pite}). Quanto mais alto é seu valor, mais nobre é o potencial de pite, ou seja, apresenta maior resistência a corrosão no meio considerado (CARBÓ, 2008). Em outras palavras, se o meio for acidificado, houver aumento de temperatura e da concentração de cloretos, favorecer-se-á a corrosão por pites, o potencial diminuirá, tornando, então, mais ativo.

Conforme mencionado, as medidas eletroquímicas permitem determinar os potenciais de corrosão e a corrente de corrosão. De acordo com o mecanismo de funcionamento e analisando as regiões disponíveis na interpretação dos gráficos, a região anódica corresponde ao metal ou região que corrói, a corrente deixa o material. Já a região

catódica corresponde ao metal ou região do metal para onde a corrente se dirige. E o eletrólito, por sua vez, é a solução através da qual a corrente é conduzida na forma de íons. São parâmetros essenciais para verificar a eficiência dos filmes desenvolvidos.

As reações de oxidação ocorrem em locais anódicos, em outras palavras, no anodo da célula eletroquímica e entregam as curvas de polarização são as seguintes:

Dissolução do metal para formar cátions, região anódica:



Dissolução do metal para formar produtos de corrosão sólidos:



As reações de redução, por sua vez, ocorrem em locais catódicos, no cátodo da célula eletroquímica, conforme seguem:

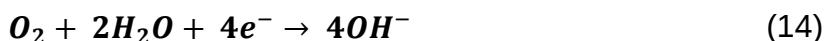
Evolução do hidrogênio (comum em soluções ácidas):



Redução do oxigênio (comum em soluções ácidas aeradas):



Redução do oxigênio (ocorre em soluções básicas ou neutras, aeradas):



Redução do íon do metal:

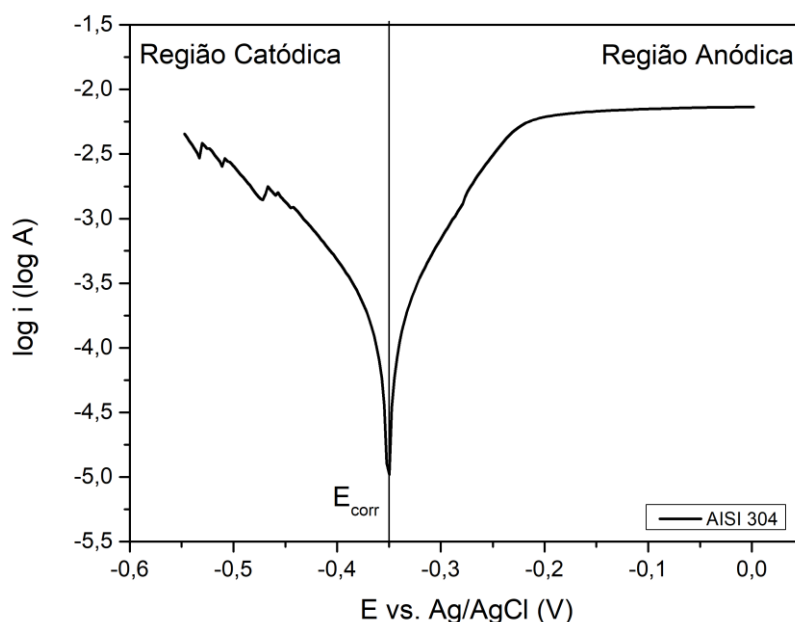


Deposição do metal, região catódica:



O potencial de corrosão (E_{corr}) ou o potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potencial*), corresponde a varredura do potencial de um valor ativo em direção de um valor mais nobre, têm-se um ponto onde o eletrodo não é mais cátodo e passa a ser anodo. Na sequência da varredura de potencial na direção mais nobre, obtém-se uma região ativa, onde a corrente aumenta com o potencial (Figura 14). Quando ocorre a queda de corrente, o potencial nesse ponto é denominado como potencial de passivação (E_{pass}) e a densidade de corrente é a densidade de corrente crítica (i_{crit}).

Figura 14: Curva de Polarização de Aço Inoxidável 304 em meio ácido



Fonte: Autor, 2023

Têm-se a aplicação do potencial de corrosão, até o ponto de transformação de catodo para anodo. A região anódica corresponde à corrosão do metal, ocorrendo aumento de potencial. É esperado que em materiais como aços inoxidáveis, ao atingir um valor máximo de corrente, há formação de filmes aderentes ou a estabilização da densidade de corrente, onde inicia-se a região anódica passiva. Nos aços inoxidáveis é caracterizada por baixa densidade de corrente e, portanto, baixa ou nenhuma taxa de corrosão. Devido à formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autorregeneração (SOUZA, 2016; WOLYNEC, 2003)

O aumento contínuo do potencial direciona ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização dos filmes formados na região passiva. Embora o filme passivo dos aços inoxidáveis tenha excelentes propriedades protetivas, pode ocorrer fissuras locais ocasionando quebra da passividade, ocorrendo então os fenômenos da corrosão localizada, por exemplo, corrosão por pite (XIA et al., 2019).

Trazendo o estudo para campo quantitativo, é possível analisar o potencial e a densidade de corrente encontrados nas curvas de polarização, através do modelo matemático proposto por Tafel e define o quanto uma reação eletroquímica é polarizável, isto é, o quanto de tensão é necessário sobre o potencial de equilíbrio para causar uma certa variação na densidade de corrente (LISBOA, 2001).

A relação de Tafel surge da simplificação da equação de Buttlar-Volmer:

$$i = i_0 \left[e^{(\alpha \eta \frac{zF}{RT})} - e^{-((1-\alpha) \eta \frac{zF}{RT})} \right] \quad (17)$$

Onde:

η = Sobreensão (V)

α = Coeficiente de transferência de carga

i = Densidade de corrente $\left(\frac{A}{cm^2} \right)$

i_0 = Densidade de corrente de troca $\left(\frac{A}{cm^2} \right)$

$z = -1$

F = Constante de Faraday $\left(96487 \frac{Coulomb}{mol} \right)$

R = Constante Universal dos Gases $\left(8,31 \frac{Joule}{mol} \cdot K \right)$

Simplificando a equação (26) para reação catódica, têm-se:

$$i_c = -i_0 \left[e^{-((1-\alpha) \eta_c \frac{zF}{RT})} \right] \quad (18)$$

Ou

$$\eta_c = b_c \cdot \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (19)$$

Onde:

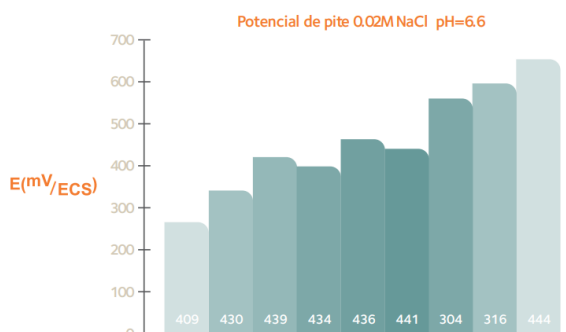
$$b_c = \frac{-2,303 \cdot RT}{(1 - \alpha) \cdot zF} \quad (20)$$

A Equação de Tafel, equação (19), é utilizada para analisar a cinética eletroquímica de reações de corrosão. Ao plotar os valores de η (potencial de corrosão) em função do logaritmo do valor absoluto da corrente ($|i|$) em um gráfico, obtemos uma reta. A inclinação dessa reta é denominada inclinação de Tafel e é expressa em milivolts por década de corrente.

Conforme já mencionado no presente trabalho, a escolha dos tipos de aços inoxidáveis é condicionada ao seu tipo de aplicação e ao ambiente e/ou meio o qual será exposto. Por esse motivo podem ser fabricados com adição de outros elementos químicos, que são os elementos de liga, por exemplo, molibdênio, nióbio, titânio, níquel, dentre outros, com objetivo de melhorar a resistência à corrosão.

Na Figura 15 é representado o potencial de pite em vários aços inoxidáveis em uma solução de cloreto de sódio 0,02 mol. L⁻¹, de pH = 6,6. É evidente o efeito do cromo no aço 304 (18% Cr e 8% Ni), apresentando o terceiro maior potencial de pite, ou seja, o terceiro menos reativo, apresentando, desta forma, considerada resistência à corrosão nestas condições. Reafirmando que, embora haja a sensibilidade aos íons cloreto, a camada de passivação formada pelo cromo oferece resistência.

Figura 15: Potencial de pite em vários aços inoxidáveis



Fonte: (CARBÓ, 2008)

Embora o aço inoxidável austenítico 304 seja versátil e apresente bom custo benefício, é interessante avaliar criteriosamente o meio ao qual será aplicado o uso

do material, bem como sua resistência às sensibilidades características do metal. As condições descritas referem-se ao material polido. Sendo assim, o material com acabamento de superfície rugosa poderá ter menor resistência e maior sensibilidade às condições apresentadas.

Na Figura 15 é mostrado que o aço inox 316 compõe a série dos austeníticos e apresenta o segundo maior potencial de pite, possuindo também composição química similar ao aço AISI 304, ver Figura 4. A diferença concentra-se na adição de molibdênio em sua composição, resultando em maior resistência a corrosão nos meios considerados. O aço inox 444, que compõe a série dos aços ferríticos, apresenta o maior potencial de pite sendo, portanto, o resultado de boa resistência à corrosão por pites e em frestas, devido ao alto teor de cromo (17,5 – 19,5% de Cr) e a inserção do elemento de liga molibdênio (1,75 – 2,50% de Mo), em sua composição. Corroborando este resultado com a adição inicial feita no aço AISI 304 para transformá-lo em 316.

2.4 Filmes de Dióxido de Titânio (TiO₂)

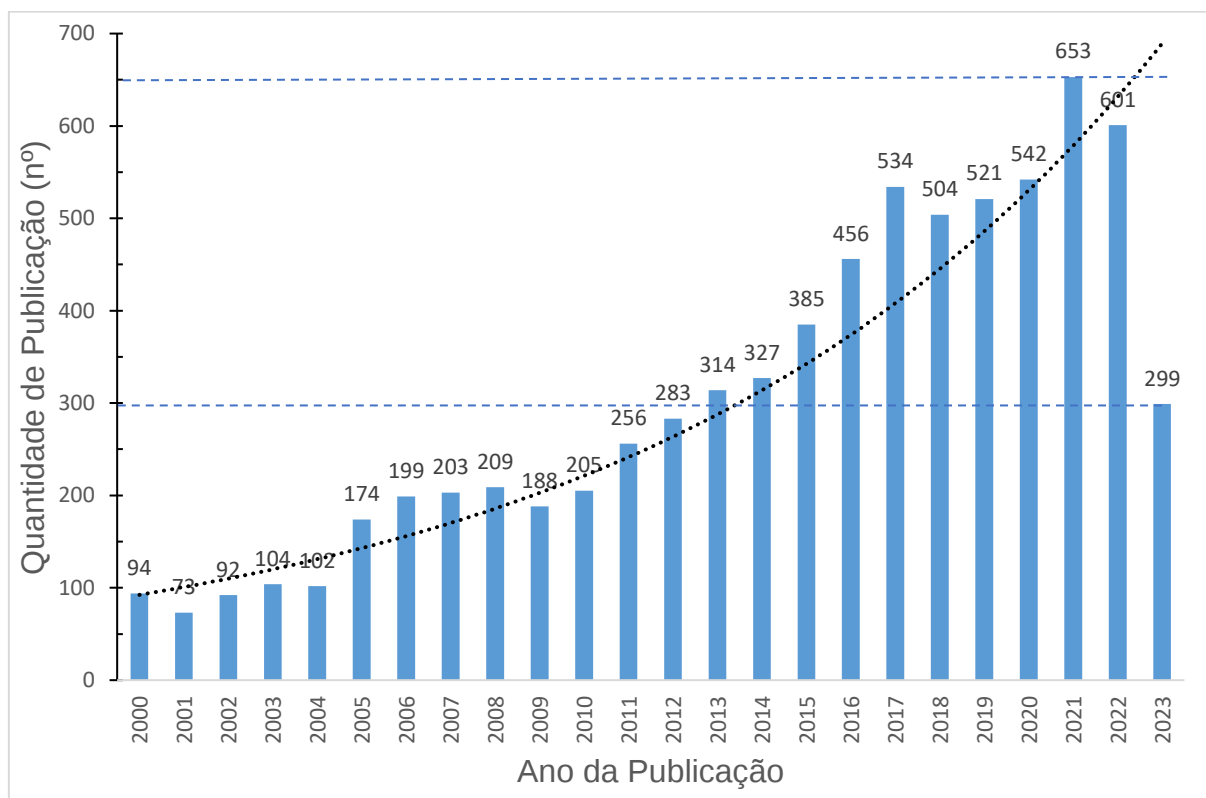
O dióxido de titânio (TiO₂) possui coloração branca e custo relativamente baixo frente a sua gama de aplicações, como: em produtos cosméticos, medicamentos, biomateriais, revestimentos, tintas dentre outros. Sua produção, em 2019, foi maior que 3 milhões de toneladas por ano, apresentando crescimento anual de aproximadamente 10%, sendo a China, o país com maior produção (LIANG; DING, 2020).

Em consonância com os números apresentados pela indústria, a comunidade científica tem se dedicado a estudar e desenvolver tecnologias de aplicações sobre os usos dos filmes finos de dióxido de titânio TiO₂. Dessa forma, as publicações com este tema têm crescido ao longo dos anos. Conforme Figura 16, mostra os trabalhos publicados na base de dados do *Science Direct* com termo “Filmes de TiO₂” em seus títulos.

É crescente o número de publicações com este termo ao longo das duas últimas décadas. O recorde de publicações aconteceu no ano de 2021, com 653 publicações. Uma forma de corroborar o intenso crescimento, são as publicações parciais,

correspondente ao primeiro trimestre de 2023, com 299 publicações, as quais apresentam maior quantidade que as publicações consolidadas dos anos 2000 a 2012. E já se aproxima da quantidade consolidada do ano de 2013 com 314 publicações.

Figura 16: Histograma de evolução das publicações de “Filmes de TiO_2 ”



Fonte: Autor, 2023. (Base de Dados Portal Science Direct, 2023, Filmes TiO_2).

O dióxido de titânio (TiO_2) possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brokita. As quais estão descritas na Tabela 1. A fase mais atrativa para aplicação de filmes e grãos nanométricos e polimórficos é a anatase. Pois, suas propriedades a tornam atrativa à essas aplicações tecnológicas sendo: alta dureza; baixa reatividade química; alto índice de refração; biocompatibilidade; não toxicidade e semicondutância fotossensível. A mudança de fase anatase-rutilo é observada quando há partículas micrométricas no sistema (ANTON; BRAGA, 2015).

Tabela 1: Alotropia e mecanismo de estabilização das fases cristalinas do TiO₂.

Alotropia / Transformação do TiO ₂	Mecanismo de Estabilização / Formação
Anatase	Cristais menores e menor pressão
Anatase → Rutilo	Crescimento pós-nucleação para um cristal de tamanho grande, processo reconstutivo
Anatase → Brookita	Tamanho controlado na ordem de dezenas de nanômetros. Facetas de anatase
Brookita	Tamanhos cristalinos intermediários

Fonte: (HAGGERTY et al., 2017) – ADAPTADO.

Quando o tamanho do cristal descreve valores menores que 14 nm, a energia livre total na fase rutilo aumenta mais rapidamente que a fase anatase, consequentemente, possui maior energia livre se tornando a fase mais estável nessas condições (GOMES, 2017).

Para melhor caracterização dos picos dióxido de titânio (TiO₂), Tabela 2 descreve dados onde permite analisar em cada fase o valor correspondente a duas vezes o ângulo de difração dos raios-x (2θ), e os índices de Miller (h k l) correspondentes aos planos de difração.

Tabela 2: Dados dos índices característicos de difração de Raios-x das fases cristalinas do TiO₂.

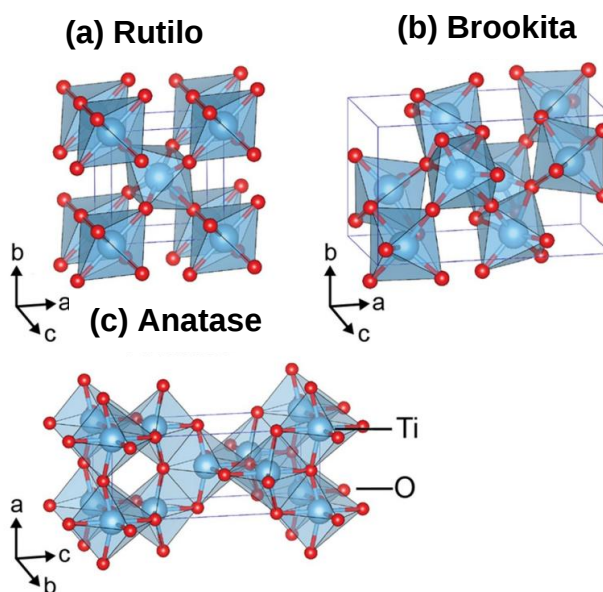
Fase Cristalina	2θ	(h k l)
Anatase (A)	25,304	101
	33,454	110
	38,566	112
	48,037	200
	55,061	211
Brookita (B)	31,146	211
	27,495	110
	36,154	101
Rutilo (R)	41,326	111
	54,442	211

Fonte: JCPDS, 2002 *apud*. (ANTON; BRAGA, 2015)– ADAPTADO.

Durante o levantamento bibliográfico foi observado o grande potencial do TiO₂ em aplicações de biomateriais e células fotovoltaicas. Mostrando, por sua vez, características bioativas das fases anatase e rutilo, que são as mais estáveis, Figura

17. Em temperatura ambiente, a fase rutilo é termodinamicamente mais estável que a fase anatase. Entretanto, ainda em temperatura ambiente, a fase anatase é cineticamente mais estável que a fase rutilo. Esta transformação de fase de anatase para rutilo ocorre em altas temperaturas, acima de 500 °C (KHODAEI et al., 2020).

Figura 17: Estrutura cristalina do TiO_2 (a) Rutilo - tetragonal (b) Brookita – ortorrômbica (c) Anatase – tetragonal.



Fonte: (HAGGERTY et al., 2017) - Adaptado.

O trabalho desenvolvido por (Pehlivan; Tepehan; Tepehan, 2005), sobre o efeito da mistura entre TiO_2 e Nb_2O_5 em filmes finos, variando a concentração Nb_2O_5 a faixa de 5 a 20%, para aplicação em células fotovoltaicas, foram produzidos por sol-gel no método dip-coating, mostra que os filmes receberam tratamento térmico a 550 °C por 15 minutos, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2,5 °C/min, obtendo-se filmes cristalinos, transparentes, duros duráveis e TiO_2 na fase anatase. Os filmes compostos por $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ apresentaram melhor desempenho nas características óticas do que os filmes de TiO_2 puros, mostrando dessa forma, a conveniência de misturar dois compostos para elaboração de recobrimentos de filmes finos.

Conforme pesquisas desenvolvidas por (Khodaei; Hossein Kelishadi, 2018) e (Khodaei et al., 2020) inicialmente o filme de titânio, para aplicação em recobrimento, apresentou estrutura amorfa, entretanto, após tratamento térmico de 600 °C por 1 h, houve a formação de cristalinidade em fase anatase. Este filme fino de TiO_2 foi tratado também na presença de íons cloreto (Cl^-), o qual continuou apresentando a fase

anatase, porém a morfologia das fases e resistência a molhabilidade foram afetadas, sendo concluído, então, que a presença deste íon pode alterar o desempenho de filmes de titânio.

Sobre aperfeiçoar a proteção contra corrosão de aço inoxidável 304 com revestimentos de filmes finos de sol-gel aplicados por dip-coating, há o trabalho desenvolvido por (ĆURKOVIĆ et al., 2013) o qual utilizou amostras de aço AISI 304 de 10 x 10 x 2 mm para deposição do sol-gel, com precursor do TiO_2 o isopropóxido de titânio, o isopropanol como solvente, o ácido nítrico como catalisador, a acetilacetona como agente quelante e o polietilenoglicol como aditivo. O filme depositado foi tratado termicamente por 4 horas à 550 °C. As análises de raios-x apresentaram o TiO_2 nas fases anatase e rutilo. A elaboração do filme com adição de polietilenoglicol foi menos eficiente na proteção contra corrosão do que o filme preparado apenas com TiO_2 , tal conclusão foi possível através dos testes de polarização.

2.5 Inserção de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) no filme fino

O Brasil é detentor não somente das maiores reservas de Nióbio (Nb), cerca de 98,8% das reservas mundiais, como também é o maior produtor, com 93,7% da produção mundial (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020). Devido às reservas desse mineral, rendeu ao Brasil uma citação em um relatório intitulado “Reviewing Risk: Critical Metals & National Security” da organização *American Resorces Policy Network* (ARPN) que trata estudos realizados pelo governo norte americano sobre recursos minerais considerados críticos e estratégicos, no que se refere à segurança nacional (U.S. GOVERNMENT, 2021).

Embora o nióbio possua aplicações em setores de tecnologia, a produção de nióbio no Brasil destina-se basicamente à fabricação de aços microligados, sob a forma de liga de ferro nióbio, fazendo da indústria siderúrgica o principal setor demandante de nióbio, sob a forma de liga de ferro-nióbio. É interessante ressaltar que a maior parte da produção é para a fabricação das ligas de adições típicas de nióbio, que ficam na faixa de 0,04% da composição do aço, ou seja, a cada 1 tonelada da liga de aço produzida apenas 400 gramas de nióbio são empregadas. Outra parte é destinada à

produção de superligas a base de óxidos de nióbio de alta pureza e outras finalidades (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2019).

Diante do explicitado, agregar valor ao nióbio por meio da pesquisa e desenvolvimento de novas aplicações e aprimoramento de suas propriedades é de grande interesse, inclusive, é recomendação do Ministério de Minas e Energia do Brasil em 2010 de disseminar e ampliar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de incentivar e fomentar, através da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas (LOPES et al., 2015).

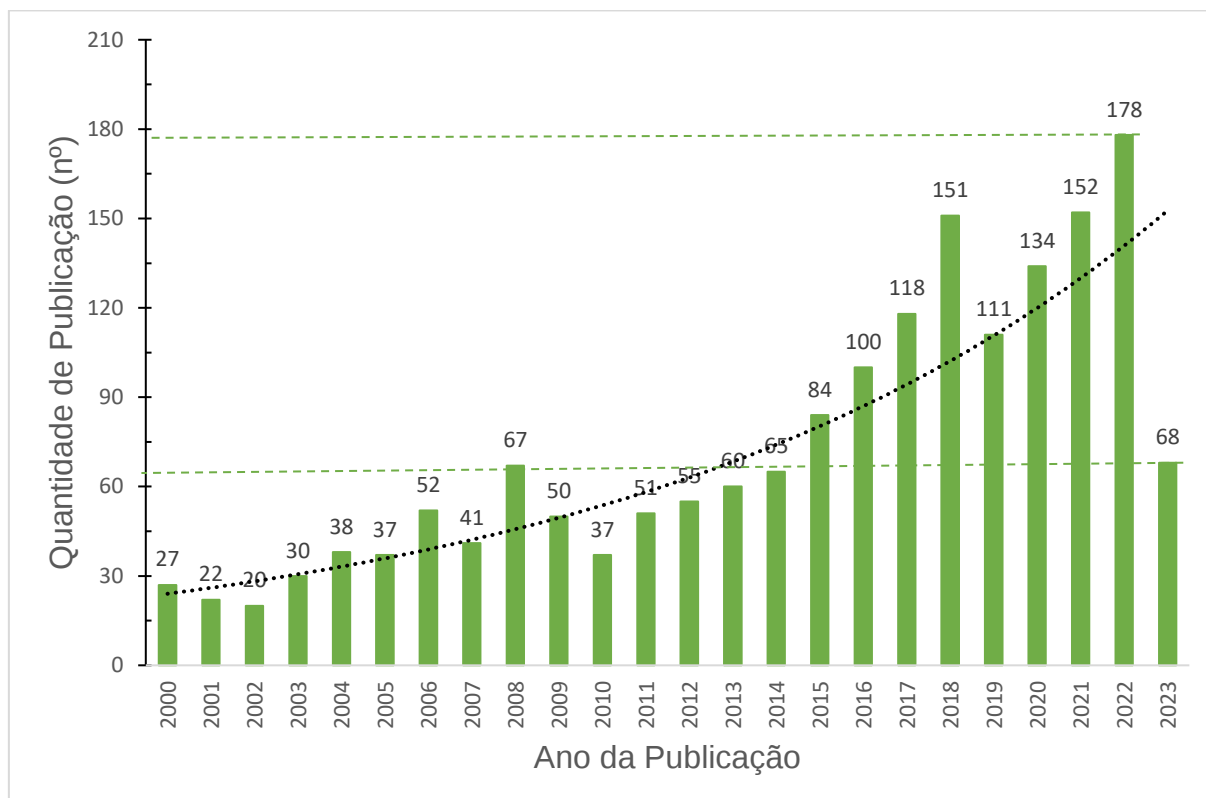
Em relação às características do elemento químico nióbio, é um metal de transição, pertence ao grupo de metais de alto ponto de fusão e ebulição a 2477 °C e 4744 °C, cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), possui densidade de 8,57 g/cm³. É bom condutor térmico, é resistente à corrosão, capaz de formar uma película de óxido auto protetora em sua superfície. As extraordinárias características do nióbio o tornam muito atrativo em diversas aplicações tecnológicas em desenvolvimento, notadamente, os óxidos de nióbio têm mostrado grande potencial em muitas aplicações tecnológicas, como eletrônicos, células fotocatalíticas, células solares e revestimentos de prevenção à corrosão (LIDE, 2004; SOUZA; FERNANDES; GUERRA, 2013).

Os estudos do nióbio e seus óxidos têm crescido bastante nos últimos 5 anos. É notável pela comunidade acadêmica o crescente interesse em desenvolver e descobrir novas aplicações para o nióbio. E como dito anteriormente, o Brasil é o maior produtor e exportador de Nióbio do mundo, o que torna este estudo vantajoso para comunidade científica, geração de novas tecnologias e produtos para agregar valor no nióbio, tornam-se interessantes.

