

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RAFAELA MARINHO FONSECA

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE $Nb_{1-x}Al_xN$
DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING* EM AÇO
INOXIDÁVEL 316L**

**BELO HORIZONTE –MG
2019**

RAFAELA MARINHO FONSECA

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE Nb_{1-x}Al_xN DEPOSITADOS
POR *MAGNETRON SPUTTERING* EM AÇO INOXIDÁVEL 316L**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.
Linha de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de Superfície.
Orientadora: Prof^ª. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

BELO HORIZONTE – MG
2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã pela paciência e incentivo durante todos esses anos.

À Prof^ª. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro pela orientação e supervisão no decorrer deste trabalho.

À Prof^ª. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela disponibilidade e por todos os ensinamentos passados.

À Dra. Renata Braga Soares pela convivência e por todos os ensinamentos passados, aos quais devo boa parte desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardi e à Renata Gomes Carvalho, da Universidade Federal do Sergipe, pela preparação dos filmes.

Aos companheiros do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Química da UFMG, pelo suporte.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e incentivo para a pesquisa.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química pelos ensinamentos.

Ao Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física, ambos da UFMG, pelas análises de DRX.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas análises realizadas.

Ao LNNano pelas análises de XPS.

À todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram pela realização deste trabalho.

RESUMO

Filmes de NbN e Nb_{1-x}Al_xN, com $0,10 \leq x \leq 0,60$, foram preparados por *magnetron sputtering* reativo de alvos de Nb e Al sobre substratos de aço inoxidável 316L em uma atmosfera de Ar/N₂. Os filmes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), espectroscopia Raman, e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS). Os filmes de composição $0 \leq x \leq 0,40$ apresentaram fase cúbica NbN- δ , enquanto que o filme $x = 0,60$ apresentou fase AlN-h. A resistência à corrosão eletroquímica foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica, variando-se o tempo de exposição à solução de NaCl 3,5% (m/V) até 30 dias. O teor de Al se relaciona à resposta dos sistemas frente à corrosão, sendo que os sistemas com os maiores teores ($x = 0,40$ e $0,60$), apresentaram comportamento melhorado em termos de proteção anti-corrosiva. A formação de uma camada protetora de Nb₂O₅, confirmada pelas medidas de Raman e XPS, foi relacionada ao aumento da resistência à corrosão e à redução da porosidade nos sistemas revestidos após 30 dias de imersão em solução de NaCl a 3,5% m/V. A adição de Al também é responsável por aumentar a resistência à oxidação do material, sendo que as temperaturas de oxidação ocorrem em torno de 450-600°C para o filme NbN e 600-750°C para os filmes Nb_{1-x}Al_xN.

Palavras-chave: NbN; Nb_{1-x}Al_xN; magnetron sputtering; corrosão.

ABSTRACT

NbN and $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films with $0.10 \leq x \leq 0.60$ were prepared by reactive magnetron sputtering of Nb and Al targets in an Ar/N₂ atmosphere over 316L stainless steel substrates. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Films with composition $0 \leq x \leq 0.40$ presented cubic phase NbN- δ , while $x = 0.60$ presented AlN-h phase. Electrochemical corrosion resistance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization, varying the exposure time to 3.5% NaCl solution up to 30 days. The Al content is related to the corrosion response of the systems, being that films with content ($x = 0.40$ and 0.60) showed improved protective behavior. The formation of a protective layer of Nb₂O₅, as confirmed by Raman and XPS measurements, was related to increased corrosion resistance and reduced porosity in the coated systems after 30 days of immersion time in 3.5% (m/v) NaCl solution. Al is also responsible for improvements in terms of oxidation resistance, with oxidation temperatures occurring around 450-600°C for NbN and around 600-750°C for the $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films.

Keywords: NbN; $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$; magnetron sputtering; corrosion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Classificação dos elementos formadores de nitretos. A: intersticiais; B: covalentes; C: intermediários; D: tipo sal; E: voláteis. 19
- Figura 2** - Diagrama de fases Nb-N. Adaptado de: ASM INTERNATIONAL (1990). 21
- Figura 3** - Corrente de dissolução anódica (ao potencial de 1,1V [Ag/AgCl]) em função do número de ciclos de potencial para filmes preparados a diversas razões de transporte em relação ao substrato de aço 316L não revestido (quadrado em negrito). Adaptado de BABA et al. (1997)..... 26
- Figura 4** - Arranjo experimental típico para medidas de impedância eletroquímica. Adaptado de: WOLYNEC (2010). 32
- Figura 5** - Circuitos elétricos equivalentes para (a) uma célula eletroquímica simples (b) uma célula em que ocorrem reações faradaicas no eletrodo (c) uma célula em que ocorram reações faradaicas e o fenômeno de difusão é relevante. Adaptado de: SANTORO (2014). .. 35
- Figura 6** - Circuito equivalente para sistemas revestidos. Adaptado de: SILVA (2017). 36
- Figura 7** - Circuitos equivalentes propostos por LIU et al. (2003) para sistemas revestidos de (a) TiN/aço doce (b)CrN/aço doce (c) TiN/aço 316L (d) CrN/aço 316. Adaptado de: LIU et al. (2003)..... 37
- Figura 8** - Diagrama de Nyquist para o aço C38 após 24h de imersão em uma solução 1 M de HCl a 30°C. Adaptado de: BOUANIS et al. (2010). 38
- Figura 9** - Diagrama de Nyquist para um sistema revestido de aço com filme superficial de óxido de grafeno funcionalizado (FGO – *Functionalized Graphene Oxide*) após imersão por 40 dias em solução 3,5% de NaCl. Adaptado de: RAMEZANZADEH et al. (2016)..... 39
- Figura 10** - Diagramas de Bode para o aço C38 após 24h de imersão em uma solução 1 M de HCl a 30°C. Adaptado de: BOUANIS et al. (2010). 39
- Figura 11** - Diagrama de Bode do módulo da impedância versus frequência para um sistema de aço AISI 4340 revestido por β -Ta em diferentes tempos de imersão em solução 0,5 M de H₂SO₄. Adaptado de: MAENG et al. (2006)..... 40

