



## Corrosion Resistance of Samarium Doped TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Coatings

Stancho YORDANOV<sup>1</sup>, Irina STAMBOLOVA<sup>2</sup>, Vladimir BLASKOV<sup>1</sup>, Bojidar JIVOV<sup>1</sup>,  
Silvia SIMEONOVA<sup>4</sup>, Sasho VASSILEV<sup>3</sup>, Lyuben LAKOV<sup>1</sup>, Vanya DYAKOVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydro- and Aerodynamics Centre  
“Acad. A. Balevski” at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

<sup>2</sup> Institute of General and Inorganic Chemistry at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

<sup>3</sup> Institute of Electrochemistry and Energy Systems at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

<sup>4</sup> Sofia University "St. Kliment Ohridski", Faculty of Chemistry and Pharmacy, Sofia, Bulgaria  
e-mail: [stanchol4@abv.bg](mailto:stanchol4@abv.bg)

### Abstract

In this study, Sm doped TiO<sub>2</sub> nanosized coatings have been deposited by sol-gel method in order to increase the corrosion resistance of stainless steel. Two types of titanium precursors were applied – titanium (IV) isopropoxide Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> and titanium(IV) butoxide Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The phase composition, surface topography and roughness of the samples were studied by means of X-ray diffraction (XRD) and Atomic Force microscopy (AFM). The chemical corrosion resistances of the investigated samples were studied by weight loss method in neutral salt spray chamber using 3.5% NaCl. The type of titanium precursor does not influence significantly the corrosion resistance of non-doped coatings. It was established that the introduction of Sm in TiO<sub>2</sub> coatings and Ti precursor salts affect their corrosion resistance. The best protective properties were exhibited by samarium-doped TiO<sub>2</sub> coatings, obtained from titanium butoxide. There are no visible pits and cracks on their surface after immersion in NaCl solution for 100 hours' time interval. The high corrosion resistance of the samarium doped TiO<sub>2</sub> coatings is probably due to the low degree of crystallization and corrosion inhibition effect of samarium in TiO<sub>2</sub> protective films.

**Keywords:** sol-gel, corrosion resistance, Samarium, TiO<sub>2</sub>.

## Антикорозионни покрития от TiO<sub>2</sub> дотирани със самарий чрез зол-гел технология

Станчо ЙОРДАНОВ, Ирина СТАМБОЛОВА, Владимир БЛЪСКОВ, Божидар ЖИВОВ,  
Силвия СИМЕОНОВА, Сашо ВАСИЛЕВ, Любен ЛАКОВ, Ваня ДЯКОВА

### 1. Увод

Материалите на основата на въглеродна и неръждаема стомана, поставени в различни среди: водни, почви, горещи течности, замърсители на въздуха и т.н. са подложени на корозионни атаки. Установена е податливостта на неръждаемата стомана спрямо тяхното въздействие в присъствие както на хлорни йони, така и на флуорни йони. Това е причина за множеството научни изследвания и приложни разработки, отнасящи се до повишаване на корозионната ѝ устойчивост чрез нанасяне на антикорозионни покрития. От тях особено ефективни се оказаха тънките оксидни слоеве: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Те се характеризират с висока химическа стабилност, много добри механични свойства (включително устойчивост спрямо износване, твърдост и др.), забавяне на окислението на защитаваните повърхности чрез формиране на бариерни, пасивни покрития. Много добра корозионна устойчивост имат слоевете от TiO<sub>2</sub>.

дотирани с редкоземни елементи. Характерно за лантанидните допанти е, че намаляват размерите на кристалитите (зърната). Те сегрегират на границите между зърната като спират или забавят нарастването на нанокристалитите до наночастици. Така се понижава и кристалността на антикорозионните слоеве, а това води до повишаване на корозионната устойчивост. Особено ефективен метод за нанасяне на защитните слоеве е зол-гелният вариант чрез потапяне (dip coating). Като правило, нанесените чрез този метод покрития имат добра адхезия и висока корозионна устойчивост – действат като дифузионни бариери. Чрез зол-гелна технология се получават и наноразмерни слоеве с повишена корозионна устойчивост [1-20].

В настоящото изследване чрез потапяне бяха нанесени защитни покрития от дотиран със самарий (Sm) титанов диоксид.