Conforme relevância científica mostrada na Figura 18, observa-se a evolução das publicações com o termo “Nb₂O₅” em seus títulos. O recorde de publicações aconteceu no ano de 2022, com a marca de 178 publicações. O levantamento parcial de 2023, comprova o crescente interesse pelo nióbio, pois 68 publicações referentes

ao primeiro trimestre, supera o consolidado anual dos anos 2000 a 2014. Perde apenas para o ano de 2008 com 67 publicações. Chega bem perto do consolidado do ano 2015 com 84 publicações.

Figura 18: Histograma de evolução das publicações de “Nb₂O₅”



Fonte: Autor, 2023. (Base de Dados Portal Science Direct, 2023, Nb₂O₅).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) vem ganhando espaço em frentes de pesquisa, devido às suas propriedades físicas, químicas e óticas. Embora, ainda existam poucos relatos na literatura de sua aplicação em filmes finos, suas características, como, por exemplo, resistência à corrosão e excelente estabilidade, tem despertado o interesse da comunidade científica. Sendo o pentóxido de nióbio o mais termodinamicamente estável dos óxidos de nióbio.

A formação dos óxidos de nióbio depende da razão entre oxigênio/nióbio (O/Nb) ser próxima a 2. O NbO₂, por sua vez, possui aparência de um sólido azul escuro e possui diferentes estruturas cristalinas como: rutilo, tetragonal e monoclinica. É insolúvel em água e forte agente redutor, pode apresentar comportamento diamagnético. Entretanto, suas propriedades físicas ainda não são bem especificadas. Quando a razão O/Nb, que estava próximo a 2, é alterada para condição 10 a probabilidade da

existência de NbO_2 é aumentada, o óxido acaba por apresentar alguma fase do Nb_2O_5 , já quando a razão é diminuída, é formado o NbO , um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada e comportamento eletrônico condutor, diferentes dos demais óxidos de nióbio, que apresentam propriedade semicondutora. Estruturas não estequiométricas (Nb_xO_y) também tem sido mencionada, porém são menos estudadas, pois em alguns casos apresentam propriedades paramagnéticas (LOPES et al., 2015).

Dentre os óxidos de nióbio, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o estado mais estável termodinamicamente do sistema de oxigênio de nióbio. O Nb_2O_5 pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes, sendo os mais comuns reportados são pseudohexagonal, ortorrômbica e monoclinica. Geralmente, todos os polimorfos de Nb_2O_5 têm uma cor branca, na forma de pós, ou transparente, em cristais únicos. A maioria das propriedades físicas de Nb_2O_5 depende de seu polimorfo e dos parâmetros e técnicas de síntese utilizados (LI et al., 2016).

2.6 Histórico do processo Sol-gel e deposição por *Dip-coating*

Elbemen foi pioneiro na técnica do sol-gel em 1840, quando sintetizou o primeiro alcóxido metálico usando um cloreto de sílica (SiCl_4) e observou a gelificação do sol após a exposição do alcóxido ao meio ambiente. No entanto, por mais de um século, a técnica sol-gel foi ignorada. Suas aplicações foram descobertas em 1930, quando Geffcken descobriu que o alcóxido metálico pode ser usado na produção de óxidos. Este procedimento foi criado pela empresa de vidro *Schott Glass* da Alemanha (ĆURKOVIĆ et al., 2013; ZHANG et al., 2018).

Com o crescente interesse pelo processo sol-gel, Graham descobriu que a adição de água auxiliava na formação do gel, demonstrando que as reações que ocorriam durante o processo eram uma polimerização orgânica, resultando em um gel formado por um sólido-líquido. À medida que as pesquisas avançavam, a técnica do sol-gel de silício foi a primeira a ser desenvolvida. Extensamente pesquisada, por Kistler em 1932, foi possível sintetizar os primeiros aerogéis, resultando em uma secagem supercrítica (ATIK et al., 1995; BRINKER; SCHERER, 1990b; ZHANG et al., 2018).

No entanto, apenas nas décadas de 1960 e 1970 a técnica sol-gel ganhou significativa atenção industrial, quando os fabricantes de materiais cerâmicos começaram a produzir em massa fibras e partículas cerâmicas usando alcóxidos metálicos, bem como vidros especiais por tecnologia sol-gel. Os últimos produtos sol-gel a serem produzidos foram os monólitos, considerados pouco úteis na época devido à sua alta porosidade e, conseqüentemente, às propriedades mecânicas inferiores às cerâmicas mais densas. No entanto, no final da década de 1980, eles foram amplamente utilizados como sensores de gás, materiais adsorventes e outras aplicações (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; BRINKER; SCHERER, 1990b).

Ainda em consonância com a relevância do tema, nas duas últimas décadas, diversos métodos foram usados para a preparação de filmes finos de TiO_2 como por exemplo: deposição química de vapor, pirólise química por pulverização, deposição a laser pulsada e método sol-gel (ĆURKOVIĆ et al., 2013). Comparando com demais métodos o sol-gel apresenta vantagens como controlabilidade, confiabilidade, reprodutibilidade e elaboração de filmes nanoestruturados (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; BRINKER et al., 1991; MECHIAKH et al., 2010). Sendo então, o método abordado no trabalho.

O processo de formação do sol-gel, ocorre em duas fases. Na primeira, a parte sol é transformada em gel através de processos de hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos ou semimetálicos ou compostos metálicos hidrolisáveis e o líquido é constituído principalmente em água e/ou álcoois. A parte gel resultante é chamada de aquagel, hidrogel ou alcoolgel em função do solvente utilizado. Embora seja um método simples, a técnica sol-gel apresenta algumas limitações, como, por exemplo, o fato de que a interação intermolecular pode ser fraca, resultando em falta de homogeneidade nos filmes formados. Outra dificuldade, é o controle da taxa de reatividade da solução e da porosidade do filme formado. Os precursores típicos usados para filmes de Nb_2O_5 sintetizados por processos sol-gel, geralmente contém uma mistura de sal de nióbio e seu solvente. Os filmes de sol-gel de Nb_2O_5 geralmente requerem posteriormente, após a deposição, um tratamento de recozimento para induzir a cristalinidade (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; ATIK et al., 1995; BRINKER et al., 1991; RANI et al., 2014).

Mesmo que existam alguns pontos de limitações, da técnica apresentada, os revestimentos protetores feitos por sol-gel apresentam excelente estabilidade química, controle de oxidação e melhor resistência à corrosão em substratos de metal. Além disso, o método sol-gel é uma tecnologia de proteção de superfície que não agride o meio ambiente (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; BRINKER et al., 1991; WANG; BIERWAGEN, 2009).

De mais a mais, a metodologia sol-gel, têm potencial para substituir os revestimentos tóxicos, agressivos ao meio ambiente, tradicionalmente usados, para aumentar a resistência à corrosão de metais. Devido aos riscos ambientais causados pelos revestimentos tradicionais, como o óxido de cromo da superfície dos aços inoxidáveis, há, necessidade de revestimentos alternativos e sustentáveis que possam fornecer resistência à corrosão em superfícies de metal ou ligas (ATIK et al., 1995; ĆURKOVIĆ et al., 2013; WANG; BIERWAGEN, 2009).

Contextualizando a metodologia apresentada, de acordo com (JESUS, 2009)):

- Filme fino é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões, organizada em camadas inseridas sobre uma superfície (BRINKER et al., 1992; OWENS et al., 2016). Quanto à espessura, podem ser classificados como manométricos (0,1 ~ 100 nm), micrométricos (0,1 ~100 µm) e milimétricos (0,1 ~100 mm)
- Substrato é a superfície física que suporta o filme. É interessante que o substrato ofereça suporte mecânico para o filme, sem que este influencie nas características e propriedades do filme depositado. O substrato também pode ser chamado de amostra
- Deposição é referente aos métodos de deposição do sol-gel, o qual é adicionado à superfície do substrato, com velocidade e tempo de imersão controlados, a fim de, posteriormente, condensar-se e formar o filme.

Diante de todos os conceitos expostos, a

Tabela 3, explicita os aspectos positivos e negativos do uso da metodologia sol-gel.

Tabela 3: Vantagens e Desvantagens do uso da metodologia sol-gel

	Item	Observação
Vantagens	Formação de novos sólidos cristalinos metastáveis com composições incomuns	Há a possibilidade de formar cristais precipitantes que não se formam em temperaturas mais altas, por que possuem cinética mais lenta ou maior metaestabilidade do que outras formas cristalinas.
	Novas características e composições	Através do método sol-gel é possível, elaborar filmes com união de compostos e/ou óxidos, que possuem características diferentes, tais como estrutura, reatividade, etc. e, unindo-os, é possível obter materiais com novas propriedades
	Criação de produtos especiais como, nanopartículas, filmes e fibras	Para filmes, possibilidade de revestimentos de baixa temperatura não afetarem a estabilidade do filme. Para nanopartículas densas, ocas ou casca de núcleo, inorgânicas ou híbridas, podem ser obtidos.
	Homogeneidade aprimorada	Óxidos multicomponentes com uma estequiometria bem definida, ou dopada, podem ser preparados a partir de diferentes precursores químicos, mesmo que a cinética Sol-Gel dos diferentes precursores deva ser cuidadosamente controlada para produzir a composição multicomponente projetada com o nível exigido de homogeneidade. Mistura do precursor de soluções no nível molecular garantem um grau extra de homogeneidade.
	Pureza aprimorada	Pureza extraordinariamente alta para os produtos finais. O uso de precursores líquidos com manuseio da solução à temperatura ambiente garante a pureza alta dos produtos do Sol-Gel.
	Preparação em baixa temperatura	Devido às suas altas energias superficiais, as partículas coloidais compactas sinterizam bem abaixo suas temperaturas termodinâmicas de fusão. Baixas temperaturas de sinterização não significam apenas custos mais baixos de energia, mas podem contribuir para a pureza do produto final, livre de contaminação. Interessante que os fornos do tratamento térmico sejam revestidos por refratários.
Desvantagens	Custo das matérias-primas	A maioria dos precursores tem um custo relativamente alto, como o custo do Isopropanol e Isopropóxido de Titânio de aproximadamente R\$ 300,00 e R\$576,00 o litro.
	Alta volatilidade durante o processo	Os produtos precursores do Sol-Gel têm alta volatilidade. Onde solventes e eventuais reagentes em excesso podem ser evaporados. O a remoção completa da fase líquida e a eliminação da porosidade durante a secagem e sinterização causa a grau significativo de encolhimento do produto formado por Sol-Gel.
	Risco à saúde por exposição de produtos orgânicos	A exposição contínua ou isolada a solventes orgânicos e álcoois podem causar alergias; irritação de garganta, olhos ou pele; Danos em órgãos como fígado, rins e sangue.
	Dificuldade em produzir peças em tamanhos grandes	Deposição em grandes áreas, geralmente, pode apresentar problemas.

Fonte: (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021), ADAPTADO.

Conforme citado brevemente, na Tabela 3 os custos de equipamento e baixas temperaturas de trabalho são aspectos positivos da técnica. Outro fator que destaca é o uso de compostos que não introduzem impurezas e resíduos do produto final, tornando, por este motivo, uma técnica “verde”. Nos últimos 20 anos, a técnica foi bastante estudada e aprimorada, conforme já mencionado.

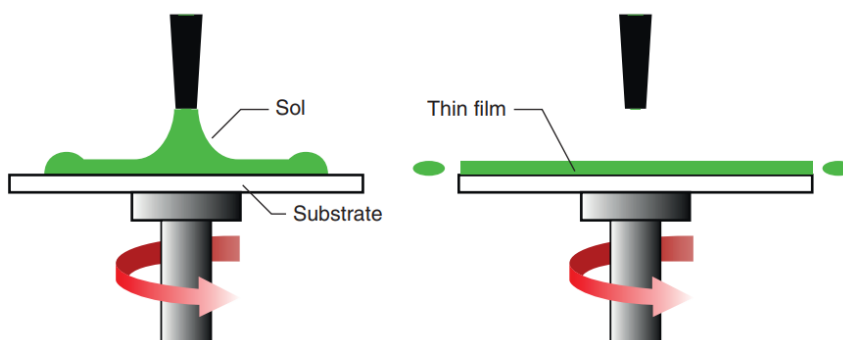
Durante o processo de formação do filme na deposição, via sol-gel, até a formação completa do filme ocorrem diversas etapas, sendo elas: hidrólise, policondensação,

gelificação, envelhecimento, secagem, densificação e cristalização (BRINKER et al., 1992; ĆURKOVIĆ et al., 2013).

No processo de deposição de filmes finos da metodologia sol-gel, os métodos mais usuais para conseguir uma secagem rápida dos filmes são os métodos *Dip-Coating* e *Spin-Coating*.

Na deposição via *Spin-Coating*, Figura 19, gotas da solução de sol-gel são adicionadas na parte superior do substrato, dispensado na posição horizontal e girado em altas velocidades, com média de 2000 rpm, por curto intervalo de tempo, de aproximadamente, 20 a 30 segundos. Este tipo de deposição permite que o filme seja depositado em apenas uma face do substrato, sendo factível áreas de superfície de, aproximadamente, até 1 m². A evaporação dos solventes mais voláteis na deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados quando em contato com a umidade do ambiente. Os parâmetros que configuram a qualidade do filme nesta técnica são: viscosidade da solução, tempo e velocidade de rotação (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; NASSAR et al., 2003).

Figura 19: Deposição de filme via sol-gel por *spin-coating*

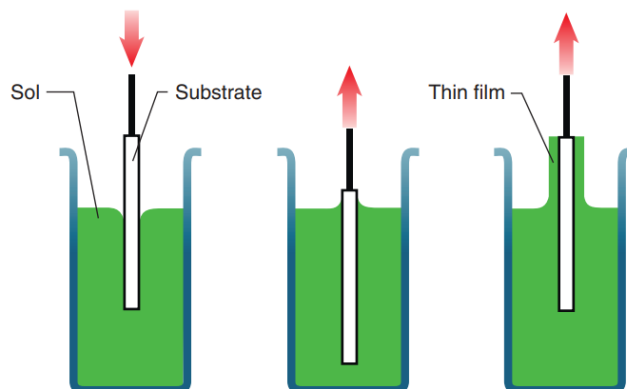


Fonte: (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021).

Na deposição *Dip-coating*, Figura 20, o substrato é imerso na solução de sol-gel, permanece imerso por aproximadamente 3 minutos, em seguida, é retirado lentamente. As velocidades de imersão e emersão são em média 10 mm/min. quanto mais rápido for a retirada do substrato mais espessa será o filme formado. Este método é eficaz para deposição em grandes áreas, porém a deposição é feita em todas as faces imersas na solução, o que vem de encontro com a delimitação da área

na técnica de *Spin-coating* (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021; BRINKER et al., 1991; ĆURKOVIĆ et al., 2013).

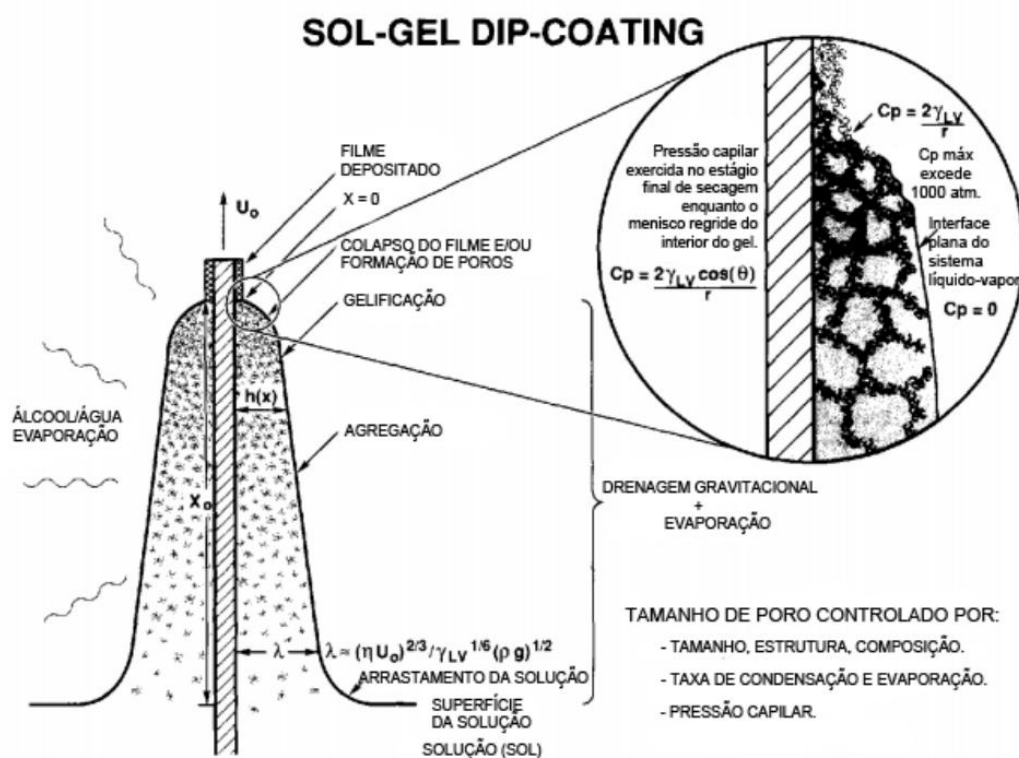
Figura 20: Deposição de filme via sol-gel por *Dip-Coating*



Fonte: (ALMEIDA; GONÇALVES, 2021).

Na Figura 21 é possível observar de forma detalhada o processo de deposição demonstrado na Figura 20, os fenômenos de agregação, evaporação de insumos voláteis, por exemplo, ocorrem de forma simultânea no procedimento de deposição e drenagem do solvente.

Figura 21: Detalhadamente a formação do filme em Sol-Gel Dip-coating



Fonte: (BRINKER et al., 1991)-ADAPTADO

De acordo com o apresentado na Figura 21, a espessura do filme formado tem relação com as propriedades físico-químicas da solução, como descrito na equação (21)

$$h = 0,94 \frac{(\eta U_o)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \quad (21)$$

Onde h é a espessura do filme, η é a viscosidade da solução precursora, U_o é a velocidade de retirada do método *dip-coating*, γ é a tensão superficial da solução precursora, ρ é a densidade da solução e g é a aceleração da gravidade.

Durante a deposição do filme sobre o substrato, a parte gel da solução concentram-se na superfície do substrato devido à evaporação dos solventes voláteis, resultando, na interação física e química entre os átomos do substrato e a parte gel da solução. A concentração da solução tende a aumentar na interface substrato-solução, favorecendo as reações de condensação e, como resultado, formando uma camada de filme fino em forma de gel sobre o substrato. O ponto de gelificação final de um filme é considerado quando possui rigidez suficiente para suportar a força gravitacional (BRINKER et al., 1991, 1992; BRINKER; SCHERER, 1990b).

O filme fino formado sobre o substrato, possui ainda grande quantidade de matéria orgânica em meio a rede formada (como um gel), e, por isso, é necessário tratamento térmico de secagem para a remoção dos solventes presentes. Normalmente, esse processo de secagem ocorre no intervalo de deposição de cada camada do filme no substrato, e após a deposição da camada final é realizado um processo de tratamento térmico mais robusto para remover toda a matéria orgânica e água presente no filme. Por meio do controle de temperatura no aquecimento e resfriamento desse tratamento térmico é possível a geração de filmes finos com espessura controlável e diferentes morfologias (BRAGA et al., 2019; KIM et al., 2002; MECHIAKH et al., 2010).

Por meio do explicitado, a técnica escolhida e abordada no desenvolvimento do presente trabalho é a deposição de sol-gel por *Dip-coating*. Justamente, pelos aspectos de custos e meio ambiente apresentados anteriormente.

3 OBJETIVOS

3.1- Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação, deposição e caracterização físico-química de filmes nanoestruturados a base de dióxido de titânio e nióbio, pelo método sol-gel. Assim como o estudo de sua aplicação na prevenção da corrosão do aço AISI 304 em meios ácidos contendo íons cloreto.

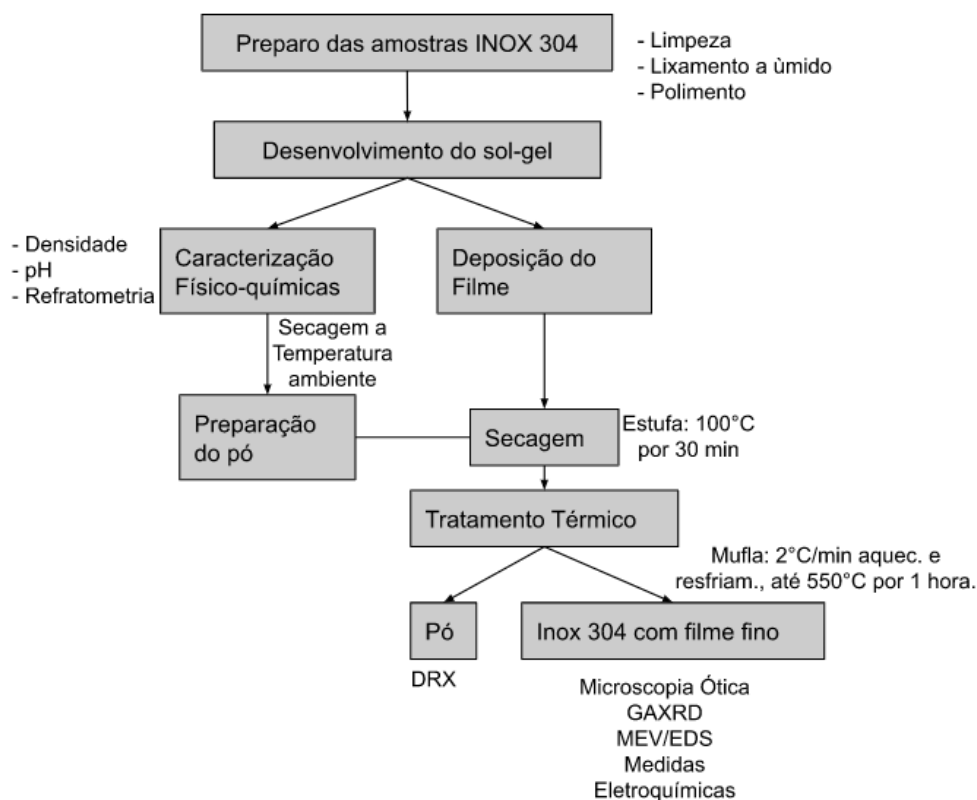
3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma nova composição das soluções precursoras dos filmes compostas por: isopropóxido de titânio (IV), oxalato de nióbio amoniacal (V), isopropanol, acetilacetona e ácido nítrico
- Realizar as caracterizações físico-químicas das soluções: densidade, pH e refratometria
- Preparar a superfície dos substratos através de lixamento e polimento metalográfico
- Realizar deposição dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ nos substratos através do método dip-coating
- Realizar tratamento térmico dos filmes depositados nos substratos
- Realizar a caracterização dos materiais obtidos, filmes e pós, e avaliar as mudanças estruturais através: da Difractometria de Raio-X (DRX) e morfologias por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
- Realizar ensaios de corrosão por meio de técnicas potenciodinâmicas – polarização e impedância – e de perda de massa, em meios corrosivos e ácidos contendo íons cloreto.

4 METODOLOGIA DE PESQUISA

A execução do trabalho proposto ocorreu conforme as etapas apresentadas no fluxograma abaixo, Figura 22.

Figura 22: Fluxograma da metodologia de pesquisa.



Fonte: Autor, 2021.

4.1 Preparo, identificação e metalografia das Amostras

As amostras são constituídas por aço AISI 304* e foram cortadas nas dimensões de 15mm × 30mm x 1mm. As amostras foram previamente lavadas com uma mistura de água e sabão alcalino, enxaguadas com água destilada e acetona (*Doador pela APERAM).

Utilizando uma politriz, da marca Arotec, Figura 23, com uma rotação de aproximadamente 150 rpm, as amostras foram submetidas a um processo de lixamento com uma lixa de grana 600. Em seguida, as amostras foram lavadas com água corrente e um spray de álcool 96°, a fim de remover resíduos abrasivos do processo de lixamento e excesso de umidade. Posteriormente, mantendo-se a mesma

rotação e equipamento, as amostras foram lixadas com lixa de grana 1000, neste momento, o ângulo de posição da amostra foi alterado em 90°, a fim de garantir o total lixamento da superfície e completo desaparecimento das ranhuras referentes a lixa anterior. Após este procedimento, as amostras foram lavadas com água corrente e spray de álcool 96° e secas em secador por convecção de ar, com jato quente, posicionado horizontalmente a amostra.

Figura 23: Politriz usada nas etapas de lixamento e polimento.



Fonte: Autor, 2021.

Em seguida, foi usado o mesmo equipamento da etapa de lixamento e iniciado o polimento em feltro vermelho. As amostras foram polidas com pasta de diamante do tipo JP 4, correspondente a grana de 3 – 6 μ - micras, com auxílio de lubrificante correspondente. Na sequência, as amostras foram lavadas com água corrente e sabão alcalino diluído, seguido de aplicação de spray de álcool 96°. O feltro foi trocado e executado o polimento com pasta de diamante do tipo JP ½ de grana 0 – 1 micra. O procedimento acima foi repetido com as amostras sendo lavadas com água corrente, em seguida com álcool 96° e secas com secador por convecção de ar, com jato quente, posicionado horizontalmente, ver. Após esta etapa, as amostras foram acondicionadas em dessecador com sílica gel e vedado à vácuo com auxílio de vaselina, enquanto o processo sol-gel foi preparado, ver.