Figura 12 - Diagrama de Bode do ângulo de fase versus frequência para um sistema de aço AISI 4340 revestido por β -Ta em diferentes tempos de imersão em solução 0,5 M de H_2SO_4 . Adaptado de: MAENG et al. (2006).....	41
Figura 13 - Esquema de uma curva de polarização por concentração, onde i_L^a e i_L^c são as densidades de corrente limites anódica e catódica, respectivamente. Adaptado de: WOLYNEC (2010).	43
Figura 14 - Esquema representativo das polarizações por concentração anódica (a) e catódica (b). Adaptado de: McCAFFERTY (2010).	43
Figura 15 - Esquema representativo das polarizações por ativação anódica (a) e catódica (b). Adaptado de: McCAFFERTY (2010).....	44
Figura 16 - Representação gráfica da lei de Tafel. Adaptado de: WOLYNEC (2010). 46	
Figura 17 - Esquema de uma curva de polarização potenciodinâmica para o aço 316L em solução de 4,9% de CH_3COONa . Adaptado de: SAADI et al. (2016).....	47
Figura 18 - Montagem experimental para a célula eletrolítica utilizada nos testes eletroquímicos.	52
Figura 19 - Esquema do aparato experimental utilizado nos testes de imersão. Adaptado de: ARIANPOUYA et al. (2013).	53
Figura 20 - Filmes produzidos por magnetron sputtering reativo. Da esquerda para direita: (a) $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$, (b) $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, (c) $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$, (d) $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$ e (e) NbN	55
Figura 21 - Difratoogramas de raios-X dos filmes NbN e $NbAlN$	56
Figura 22 - Morfologias MEV da seção transversal dos filmes (a) NbN , (b) $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$, (c) $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$, (d) $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ e (e) $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$	57
Figura 23 - Diagramas de Nyquist para o aço AISI 316L com e sem revestimento.....	58
Figura 24 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência para o aço AISI 316L com e sem revestimento.	59
Figura 25 - Diagramas de Bode do ângulo de fase versus a frequência para o aço AISI 316L com e sem revestimento.	59
Figura 26 – Circuito elétrico proposto para ajuste dos dados experimentais de EIE (a) sistemas revestidos (b) aço AISI 316L.	61

Figura 27 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme NbN em diferentes tempos de imersão.	63
Figura 28 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme Nb _{0,90} Al _{0,10} N em diferentes tempos de imersão.	63
Figura 29 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme Nb _{0,70} Al _{0,30} N em diferentes tempos de imersão.	64
Figura 30 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme Nb _{0,60} Al _{0,40} N em diferentes tempos de imersão.	64
Figura 31 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme Nb _{0,40} Al _{0,60} N em diferentes tempos de imersão.	65
Figura 32 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os sistemas de aço AISI 316L com e sem revestimento.	68
Figura 33 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os sistemas de aço AISI 316L revestido após 30 dias de imersão em solução NaCl 3,5% (m/V).....	70
Figura 34 - Espectros Raman de regiões de corrosão localizada após 30 dias de imersão para os diferentes filmes em estudo.....	73
Figura 35 – Espectros XPS ajustados de Nb 3d e O 1s na superfície do filme Nb _{0,40} Al _{0,60} N após imersão em solução de NaCl 3,5% (m/V) por 30 dias.....	74
Figura 36 - Difratoograma de DRX para filme NbN após oxidação a 300, 450, 600 e 750°C.....	75
Figura 37 - Difratoograma de DRX para filme Nb _{0,70} Al _{0,30} N após oxidação a 300, 450, 600 e 750°C.....	75
Figura 38 - Difratoograma de DRX para filme Nb _{0,40} Al _{0,60} N após oxidação a 300, 450, 600 e 750°C.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 316L Aperam™.	49
Tabela 2 - Concentração de Nb e Al (% at.) para os filmes Nb _{1-x} Al _x N.	58
Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/V.	61
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/V em diferentes tempos de imersão.	66
Tabela 5 - E _{corr} , E _{trans} e i _{pass} obtidos através das curvas de polarização para os sistemas de aço AISI 316L com e sem revestimento.	69
Tabela 6 - E _{corr} , E _{trans} e i _{pass} obtidos através das curvas de polarização para os sistemas de aço AISI 316L revestido após imersão por 30 dias em solução NaCl 3,5% (m/V).	70
Tabela 7 - Porosidade dos revestimentos NbN e Nb _{1-x} Al _x N determinada por testes eletroquímicos.	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVOS GERAIS	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	AÇO INOXIDÁVEL	15
3.1.1	Aço inoxidável AISI 316L	15
3.2	ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	16
3.2.1	Deposição física de vapor (PVD)	17
3.2.1.1	Magnetron sputtering	17
3.3	NITRETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	18
3.3.1	Nitretos intersticiais	19
3.3.2	Nitretos ternários	20
3.4	FILMES DE NBN	21
3.4.1	Propriedades mecânicas	22
3.4.2	Propriedades tribológicas	23
3.4.3	Resistência à oxidação	24
3.4.4	Resistência à corrosão	25
3.5	FILMES DE $Nb_{1-x}Al_xN$	28
3.6	CORROSÃO	30
3.6.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	31
3.6.2	Polarização potenciodinâmica	41
3.7	OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	MATERIAIS	49
4.2	PREPARO DOS SUBSTRATOS	49