## 2. Експериментална част

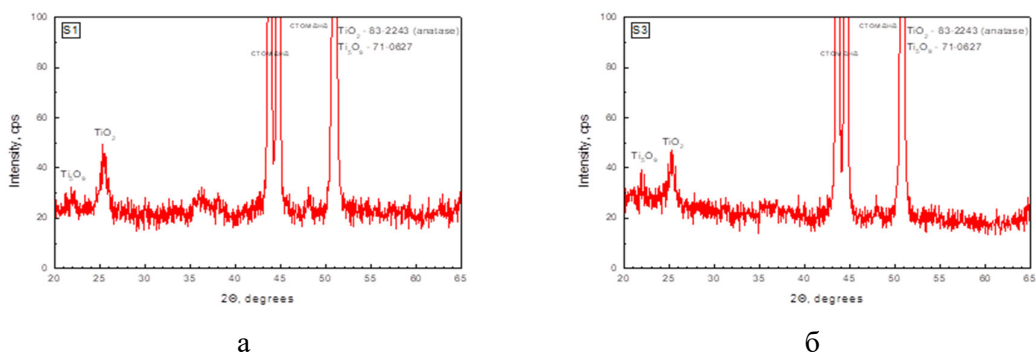
В това проучване наноразмерните  $\text{TiO}_2$  покрития, дотирани със самарий, са нанесени чрез зол-гел метод, за да се увеличи корозионната устойчивост на стомана 316L. За получаване на разтвора за отлагане на дотирани със самарий  $\text{TiO}_2$  са приложени два органични прекурсора на титан: титанов изопророксид (ТИП) и титанов бутоксид. Като стабилизиращ агент е използван ацетилацетон (АсАс). Титанов изопророксид (ТИП); титанов бутоксид и АсАс се разтварят в 2-пропанол. Полученият разтвор е прозрачен и оранжев, което е типично за образувания хелатен комплекс. След енергично разбъркване при стайна температура към горния разтвор при разбъркване се прибавя на капки смесен разтвор на дестилирана вода и *i*-пропанол (*i*PrOH). Моларното съотношение на компонентите е ТИП: *i*PrOH:  $\text{H}_2\text{O}$ : АсАс = 1:30:1:1. По същия метод е приготвен и разтвор от титанов бутоксид.

## 3. Резултати и дискусия

За получаването на дотирани покрития от  $\text{TiO}_2$  се приготвя разтвор от  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , разтворен в 2мл азотна киселина и изопроропанол до крайна концентрация 0,1 М. Изчисленото количество от самариевия разтвор се добавя към титановият разтвор:

- Образец **S1** е получен от зол, съдържащ 0.5% Sm в разтвор на титанов изопророксид;
- Образец **S2** е получен от зол, съдържащ 1% Sm в разтвор на титанов изопророксид;
- Образец **S3** е получен от зол, съдържащ 0.5% Sm в разтвор на титанов бутоксид;
- Образец **S4** е получен от зол, съдържащ 1% Sm в разтвор на титанов бутоксид.

На фигура 1 е представена рентгенограми на образци S1 и S3 съдържащи 0.5 at%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , получени от прекурсори – титанов изопророксид (а) и титанов бутоксид (б). Регистрирани са две фази:  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и Магнели фаза (нестехиометричен  $\text{TiO}_2$ ).

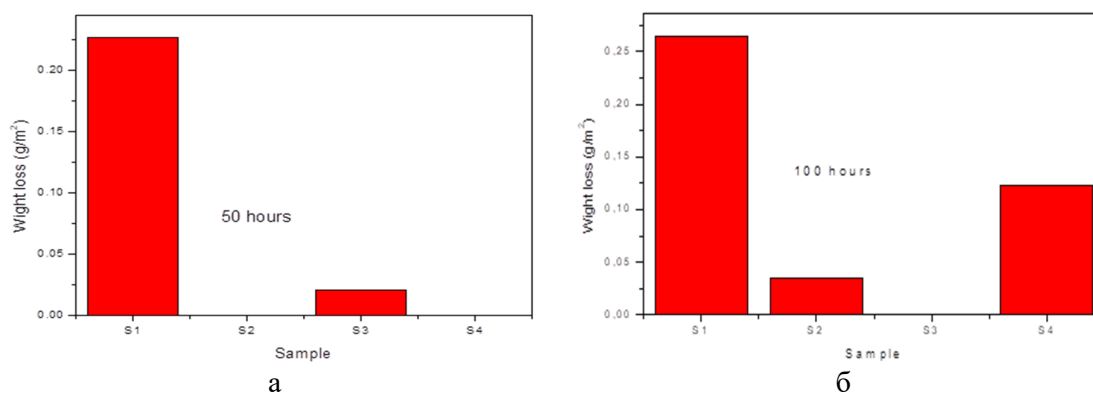


Фигура 1. Рентгенограми на образци /XRD/- S1 и S3.