4.2 Preparo das Soluções Precursoras

A formulação do sol-gel foi estudada previamente e encontra-se divulgada na literatura a qual filmes finos de materiais nanoestruturados estão presentes em vários trabalhos. Entretanto, houve a necessidade de adequar a formulação à realidade da pesquisa. Para elaboração de filmes finos foi necessário controlar as propriedades físico-

químicas do sol-gel. A inserção do nióbio nos filmes finos deu-se através da doação do ONA (Oxalato de Nióbio Amoniacal) pela CBMM (Companhia Brasileira de Minas e Metalurgia), o qual variou a concentração molar de 0,0 a 0,5 mol.L⁻¹, com incrementos de 0,1 mol.L⁻¹. A preparação de todas as soluções foi feita em condições similares e com as mesmas proporções molares dos reagentes. O aspecto da solução pode ser visto na Figura 24.

Figura 24: Solução precursora da formação de filmes



Fonte: Autor, 2021.

A partir disso, a proporção molar da composição definida para preparo do sol-gel foi: IPT:ONA:IPOH:AcAc = (1-x):x:38,3:3 de Isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%), Oxalato de Nióbio Amoniacal (CBMM, 99,5%), Álcool Isopropílico (Sigma-Aldrich, 99,5%) e Acetilacetona (Neon, 99,5%), respectivamente. Foi adicionado em todas as concentrações e composições um volume fixo de solução catalisadora de 30 mL de solução de 0,5 mol/L de Ácido Oxálico (Neon, 99,5%) em 0,5 mol/L de Ácido Nítrico (Neon, 65%) a fim de servir como catalisador e ajustar o pH ≤ 2 . Este foi verificado com fita medidora da MCororpHast™ (Merck, Alemanha), na faixa de 0 – 14.

A solução catalisadora com rica presença de água se fez necessária, uma vez que a solubilidade do ONA em água à 25 °C são 75 g.L⁻¹. Outra característica importante para realização da síntese do sol-gel foi que o ONA hidrolisa em pH superior a 3, gerando espécies indesejáveis na solução, por esse motivo todas as soluções foram ajustadas para o pH ~2 (CBMM, 2019).

O modo de preparo das soluções seguiu uma ordem específica. Primeiramente, foi solubilizado a quantidade correspondente de oxalato de nióbio amoniacal (ONA), em solução catalisadora e reservado. Em seguida, sob agitação vigorosa, foi misturado o i-propanol (IPOH), isopropóxido de titânio (IPT) e a acetilacetona (AcAc), em temperatura de 25 °C, aproximadamente. Manteve-se o sistema sob agitação e a solução contendo ONA preparada anteriormente foi transferida para uma bureta, previamente ambientada com solução catalisadora, e esta foi gotejada lentamente na solução precursora. Verificou-se, então, se o pH estava ≤ 2 .

4.3 Caracterização Físico-Química das Soluções Precursoras

4.3.1 Densidade (Picnometria)

As medidas de densidade (ρ) das soluções precursoras foram realizadas por Picnometria, Figura 25. Primeiramente, foi pesado em balança analítica o picnômetro vazio, depois com água destilada, e, em seguida, com as soluções precursoras a fim de determinar o volume do picnômetro vazio, e, posteriormente, os valores de densidade das soluções em estudo foram obtidos calculando a relação entre sua massa e volume. A temperatura da água foi medida com termômetro de mercúrio.

Figura 25: Etapa da análise de picnometria



Fonte: Autor, 2021.

4.3.2 Refratometria

O índice de refração é uma grandeza física adimensional que mede a redução da velocidade da luz quando é transmitida através de algum meio óptico opaco. Tal índice é determinado pela equação (22), na qual expressa a razão das velocidades da luz no ar e no meio, que nesse caso é a solução.

$$\eta = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad (22)$$

O índice de refração foi aferido no equipamento refratômetro abbe de bancada rmt – bel engineering, ver Figura 26. Através de gotas da solução sol-gel com incidência de luz branca.

Figura 26: Refratômetro de bancada - usado para índice de refração

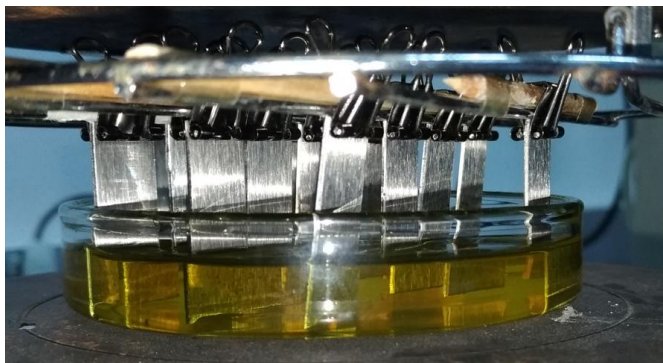


Fonte: Autor, 2021.

4.4 Deposição dos Filmes (Método “*dip-coating*”)

A relação do método *dip-coating* com a velocidade de emersão é crucial para a fabricação de filmes com boas propriedades ópticas, partículas pequenas e baixa opacidade (MECHIAKH et al., 2010). Portanto, para a deposição dos filmes, ver Figura 27, por esse método, foi utilizado um equipamento de imersão/emersão com velocidade constante e controlada em computador, a saber: velocidade de imersão – 10 mm/s, banho por 3 minutos, velocidade de emersão – 10 mm/s. Após a deposição houve a formação de uma camada, em seguida, foi esperado cerca de 10 minutos para que os compostos mais voláteis evaporassem e o filme aderisse a superfície da amostra, sem interferência externa de trancos. Então, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico à temperatura de 100 °C em estufa por 20 min. Repetiu-se o procedimento até a formação de cinco camadas de filme. Em seguida, realizou-se o tratamento térmico em mufla com aquecimento e resfriamento controlado.

Figura 27: Deposição dos filmes pelo método *Dip-coating*



Fonte: Autor, 2021.

4.5 Preparação do Material Particulado (pó)

As soluções precursoras foram deixadas para gelificar em condições ambiente, secas em estufa e tratadas termicamente, obedecendo a seguinte curva: (I) aquecimento lento a 2 °C/min, a partir da temperatura ambiente, até 550 °C; (II) calcinação a 550 °C durante 1 hora; (III) resfriada lentamente a 2 °C/min até temperatura ambiente. A partir de então, houve a formação dos pós do respectivo sol-gel, que foram depositados para formação de filmes no substrato de AISI 304.

4.6 Tratamento Térmico

As amostras preparadas foram submetidas a tratamento térmico em mufla refratária, ver Figura 28, com controlador eletrônico digital microprocessado COEL HW4900, obedecendo a seguinte curva: (I) aquecimento lento a 2 °C/min, a partir da temperatura ambiente, até 550°C; (II) calcinação a 550 °C durante 1 hora; (III) resfriada lentamente à 2 °C/min até temperatura ambiente. A taxa de resfriamento lento produz filmes finos e cristalinos.

Figura 28: Mufla usada no tratamento térmico dos filmes e pós.



Fonte: Autor, 2021.

A programação da mufla foi realizada conforme estudo do manual do fabricante do Controlador Eletrônico Digital Microprocessado – COEL modelo HW4900, obedecendo a curva de tratamento térmico. E para confirmar a veracidade da programação realizada, foram feitos testes de acompanhamento da curva de tratamento térmico. Para melhores informações do teste realizado recomenda-se a leitura do Apêndice B.

4.7 Caracterização dos Filmes

4.7.1 Microscopia ótica

A caracterização da morfologia superficial dos filmes foi realizada através da microscopia ótica. As análises foram realizadas em um Microscópio Metalográfico, presente no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, da marca *Be/ Photonics*, com auxílio do *software Imageview* versão 4.11.18012, com objetiva de 10x.

4.7.2 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização das fases cristalinas presentes nos filmes preparados foi realizada através da técnica de difração de raios X. As análises foram realizadas em um equipamento shimadzu xrd-7000 x-ray diffractometer, conforme Figura 29, presente no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, o qual utiliza um tubo de cobre a 40 kV e faixa de análise em 2θ será de 20° a 80° , no modo “step scan”, com step de $0,02^\circ$, tempo de coleta de 3 segundos, com acessório para filme fino e ângulo rasante de $0,9^\circ$.

Figura 29: Equipamento de DRX ajustado para ângulo rasante de $0,9^\circ$



Fonte: Autor, 2022.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada na caracterização morfológica (elétrons secundários) e no estudo da composição elementar (elétrons retroespalados) dos files. Com isso, avaliou a morfologia da superfície do filme formado.

As imagens obtidas por MEV das amostras de filmes finos foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura BRUNKER, modelo VEGA3 SBH EP da série VG10131279BR, com auxílio do software Tecsan versão 4.2.30.0, conforme Figura 30, com EDS (Espectroscopia por energia dispersiva). O aparelho é composto por filamento de tungstênio e a amostra foi colocada sobre “*stubs*” com aumento de 5000x, e tempo de aquisição de aproximadamente 60 segundos, pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) – Campus Itabira.

Figura 30: Microscópio Eletrônico de Varredura



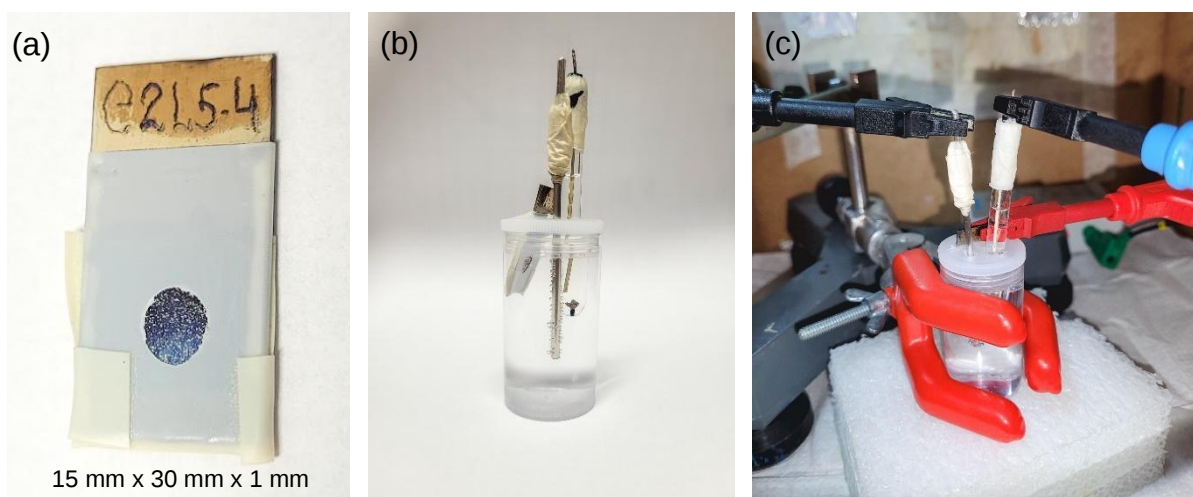
Fonte: Autor, 2022.

4.7.4 Medidas Eletroquímicas – Potenciostato

Em sequência, para os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês “*Open Circuit Potential*”), curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, foi montado uma célula eletroquímica de compartimento único de três eletrodos e foi utilizado volume de 20 mL. O conjunto de três eletrodos foi formado pelo corpo de prova de aço AISI 304 como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mols/L).

Para uso como eletrodo de trabalho, os corpos de prova (com dimensões 30 mm × 15 mm) foram revestidos com fita especial para galvanoplastia da marca 3M, contendo uma abertura circular de 6,0 mm de diâmetro e 28,3 mm² de área, a fim de limitar e padronizar a área eletroquimicamente ativa. O equipamento, Figura 31(a) – (c), utilizado nos ensaios eletroquímicos foi um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N (Metrohm) gerenciado pelo software Nova (Versão 2.1.5), instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Figura 31: Célula eletroquímica de compartimento único utilizada nos ensaios eletroquímicos. (a) Amostra com delimitação de área de trabalho; (b) eletrodo de trabalho: corpo de prova de aço inox; (c) eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl 3,0 mols/L e contra eletrodo: Fio de platina



Fonte: Autor, 2022.

Os ensaios de corrosão foram realizados no equipamento potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N (Metrohm) com auxílio do software Nova versão 2.5, equipado com módulo FRA. O meio corrosivo foi uma solução de HCl 2,0 mol L⁻¹. A técnica aplicada foi *Linear Sweep Voltammetry* (LSV) com variação de potenciais de -0,55 V a 0,0 V e velocidade de varredura de potenciais de 1,0 mV s⁻¹.

No caso dos ensaios de EIS, 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. O conjunto de três eletrodos foi formado pelo corpo de prova de AISI 304 como eletrodo de trabalho, um fio 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 30 mm × 15 mm) foram revestidos com fita especial para galvanoplastia da marca 3M, contendo uma abertura circular de 6,0 mm de diâmetro e 28,3 mm² de área, a fim de padronizar a área eletroquimicamente ativa.

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos por EIS, foram realizados ajustes nos diagramas de Nyquist no software Mathcad Prime® versão 9.0 e a equação de Havrilliak Negani (HN) aplicada. A equação de HN, foi utilizada para descrever a resposta elétrica do sistema, sendo expressa na equação (23).

$$Z(\omega) = \frac{R}{[1 + (i\omega RC)^\alpha]^\beta} \quad (23)$$

Onde Z representa a impedância complexa, R o componente elétrico de resistência, C a capacitância, ω a frequência e os parâmetros α e β representam o “grau” de desordem do sistema (HAVRILIAK, 1997).

4.7.5 Ensaio corrosivo – Teste de Superfície

Este ensaio tem como objetivo avaliar as mudanças na superfície da amostra metálica de AISI 304, quando submetida a uma solução ácida de HCl de 2,0 mols/L por um período de 21 dias. O ensaio consiste no preparo da solução de HCl 2,0 mols/L. Seguido da montagem do sistema onde o substrato metálico deverá ficar totalmente imerso na solução e sob agitação, moderada e constante, conforme Figura 32. Após 21 dias, foram retiradas as amostras do sistema corrosivo e realizada a leitura da superfície, com auxílio de sonda macrográfica digital e as imagens foram obtidas por meio do software Hotviewer. A título de conferencia, no mesmo período, também foi acompanhado a perda de massa do material.

Figura 32: Sistema corrosivo do teste de superfície



Fonte: Autor, 2023.

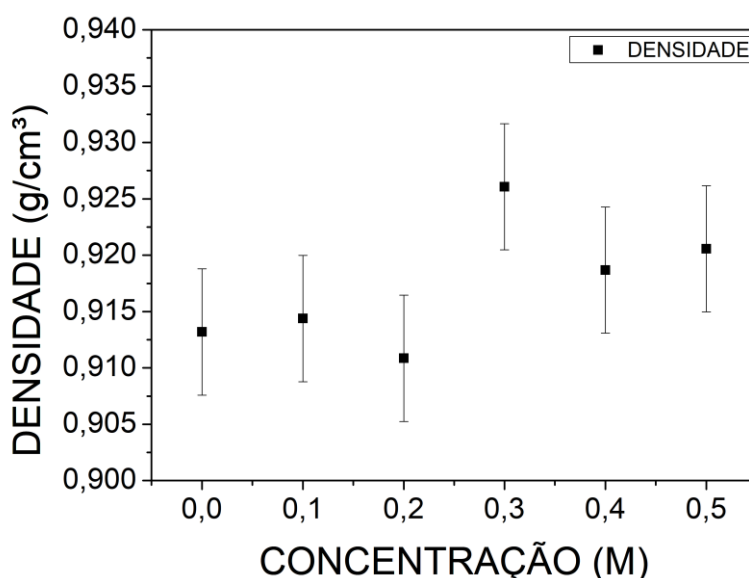
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações Físico-química do Sol-gel

5.1.1 Densidade (Picnometria)

Na Figura 33, são apresentados os dados experimentais obtidos durante as análises de caracterização físico-química das soluções sol-gel. É observado que houve pequeno um acréscimo na densidade com o aumento da concentração de nióbio na faixa trabalhada. Isso pode ser justificado pela adição de um material orgânico, o complexo de nióbio – oxalato de nióbio amoniacal e retirada do isopropóxido de titânio do sistema, pois ambos possuem elevada massa molecular.

Figura 33: Dados Experimentais de Picnometria



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 4 permite observar a variação decimal das medidas de densidade, sendo a menor e maior medida aproximadamente 0,911 g/cm³ e 0,926 g/cm³, respectivamente. Conforme os dados estatísticos obtidos do *software OriginPro 8.6*, tais dados apresentaram o desvio padrão de 0,0056, sendo, portanto, a incerteza indicada pelas barras de erro baixas.

Tabela 4: Dados Estatísticos de Picnometria

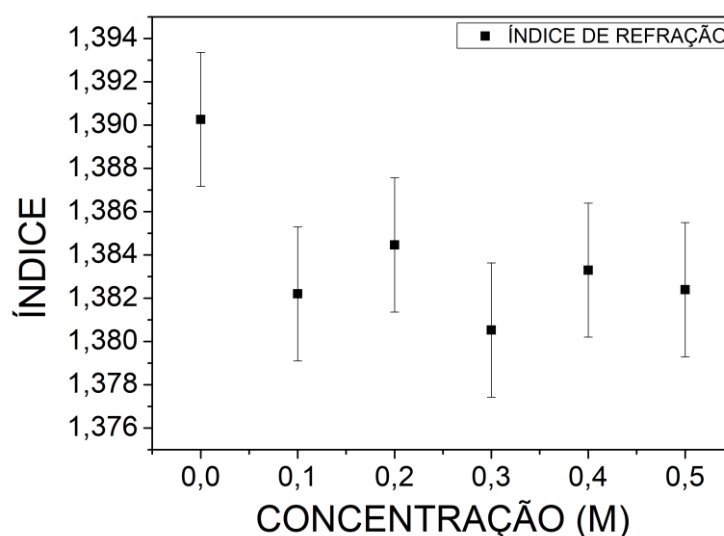
DENSIDADE	N total	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
	6	0,0056	0,91085	0,92607

Fonte: Autor, 2022.

5.1.2 Refratometria

Conforme expresso no gráfico da Figura 34, em relação ao valor obtido no sol-gel com 0,0M de nióbio, a adição deste elemento provocou pequena queda no valor do índice de refração a qual se manteve constante estatisticamente em toda a faixa de concentração de nióbio trabalhada.

Figura 34: Dados Experimentais do Índice de Refração



Fonte: Autor, 2022.

5.1.3 Difração de Raios-X - DRX

A técnica de Difração de Raios X é de grande importância na investigação das fases cristalinas. Ao longo da discussão, cada composição receberá uma cor específica nas representações, o que torna a compreensão dos resultados mais eficientes.

A título de informação, a Tabela 5, informa e descreve as proporções das concentrações nas soluções sol-gel. As quais daqui em diante serão chamadas e comentadas conforme a identificação sugerida.

Tabela 5: Identificação e descrição das concentrações analisadas em DRX

Identificação	Descrição
C0 Nb	100% TiO_2 ou 0% molar de nióbio
C1 Nb	10% molar de nióbio
C2 Nb	20% molar de nióbio
C3 Nb	30% molar de nióbio
C4 Nb	40% molar de nióbio
C5 Nb	50% molar de nióbio
100% Nb	Oxalato de Nióbio Amoniacal

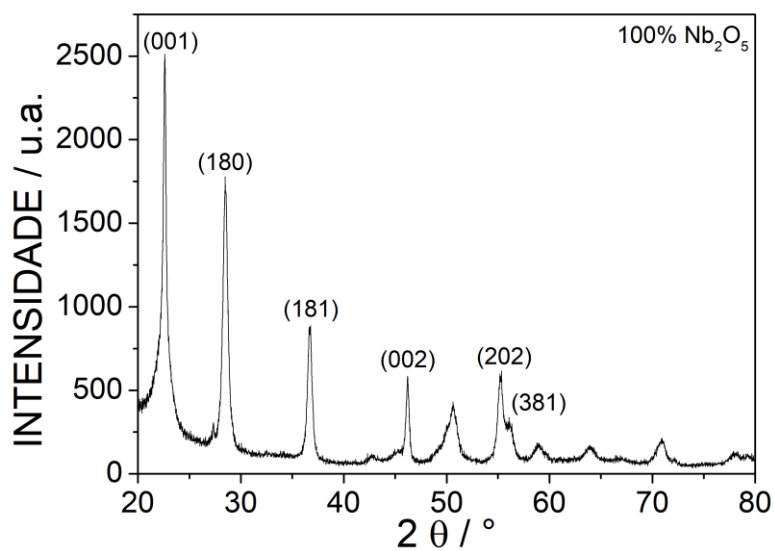
Fonte: Autor, 2022.

Primeiramente, foi analisado o material doado pela CBMM, o oxalato de nióbio amoniacal (ONA), para nortear quais são as fases esperadas nos pós provenientes das soluções sol-gel. O ONA previamente recebeu tratamento térmico conforme a curva: (I) aquecimento lento a 2 °C/min a partir da temperatura ambiente até 550 °C; (II) calcinação a 550 °C por 1 hora; (III) resfriamento lento a 2 °C/min até temperatura ambiente. Todos os pós da faixa de concentração trabalhada para preparo dos sol-géis receberam o mesmo tratamento térmico.

Foi feita consulta na base de dados Crystmet – The Metals Database (Version 6.2.0), tomando como referência o documento de ID 130076, para identificação das fases, propriedades e previsão da modificação estrutural que a inserção de nióbio pode causar na rede cristalina de dióxido de titânio (TiO_2).

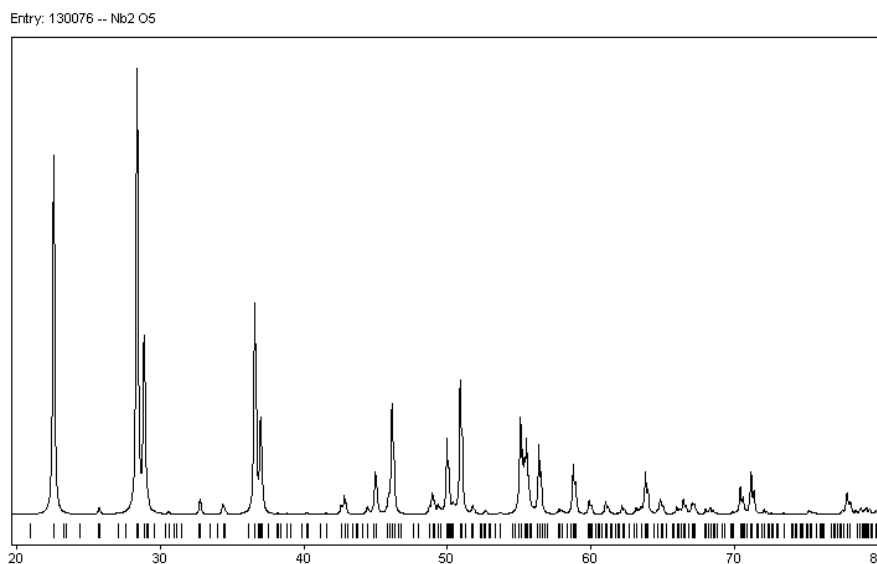
Para o difratograma de Nb_2O_5 , Figura 35, têm-se a identificação dos seguintes ângulos de 2θ de acordo com o cartão JCPDS número 28-0317: 22,7° para o plano (001), 26,6° para o plano (180), 34,8° para o plano (181), 46,4° para o plano (002) e 55,6° para o plano (202) (ÜCKER et al., 2022). O trabalho realizado por (APERADOR et al., 2018) mostra que em análise do difratograma do Nb_2O_5 a estrutura cristalina é ortorrômbica, apoiado ao arquivo JCPDS número 28-0317, com os picos de Bragg em: $2\theta = 22,7^\circ$ o plano (001), $2\theta = 26,6^\circ$ para (180), $2\theta = 34,8^\circ$ para (181), $2\theta = 46,18^\circ$ para (002), $2\theta = 57,89^\circ$ para (381). E somando as informações, é possível identificar planos mencionados no difratograma obtido experimentalmente neste trabalho, ao comparar os picos do padrão consultado na Figura 36 e o picos obtidos experimentalmente na Figura 35.

Figura 35: Difratoograma Obtido Experimentalmente do Oxalato de nióbio amoniacal tratado termicamente



Fonte: Autor, 2022.

Figura 36: Difratoograma padrão do Nb₂O₅

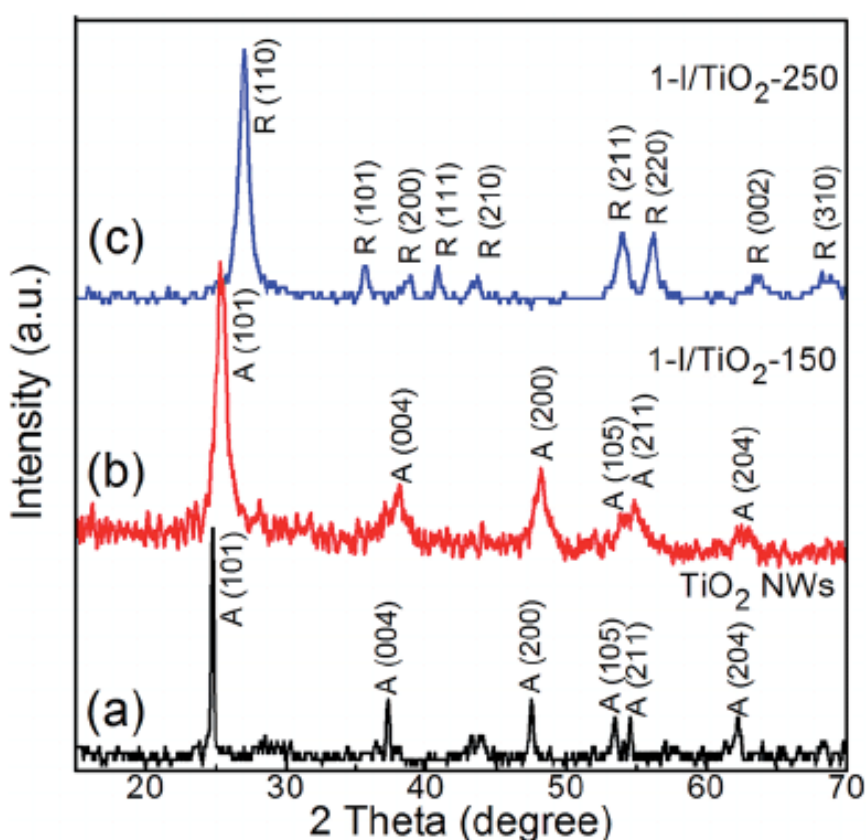


Fonte: Crystmet, 2022.