4.3	DEPOSIÇÃO DOS FILMES	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	50
4.4.1	Difração de raios-X.....	50
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS)	51
4.5	TESTES ELETROQUÍMICOS	51
4.5.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	51
4.5.2	Polarização potenciodinâmica	53
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE CORROSÃO	54
4.7	OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	DEPOSIÇÃO DOS FILMES	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
5.2.1	Difração de raios-X (DRX)	55
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS)	57
5.3	TESTES ELETROQUÍMICOS	58
5.3.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	58
5.3.2	Polarização potenciodinâmica	68
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE CORROSÃO	72
5.5	OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS	74
6	CONCLUSÕES.....	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis apresentam ampla aplicação em diversos setores industriais, especialmente em função de sua alta resistência à corrosão em diversos meios. No entanto, em ambientes agressivos, como aqueles que envolvem altos teores de espécies potencialmente corrosivas (gás carbônico, ácido sulfídrico, alta salinidade) (OSSAI, BOSWELL e DAVIES, 2015), além de altas pressões, temperaturas (NESIC, 2007) e elevadas taxas de desgaste, o uso desses aços torna-se inviável (WANG et al., 2012).

Técnicas de modificação de superfície têm sido propostas para viabilizar a aplicação desses aços em condições operacionais críticas. Dentre elas, aquelas baseadas na deposição física de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*), com destaque para o *magnetron sputtering*, têm tido grande aplicação científica e industrial, já que permitem a produção de filmes de alta qualidade (ALEXEEVA e FATEEV, 2016). Filmes finos superficiais permitem a utilização desses aços em processos outrora proibitivos, como na exploração de petróleo em águas profundas (BAI e BAI, 2018) e em materiais para interconectores em células a combustível (CUI et al., 2017; WANG et al., 2012).

Filmes finos de metais de transição são geralmente utilizados para aprimorar diversas propriedades superficiais, devido à sua alta dureza, alta resistência ao desgaste e à corrosão (JU et al., 2018). Os nitretos de nióbio (NbN_x) têm atraído interesse em termos de filmes finos resistentes ao desgaste, sendo os esforços nos últimos anos concentrados em melhorias na sua estabilidade térmica e resistência mecânica (JU et al., 2018; POGREBNJAK et al., 2017; JU e XU, 2015).

A adição de um terceiro elemento ao sistema, formando os chamados nitretos ternários, é uma estratégia utilizada para aprimorar algumas propriedades desses filmes. Em particular, a adição de alumínio tem efeitos positivos na resistência à oxidação e na resistência mecânica em nitretos de titânio (CHANG e YANG, 2018; MAN et al., 2014), zircônio (MAYRHOFER et al., 2014), crômio (BARSHILIA et al., 2006; DING e ZENG, 2005) e nióbio (BENKAHOUL et al., 2017; CARVALHO, 2016; FRANZ et al., 2012; FRANZ et al., 2010). Estudos demonstram que a adição de Al ao nitreto de titânio também é responsável por uma maior resistência à corrosão eletroquímica (LIANG et al., 2019; CHANG e YANG, 2018; YUN et al., 2017; SUBRAMANIAN; ANANTHAKUMAR; JAYACHANDRAN, 2010).

Embora as propriedades mecânicas, de resistência ao desgaste e à oxidação de nitretos ternários de nióbio e alumínio tenham sido alvo de estudos nos últimos anos, não há registro de

estudos focados na sua resistência à corrosão eletroquímica. O presente trabalho trata da investigação da influência dos parâmetros de deposição da técnica de *magnetron sputtering* na microestrutura e morfologia de filmes NbN e Nb_{1-x}Al_xN, além da avaliação da sua resistência à corrosão eletroquímica e à oxidação a altas temperaturas. Para tanto, foram utilizadas técnicas de caracterização microestrutural e morfológica de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS); técnicas de caracterização eletroquímica de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica; além de técnicas de caracterização superficial de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar filmes finos de NbN e Nb_{1-x}Al_xN, com diferentes teores de alumínio (at.%), depositados em substratos de aço inoxidável 316L, em termos de suas resistências à corrosão em meio salino e à oxidação a altas temperaturas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, citam-se os seguintes itens:

- a. Utilizar técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia dispersiva em energia de raios-X (MEV/EDS) para estudar morfologia, composição e estrutura de fases das amostras;
- b. Avaliar a resistência à corrosão em meio salino das amostras revestidas através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica;
- c. Estudar a oxidação em ar dos filmes depositados, às temperaturas de 300°C, 450°C, 600°C e 750°C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇO INOXIDÁVEL

Aços inoxidáveis, por definição, são ligas à base de ferro em cuja composição há um mínimo de aproximadamente 12% de Cr, teor necessário à prevenção da corrosão em atmosferas não poluídas. O cromo contido nesses materiais, quando em contato com uma atmosfera oxidante, produz um filme de óxido passivo e aderente, responsável pela resistência à corrosão dessa classe de aços (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Além dos elementos químicos principais, os aços inoxidáveis podem também conter níquel (Ni), manganês (Mn), molibdênio (Mo), cobre (Cu), titânio (Ti), silício (Si), nióbio (Nb), alumínio (Al), enxofre (S) e selênio (Se) (ASM INTERNATIONAL, 2000), cada qual responsável por melhoras em propriedades específicas (ASM INTERNATIONAL, 2000), como resistência mecânica e à corrosão, além da estabilização de estruturas cristalinas (PLAUT et al., 2007). O carbono está presente nesses aços em baixas concentrações, variando de 0,03% a cerca de 1% (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Os aços inoxidáveis, quanto à microestrutura, são classificados em ferríticos, martensíticos, austeníticos ou duplex (austenítico mais ferrítico) (ASM INTERNATIONAL, 2000). Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam estrutura cristalina pertencente ao sistema cúbico de corpo centrado (CCC), em matriz de ferro- α (GLINKA, 1998). Já os aços inoxidáveis martensíticos mostram estrutura cristalina do tipo tetragonal de corpo centrado (TCC) (SEDRICKS, 1979), também em matriz de ferro- α . Os aços austeníticos apresentam uma matriz de ferro- γ , em um sistema cristalino cúbico de faces centradas (CFC).

3.1.1 Aço inoxidável AISI 316L

O aço inoxidável AISI 316L é um membro da classe dos aços inoxidáveis austeníticos. Esses aços se tornam susceptíveis à corrosão intergranular quando sujeitos a temperaturas na faixa de 480 a 815°C. A este fenômeno dá-se o nome de sensibilização, no qual ocorre a precipitação de carbeto nos contornos de grão da austenita, podendo ocorrer corrosão nesses contornos. A produção do aço AISI 316L (baixo carbono) tem a finalidade de reduzir o teor de

carbono nos aços AISI 316, de modo a minimizar os efeitos de sensitização (ASM INTERNATIONAL, 1990).

Tipicamente, a composição em massa dos aços 316L consiste de máximos de 0,03% de carbono, 2% de manganês e 1% de silício, além de 16-18% de cromo, 10-14% de níquel e 2-3% de molibdênio (PLAUT et al., 2007).

Em função de características, tais como, boa soldabilidade e processabilidade, alta resistência mecânica e à corrosão (ZHONG et al., 2017; PREMKUMAR et al., 2018), esse aço tem aplicações nas indústrias química, petroquímica, nuclear e farmacêutica (ASM INTERNATIONAL, 1990). Também encontra aplicações na indústria biomédica, devido à sua biocompatibilidade (YAZICI et al., 2018). No entanto, seu uso é limitado em diversas áreas, devido à sua baixa dureza e propriedades tribológicas não adequadas em certos ambientes (YETIM e YAZICI, 2014; YAZICI et al., 2015). Em outros casos, onde as condições operacionais são severas (como na operação de células a combustível), a resistência à corrosão do aço por si só é insuficiente (WANG et al., 2012). Dessa forma, tratamentos superficiais têm sido propostos para aprimorar as propriedades tribológicas, mecânicas, além da resistência à corrosão desses aços, destacando-se os filmes/revestimentos de nitretos de metais de transição (YAZICI et al., 2018).

3.2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

A engenharia de superfície objetiva o projeto e desenvolvimento de sistemas compósitos, isto é, substrato e recobrimento, de modo a alcançar um melhor desempenho em relação aos componentes isolados (RICKERBY e MATTHEWS, 1991). Nos últimos anos, o ramo tem despertado grande interesse, em função do desenvolvimento de novos métodos de tratamento e recobrimentos superficiais, além do reconhecimento da superfície como o local onde ocorrem grande parte dos processos de desgaste, corrosão e fraturas.

Os recobrimentos têm se desenvolvido de maneira acelerada, principalmente em função do estabelecimento de novas técnicas de deposição, além de melhorias alcançadas nos processos antigos (MOZETIC et al., 2018). Dentre os diversos métodos empregados para a deposição de filmes finos, técnicas de PVD, como o *magnetron sputtering* são amplamente utilizadas (SARAKINOS et al., 2010).

3.2.1 Deposição física de vapor (PVD)

Os processos de deposição física de vapor envolvem técnicas de deposição nas quais o material a ser depositado é vaporizado, a partir de uma fonte, na forma de átomos ou moléculas, e é transportado, através de vácuo ou baixa pressão gasosa, ao substrato, onde se condensa. Tipicamente, os processos de PVD são utilizados para a deposição de filmes com espessura variando de poucos a milhares de nanômetros, em substratos de tamanho e geometria variados (MATTOX, 2010).