Получените резултати по отношение на корозионната устойчивост са показани на таблица 1 и фигура 2.

Таблица 1:

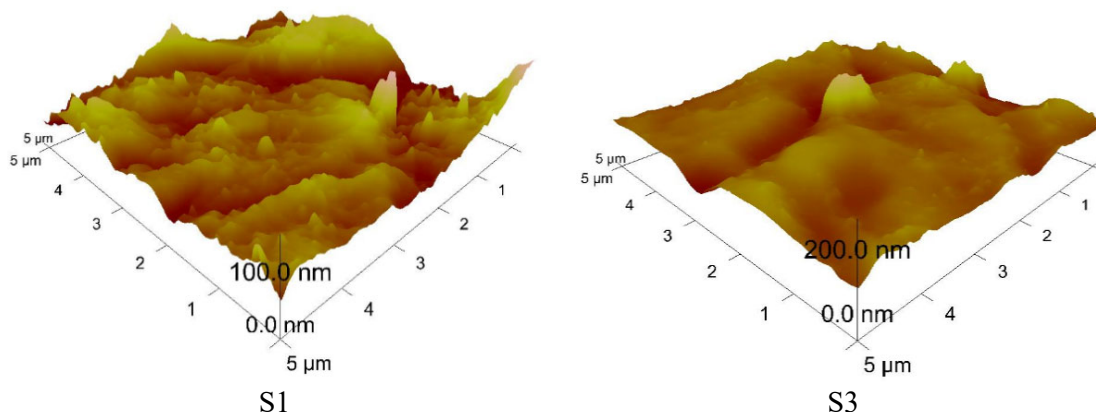
Означения на образците	Загуба на маса $\Delta m$ [g/m <sup>2</sup> ] 50h	Скорост на корозия – К [g/m <sup>2</sup> h] 50h	Загуба на маса $\Delta m$ [g/m <sup>2</sup> ] 100h	Скорост на корозия - К [g/m <sup>2</sup> h] 100h
S1	0.22664	0.00453	0.26441	0.00529
S2	0	0	0.03515	0.00070
S3	0.02033	0.00410	0	0
S4	0	0	0.12334	0.00247



Фигура 2. Корозионна устойчивост при 50 и 100 часа.

Получените резултати за образците от серия S, показват много добри защитни свойства на нанесените зол-гелни покрития. След 100 ч. циклични изпитвания върху покритията не се наблюдават корозионни изменения. Покритията са гладки, без видимо помътняване и наличие на дефекти по повърхността. Най-ниска скорост на корозия имат образци с означение S2 и S3. За образец S3 след 50 часа корозионен тест е регистрирана незначителна корозия. Като след 100 ч при образец S3 не е отчетена загуба на маса и

съответно скоростта на корозия е нулева. Това поведение може да се обясни с наличие на корозионни продукти в обема на порите, което води до дифузионни ограничения – бариерен ефект и забавяне на корозионния процес. При образец **S2** скоростта на корозия през първите 50 ч е нулева, а след стотния час е едва 0,0007 – К [g/m<sup>2</sup>h] 100h. На фиг.3 са представени резултатите чрез атомна силова микроскопия /AFM/ на образци **S1** и **S3**.



**Фигура 3. Атомна силова микроскопия /AFM/ на образци S1 и S3.**

От направените изображения с атомно-силов микроскоп и анализа на грапавостта на отделните образци е установено:

1. При топографията на образца **S1** с приложен органичен прекурсор на *титанов изопропоксид* се наблюдават площи с гладка повърхност, както и площи с по-грапава повърхност. Стойностите за грапавостта  $R_q$  за сканираните повърхности при 5 μm за покритието **S1** са в интервала между 20,5 nm и 41,1 nm

2. При топографията на образца **S3** с приложен органичен прекурсор на *титанов тетрабутоксид* отново се наблюдават площи с гладка повърхност, както и площи с по-грапава повърхност. Стойностите за грапавостта  $R_q$  за сканираните повърхности при 5 μm за покритието **S3** са в интервала между 23,2 nm и 47,7 nm.