O ONA foi aplicado como precursor de nióbio no sol-gel desenvolvido e a síntese e tratamentos térmicos aplicados foram eficientes para transformação em Nb₂O₅, conforme identificado nos difratogramas.

No difratograma do TiO_2 é esperado a presença da fase anatase, devido as condições de tratamento térmico realizadas. O trabalho de (APERADOR et al., 2018) evidencia a presença dessa fase no difratograma do TiO_2 , com pico no plano (101) para o ângulo de $2\theta = 25,10^\circ$, correspondendo a organização tetragonal. Posteriormente, outras orientações foram observadas nos planos (004) para $2\theta = 38,56^\circ$ e (204) para $2\theta = 62,40^\circ$, esses graus de 2θ foram consultados no documento JCPDS número 21-1272, ver Figura 37.

Figura 37: Difratograma TiO_2 para o documento JCPDS número 21-1272.

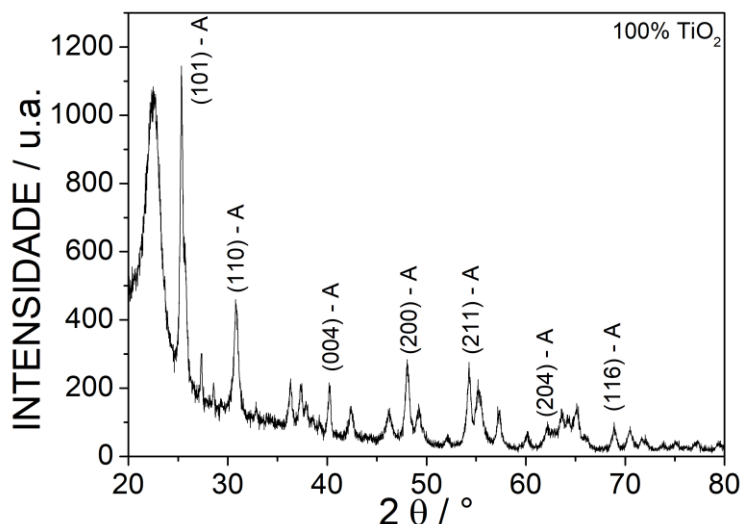


Fonte: JCPDS, 2022

Já, no trabalho de (ANTON; BRAGA, 2015) identificaram como fase anatase, em um difratograma de TiO_2 , os ângulos de $2\theta = 25,30^\circ$ para o plano (101), $2\theta = 33,34^\circ$ para o plano (110), $2\theta = 38,56^\circ$ o plano (004), $2\theta = 48,03^\circ$ o plano (200) e $2\theta = 55,06^\circ$ o plano (211). O que corrobora ao difratograma obtido experimentalmente neste trabalho, apresentado na Figura 38, a identificação dos ângulos de 2θ conforme encontrado na literatura. De acordo com a literatura consultada, é possível identificar,

portanto, que a fase cristalina encontrada é a anatase, uma vez que, os picos presentes no difratograma obtido experimentalmente são característicos dessa fase.

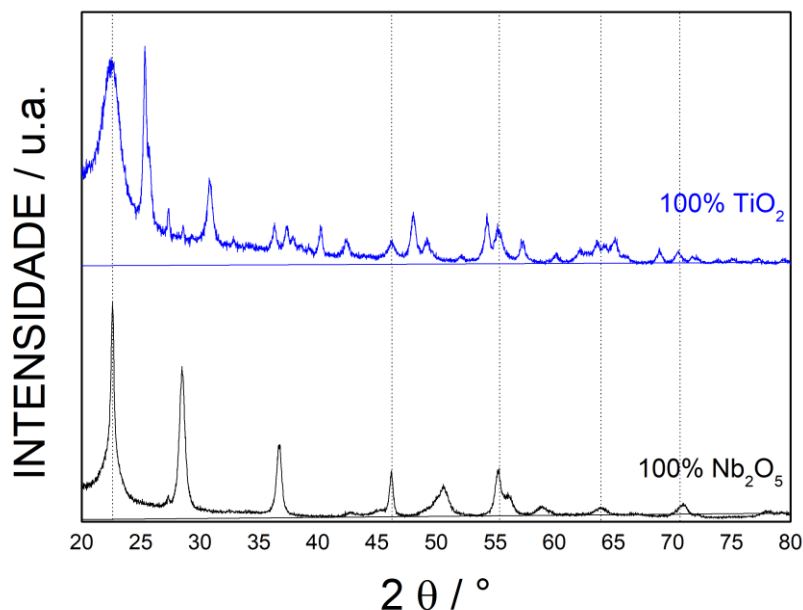
Figura 38: Difratograma TiO_2 identificação dos planos da fase anatase



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 39 mostra o difratograma para o Sistema TiO_2 e Nb_2O_5 . Ao acompanhar as linhas pontilhadas é possível identificar a presença de alguns picos nos mesmos graus de 2θ em ambos difratogramas, que conforme o trabalho de Ücker et al. (2022) essa semelhança em alguns picos apresenta conjunções com a fase anatase ao compor combinações de $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$. Os difratogramas obtidos experimentalmente indicam a presença de aspecto cristalino e a existência dos planos referentes aos compostos de interesse conforme analisado nos respectivos óxidos precursores de forma isolada, e indicando que o tratamento térmico sugerido foi suficiente e eficiente para a cristalização da proposta de síntese.

Figura 39: Comparação entre os difratogramas experimentais de TiO_2 e Nb_2O_5

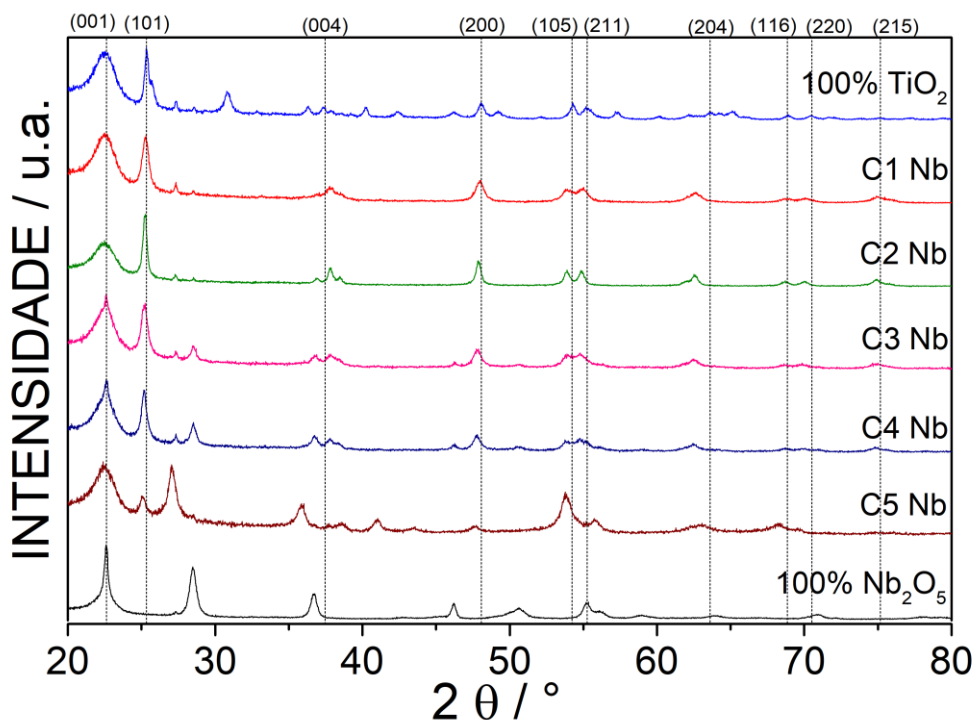


Fonte: Autor, 2023.

Os outros pós provenientes das soluções sol-gel, com as variações nas proporções molares de TiO_2 e Nb_2O_5 , também foram submetidos à análise de difração de raios x, conforme ilustrado na Figura 40, por toda a varredura realizada. E na Figura 41 evidencia os picos com maiores deslocamentos e deformações.

A Figura 40 mostra a faixa de concentração molar trabalhada de nióbio com titânio, visualiza-se leve deslocamento à esquerda dos picos do difratograma do 100% Nb_2O_5 . Embora haja picos independentes nos difratogramas do 100% TiO_2 , diferentes do 100% Nb_2O_5 , é possível encontrar regiões de similaridade estrutural nos compostos. A Figura 41 revela a região do difratograma com alterações mais significativas nos picos, e ao observar o plano (001), é possível inferir que a estrutura do nióbio seja mais cristalina do que a do titânio, pela melhor definição do pico exibido e ausência de ruídos no difratograma.

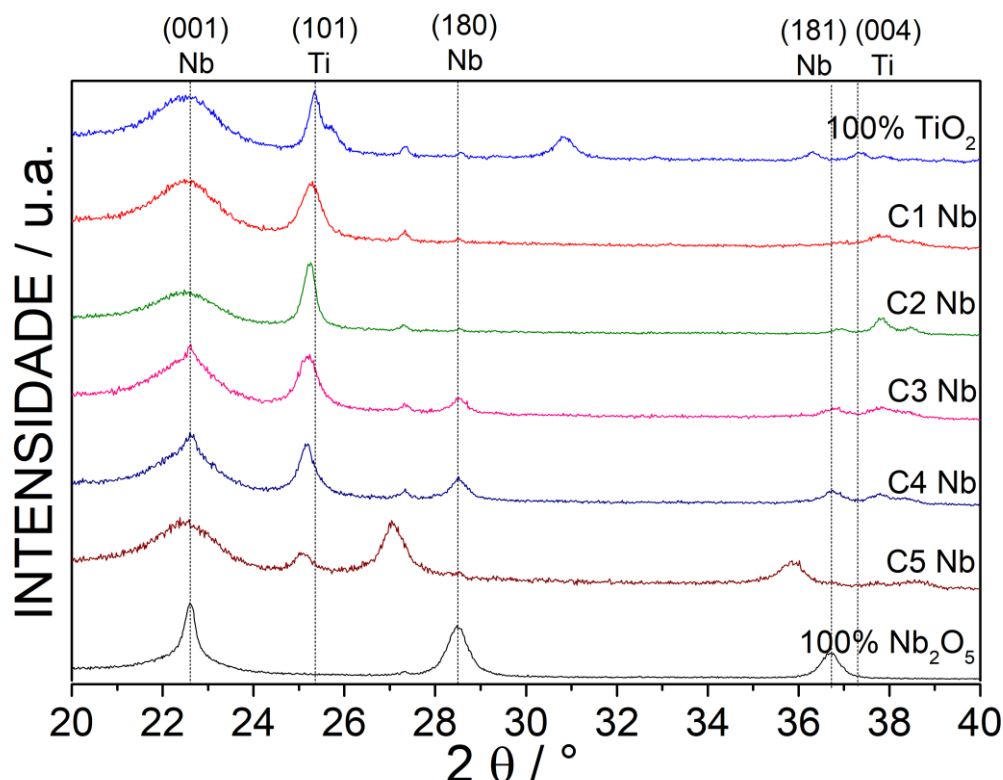
Figura 40: Sequência de difratogramas de raios-x das soluções sol-gel com identificação dos planos de Miller na fase anatase e Nb_2O_5



Fonte: Autor, 2022

Para melhor discussão das modificações ocorridas nos picos dos difratogramas ao longo da variação das concentrações, comparou-se com o estudo realizado por Potlog et al. (2015), no qual aborda que o fenômeno de deslocamento à esquerda dos picos da anatase pode representar o fenômeno de substituição dos íons do Ti^{4+} por Nb^{5+} , isso devido ao mecanismo de substituição de íons Ti^{4+} por Nb^{5+} que resulta na formação de uma vacância de titânio para quatro íons de Nb^{5+} , a disponibilidade de vacâncias está relacionada a concentração de oxigênio no sistema. Em baixas concentrações de nióbio não ocorre o aparecimento de picos específicos do difratograma do Nb_2O_5 (POTLOG et al., 2015).

Figura 41: Difratogramas de TiO_2 e Nb_2O_5 com identificação dos planos de Miller



Fonte: Autor, 2022

Ao observar o plano (001), Figura 41, é possível inferir que a estrutura do nióbio é mais cristalina que a do titânio, pela melhor definição do pico exibido no difratograma (LI et al., 2016). Este pico demonstra outra evidência da inserção de nióbio na matriz de titânio, visto que, ao longo da variação das proporções de nióbio o pico sofreu variações em sua forma, sendo o deslocamento já percebido a partir da primeira concentração de inserção de nióbio. A base alargada mostra que existem efeitos com a mudança do tamanho do cristalito, nos parâmetros de rede do material, demonstrando substituição isomórfica (GOMES, 2017; MATTSSON et al., 2006). O trabalho de Gomes (2017) aborda os deslocamentos dos picos a partir de 0,5% de inserção de Nb em TiO_2 , variando em: 0,5; 1,0 e 3,0% de Nb em TiO_2 , com tratamento térmico de 500 °C (GOMES, 2017). Por sua vez, o trabalho de (LU et al., 2016), testemunha a elaboração de filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ pelo método sol-gel, variando a concentração de nióbio entre 0 a 10% e o plano (101) da fase anatase apresentou deslocamento, conforme também observado no presente trabalho.

Conforme os trabalhos de (GOMES, 2017; LU et al., 2016; MATTSSON et al., 2006; POTLOG et al., 2015), a indexação dos difratogramas, especialmente na forma anatase do dióxido de titânio, utilizando o cartão JCPDS número 21-1272, evidencia a hipótese de que o nióbio entra na rede cristalina da anatase, não segregando uma nova fase de óxido de nióbio. As concentrações de 10% (C1) e 20% (C2) corroboram com esses trabalhos e sugerem substituição isomórfica do nióbio na matriz de anatase do titânio.

Contudo, a partir da concentração de 30% (C3) de nióbio é indicado segregação de fases de nióbio, devido ao aparecimento do plano (180) e de outros picos típicos do difratograma do 100% Nb_2O_5 (ÜCKER et al., 2022). Conforme explicado por (MATTSSON et al., 2006) em seu trabalho, os filmes de titânio com a presença de nióbio possuem estruturas retangulares, porém com o aumento do teor de nióbio ocorre alteração nesta estrutura. Ainda acrescenta que, por meio de uma medida de microscopia de transmissão eletrônica, o tamanho de partículas para a fase anatase pura é de 15-30 nm e para anatase com 10% a 20% de nióbio de 15-70 nm. E diz ainda que a matriz de titânio inserida com nióbio apresenta partículas alongadas e esféricas, o que corrobora com a deformação dos picos à medida que se aumenta a concentração de nióbio.

É coerente a ocorrência da substituição isomórfica, devido à similaridade de raio iônico do titânio e nióbio, sendo, 61(+4) Å e 64 (+5) Å, respectivamente. (POTLOG et al., 2015) apresentaram em seu trabalho que a substituição de íons do Ti^{4+} por Nb^{5+} resulta na formação de uma vacância de titânio para quatro íons de Nb^{5+} , relacionada a disponibilidade de oxigênio no sistema. Sendo, dessa forma, evidência que existe um limite de concentração de nióbio para completa substituição isomórfica, reforçando que ao extrapolar a disponibilidade de vacância de titânio há possibilidade de segregação de fases do nióbio, conforme apresentado nos difratogramas a partir da concentração de 30% de nióbio (C3).

No próximo tópico será discutido essas evidências nos difratogramas obtidos dos filmes finos de titânio e nióbio desenvolvidos.

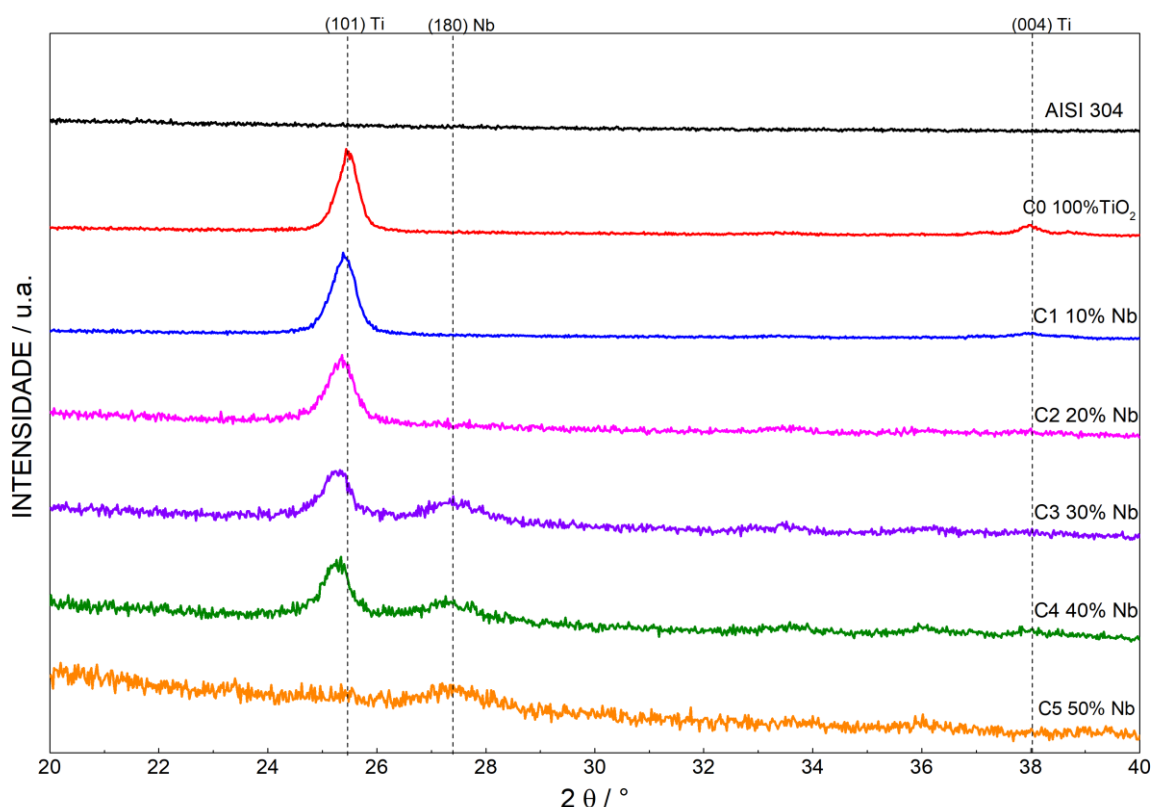
5.2 Caracterização Morfológica, Estrutural e Composição dos Filmes Finos

5.2.1 Difração de Raios-X por Ângulo Rasante - GAXRD

Os difratogramas dos filmes tratados termicamente com a curva de aquecimento de 2 °C/min, até 550 °C, com patamar a 550 °C por 1 hora e resfriamento lento a 2 °C/min, com 5 recobrimentos de camadas de filme, e o comparativo da amostra de aço AISI 304 sem filme, são apresentados na Figura 42.

Os difratogramas obtidos por meio da técnica de Difração de Raios-X, por Ângulo Rasante (GAXRD), foram utilizados para analisar o AISI 304 sem filme e os filmes tratados termicamente. Assim como observado nos difratogramas dos pós, os difratogramas de GAXRD revelaram deslocamentos e alterações nos picos, que foram atribuídos à inserção de nióbio na matriz de titânio.

Figura 42: Difratogramas de GAXRD do AISI 304 e filmes TiO₂ e Nb₂O₅ com identificação dos planos de Miller



Fonte: Autor, 2022

Especificamente, ao analisar o plano (101) dos filmes em estudo, observou-se que o pico era bem definido na concentração 100% TiO₂ (C0 Nb). Com a adição de 10% de

nióbio (C1 Nb), já foi possível observar o deslocamento do pico. À medida que a concentração de nióbio foi aumentada, o deslocamento do pico para a esquerda também se tornou mais pronunciado, como demonstrado na Figura 42.

(GOMES, 2017; MATTSSON et al., 2006), em seus trabalhos, apresentam que identificação de planos da fase anatase próximo a $2\theta = 25^\circ$ é indício de que o material possui cristalitos em dimensões nanométricas, evidenciando, portanto, que os filmes finos depositados possuem essa ordem de grandeza.

A Figura 42 corrobora com a discussão em que esteja ocorrendo substituição isomórfica nos filmes com 10% (C1) e 20% (C2) de nióbio, pelas características de dos difratogramas apresentarem leitura limpa, sem ruídos e pico do plano (101), bem definido, também apresenta o plano (004) de forma discreta. Nos filmes de 30% (C3) e 40% (C4) de nióbio, o pico do plano 101 sofre deformação estrutural, indicando possível saturação da vacância de titânio para a substituição isomórfica, provocando, dessa forma, a segregação de fase do nióbio. Outra evidência nos filmes C3 e C4 é o aparecimento do plano (180), proveniente do difratograma do Nb_2O_5 , presente nos difratogramas dos filmes finos da concentração três em diante, sendo, portanto, mais uma evidência da segregação de fase do nióbio. No difratograma retratado pelo filme de 50% (C5) de nióbio é sugerido grande deformação na estrutura cristalina do titânio, devido à intensa quantidade de ruídos e a não identificação dos picos característicos, indicando, dessa maneira, segregação de fase do nióbio e desorganização estrutural significativa a ponto de não haver indicação de cristalinidade no filme fino dessa composição.

Por conseguinte, pode-se inferir que os filmes finos desenvolvidos de titânio e nióbio possuem características cristalinas em concentrações até 20% de nióbio. Com 30 a 40% de nióbio apresenta características semicristalinas, com evidências de segregação de fases do nióbio. Já com 50% de nióbio há saturação estrutural, demonstrando um filme com mais características amorfas do que cristalinas e presença de maior concentração de segregação de fases do nióbio. Em outras palavras, à medida que aumenta a concentração de nióbio ocorre deformação da matriz cristalográfica do titânio, supostamente pelo raio iônico do nióbio ser um pouco maior que o do titânio, sendo, $64(+5) \text{ \AA}$ e $61(+4) \text{ \AA}$, respectivamente. Essa

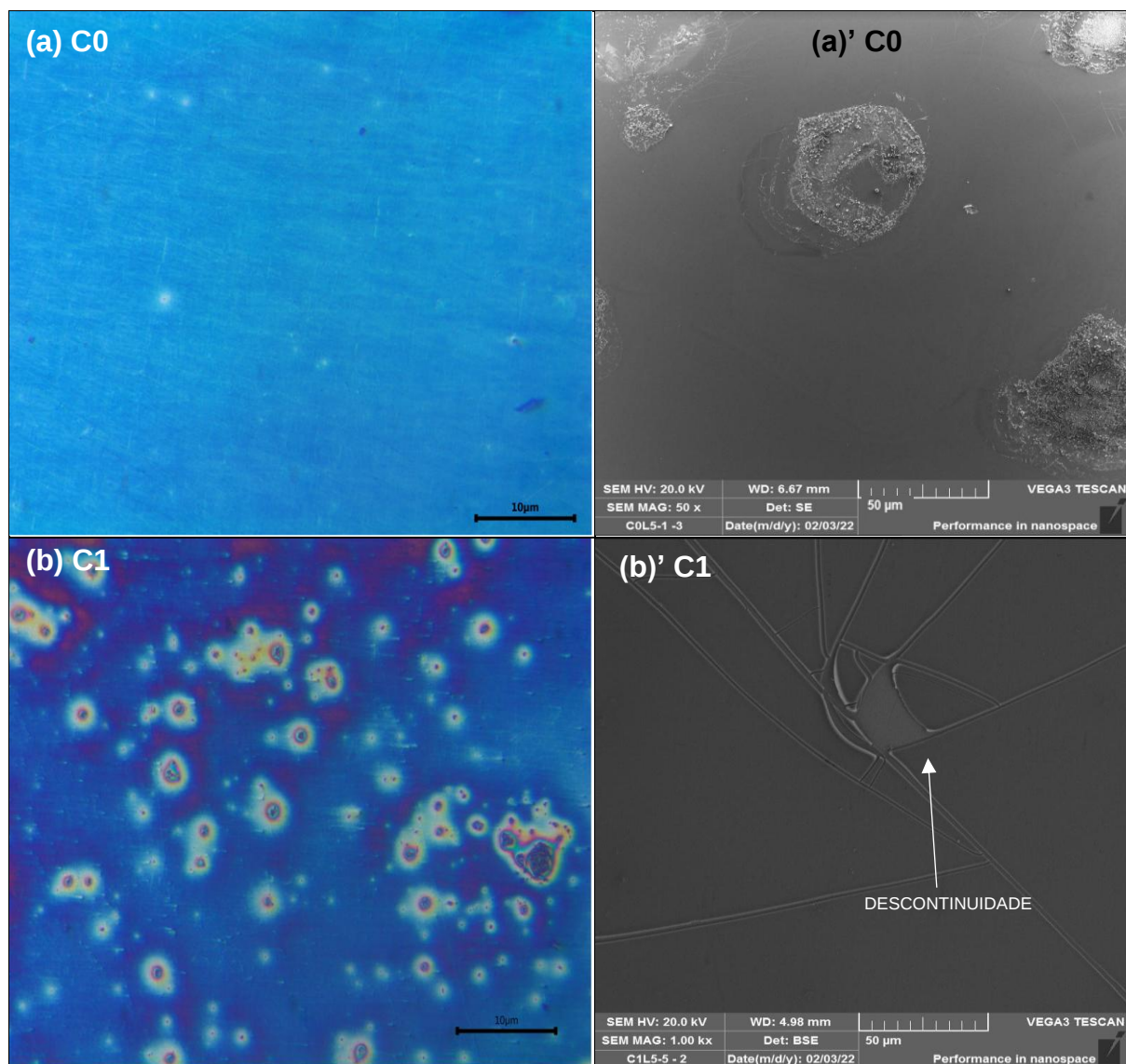
transformação também é apresentada nos trabalhos de (GOMES, 2017; LU et al., 2016; MATTSSON et al., 2006; POTLOG et al., 2015) que abordaram filmes finos de Nb-TiO₂ pelo método sol-gel, variando a concentração de nióbio e observando as alterações dos picos da fase anatase, principalmente, no plano (101), conforme também demonstrado no presente trabalho.