Os processos físicos de deposição de vapor podem ser utilizados para depositar filmes de elementos e ligas, assim como compostos que utilizam processos de deposição reativa. Nos processos de deposição reativa, os compostos são formados pela reação do material de deposição com o gás ambiente ou um material de co-deposição (MATTOX, 2010).

Dentre as principais metodologias de PVD destacam-se evaporação, ionização, deposição por laser pulsado, evaporação por arco catódico e *sputtering*, sendo o maior destaque dado ao *magnetron sputtering* (SELVAKUMAR e BARSHILIA, 2012).

3.2.1.1 *Magnetron sputtering*

A técnica *magnetron sputtering* mostrou desenvolvimento acelerado ao longo das últimas décadas, se estabelecendo como um importante processo de deposição para uma ampla gama de aplicações industriais, científicas e tecnológicas, muito em função da crescente demanda por filmes funcionais de alta qualidade (ROSSNAGEL, 1995 *apud* KELLY e ARNELL, 2000; ALEXEEVA e FATEEV, 2016). Em muitos casos, os filmes produzidos por *magnetron sputtering* apresentam desempenho superior aqueles depositados por outros processos de PVD. Consequentemente, a técnica tem um impacto significativo em diversas áreas de aplicação, incluindo revestimentos duros, resistentes ao desgaste e à corrosão, revestimentos decorativos e revestimentos com propriedades óticas ou elétricas (ROSSNAGEL, 1995 *apud* KELLY e ARNELL, 2000).

O *sputtering* consiste na remoção de átomos da superfície de um alvo (ou catodo) pelo bombardeamento de íons (ROSSNAGEL, 2002). Os átomos removidos podem condensar sobre um substrato, formando um filme (ROSSNAGEL, 1995 *apud* KELLY e ARNELL, 2000). Geralmente os íons (de gases inertes ou espécies moleculares pequenas) são gerados por

meio de plasmas, e podem, então, ser acelerados em direção ao alvo (ROSSNAGEL, 2002). O bombardeamento também é responsável pela emissão de elétrons secundários a partir da superfície do alvo, sendo estes importantes para a manutenção do plasma (KELLY e ARNELL, 2000).

Os equipamentos de *magnetron sputtering* fazem uso de um campo magnético paralelo à superfície alvo, o qual visa restringir o movimento de elétrons secundários às vizinhanças do alvo. Este arranjo aumenta substancialmente: a probabilidade de ocorrência de uma colisão ionizante de átomos de elétrons; o bombardeamento iônico do alvo; as taxas de *sputtering* e, conseqüentemente, as taxas de deposição no substrato (KELLY e ARNELL, 2000).

Reações químicas entre os átomos em voos emitidos durante o processo de *sputtering* são raras, mas é possível a ocorrência de reações entre os átomos recém-depositados e átomos de gases presentes no interior do aparato. Esse processo é chamado *sputtering* reativo, sendo comumente empregado para a deposição de filmes compostos de óxido e nitretos (ROSSNAGEL, 2002).

3.3 NITRETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Embora o nitrogênio forme compostos com grande parte dos elementos químicos, o termo nitreto se aplica apenas aqueles compostos onde o nitrogênio é o elemento mais eletronegativo. Os nitretos podem ser classificados em cinco categoriais gerais, de acordo com suas características de ligação e estrutura eletrônica. Os nitretos de metais de transição são geralmente classificados como intersticiais ou intermediários. Outros grupos de elementos químicos podem formar nitretos covalentes do tipo sal e voláteis, conforme mostrado na Figura 1 (PIERSON, 1996).

Nitretos que possuem ponto de fusão superior a 1800°C e alta estabilidade química são classificados como nitretos refratários. Apenas os nitretos intersticiais formados por metais de transição dos grupos IV e V da tabela periódica e nitretos covalentes de boro, alumínio e silício se enquadram nessa classificação (PIERSON, 1996).

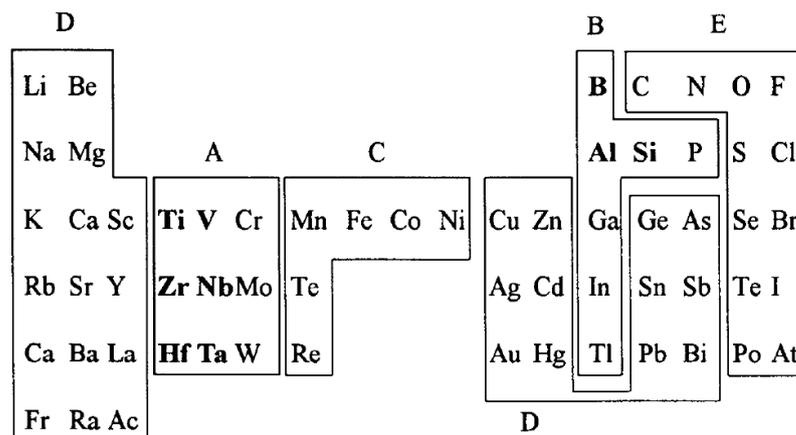


Figura 1 - Classificação dos elementos formadores de nitretos. A: intersticiais; B: covalentes; C: intermediários; D: tipo sal; E: voláteis.