#### 4. Изводи

- Получените покрития на TiO<sub>2</sub> дотирани със самарий показват повишена устойчивост на корозия в сравнение с недотираните TiO<sub>2</sub> покрития.
- Пробата **S1** показва недостатъчна устойчивост на корозия.
- При проба **S3** – при 50 часа има начален стадий на корозия, след това (при 100 часа) не се регистрира корозия, което се дължи евентуално на неразтворим продукт, който служи като бариерен слой.
- Регистрирани са две фази: TiO<sub>2</sub> (анатаз) и Магнели фаза (нестехиометричен TiO<sub>2</sub>).
- Чрез AFM изследвания е установено наличието на наноразмерни тънки слоеве.

#### Литература

1. Atik M., P. de Lima Neto, L. A. Avaca, M.A. Aegerter, J. Zarzycki, “Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO<sub>2</sub> coatings”, J. Marter. Sci. Lett. (1994) 13, pp. 1081-1085.
2. Atik M., P.L. Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, “Sol-gel thin films for corrosion protection”, Ceramics International (1995) 21, pp. 403-406.

3. Nazeri A., P.P. Trzaskoma-Paulette, D. Bauer, Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10 (3) (1997), pp. 317-331.
4. Masalski J., J. Gluszek J. Zabrzanski, K. Nitsch, P. Gluszek. "Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by the sol-gel method", *Thin Solid Films* (1999) 349, 1–2, pp. 186-190.
5. Vasconcelos D. C. L., J. A. N. Carvalho, M. Mantel, W. L. Vasconcelos, "Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica", *Journal of Non-Crystalline Solids* (2000) 273, pp. 135-139.
6. Metroke T. L., R. L. Parhill, E. T. Knobbe, "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials", *Progress in Organic Coatings* (2001) 41, pp. 233-238.
7. Shen G. X., Y. C. Chen, C. J. Lin, "Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films* (2005) 489, pp. 130-136.
8. Conde A., J. J. de Damborenea, A. Duran and M. Menning, "Protective Properties of a Sol-Gel Coating on Zinc Coated Steel", *Journal Sol-Gel Science and Technology* (2006) 37, pp. 79-85.
9. Durán A., Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde, J. J. de Damborenea, "Protection and surface modification of metals with sol-gel coatings", *International Material Reviews Journal*, (2007) 52 (3), pp. 175-192.
10. Ruhi G., O.P. Modi, A.S.K. Sinha, I.B. Singh, "Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel", *Corrosion Science* (2008) 50, pp. 639-649.
11. Wang D., P. Bierwagen. "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection". In: *Prog. Org. Coat.* (2009) 64, pp. 327-338.
12. Padhy N., U. Kamachi Mudali, V. Chawla, R. Chandra, B. Raj, "Corrosion behaviour of single (Ti) and duplex (Ti-TiO<sub>2</sub>) coating on 304L stainless steel in nitric acid medium", *Materials Chemistry and Physics* (2011) 130, pp. 962-972.
13. Tiwari S. K., M. Tripathi, R. Singh, "Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method", *Corrosion Science* (2012) 63, p. 334-341.
14. Curkovic L., H. O. Curkovic, S. Salopek, M. M. Renjo, S. Šegota, "Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films", *Corrosion Science* (2013) 77, pp. 76-81.
15. Curkovic L., H. O. Curkovic, S. Salopek, M. M. Renjo, S. Šegota. "Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films". *Corrosion Science* (2013) 77, pp. 176-184.
16. Meher S. R., L. Balakrishnan, "Sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films: A promising candidate for self-cleaning smart window applications", *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2014) 26, pp. 251-258.
17. Babiarczuk B., A. Szczurek, A. Donesz-Sikorska, I. Rutkowska, J. Krzak, "The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> sol-gel thin films", *Surface and Coatings Technology* (2016), 285, pp. 134 -145.
18. Yordanov St., I. Stambolova, L. Lakov, V. Blaskov, B. Jivov, M. Aleksandrova, S. Valkanov, A. Eliyas, Sol-gel SiO<sub>2</sub> coatings doped with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Bulgarian Chemical Communications, Special Issue A, Volume 49* (2017), pp. 29-32.
19. Yordanov St., A. Bachvarova Nedelcheva, R. Yordanova, I. Stambolova, Sol gel synthesis and properties of Sm modified TiO<sub>2</sub> nanopowders, *Bulg Chem. Commun.*, 50 Special Issue F (2018), pp. 42-48.
20. Yordanov St., I. Stambolova, L. Lakov, M. Aleksandrova, B. Jivov, V. Blaskov, N. Boshkov, "Enhancement of corrosion resistance of steel, coated with various coatings on the base of SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>", *international scientific journal "materials science. non-equilibrium phase transformations"*, issue 1 (2020), pp. 15-16.