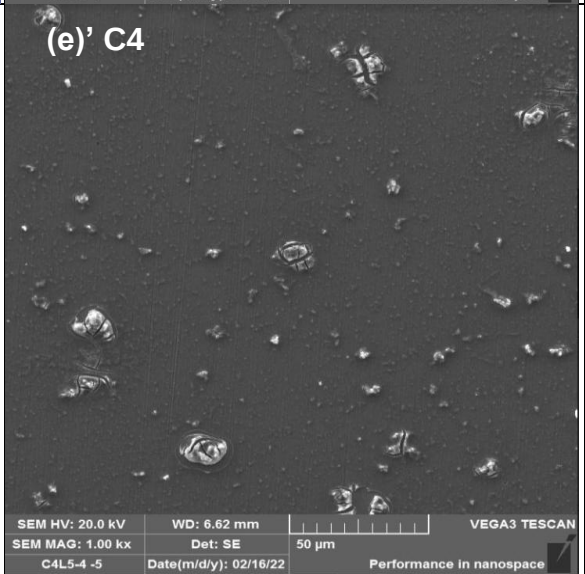
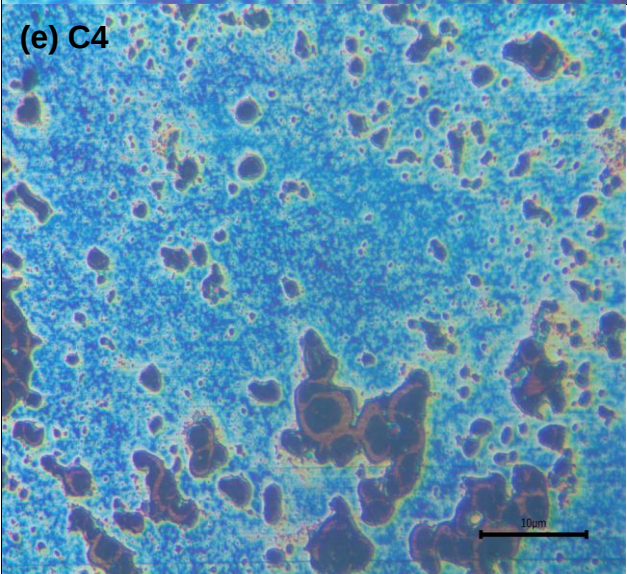
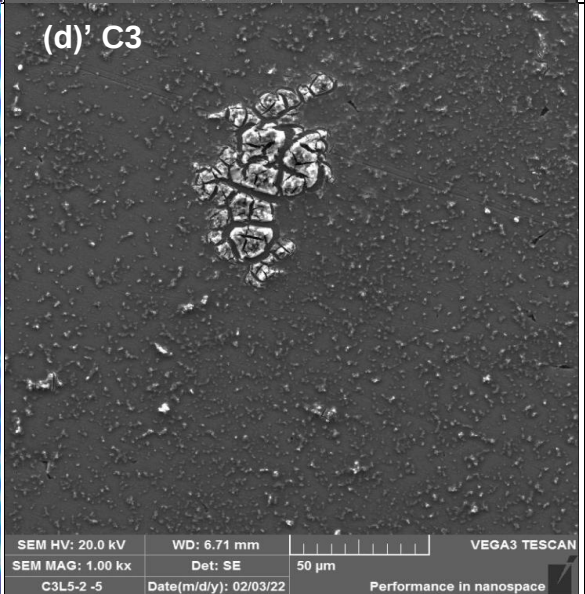
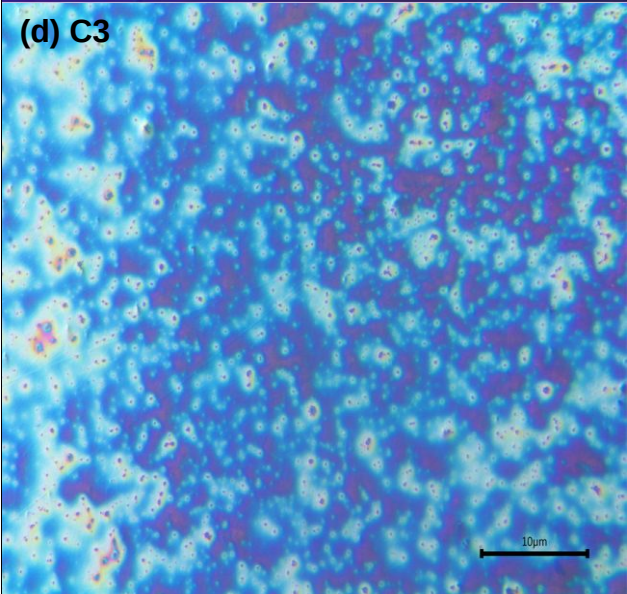
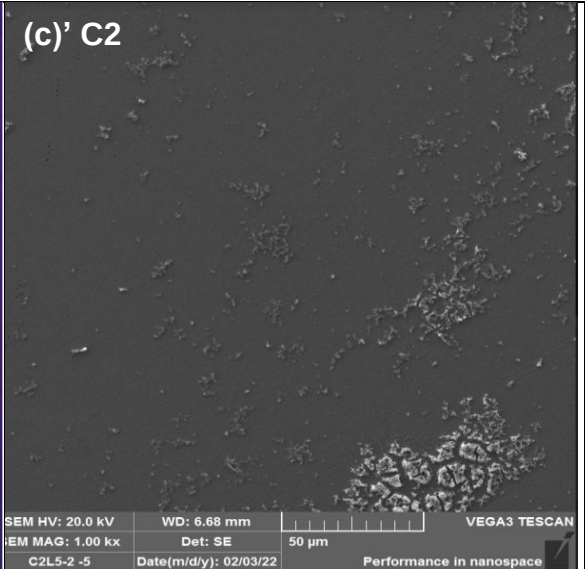
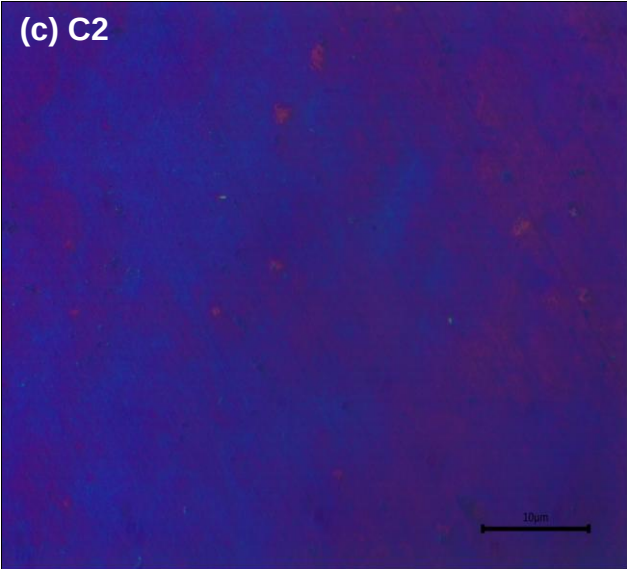
5.2.2 Análises Morfológicas dos Filmes Finos - microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

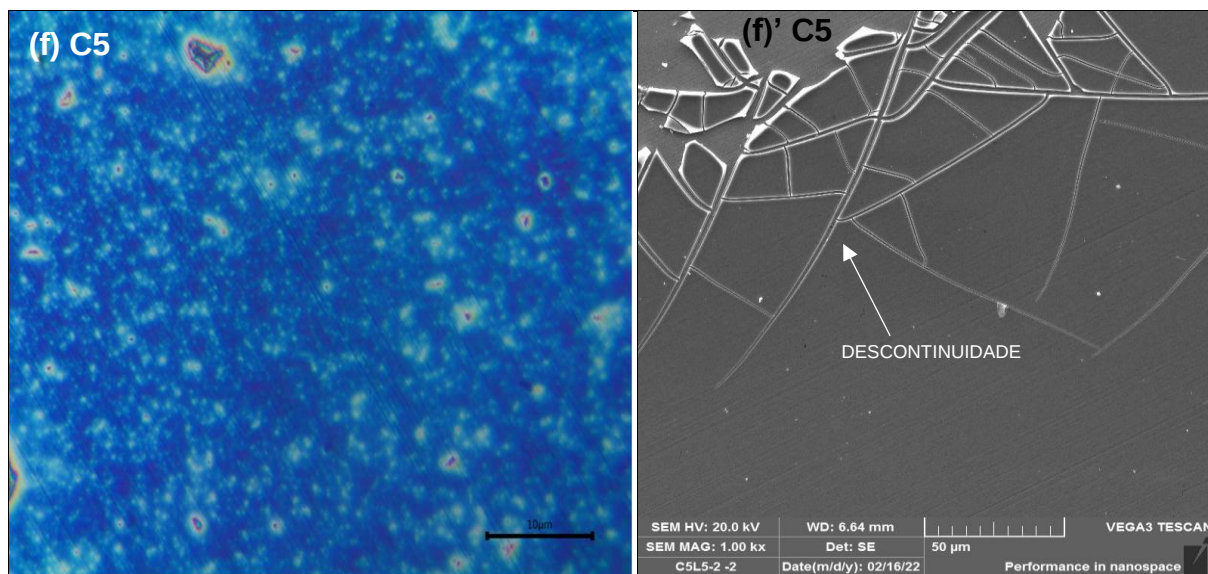
Objetivando conhecer o aspecto morfológico mostrado nas cinco camadas de recobrimento, após tratamento térmico a superfície dos filmes finos depositados em aço AISI 304, toda matriz de variações de concentrações e camadas foram feitas microscopia ótica, Figura 43 (a)-(f), no microscópio metalográfico Bel Photonics, com auxílio do software Imageview versão 4.11.18012, com objetiva de 10x onde foi possível verificar a aderência uniforme da cobertura de filme depositada na superfície do aço AISI 304, contudo na Figura 43 (b) e (f), é possível observar descontinuidades no filme fino. Embora sejam regiões com pequenas áreas expostas, há de se considerar que essas descontinuidades podem influenciar nas propriedades eletroquímicas, o que será discutido à frente.

Em relação ao MEV, a Figura 43 (a)'-(f)', com aumento de 50x, mostra rugosidade de textura lisa e uniforme no recobrimento depositado pela técnica de *dip-coating*. No entanto, também é possível verificar as descontinuidades identificadas na microscopia ótica na Figura 43.

Figura 43: Microscopia Ótica dos filmes finos (a) TiO_2 , (b) 10% nióbio, (c) 20% nióbio, (d) 30% nióbio, (e) 40% nióbio e (e) 50% nióbio. MEV dos filmes finos (a') TiO_2 , (b') 10% nióbio, (c') 20% nióbio, (d') 30% nióbio, (e') 40% nióbio e (f') 50% nióbio.



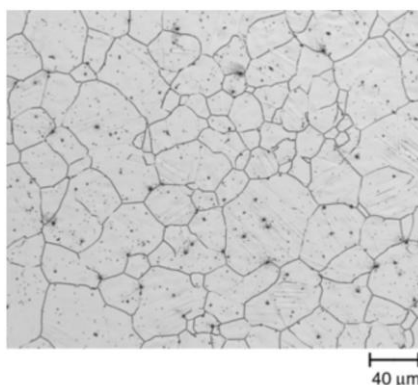




Fonte: Autor, 2022.

Observando os núcleos ou pontos com coloração diferente nas imagens em toda a faixa de concentração trabalhada, é possível inferir que representam a deposição do filme em locais de precipitação de constituintes do aço inoxidável, resultando em aderência diferenciada. Essa observação sugere que certas regiões da superfície podem apresentar propriedades de aderência distintas devido à presença desses núcleos. Ao analisar a microestrutura do aço AISI 304 após polimento, como ilustrado na Figura 44, supõe-se que a diferença de coloração observada seja atribuída ao índice de refração dos compostos frente à luz do microscópio. No entanto, é importante ressaltar que essa suposição requer validação por meio de análises adicionais. Apesar das variações de coloração observadas, a cobertura do filme depositado parece ocorrer de maneira uniforme em toda a superfície, indicando uma distribuição consistente do material depositado.

Figura 44: Microestrutura do aço AISI 304 após polimento



Fonte: (BRAMFITT; LAWRENCE, 2004)

Houve variação de concentração em toda a escala proposta. No entanto, o efeito da concentração de nióbio nos filmes será avaliado posteriormente por meio de análises eletroquímicas, onde será verificada sua influência na prevenção da corrosão do AISI 304 frente a íons cloreto. Com base nas evidências apresentadas pela microscopia ótica e MEV, é possível afirmar que o filme depositado aderiu-se bem à superfície polida do aço AISI 304, formando um recobrimento uniforme.

5.2.3 Composição dos filmes por EDS

Foi realizada uma análise qualitativa por meio da caracterização microscópica utilizando a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

O princípio básico de funcionamento do EDS consiste na excitação dos elétrons dos átomos do material pelo feixe de elétrons, seguidos pela emissão de energia que é medida pelo detector, e ao retornarem para sua posição inicial e liberarem a energia adquirida, essa energia é emitida em um comprimento de onda específico dentro do espectro. Mantendo os elementos de interesse fixos em todas as análises, incluindo nióbio, titânio, oxigênio, ferro, carbono e níquel, foi possível determinar a composição real dos filmes, pois elétrons de cada átomo possui energia distinta, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos compõem os filmes.

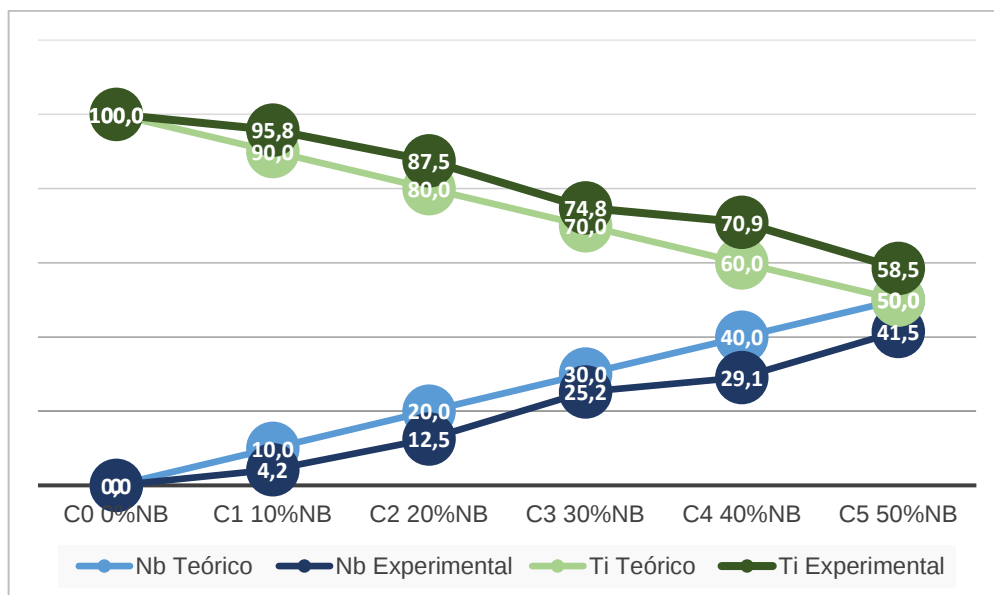
A partir dos dados experimentais apresentados na Tabela 6, calculou-se os percentuais reais dos elementos químicos em cada composição, confirmando a presença de nióbio e titânio nos filmes desenvolvidos. A comparação entre os percentuais nominais e reais de nióbio e titânio é evidenciada na Figura 45, que apresenta a relação dos elementos de interesse.

Tabela 6: Dados experimentais EDS e cálculos de fração molar real

Amostra	Composição percentual molar (%)			
	Nb Teórico	Nb Experimental	Ti Teórico	Ti Experimental
C0 0%Nb	0,0	0	100,0	100,0
C1 10%Nb	10,0	4,2	90,0	95,8
C2 20%Nb	20,0	12,5	80,0	87,5
C3 30%Nb	30,0	25,2	70,0	74,8
C4 40%Nb	40,0	29,1	60,0	70,9
C5 50%Nb	50,0	41,5	50,0	58,5

Fonte: Autor, 2022

Figura 45: Comparação entre as frações molares obtidas por EDS teórico x experimental

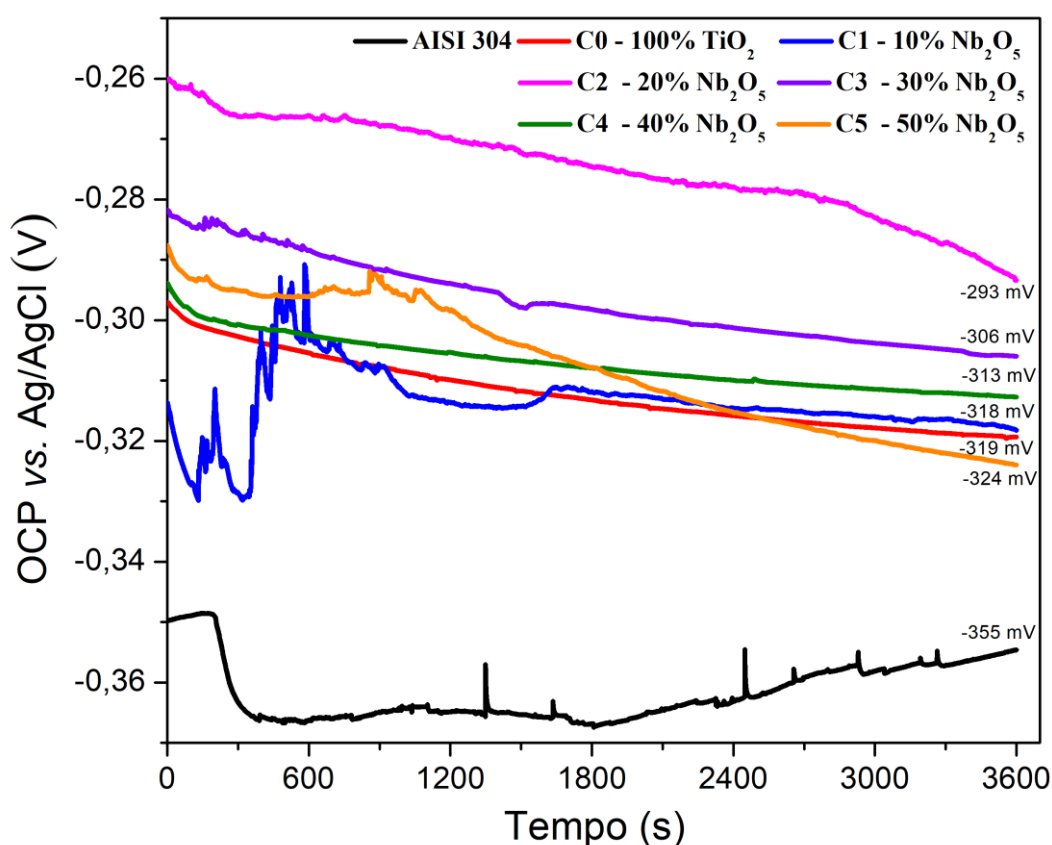


Fonte: Autor, 2022

5.2.4 Ensaios eletroquímicos

Ensaios eletroquímicos, precisamente de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram aplicados para caracterizar e avaliar o comportamento frente à corrosão em meio ácido e rico em cloretos dos corpos de prova de AISI 304, contendo os diferentes filmes depositados. As curvas de OCP foram obtidas a temperatura ambiente em HCl 2,0 mol L⁻¹, sendo que o valor medido após 1 hora foi adotado como valor de OCP e pode ser observado na Figura 46. O potencial de circuito aberto é importante para entender a tendência à corrosão do material em um determinado ambiente corrosivo.

Figura 46: Variação do Potencial de circuito aberto (OCP – “Open Circuit Potencial”) para as diferentes amostras em meio de HCl 2,0 mol/L



Fonte: Autor, 2023

Os resultados obtidos por OCP revelam que o valor obtido no AISI 304 sem filme é mais negativo que os valores obtidos nas amostras de AISI 304 revestidas pelo filme. Esta redução nos valores dos potenciais são indicativos de que houve eficácia na

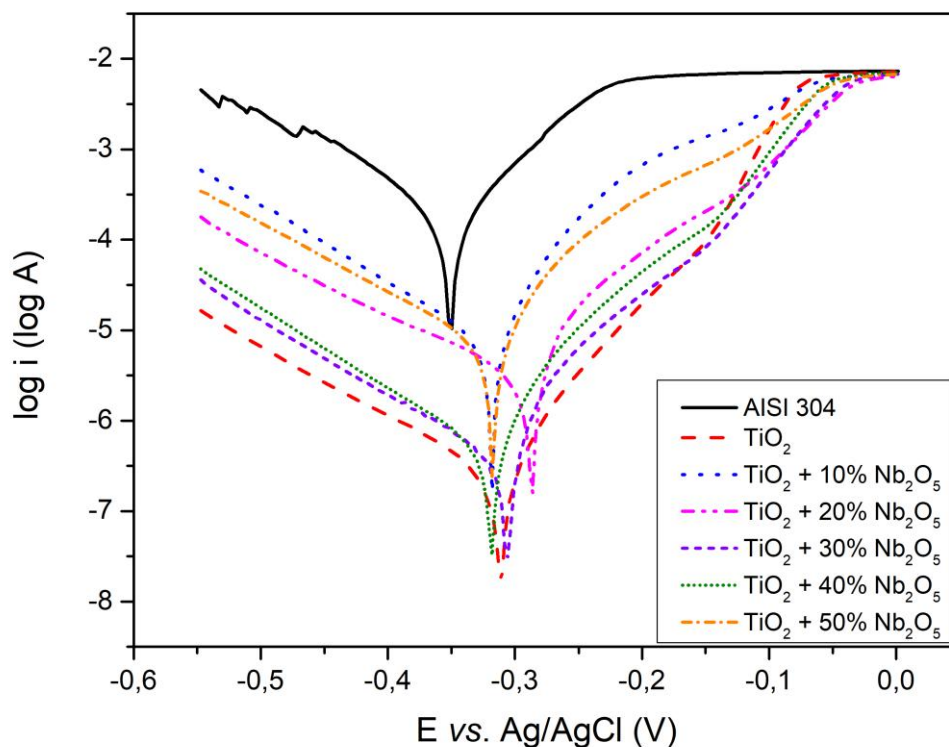
prevenção da corrosão através da deposição dos filmes. No entanto, para uma análise mais aprofundada do potencial de corrosão foi necessário analisar as curvas de polarização apresentadas na Figura 47.

A semelhança entre os valores de potencial de OCP e o potencial de corrosão obtidos pelas curvas de polarização, indicam consistências sobre o comportamento eletroquímico do sistema. Sendo que o OCP é a medida do potencial elétrico entre o eletrodo e o meio de corrosão, quando não há aplicação de corrente externa. Por outro lado, as curvas de polarização mostram relação entre a corrente e o potencial aplicado, possibilitando analisar a resposta eletroquímica do sistema, como a velocidade de corrosão (VITA, 2023; WOLYNEC, 2003).

Neste sentido, o trabalho de (FRECH, 2010) abordou o comportamento do AISI 304 na presença de íons cloreto, com solução de NaCl a 25% e NaOH a 40%. Através da aplicação do modelo matemático de Tafel, os valores dos parâmetros eletroquímicos para: NaCl incluíram $i_{corr} = 6,81 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $E_{corr} = -0,133 \text{ V}$ e para NaOH $i_{corr} = 1,01 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, $E_{corr} = -0,215 \text{ V}$, respectivamente. Embora a concentração de NaCl seja menor que a concentração de NaOH, os íons cloretos presentes na solução de NaCl rompem a camada passivada do aço, deixando-o exposto ao meio corrosivo e suscetível à corrosão localizada.

Os valores de i_{corr} obtidos experimentalmente para o AISI 304 revestido com filmes foram significativamente menores, quando comparado ao AISI 304 sem revestimento ($i_{corr} = 129,72 \mu\text{A}$, ver Tabela 7). Os filmes C0, C3 e C4 apresentaram a média de $i_{corr} = 0,34 \mu\text{A}$. C2 apresentou $i_{corr} = 2,87 \mu\text{A}$ intermediária, ao comparar com os demais valores. C1 e C5, por sua vez apresentam as maiores correntes com a média de $i_{corr} = 6,44 \mu\text{A}$, o que corrobora com as descontinuidades reveladas nas imagens de microscopia ótica e MEV (ver Figura 43 (b) e (f) e (b') e (f')). Baixas correntes de corrosão indicam um processo de corrosão lento e, embora alguns filmes tenham apresentado descontinuidades, pode-se constatar que o filme desenvolvido forneceu resultados positivos em termos de resistência à corrosão quando comparados com o AISI 304, sem revestimento de filme.

Figura 47: Curvas de polarização Aço AISI 304, filme de TiO_2 e 10% - 50% Nb_2O_5



Fonte: Autor, 2023

As curvas de polarização apresentadas na Figura 47 correspondem às combinações de $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$, onde é possível observar uma queda contínua de densidade de corrente durante a varredura anódica, entre aproximadamente -0,29 V e -0,32 V. Ao continuar a varredura em potenciais acima de -0,31 V médio, é possível observar que a densidade de corrente retorna ao crescimento, indicando que o filme atuante sobre a superfície do aço pode ter sido dissolvido, fraturado ou alterado.