Adaptado de: PIERSON (1996).

3.3.1 Nitretos intersticiais

Os nitretos intersticiais são formados quando as diferenças de eletronegatividade e de raio atômico entre nitrogênio e metal são grandes (PIERSON, 1996). Nesse tipo de composto, assim como nos carbetos, a ligação é predominantemente metálica, com o nitrogênio ocupando posições intersticiais no arranjo atômico do metal (MARCHAND et al., 1998). Em função de tais características, esses compostos são altamente refratários, quimicamente inertes e possuem dureza elevada, o que favorece seu uso como abrasivos, *cermets* estruturais, recobrimentos protetores, supercondutores e catalisadores (PIERSON, 1996; MARCHAND et al., 1998; SALAMAT et al., 2013).

Dentre os nitretos intersticiais, o nitreto de titânio (TiN) é geralmente tomado como o material de referência, já que o mesmo apresenta maior importância em termos de aplicações industriais (PIERSON, 1996).

Os nitretos de nióbio (NbN_x) têm sido extensivamente estudados ao longo das últimas décadas. O interesse inicial nesses materiais decorreu de suas propriedades supercondutoras (GERSTENBERG e HALL, 1964; MEYER et al., 1981; PAN et al., 1983) e, posteriormente, nas tentativas de se elevar sua temperatura de transição supercondutora (MAUNG *et al.*, 1993; SINGH *et al.*, 2012). Nos últimos anos, esses nitretos tem atraído interesse na área de revestimentos resistentes ao desgaste, em função de sua alta dureza, resistência ao desgaste, compatibilidade em termos de expansão térmica com diversos aços (QI et al., 2016), inércia química e estabilidade térmica (SINGH et al., 2012).

3.3.2 Nitretos ternários

Em decorrência das crescentes demandas industriais, algumas estratégias têm sido adotadas no esforço de aprimorar propriedades mecânicas, tribológicas e a estabilidade química dos nitretos de metais de transição. As principais rotas envolvem: modificações microestruturais, especialmente com a deposição de revestimentos nanoestruturados em multicamadas; e o desenvolvimento de ligas multi-elementares (solução sólida) (BENKAHOUL et al., 2017).

Nos últimos anos, muitas pesquisas focaram na adição de um terceiro elemento à matriz dos nitretos de metais de transição, como vanádio (V), alumínio (Al), molibdênio (Mo), silício (Si) e zircônio (Zr) (CHAUAN e RAWAL, 2014). LIU e LIANG (2017) reportam que a adição de um metal macio e dúctil à estrutura do nitreto é responsável pela formação de estruturas nano compósitas. A adição de Ag ao nitreto de nióbio resultou em uma melhora nas propriedades tribológicas, com a formação de um filme lubrificante de AgNbO_3 (JU e XU, 2015). Um melhor comportamento tribológico também foi observado para a incorporação de Cu à matriz de NbN, com redução do coeficiente de fricção e da taxa de desgaste (LIU e LIANG, 2017). O acréscimo de Si à matriz de NbN resultou em aumento da dureza do material de 28 GPa para o NbN puro para 32 GPa para o revestimento com adição de Si. Essa melhora na dureza foi atribuída à formação de uma estrutura nano compósita onde nano cristais de δ -NbN estavam incorporados em uma matriz amorfa de SiN_x (POGREBNJAK et al., 2016). Valores de dureza tão altos quanto 53 GPa foram reportados para pequenas adições de Si (3,4 at.%) em filmes de NbN_x , o que foi atribuído ao crescimento de defeitos cristalinos nos filmes Nb-Si-N (DONG et al., 2006).

A adição de alumínio a nitretos de metais de transição, como TiN e CrN, tem sido utilizada nas últimas décadas como estratégia para aprimorar propriedades mecânicas e a resistência à oxidação (FRANZ et al., 2010). A incorporação dos átomos de alumínio proporciona aumento da dureza, devido à formação de solução sólida, porém, excedendo-se o limite de solubilidade, ocorre a formação de uma fase AlN, geralmente associada à redução da integridade mecânica (REITER et al., 2005). Maior resistência à oxidação também foi observada pela incorporação de Al às ligas de TiN e CrN, devido à formação de uma camada protetora superficial de Al_2O_3 (McINTYRE et al., 1990).

3.4 FILMES DE NbN

Ao contrário dos demais nitretos de metais de transição, os revestimentos de NbN podem apresentar um grande número de fases cristalinas (Figura 2): uma fase cúbica (α -Nb com N intersticial); quatro fases hexagonais (β -Nb₂N, γ -Nb₃N₄, δ '-NbN, ε -NbN); uma fase cúbica de faces centradas (δ -NbN); além de misturas de fases (QI et al., 2016; BENKAHOUL et al., 2017). A presença de cada uma dessas fases está fortemente relacionada ao sistema e parâmetros de deposição, como, por exemplo, a pressão parcial de nitrogênio e a temperatura do substrato (QI et al., 2016).