Ainda na Figura 47, observando as curvas na região anódica, as concentrações 10% nióbio (C1) e 50% nióbio (C5) apresentaram aumento prematuro no aumento da corrente de corrosão, frente às demais concentrações e combinações. No entanto, na região catódica apresenta similaridade às demais curvas. A concentração do 20% nióbio (C2) apresenta curva anódica e anódica passiva bem similar as curvas com titânio, 30% e 40% de nióbio. A curva do C2 inicia o percurso de polarização com corrente mais alta, quando comparado com C3, C4 e titânio puro - C0. Entretanto, a

curva da C2, possui o menor potencial de corrosão do espectro de combinações estudado, sendo: $E_{corr} = -0,29$ V. Preliminarmente, ao analisar pelo valor do potencial, todas as amostras revestidas com alguma composição do filme, os valores de potencial de corrosão apresentaram proximidade, indicando que os filmes finos compostos por titânio e nióbio possuem propriedades anticorrosivas.

As curvas de polarização são obtidas experimentalmente através dos ensaios de corrosão com o teste de potenciostato. Ao aplicar o modelo matemático de Tafel obtém-se os parâmetros da Tabela 7. Numericamente o E_{corr} de todas as composições apresentaram bom desempenho, variando o potencial de -286,61 mV a -318,79 mV, frente ao potencial do AISI 304 sem filme -350,83 mV, a tendência da diminuição dos valores de E_{corr} com a inserção de nióbio no espectro de combinações dos filmes finos contendo titânio e nióbio evidencia a propriedade inibidora das reações catódicas. Como o processo de corrosão depende da simultaneidade das reações catódicas e anódicas, a inibição dessas reações retarda o processo corrosivo.

Tabela 7: Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas em meio de HCl 2,0 mol/L

Amostra	OCP (mV)	E_{corr} (mV)	b_c (mV dec ⁻¹)	b_a (mV dec ⁻¹)	i_{corr} (μA)	j_{corr}^* (μA/mm ²)	I (%)**	R_p (Ω)
Inox 304	-355,0	-350,83	87,1	69,6	129,72	45,857	---	129,5
C0 0%Nb	-319,0	-311,58	123,2	50,8	0,22	0,0078	99,83	68734
C1 10%Nb	-318,0	-318,29	111,5	44,34	6,66	0,2353	94,87	2069,6
C2 20%Nb	-293,0	-286,61	159,01	43,09	2,87	0,1014	97,79	5126,1
C3 30%Nb	-306,0	-306,61	112,97	35,922	0,32	0,0113	99,75	37299
C4 40%Nb	-313,0	-318,79	116,74	46,759	0,47	0,0166	99,64	30838
C5 50%Nb	-324,0	-317,49	134,99	47,929	6,22	0,2198	95,21	2470,3

Fonte: Autor, 2023

* Área analisada foi determinada $A=28,3$ mm².

**Porcentagem de Inibição (I): $I (\%) = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \right) \times 100\%$, sendo i_{corr}^0 e i_{corr}^i as densidades de corrente de corrosão para AISI 304 sem e com recobrimento com o filme.

A corrente de corrosão está relacionada à velocidade da reação de corrosão. Ao analisar a corrosão em uma área específica, podemos determinar a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}). Quando a corrente diminui, significa que a corrosão está ocorrendo de forma mais lenta. Portanto, os valores de corrente de corrosão (i_{corr})

indicam a velocidade do processo corrosivo. E valores de E_{corr} representam o potencial necessário para iniciar a corrosão, sendo que quanto mais positivo for E_{corr} , mais nobre é o material (MICHELON et al., 2019). A corrente de corrosão (i_{corr}) apresenta significativa redução dos valores para o AISI 304 de $i_{corr} = 129,72 \mu A$ contra os valores de i_{corr} das demais amostras, variando de 0,22 a 6,66. É evidente a diminuição expressiva da corrente de corrosão.

Embora os valores que abrangem as correntes de corrosão dos filmes finos mostrem uma variação de $i_{corr} = 0,22$ a $6,66 \mu A$, isso corrobora a discussão apresentada no item “5.2.2 Análises Morfológicas dos Filmes Finos - microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura”. Essas análises revelam a presença de descontinuidades, como mostrado na Figura 43 (b) e (f), que correspondem aos filmes finos C1 e C5, respectivamente. Os valores de corrente de corrosão obtidos por meio das curvas de polarização para essas composições são os que apresentam maior corrente de corrosão.

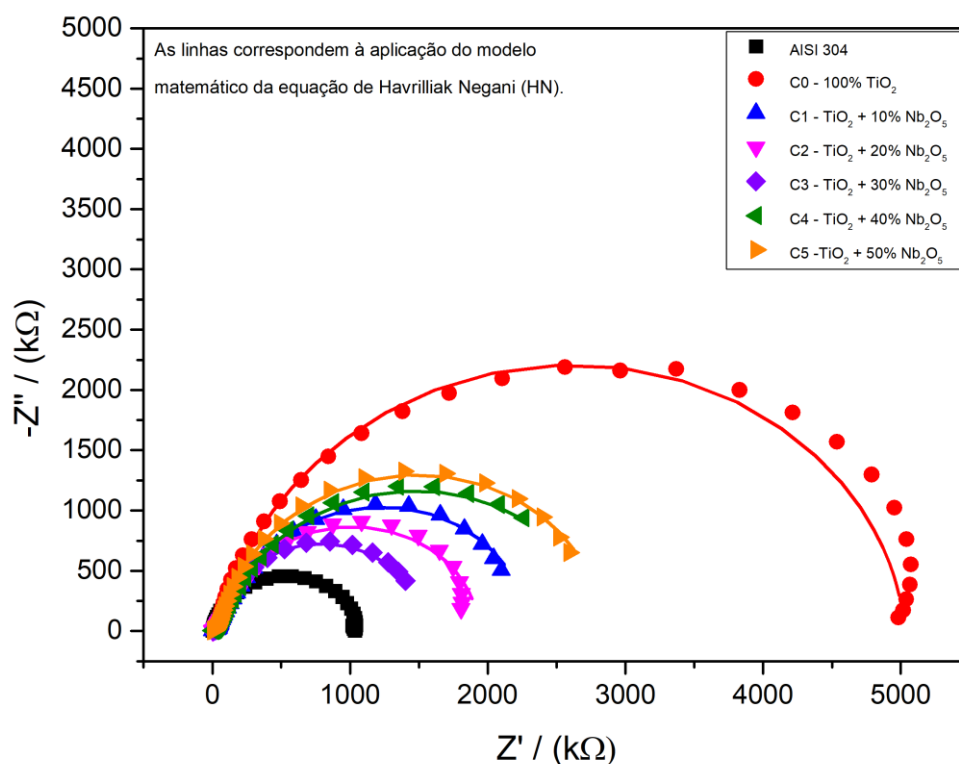
Apesar da influência das descontinuidades no aumento da corrente de corrosão, principalmente nos filmes finos de 10% de nióbio (C1) e 50% de nióbio (C5), esse aumento não é considerado significativo quando comparado ao valor de $i_{corr} = 129,72 \mu A$ do AISI 304 sem revestimento. Em outras palavras, a eficiência de prevenção à corrosão dos filmes finos desenvolvidos é tão superior que suporta a ocorrência de descontinuidades e ainda oferece excelentes parâmetros de resistência à corrosão.

A corrente de corrosão está relacionada ao diagrama de Nyquist, na impedância eletroquímica, devido às características dos componentes do gráfico. A corrente de corrosão é uma medida da taxa de corrosão em um sistema eletroquímico, enquanto o diagrama de Nyquist fornece informações sobre a resposta em frequência desse sistema (VITA, 2023).

Em geral, os arcos semicirculares nos diagramas de Nyquist, Figura 48, para óxidos de nióbio e titânio podem ser atribuídos a processos de transferência de carga na interface metal/óxido/solução. O diâmetro e a posição desses arcos estão relacionados às propriedades eletroquímicas do sistema, como a resistência à transferência de carga, a capacitância da dupla camada elétrica e a presença de

processos de difusão. Os arcos estão associados aos valores da resistência de transferência de carga (R_c) e da capacitância da dupla camada elétrica (C_d). Dessa forma, quanto maior for o diâmetro do arco, maior será a resistência na transferência de carga na interface eletrodo-solução, o que indica uma taxa de corrosão mais baixa (VITA, 2023). No entanto, é importante ressaltar que as medições de impedância eletroquímica foram realizadas em uma área restrita do filme fino, o que pode não representar os mesmos valores em outras regiões. Isso ocorre devido à presença de regiões de descontinuidades observadas nas micrografias dos filmes.

Figura 48: Diagrama de Nyquist dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Autor, 2023

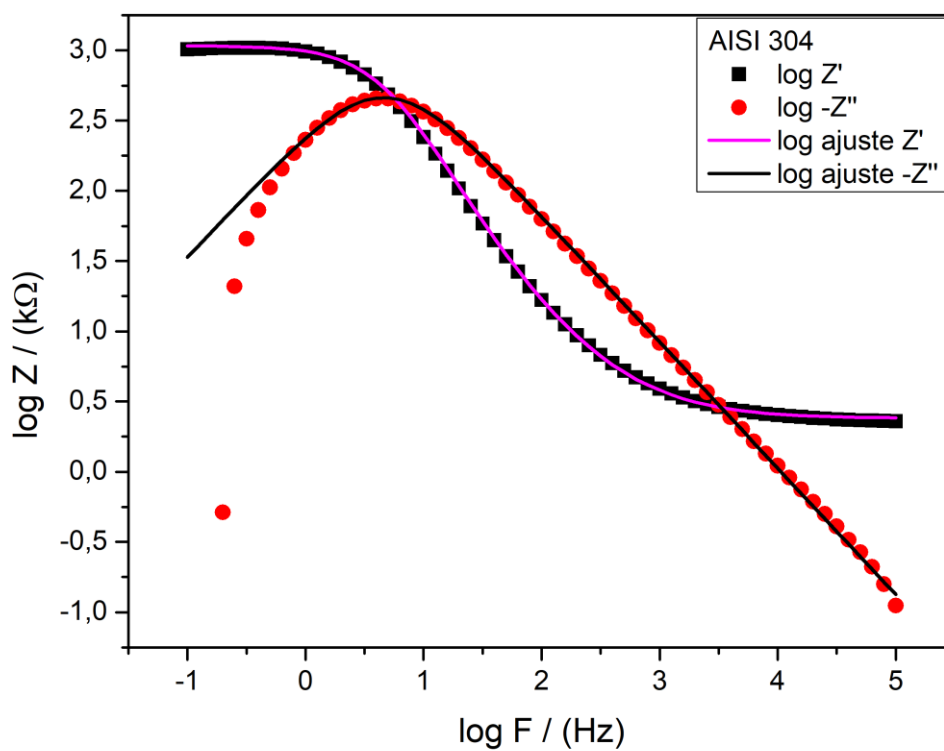
Conforme já mencionado, a diferença nos tamanhos dos arcos no diagrama de Nyquist pode indicar variações nas propriedades eletroquímicas do sistema em estudo. Um arco maior geralmente indica maior resistência à transferência de carga, o que pode estar associado a processos de corrosão mais lentos ou a uma taxa de reação eletroquímica mais baixa.

Em relação ao diâmetro apresentado pelo arco da amostra C0, a qual apresentou-se maior, indicando maior resistência na transferência de carga, está de acordo com a literatura sobre estudos preventivos à corrosão de filmes de TiO_2 . Entre as opções com adição de nióbio, o filme C5 apresentou o maior diâmetro de arco. No entanto, como discutido na análise da corrente de corrosão, o C5 apresentou um valor de $i_{\text{corr}} = 6,66 \mu\text{A}$, que embora seja o maior valor de corrente de corrosão e filme com a presença de descontinuidade, apresenta o maior R1, que representa a resistência da interface filme/solução, os demais parâmetros eletroquímicos corroboram para o bom desempenho na resistência à corrosão. Outro fator interessante é que os arcos de todos os filmes finos com a inserção de nióbio apresentaram diâmetros similares, dessa forma, indicam similaridade nas propriedades eletroquímicas, o que condiz com a similaridade de valores de potenciais obtidos no OCP e nas curvas de polarização. Sendo, portanto, indícios de que a composição de filmes finos contendo titânio e nióbio apresentam desempenho positivo na prevenção à corrosão, quando comparados ao AISI 304 sem revestimento desse filme.

Há similaridade nos arcos dos demais filmes de $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$ que apresentaram moderado diâmetro de arco, o qual está relacionado a uma resistência moderada à transferência de carga. Há de se considerar, que todas as composições propostas apresentaram impermeabilidade significativa às espécies reativas do meio corrosivo, conforme evidenciado pelos demais parâmetros dos ensaios corrosivos, quando comparado ao arco do AISI 304 sem revestimento de filme, que é o menor arco capacitivo de todos.

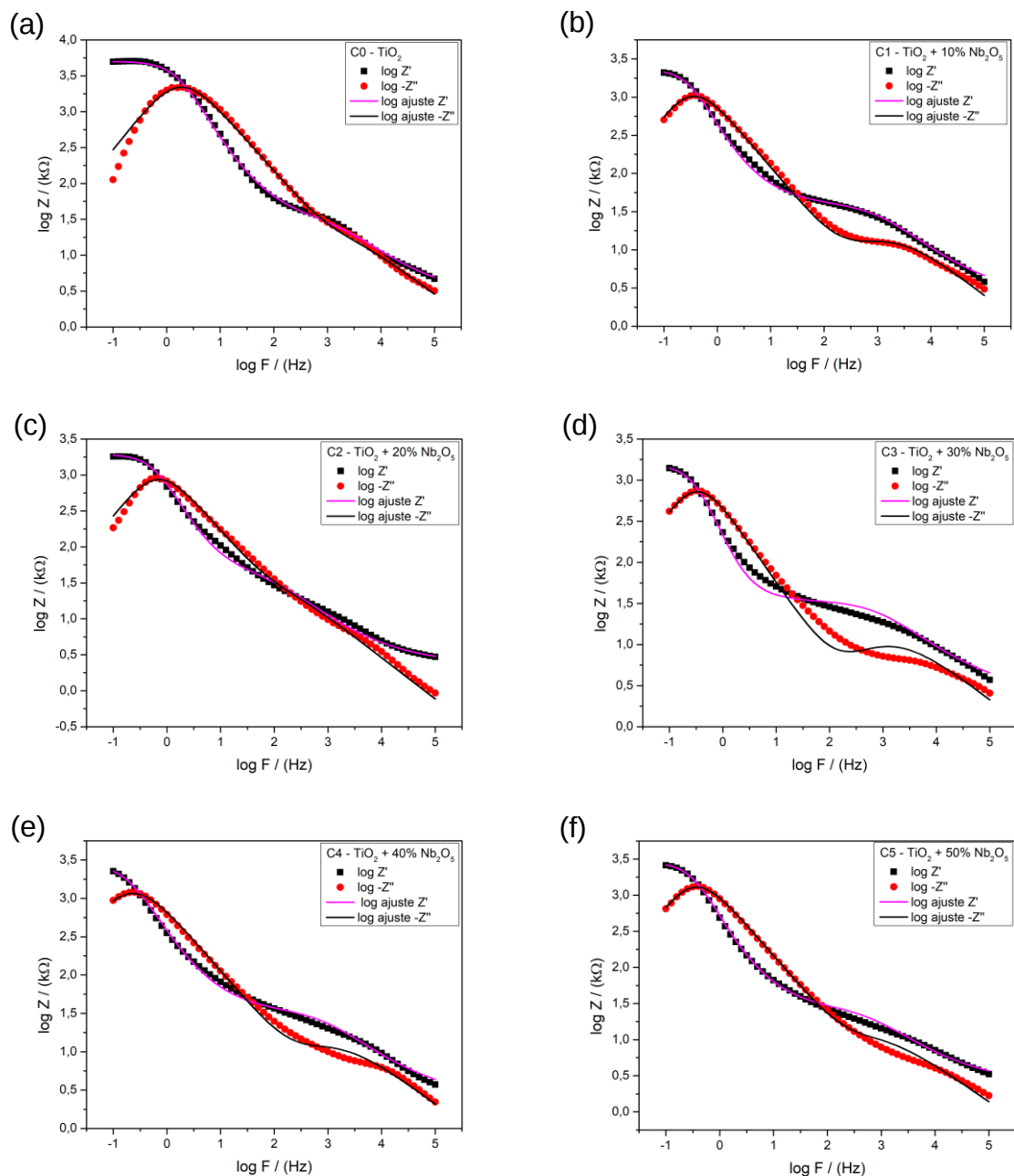
A partir dos ajustes realizados no software Mathcad Prime® versão 9.0, foram construídos gráficos com as componentes real e imaginária da impedância complexa dos filmes finos, em função da frequência para quantificar os componentes elétricos do sistema, e, dessa forma, propor um circuito equivalente através da modelagem matemática. Os resultados dessas análises são apresentados nas Figura 49 e Figura 50(a)-(f), que mostram as componentes real e imaginária da impedância em função da frequência. Além disso, foram gerados gráficos de Bode para análise da resposta em frequência do sistema, como mostrado nas Figura 51 e Figura 52 (a)-(f).

Figura 49: Componentes real (Z') e imaginária ($-Z''$) com ajuste obtido no software Mathcad Prime ® versão 9.0 para amostra de AISI 304 sem revestimento pelo filme.



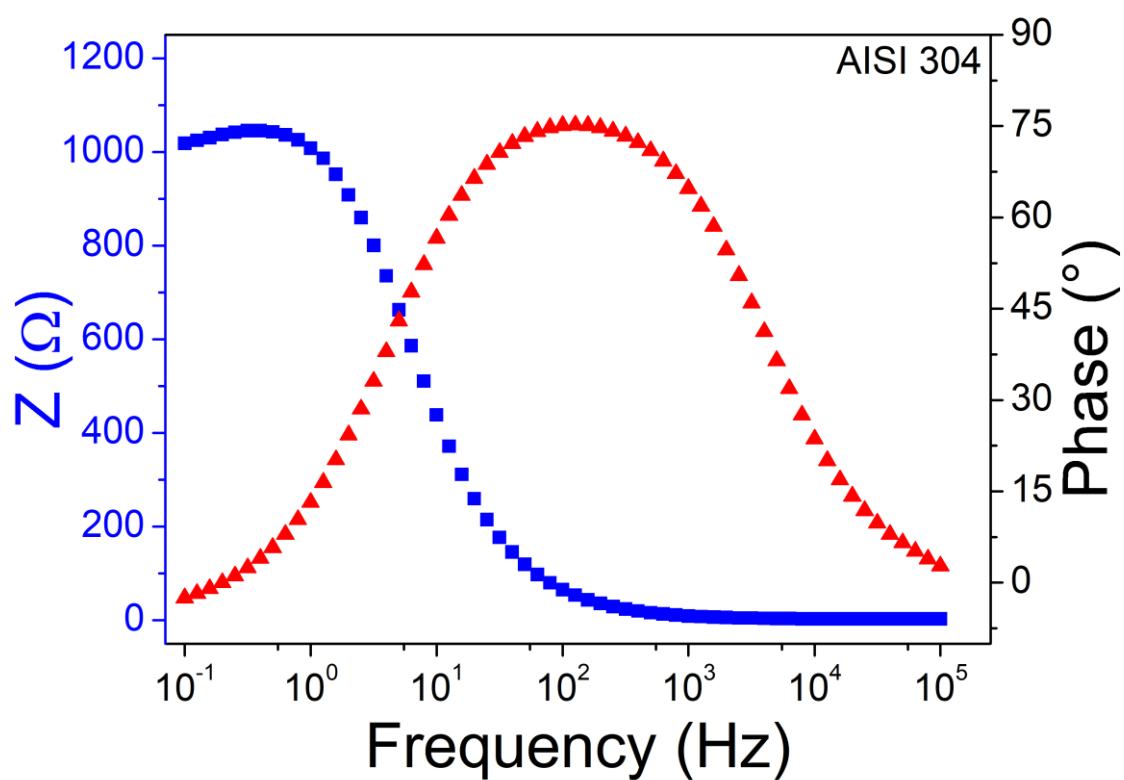
Fonte: Autor, 2023

Figura 50: Componentes real (Z') e imaginária ($-Z''$) com ajuste obtido no software Mathcad Prime® versão 9.0 para os filmes finos: (a) C0; (b) C1; (c) C2; (d) C3; (e) C4 e (f) C5.



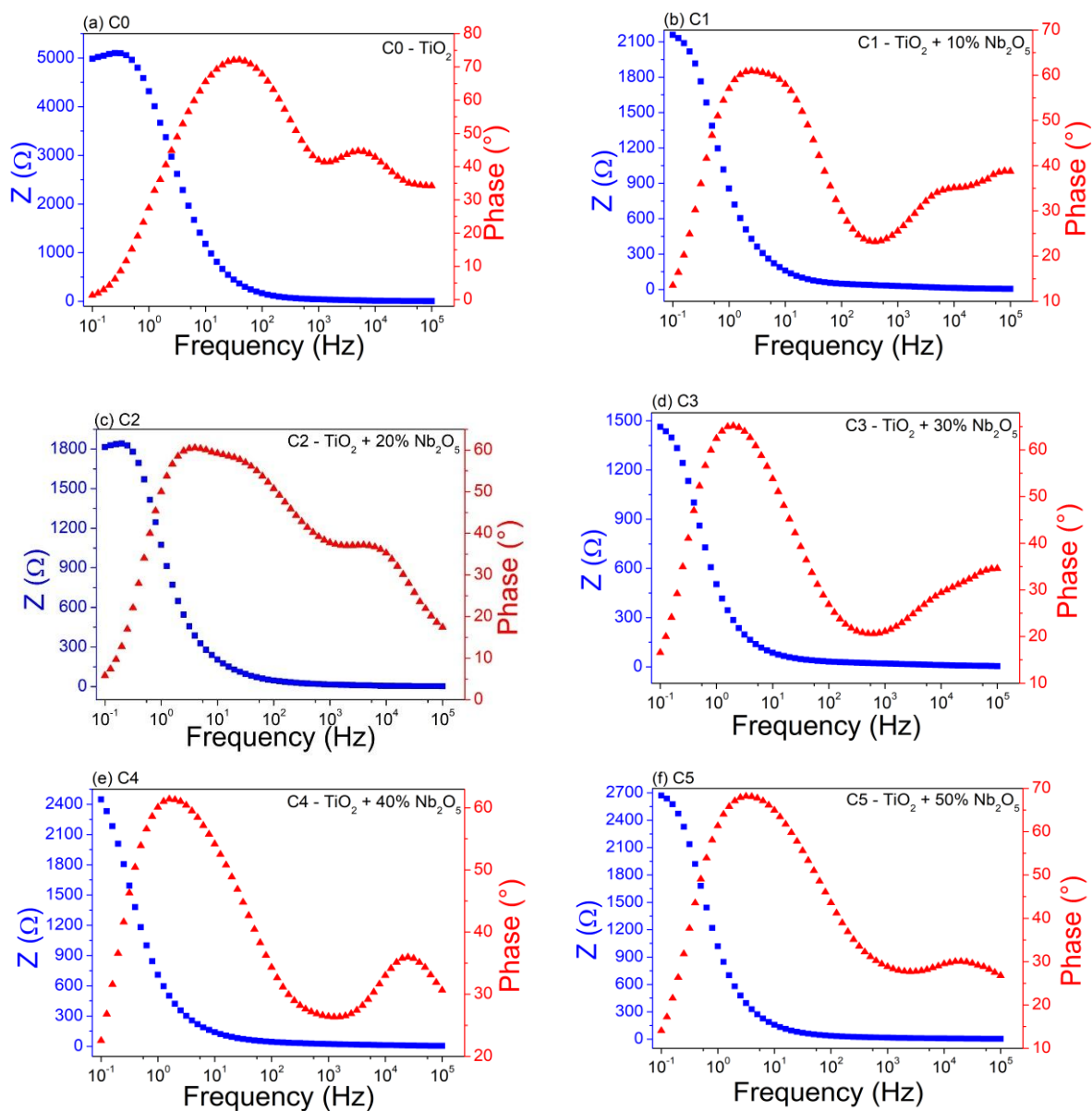
Fonte: Autor, 2023

Figura 51: Gráfico de Bode para o AISI 304 sem deposição de filme



Fonte: Autor, 2023

Figura 52: Gráfico de Bode para os filmes depositados em AISI 304 (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3, (e) C4, (f) C5.



Fonte: Autor, 2023

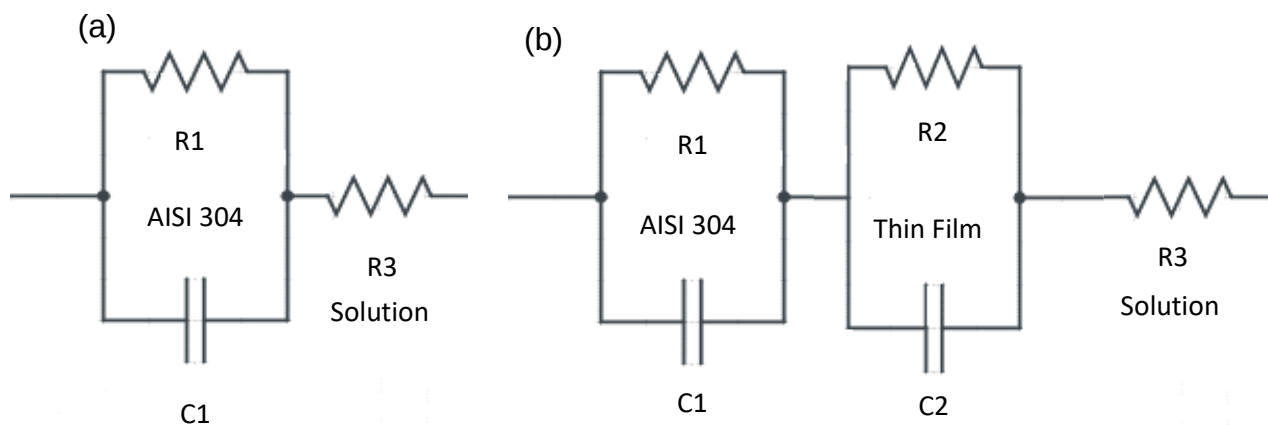
Com o objetivo de representar o comportamento elétrico do sistema em relação à frequência, foi proposto um circuito equivalente da impedância complexa através do ajuste da equação de Havriliak Negami (HN), equação (23) mencionada anteriormente. Os ajustes realizados foram consistentes com a equação (24) para o AISI 304, e com a equação (25) para os demais sistemas de $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$.

$$Z(\omega) = \frac{R1}{[1 + (i\omega R1C1)^{\alpha1}]^{\beta1}} + R2 \quad (24)$$

$$Z(\omega) = \frac{R1}{[1 + (i\omega R1C1)^{\alpha1}]^{\beta1}} + R2 + \frac{R3}{[1 + (i\omega R3C3)^{\alpha3}]^{\beta3}} \quad (25)$$

Definindo a interface do sistema entre metal/filme/solução, têm-se que R1 e C1 correspondente à resistência da polarização e a capacitância da dupla camada associada à interface filme/solução; R2 é a resistência da solução; R3 e C3 estão relacionados à formação de microrregiões de deformação na rede cristalina do TiO_2 com a inserção de nióbio e/ou superfície do AISI 304. A representação dos circuitos equivalentes dos sistemas encontra-se na Figura 53. Os resultados obtidos com os ajustes para os parâmetros da equação HN (Equações (24) e (25)), encontram-se na Tabela 8. Conforme observado nos difratogramas de raios x, observou-se que, à medida que a quantidade de nióbio aumentou, houve um maior grau de deformação na rede cristalina. Isso resultou em valores menores para o parâmetro R3, conforme apresentado na Tabela 4.

Figura 53: Circuito equivalente para (a) AISI 304 e (b) demais sistemas



Fonte:

Tabela 8: Valores experimentais da equação HN

	R1	C1	α1	β1	R2	R3	C3	α3	β3
AISI 304	108	$3,2 \times 10^{-5}$	0,90	1,0	2,4	-	-	-	-
C0 0% Nb	500	$1,85 \times 10^{-5}$	0,95	0,90	2,4	28	$3,0 \times 10^{-6}$	0,75	0,70
C1 10% Nb	2250	$2,2 \times 10^{-4}$	0,99	0,85	2,4	38	$3,3 \times 10^{-6}$	0,72	0,77
C2 20% Nb	1900	$1,3 \times 10^{-4}$	0,97	0,90	2,4	38	$3,3 \times 10^{-5}$	0,72	0,77
C3 30% Nb	1500	$3,3 \times 10^{-4}$	0,99	0,96	2,4	32	$5,0 \times 10^{-6}$	0,73	0,70
C4 40% Nb	2800	$2,7 \times 10^{-4}$	0,91	0,90	2,4	32	$5,0 \times 10^{-6}$	0,73	0,72
C5 50% Nb	2800	$1,7 \times 10^{-4}$	0,99	0,87	2,4	25	$9,5 \times 10^{-6}$	0,74	0,70

Fonte: Autor, 2023

Os dados revelam que o AISI 304 puro possuiu menor resistência à corrosão quando comparado com o AISI 304 recoberto com os filmes finos. O aumento da concentração de nióbio no sistema tendeu a aumentar a resistência R. Como representado no diagrama de Nyquist, os filmes C5, C4 e C1 apresentaram os melhores desempenhos dos sistemas contendo nióbio, sendo o C5 e C1 os filmes que possuem descontinuidades, como revelado nas microscopias ótica e MEV. E as concentrações C2 e C3 apresentam desempenho intermediário, quando comparados ao AISI 304 sem revestimento de filme fino. Os valores de R3 e C3 estão associados às deformações da rede cristalina e não possuem uma relação direta com a concentração, corroborando os desempenhos apresentados no diagrama de Nyquist. Os parâmetros, α e β , indicam a desordem do sistema, quanto mais próximo de 1,0 mais organizado estão os transportadores de carga. É importante considerar que tais técnicas analisam macroscopicamente o filme depositado, e presumem a presença de fatores como homogeneidade, descontinuidade e parâmetros eletroquímicos para avaliar a resistência à corrosão.

5.2.6 Teste corrosivo – Teste de superfície

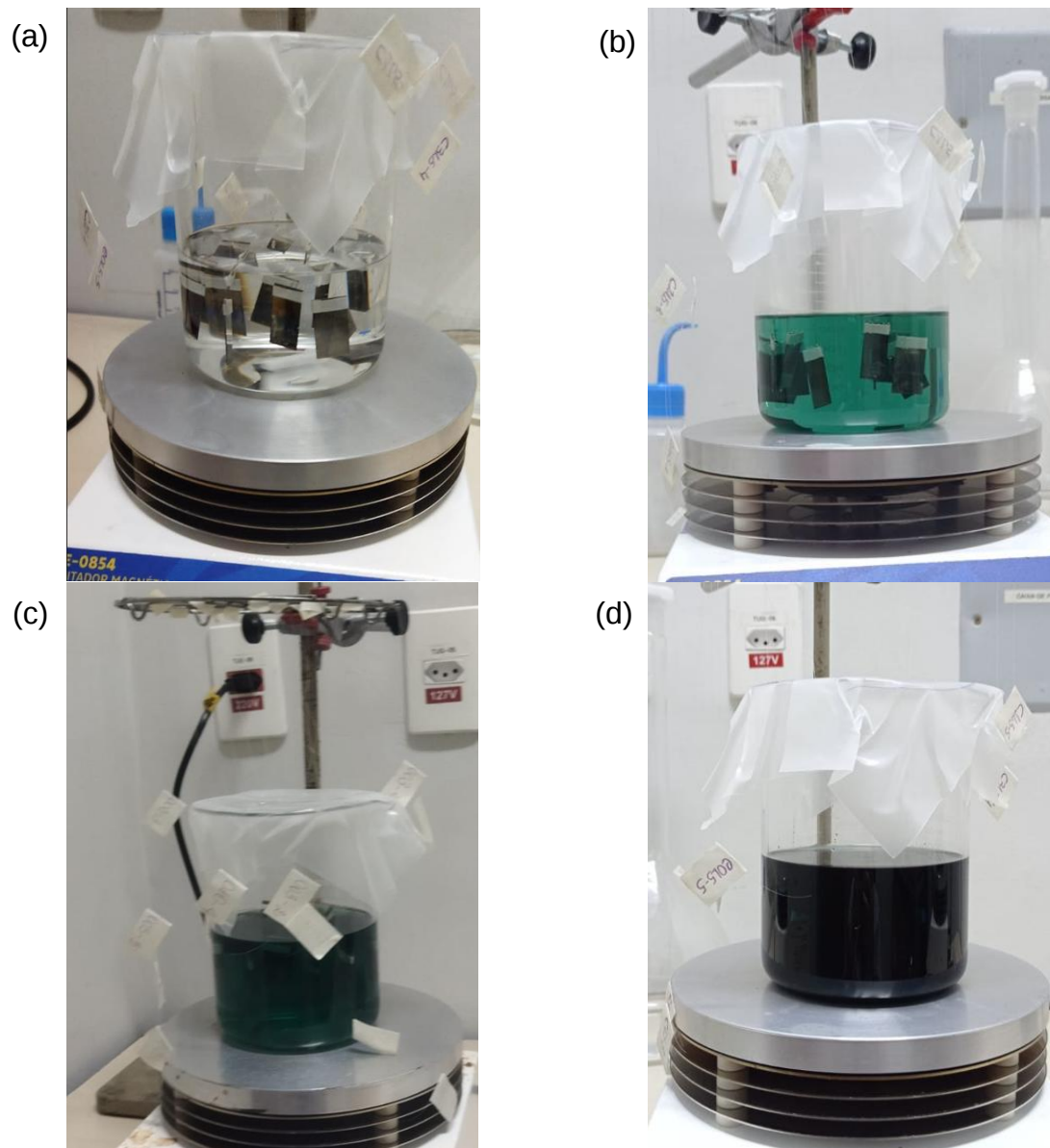
O teste corrosivo de superfície é um teste que busca analisar de forma qualitativa e visual a formação da corrosão por pites nas amostras revestidas com os filmes em estudo. O sistema foi composto por imersão completa das amostras de forma que ficassem suspensas e sob agitação moderada constante, a fim de garantir que todas as amostras estariam submetidas a condições similares de exposição a solução de HCl 2,0 mols L⁻¹. A ilustração desse sistema encontra-se na Figura 54 (a)-(d), bem como a evolução da solução ao longo do período de 21 dias. A coloração verde adquirida é da reação entre o cloreto e o cromo formando a seguinte reação (26):



A reação (26) é uma reação redox, onde Cr_2O_3 é reduzido para formar CrCl_3 e o HCl é oxidado para formar a H_2O . Essa redução e oxidação ocorrem de forma simultânea na reação e a coloração da solução do sal de cromo formado é verde escuro, confirmando a reação apresentada.

Devido a parte da amostra ser AISI 304 sem revestimento, faz sentido a ocorrência da reação, visto que o aço AISI 304 possui em sua superfície uma camada passivadora natural do processo de fabricação, o Cr_2O_3 e o meio ácido, a qual está exposto, garante mecanismos para ocorrer a reação de óxido de cromo II para cloreto de cromo III.

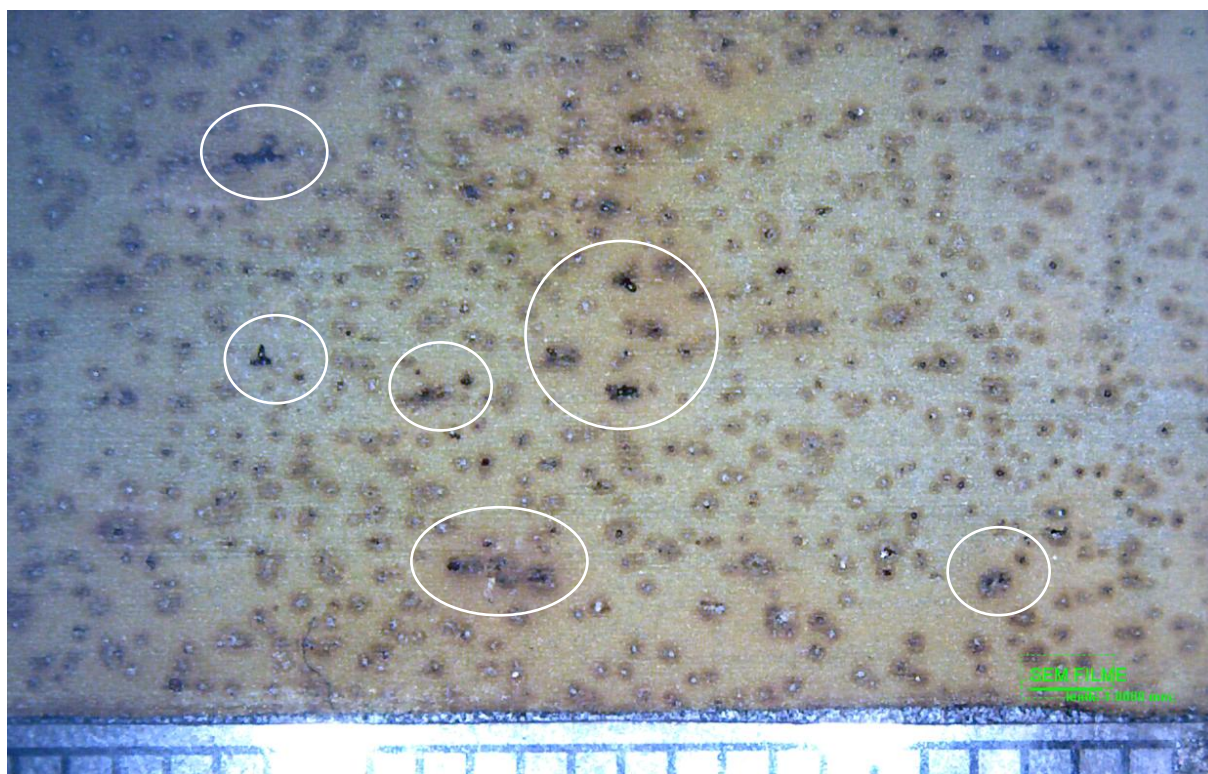
Figura 54: Sistema teste de superfície (a) 0 dias, (b) 7 dias, (c) 14 dias e (d) 21 dias.



Fonte: Autor, 2023

Após 21 dias de imersão e agitação constante, as amostras foram retiradas, secas e fotografadas com sonda macrográfica. É possível observar na Figura 55, após 21 dias, a amostra de AISI 304 sem filme submetida a solução de HCL 2,0 mols L⁻¹ sob agitação constante, o surgimento da corrosão por pites é intenso, corroborando com as informações extraídas da literatura.

Figura 55: Teste de superfície AISI 304 sem filme – 21 dias, solução de HCL 2,0 mol L⁻¹



Fonte: Autor, 2023

É possível observar a significativa formação de pites e alguns, no entanto, tomam proporções grandes os suficientes para se juntar com outro pite e formar duplos pites ou até mesmo vários pites na mesma região, conforme identificado pelos círculos na Figura 55.

Na Figura 56, os pites formados foram bem pequenos, e pela uniformidade dos pites e de partes de recobrimento furta-cor da amostra, entende-se que houve uma dissolução do filme depositado, provavelmente devido ao sistema estar sob agitação.

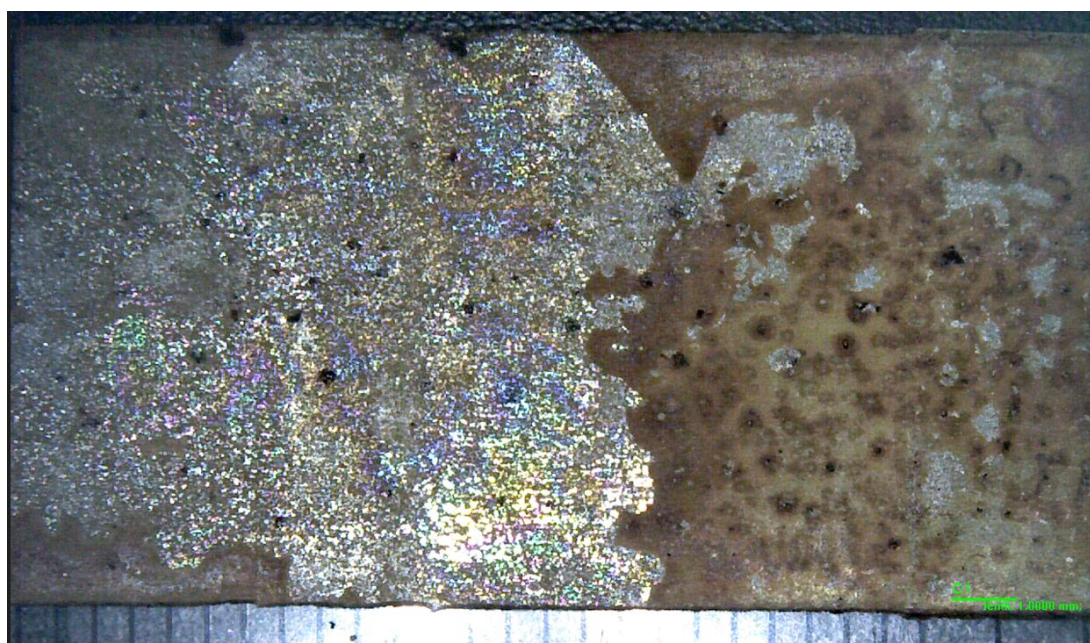
Figura 56: Teste de superfície AISI 304 com filme de TiO_2 (C0) – 21 dias, solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Autor, 2023

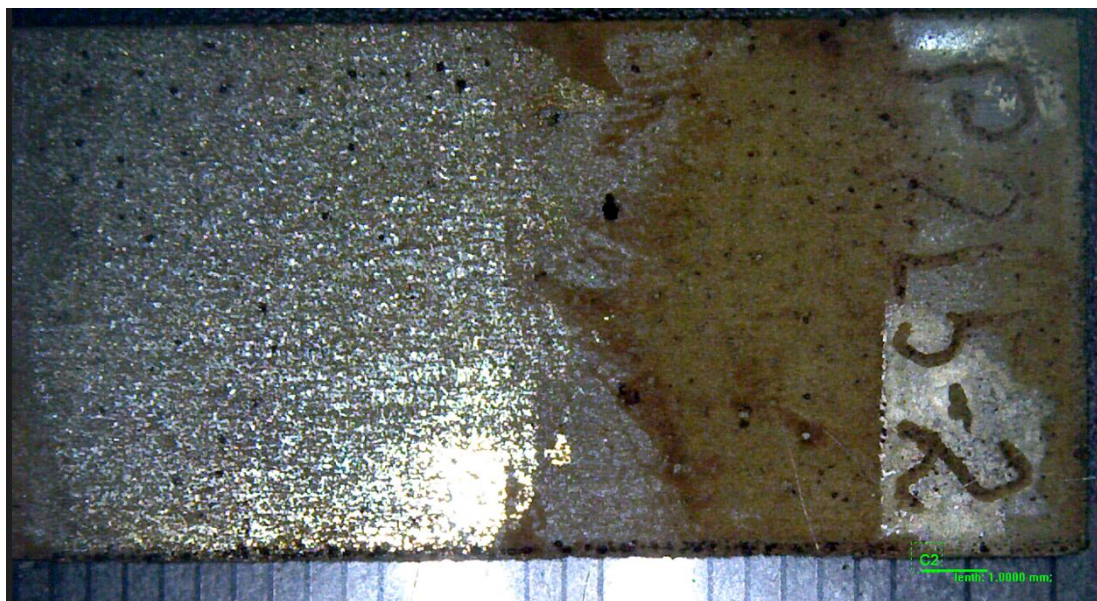
Da Figura 57 a Figura 61 revelam as superfícies dos filmes com inserção de nióbio por toda variação de concentração estudada.

Figura 57: Teste de superfície AISI 304 com filme de $\text{TiO}_2 + 10\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ (C1) – 21 dias, solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Autor, 2023

Figura 58: Teste de superfície AISI 304 com filme de $\text{TiO}_2 + 20\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ (C2) – 21 dias, solução de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$



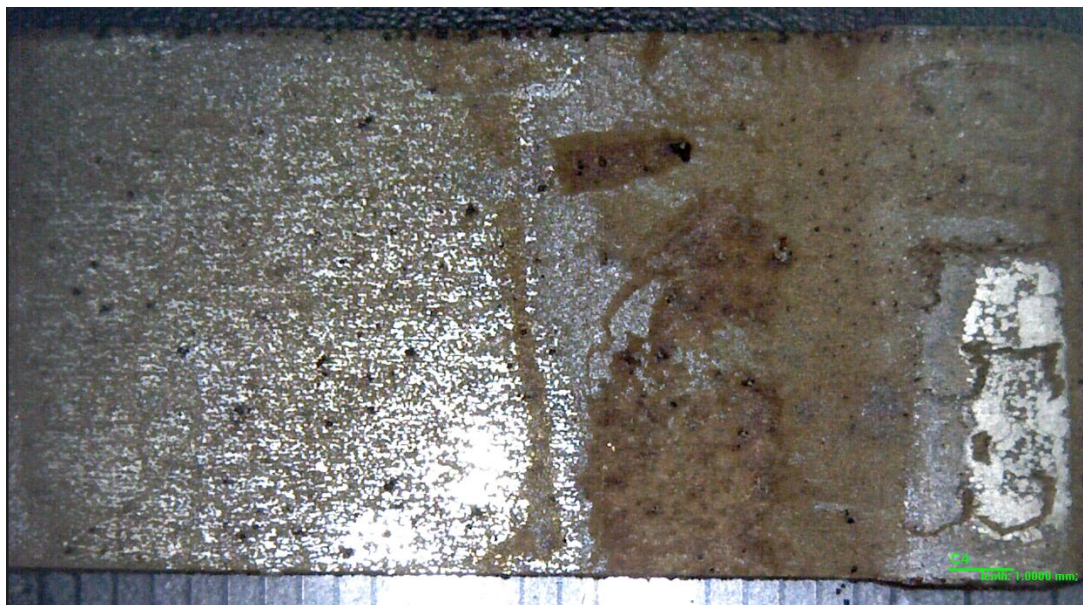
Fonte: Autor, 2023

Figura 59: Teste de superfície AISI 304 com filme de $\text{TiO}_2 + 30\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ (C3) – 21 dias, solução de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$



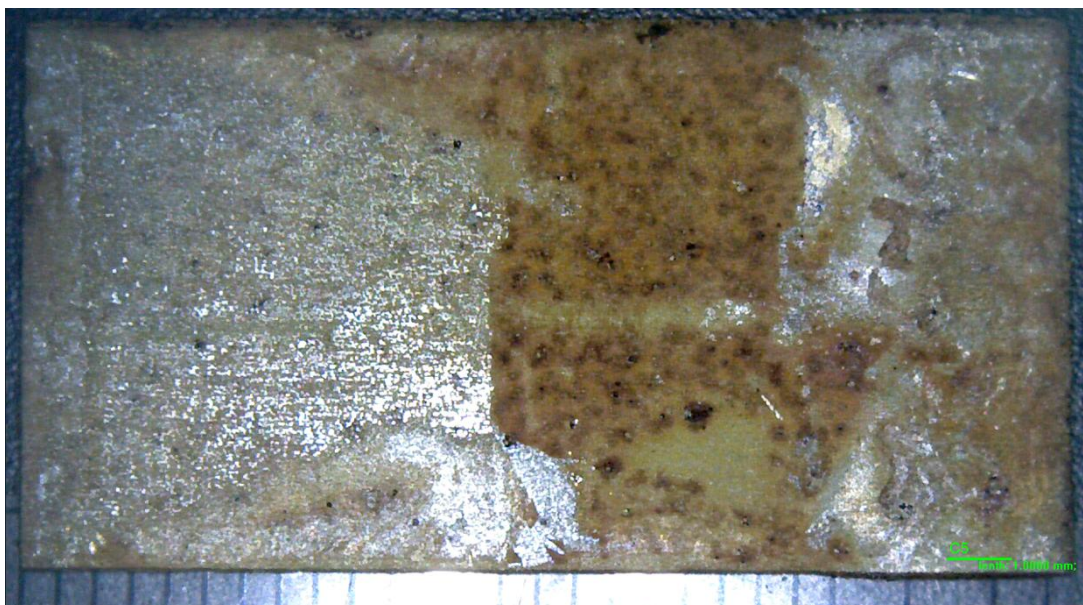
Fonte: Autor, 2023

Figura 60: Teste de superfície AISI 304 com filme de $\text{TiO}_2 + 40\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ (C4) – 21 dias, solução de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Autor, 2023

Figura 61: Teste de superfície AISI 304 com filme de $\text{TiO}_2 + 50\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ (C5) – 21 dias, solução de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$

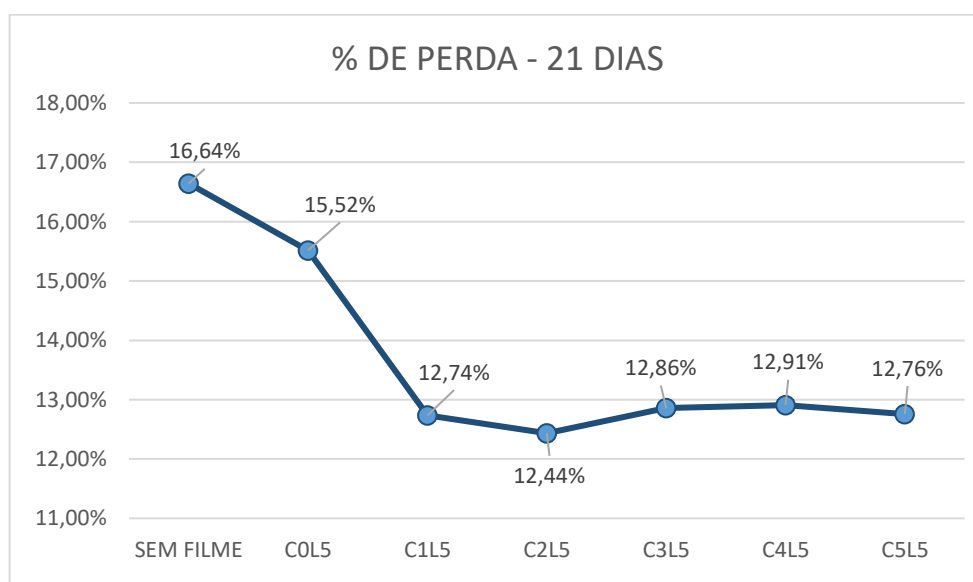


Fonte: Autor, 2023

A partir da inserção de nióbio notou-se mais evidente a interface filme/AISI 304, sendo a região com aspecto furta-cor recoberta pelo filme. Os pites formados, visualmente, possuem menores tamanhos e frequência de incidência, corroborando, qualitativamente, com os parâmetros quantitativos obtidos pelos ensaios eletroquímicos. A saber que, nas curvas de polarização, os filmes $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentam faixa aproximada do potencial de corrosão. As análises de EIS revelam que os valores obtidos e R1 e C1, através do ajuste matemático, apresentam tendência de aumento nos valores à medida que se aumenta a concentração de nióbio, reforçando maior resistência dos transportadores de carga da interface filme/solução. Sendo, portanto, mais uma validação que o revestimento com o filme fino desenvolvido possui propriedades que melhoram a resistência à corrosão do AISI 304 em ambientes contendo íons cloreto.

Outro mecanismo usado para corroborar a resistência à corrosão é o acompanhamento da perda de massa durante o teste de superfície, Figura 62. Esse acompanhamento foi realizado porque o processo corrosivo pode resultar na diminuição do peso da amostra.

Figura 62: Dados do percentual da perda de massa em 21 dias



Fonte: Autor, 2023

Corroborando ao dito anteriormente, a plaquinha de aço inoxidável sem revestimento de filme fino sofreu uma perda de massa de 16,64% ao longo de um período de 21

dias. A amostra revestida com filme de titânio perdeu um pouco menos 15,52%. Já as amostras revestidas de filmes finos contendo nióbio perderam em média 12,74% de massa, o que corresponde a uma redução de 23,44% em perda de massa ao comparar as amostras revestidas de filme fino contendo nióbio, em relação a amostra de AISI 304 sem revestimento.