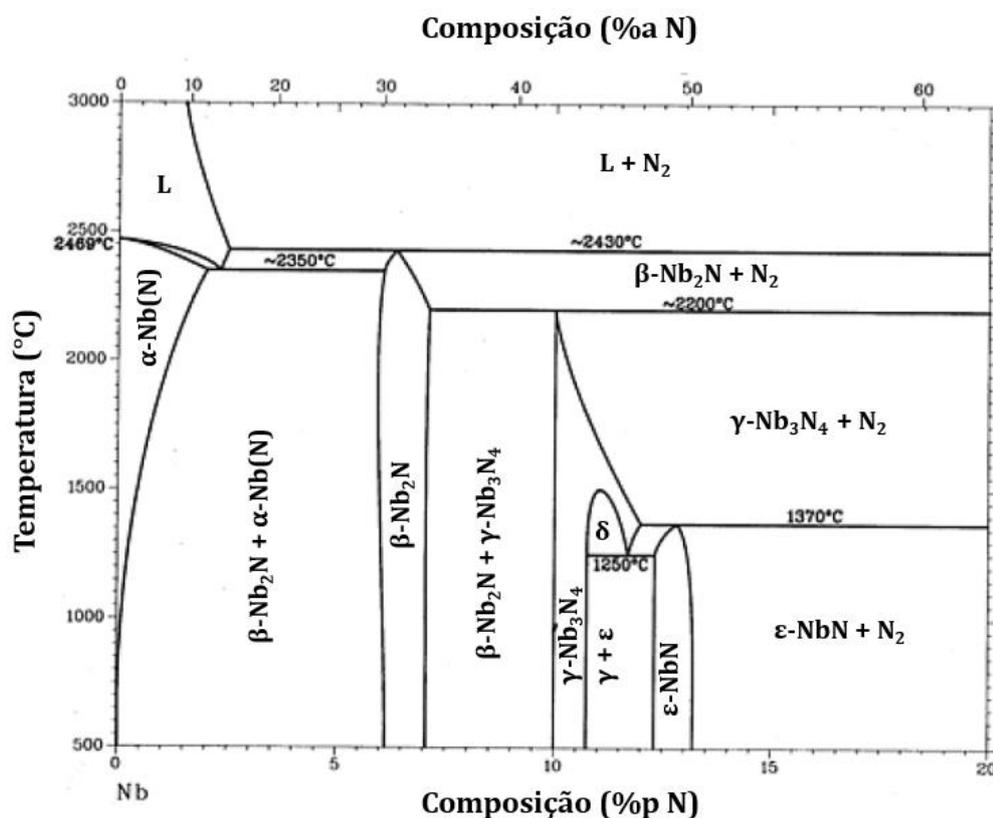


Figura 2 - Diagrama de fases Nb-N. Adaptado de: ASM INTERNATIONAL (1990).

As propriedades mecânicas e físicas dos revestimentos estão diretamente relacionadas à composição de fases (QI et al., 2016). Dentre as diversas fases cristalinas possíveis para o sistema NbN, encontram destaque na literatura as fases hexagonais (principalmente δ '-NbN, β -Nb₂N e ε -NbN) e a fase CFC (δ -NbN).

3.4.1 Propriedades mecânicas

Medidas de dureza para as fases hexagonais indicam valores ocorrendo em torno de 40 GPa para a fase δ' -NbN (BENKAHOUL et al., 2004; SANDU et al., 2006; FONTALVO et al., 2007; CANSEVER et al., 2008), e nas faixas de 20-35 GPa para a fase β -Nb₂N (SANDU et al., 2006; CANSEVER et al., 2008) e de 20-40 GPa para a fase ϵ -NbN (FONTALVO et al., 2007; CANSEVER et al., 2008). Já os revestimentos com fase CFC apresentam dureza na faixa de 25- 36,6 GPa (HAVEY et al., 1997; BENKAHOUL et al., 2004; HAN et al., 2004; SANDU et al., 2006; FONTALVO et al., 2007).

SANJINÉS et al. (2006) investigaram as propriedades eletrônicas de filmes de NbN_x produzidos por *magnetron sputtering* sobre substratos de silício. Os resultados revelaram que as fases hexagonais δ' -NbN e β -Nb₂N apresentam maior caráter covalente quando comparadas à fase cúbica δ -NbN, o que estaria relacionado aos altos valores de dureza reportados para os filmes de δ' -NbN e β -Nb₂N. No entanto, como citado anteriormente, as medidas de dureza para filmes NbN_x observadas na literatura são dispersas. Isso sugere que não só a composição de fases influencia nas propriedades mecânicas dos filmes, mas também a morfologia dos ditos filmes (QI et al., 2016).

QI et al. (2016) investigaram as relações entre as composições química e de fases, morfologia e propriedades mecânicas de filmes finos de NbN_x depositados por *magnetron sputtering* em substratos de silício e carbetto de tungstênio. Medidas de dureza da ordem de 29,9-31,9 GPa para a fase β -Nb₂N e de 20,8-29,2 GPa para a fase δ -NbN, poderiam ser atribuídas ao caráter covalente mais elevado da fase hexagonal em comparação à fase cúbica, embora esse caráter por si só não explique os resultados discrepantes observados na literatura. Os autores concluem que a dureza dos revestimentos não é apenas controlada pela estrutura de fase, mas a morfologia dos filmes desempenha um papel preponderante em suas propriedades mecânicas. A estrutura com granulação mais fina observada para os revestimentos β -Nb₂N contribuiu para a formação um filme de maior dureza e resistência mecânica (CALISTER, 2008). A dureza máxima observada pelos autores, variando entre 31,8-34,8 GPa, ocorreu para um revestimento de fases mistas β -Nb₂N e δ -NbN, e está relacionada à presença de uma estrutura nano compósita com grãos refinados.