Como citado na seção 5.2.4 sobre ensaios eletroquímicos, a amostra C2, com uma concentração de 20% de nióbio, apresentou o potencial de redução mais baixo (-293 mV) e a menor porcentagem de perda de massa (12,44%), em comparação aos demais filmes finos desenvolvidos. A perda de massa dos filmes finos contendo nióbio mostrou uma variação estável, com uma faixa de perda de massa entre 12,44% e 12,91%. Esses resultados estão em consonância com a proximidade dos potenciais de corrosão indicados pelas curvas de polarização e arco intermediário, conforme observado no diagrama de Nyquist. Sendo, portanto, mais uma evidência da eficácia dos filmes finos desenvolvidos contendo nióbio na composição.

6. CONCLUSÕES

De modo geral, as soluções sol-gel preparadas com isopropóxido de titânio (IV), oxalato de nióbio amoniacal (V), isopropanol, acetilacetona e ácido nítrico mostraram estar em conformidade com os parâmetros recomendados pela literatura, conforme revelado pelas caracterizações físico-químicas realizadas. Além disso, a preparação das superfícies das amostras por meio de técnicas metalográficas garantiu a uniformidade desejada.

Por conseguinte, este estudo investigou a preparação da superfície e a deposição de filmes finos utilizando a técnica de dip-coating, seguido de um tratamento térmico cuidadoso com taxa de aquecimento e resfriamento controlada. O objetivo era promover a cristalinidade do material, o que foi satisfatório, conforme os resultados obtidos por DRX, pode-se concluir que, o difratograma obtido experimentalmente da matriz de titânio possui picos característicos da fase anatase. O tratamento térmico do ONA foi eficiente para cristalização do composto e formação do Nb_2O_5 . A deposição dos filmes finos de $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$ obtido pelo método sol-gel indica as alterações dos picos da fase anatase, pois apresentam leve deslocamento à esquerda e alargamento, ocorrendo, portanto, substituição isomórfica que está relacionada a disponibilidade de oxigênio no sistema. Sendo assim, a substituição isomórfica completa ocorre em até 20% de nióbio. Visto que, nessas concentrações os picos são bem definidos e não há aparecimento de picos específicos do Nb_2O_5 , como a partir da concentração 30% o surgimento do pico do plano (180), indicando segregação de fase. Com 50% de nióbio há saturação devido as características amorfas reveladas nos difratogramas.

A técnica de EDS comprovou a presença de titânio e nióbio nos filmes finos desenvolvidos. As microscopias óticas e de varredura revelaram descontinuidades nos filmes, e ao analisar os parâmetros eletroquímicos ficou evidente que as descontinuidades possuem pouca interferência nos parâmetros eletroquímicos.

Pelos ensaios eletroquímicos dos filmes finos de $x\text{TiO}_2/y\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi possível verificar que a inserção de nióbio nos filmes apresenta melhora nos parâmetros eletroquímicos de eficiência na resistência à corrosão. A redução da corrente de corrosão de i_{corr} =

128,72 μA para uma faixa de 0,22 μA a 6,66 μA . Essa significativa redução na corrente de corrosão mostra maior resistência do aço inox frente a íons cloreto, pois foi exposto a uma solução de concentração de 2,0 mol L^{-1} de HCl. Desta maneira pode-se inferir que a presença de nióbio corrobora com a diminuição da densidade de corrente.

O ensaio de OCP e curvas de polarização mostraram similaridade no potencial de corrosão dos filmes finos contendo nióbio. A EIS mostra que todas as composições propostas apresentaram impermeabilidade significativa às espécies reativas do meio corrosivo, o qual está relacionado a uma resistência moderada à transferência de carga, quando comparado ao AISI 304. A cinética da corrosão sofreu interferências das discontinuidades presentes em alguns filmes. Porém a discontinuidade não interferiu de forma significativa na eficácia dos filmes finos na prevenção da corrosão, frente ao AISI 304 sem revestimento de filme conforme evidenciado nos demais parâmetros eletroquímicos.

Os resultados do teste de polarização, bem como os testes de superfície e perda de massa, estão em acordo. Observou-se que a composição com a menor perda de massa foi aquela contendo uma concentração de 20% de nióbio. A presença do nióbio nos filmes finos mostrou uma homogeneidade na resistência à corrosão e na perda de massa, com variação na perda de massa de apenas 0,47%. E quando comparado ao aço AISI 304 a redução média da perda de massa foi de, aproximadamente, 23,4%, em relação aos filmes contendo nióbio na composição.

Neste sentido que o nióbio atua de forma positiva através da inserção na matriz de titânio, com melhora nas propriedades eletroquímicas nos filmes desenvolvidos e aumento da vida útil do AISI 304 que recebe a deposição do filme. Vale ressaltar que os ensaios eletroquímicos realizados são macroscópicos e mascaram o aparecimento de tendências e apresentam desvios, o que revela o porquê de não ser possível a discussão em relação da influência da concentração de nióbio. Isso é causado por causa da presença de discontinuidades presentes nos filmes.

A presença de discontinuidades no filme fino leva a necessidade de ajustes na metodologia de desenvolvimento, a fim de conferir propriedades maleáveis e plásticas

ao filme. Isso permitiria a produção de filmes finos contendo titânio e nióbio, sem a presença de descontinuidades, o que poderia proporcionar uma maior uniformidade nas análises dos ensaios eletroquímicos. Além disso, a falta de descontinuidades permitiria identificar tendências de comportamento eletroquímico em relação às variações na concentração. Portanto, é recomendado como trabalho futuro o aprimoramento da metodologia do filme fino, visando a obtenção de uma estrutura mais homogênea e livre de descontinuidades.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO JÚNIOR, R. **Caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânica e corrosiva de um aço inoxidável duplex UNS S32205 submetido a tratamento termomecânico**. 2022. 47 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022. Disponível em:

<https://www.monografias.ufop.br/handle/35400000/4069?locale=es>. Acesso em: 1 jun. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário mineral 2017**. Ministério De Minas E Energia, v. 37, n. 1, p. 211, 2019.

AGENCIA SISTEMA FIEP. **Efeito da corrosão afetam o PIB de país, mas podem ser controlados**. Curitiba – PR: Sistema Fiep - Sistema Federação das Indústrias do Estado do Paraná, 18 mar. 2019. Disponível em: <https://agenciafiep.com.br/2019/03/18/efeitos-da-corrosao-afetam-o-pib-de-um-pais/>. Acesso em: 7 set. 2022.

ALCÂNTARA, C. M. DE. **Relação estrutura-propriedades-processamento de aços inoxidáveis martensíticos**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2021.

ALLIOTT, G. T.; HIGGINSON, R. L.; WILCOX, G. D. **Producing a thin coloured film on stainless steels – a review. Part 2: non-electrochemical and laser processes**. *Transactions of the IMF*, v. 101, n. 2, p. 72–78, 4 mar. 2023.

ALMEIDA, R. M.; GONÇALVES, M. C. **Sol – Gel Process and Products Sol – Gel Processing**. v. II, p. 969–979, 2021.

ANTON, L. DE B.; BRAGA, N. DE A. **Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização**. *Scientia Amazonia*, n. 42, p. 36–59, 2015.

APERADOR, W. et al. **Optical and semiconductive properties of binary and ternary thin films from the Nb-Ti-O system.** Results in Physics, v. 9, p. 328–336, 2018.

APERAM. **Cadernos técnicos: aços inoxidáveis - aplicações e especificações.** Disponível em: <http://online.fliphtml5.com/ezoy/nhegt/#p=31>. Acesso em: 24 set. 2021.

APTA, D.; DEVI, M.; DAS, S. K. **Efficient photocatalytic dye decomposition using TiO₂ nanostructured thin film grown by non-conventional sol-gel technique.** Materials Today: Proceedings, v. 61, n. Part 3, abr. 2022.

ASM METALS HANDBOOK COMMITTEE. **Contrast Enhancement and Etching.** ASM Handbook International - Metallography and Microstructures, v. 9, p. 294–312, 2004.

ASME STANDARD. **Bioprocessing Equipment.** Disponível em: [https://www.asme.org/codes-standards/find-codes-standards/bpe-bioprocessing-equipment-\(1\)](https://www.asme.org/codes-standards/find-codes-standards/bpe-bioprocessing-equipment-(1)). Acesso em: 9 fev. 2022.

ATIK, M. et al. **Sol-gel thin films for corrosion protection.** Ceramics International, v. 21, n. 6, p. 403–406, 1995.

BARBOSA, P. A. D. **Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis Resistentes à Fluência.** 2013. 41 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Porto, 2013. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/75089/2/27088.pdf>. Acesso em: 20 out. 2021.

BRAGA, A. V. DE C. et al. **The influence of heat treatment of inorganic conversion coatings produced by sol-gel dip coating on the anticorrosive properties of alumina films deposited on steel substrate – Part I: Single**

conversion coatings. Surface and Coatings Technology, v. 372, n. February, p. 190–200, 2019.

BRAMFITT, B. L.; LAWRENCE, S. J. **Field Metallography Techniques.** ASM Metals Handbook - Metallography and Microstructures, v. 9, p. 498–492, 2004.

BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, [s. l.] v. 1, ed. 201, p. 97–108, 1991.

BRINKER, C. J. et al. Review of sol-gel thin film formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147–148, p. 424–436, 1992.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science.** Disponível em: [https://depts.washington.edu/solgel/documents/class_docs/MSE502/Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing - Brinker 1990.pdf](https://depts.washington.edu/solgel/documents/class_docs/MSE502/Sol-Gel%20Science%20The%20physics%20and%20chemistry%20of%20sol-gel%20processing%20-%20Brinker%201990.pdf). Acesso em: 20 mar. 2022.

CAETANO, G. DE Q. **Soldagem Similar de Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos pelo Processo “Friction Stir Welding”.** 2016. 170 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceara, Fortaleza - Caerá, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18265>. Acesso em: 30 set. 2021.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Corrosion and Degradation of Materials.** Materials Science and Engineering - An Introduction. 7. ed. York, PA: JOHN WILLEY AND SONS INC., 2007. 621-664 p. E-book.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Phase Transformations in Metals: Development of Microstructure and Alteration of Mechanical Properties.** Materials Science and Engineering - An Introduction. 7. ed. York, PA: JOHN WILLEY SONS INC., 2007b. 311–356 p. E-book.

CARBÓ, H. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. Disponível em: <http://guides.com.br/home/wp-content/uploads/2011/12/inonx-apost-tec.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2020.

CBMM. **Cartilha de Produto - Oxalato de Nióbio Amoniacal - ONA**. Araxá/MG: [s.n.].

ĆURKOVIĆ, L. et al. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films. **Corrosion Science**, v. 77, p. 176–184, 2013.

FRECH, W. A. **Avaliação eletroquímica do aço inoxidável AISI 403 para simular a corrosão em palhetas de turbinas**. 2010. 42 f. Monografia (Graduação em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - Departamento de Química, Florianópolis - SC, 2010. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96792/Walter_Augusto_Frech.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 20 ago. 2022.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GOMES, G. H. **Preparação e caracterização de filmes finos de TiO₂**. 2017. 93 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-AQSTT4/1/disserta__o_gustavo_vers_o_final_corrigida.pdf. Acesso em: 13 set. 2022.

HAGGERTY, J. E. S. et al. High-fraction brookite films from amorphous precursors. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

HAVRILIAK, JR. Dielectric and mechanical relaxation in materials. **Hanser/Gardner Publications**, 1997.

HU, Q. et al. The crevice corrosion behaviour of stainless steel in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4065–4072, 2011.

IBRAM - MINERAÇÃO DO BRASIL. **Processo de corrosão faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada**. Disponível em:

[https://ibram.org.br/noticia/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/#:~:text=Segundo levantamento%2C cerca de 30,bilhões\) com manutenção da corrosão](https://ibram.org.br/noticia/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/#:~:text=Segundo levantamento%2C cerca de 30,bilhões) com manutenção da corrosão.). Acesso em: 9 fev. 2022.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico / Instituto Aço Brasil - 2021**. ISSN 1806-3195, v. Anual, p. 88, jul. 2021.

JESUS, C. G. DE. **Filmes automontados do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: preparação, caracterização e aplicações**. 2009. 96 f. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2009.

KHODAEI, M. et al. Surface treatment of titanium dental implant with H₂O₂ solution. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 27, n. 9, p. 1281–1286, 2020.

KHODAEI, M.; HOSSEIN KELISHADI, S. The effect of different oxidizing ions on hydrogen peroxide treatment of titanium dental implant. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, p. 158–162, 2018.

KIM, D. J. et al. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. **Materials Letters**, v. 57, n. 2, p. 355–360, 2002.

LI, S. et al. Comparison of amorphous, pseudohexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium-ion insertion. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.], v. 18, p. 2532–2540, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ce/c5ce02069g>. Acesso em: 15 fev. 2022.

LIANG, Y.; DING, H. Mineral-TiO₂ composites: Preparation and application in papermaking, paints and plastics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 844:156139, 2020.

LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85. ed. Washington: 85, 2004.

LISBOA, M. B. **A influência de modificações superficiais no aço 1045 formadoras de compostos de Fe-Sn quanto à permeação de hidrogênio**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS, 2001.

LONGHI, M. **Avaliação do uso de filme híbrido com deposição de titânio em substrato de aço inoxidável AISI 316L para potencial aplicação como biomaterial**. Disponível em: https://www.mendeley.com/catalogue/23fa621d-a93a-3dcb-85f2-a2e10e522bbb/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.8&utm_campaign=open_catalog&userDocumentId=%7Be67438bb-d1cf-4a09-b707-bb90530c1fbd%7D . Acesso em: 30 jan. 2022.

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.

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**, v. 663, p. 413–418, 2016.

MAGALHÃES, C. H. X. M. **Efeito do Processamento Térmico nas Transformações de Fase Ferrita-Austenita em um Aço Inoxidável Duplex do Tipo UNS S32304**. Disponível em: <https://1library.org/document/yr3rwkvy-repositorio-institucional-processamento-termico-transformacoes-ferrita-austenita-inoxidavel.html>. Acesso em: 13 jan. 2022.

MARIANO, N. A.; MUROLO, J. P. Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura e Resistência à Corrosão da Liga 12Cr1,8Ni0,1C. **Revista Matéria**, v. 11, n 2, p.138-145, 2006.

MATTSSON, A. et al. Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase TiO₂ and niobium doped TiO₂ thin films. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 1210–1220, 2006.

MECHIAKH, R. et al. Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. **Applied Surface Science**. [s.l.] Elsevier B.V., 2010.

MICHELON, A. DE O. et al. Influência Da Velocidade De Avanço Na Resistência À Corrosão Dos Aços Inoxidáveis AISI 304. **Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica**, v.26, n 1, pp03-09, 2022.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim do Setor Mineral 2020 - Abril**. Disponível em: https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2021/06/Boletim_SGM-3_06-3.pdf. Acesso em: 31 jan. 2022.

NASSAR, E. J. et al. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003.

NEVES, O. R.; CAMISASCA, M. M. **Aço Brasil - uma viagem pela indústria do aço**. Belo Horizonte: Escritório de Histórias, 2013. v. 148

OWENS, G. J. et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 1–79, 2016.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325–337, 2002.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A. Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. P.658-677, 2013.

PEHLIVAN, E.; TEPEHAN, F. Z.; TEPEHAN, G. G. Effect of TiO₂ mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1–4, p. 317–322, 2005.

POL, A. et al. Synthesis of NiO thin film on 304-grade stainless steel substrate for oxygen evolution reaction. **Surfaces and Interfaces**, v. 37, p. 102706, abr. 2023.

POTLOG, T. et al. Nb-doped TiO₂ thin films for photovoltaic applications. **Materials & Design**, v. 85, p. 558–560, 2015.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 2014.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/216L. **REM: R. Esc. Minas - Ligas Inoxidáveis**, v. 60(1), p. 175–181, 2007.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 8. ed. Davis - Califórnia: Pearson Education, 2015.

SOUSA, R. A. P. DE. **Estudo comparativo da resistência à corrosão entre o aço inoxidável duplex AISI 2205 e o aço inoxidável austenítico AISI 304 quando imersos em uma solução aquosa contendo 0,6m de cloreto de sódio**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró - RN, 2018.

SOUZA, A. K. P. **Desenvolvimento de potenciostatos para caracterização de células eletroquímicas**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Amazonas - UFAM, Manaus, 2016.

SOUZA, R. M. F. DE; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 68–69, 2013.

TEBECHERANI, C. DE T. P. Aços Inoxidáveis. **Aços Inoxidáveis** p. 1-27, 20--.

Disponível em:

http://www2.pelotas.ifsul.edu.br/~adccg/lib/exe/fetch.php?media=artigo_para_pipesystem_sobre_inox1.pdf. Acesso em: 2 jan. 2022.

TELLES, P. C. S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6. ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Interciência Ltda, 2003. (Livro)

TURNELL, C. V. **Projeto de um Potenciostato Microcontrolado**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - Paraíba, 2014.

ÜCKER, C. L. et al. Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, v. 4, n. May, p. 0–6, 2022.

U.S. FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION. **Guide to inspections of high purity water systems**. Disponível em: <https://www.fda.gov/inspections-compliance-enforcement-and-criminal-investigations/inspection-guides/high-purity-water-system-793>. Acesso em: 9 fev. 2022.

U.S. GOVERNMENT. **Report to congress of the u.s.- china economic and security review commission**. Disponível em: https://www.uscc.gov/sites/default/files/2021-11/2021_Annual_Report_to_Congress.pdf. Acesso em: 31 jan. 2022.

VITA, F. DOS S. **Novos revestimentos anticorrosivos com base em compósitos Sn-óxido de grafeno**. 2023. 80 f. Monografia (Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

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, n. December 2018, p. 133–140, 2019.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.

WANG, Y. et al. Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode. **Corrosion Science**, v. 53, n. 9, p. 2963–2968, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas de Corrosão**. 1.ed. São Paulo – SP: Editora Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Total production of crude steel**. Disponível em: https://worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/annual-production-steel-data/P1_crude_steel_total_pub/CHN/IND. Acesso em: 20 maio. 2022.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **December 2022 Crude steel production and 2022 global crude steel production totals**. Disponível em: <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2023/december-2022-crude-steel-production-and-2022-global-totals/>. Acesso em: 29 maio. 2023a.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **April 2023 crude steel production**. Disponível em: <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2023/april-2023-crude-steel-production/>. Acesso em: 29 maio. 2023b.

ZAİKIEVICZ, J. C. V. **Avaliação da influência da martensita induzida por deformação na resistência à corrosão localizada no aço inoxidável austenítico AISI 304**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina – Paraná. 2020.

ZHANG, F. et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, v. 144, n. August, p. 74–88, 2018.

APÊNDICE A – OPERAÇÃO MÁQUINA DE TRAÇÃO

A máquina de tração utilizada é da marca EMIC modelo DL 30000, 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.

- 1° Ligar a máquina e o computador nas tensões apropriadas;
- 2° Ligar o computador e, em seguida, acionar o botão vermelho na lateral da máquina de tração;
- 3° Abrir o software TESC e, posteriormente o VIRMAQ;
- 4° 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.

Definição do limite de curso:

- 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.

- 5° No software definir a velocidade de operação em 10 mm.min^{-1} ;
- 6° Com os parâmetros definidos a máquina funcionará conforme programação.
- 7° 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.

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

APÊNDICE B – PROGRAMAÇÃO DA MUFLA

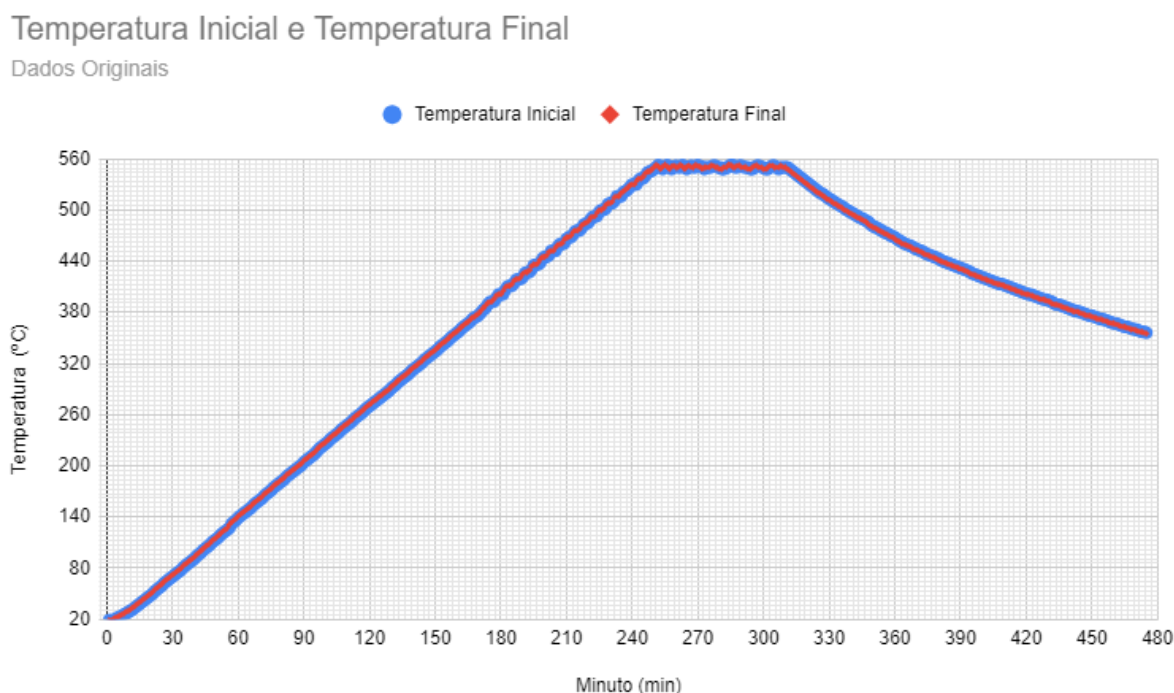
A programação da mufla foi realizada conforme estudo do manual do fabricante do Controlador Eletrônico Digital Microprocessado – COEL modelo HW4900.

Obedecendo a seguinte curva:

- (I) aquecimento lento a 2°C/min a partir da temperatura ambiente até 550°C;
- (II) calcinação a 550°C durante 1 hora;
- (III) resfriada lentamente a 2°C/min até temperatura ambiente.

A obtenção do resultado da programação realizada, foi obtido foram feitos testes de acompanhamento da curva de tratamento térmico, onde foram acompanhados 480 pontos de mudança de temperatura é apresentado o trajeto obtido no tratamento térmico na Figura 63.

Figura 63: Gráfico do perfil de Tratamento Térmico com dados originais

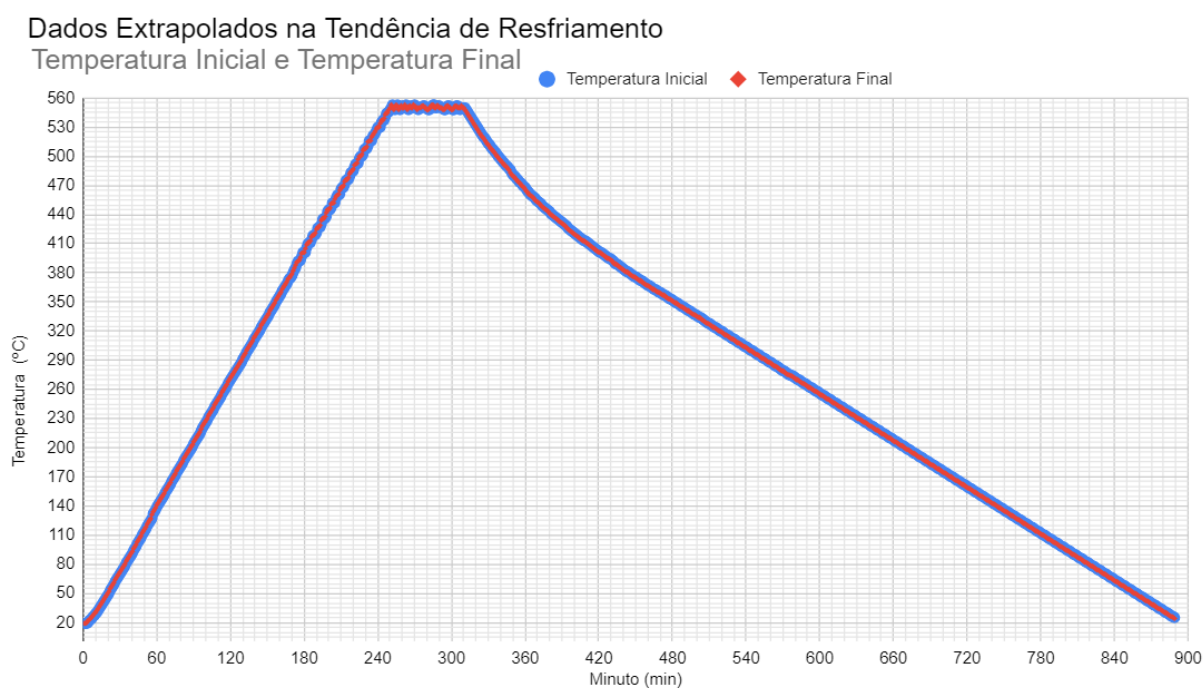


Fonte: Autor, 2021.

Tendo em vista que, o perfil apresentado na Figura 63, é satisfatório quanto ao esperado na curva proposta, foi feito uma extrapolação dos pontos obedecendo a sequência da taxa de resfriamento dos últimos 50 pontos, até a temperatura ambiente,

que foi considerada 25 °C. Foi elaborado o gráfico expresso na Figura 64, que corrobora com a proposta de controle do tratamento térmico, afim de obter material cristalográfico.

Figura 64: Gráfico do perfil de Tratamento Térmico com dados extrapolados



Fonte: Autor, 2021.