3.4.2 Propriedades tribológicas

Poucos trabalhos na literatura tratam do comportamento tribológico dos filmes de NbN_x . Uma certa divergência está associada à resposta da resistência ao desgaste em função da fase cristalina majoritária. Alguns autores reportam a fase hexagonal $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ como aquela de maior resistência ao desgaste (SINGER *et al.*, 1983; SINGH *et al.*, 2012), enquanto outros atribuem uma maior resistência ao desgaste à presença da fase cúbica $\delta\text{-NbN}$ (ZHITOMIRSKY *et al.*, 1998). Há ainda trabalhos que reportam comportamento diferenciado em função da temperatura (FONTALVO *et al.*, 2007). Pode-se especular que, assim como na análise de dureza, outros fatores (como a morfologia dos filmes, por exemplo), que não a estrutura cristalina, possam ter influência significativa na avaliação da resistência ao desgaste.

SINGER *et al.* (1983) estudaram a resistência ao desgaste abrasivo de filmes de nitreto de nióbio depositados a 900°C e 500°C sobre discos polidos de safira por um sistema de *sputtering* por rádio frequência. Os filmes foram submetidos a testes de abrasão por partículas finas de diamante. Os autores reportam que filmes de $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ são cerca de cinco a vinte vezes mais resistentes à abrasão por partículas finas do que filmes de $\delta\text{-NbN}$. O processo de abrasão provoca deformação plástica nos filmes de $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$, acarretando em reorientações microestruturais. Para os filmes $\delta\text{-NbN}$, a resistência à abrasão é proporcional à microdureza, sendo aqueles filmes com estruturas distorcidas mais resistentes à abrasão.

HAVEY *et al.* (1997) estudaram as propriedades estruturais e tribológicas de filmes de NbN_x depositados em substrato de aço inoxidável 440C por *magnetron sputtering*. Os filmes produzidos apresentaram coeficientes de fricção de aproximadamente 0,6 e 0,7, quando deslizados contra esferas de Si_3N_4 e aço inoxidável, respectivamente. Os coeficientes de fricção similares ocorrem devido à formação de filmes triboquímicos e de transferência na superfície à medida que o material das esferas é desgastado.

ZHITOMIRSKY *et al.* (1998) depositaram filmes finos de NbN em substrato de carbeto de tungstênio por um sistema de *magnetron sputtering*. Os autores avaliaram a influência da pressão parcial de nitrogênio na composição de fases e na carga crítica em teste de riscamento. Para pressões parciais variando de 0,13-0,40 Pa, os filmes obtidos apresentaram uma composição mista de fases hexagonal $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ e cúbica $\delta\text{-NbN}$. Acima de 0,67 Pa, os filmes consistiram de uma fase cúbica única $\delta\text{-NbN}$. A carga crítica máxima obtida nos testes de riscamento ocorreu para os filmes de fase homogênea $\delta\text{-NbN}$, chegando a 95 N. Segundo os

autores, a presença da fase β -Nb₂N diminui drasticamente a carga crítica no teste de riscamento, alcançando cerca de 50 N.

FONTALVO et al. (2007) estudaram o comportamento tribológico de filmes finos de NbN_x depositados sobre substrato de aço rápido (*high speed steel*) pela técnica de *magnetron sputtering* reativo. Os filmes foram submetidos a testes do tipo esfera sobre disco a temperaturas de 25°C e 500°C. A 25°C, os filmes de fase cúbica δ -NbN apresentaram menor resistência ao desgaste quando comparados aos filmes de fases hexagonais β -Nb₂N e ϵ -NbN, sendo o mecanismo abrasivo dominante no processo de desgaste. A 500°C os autores reportam uma mudança no comportamento tribológico, de modo que os filmes de fase cúbica δ -NbN apresentaram maior resistência ao desgaste em relação aos filmes de fase hexagonal β -Nb₂N. A altas temperaturas, ocorre a formação de uma camada protetora de óxido Nb₂O₅, sendo sua espessura determinada pela estrutura cristalina do filme. Segundo os autores, quanto mais pronunciada a oxidação do filme, melhor seu desempenho frente ao desgaste a altas temperaturas, a saber δ -NbN > ϵ -NbN > β -Nb₂N.

SINGH et al. (2012) avaliaram o comportamento tribológico de filmes NbN depositados sobre substratos de aço rápido, aço doce (*mild steel*) e aço inoxidável depositados por *magnetron sputtering* reativo. Dentre os substratos estudados, o aço rápido resultou em maior aderência em testes de riscamento, seguido dos aços inoxidável e doce, respectivamente. Filmes com fase majoritária β -Nb₂N mostraram as menores taxas de desgaste do contra corpo (em teste de esfera sobre prato), o que, segundo os autores, se deve à natureza metálica do filme produzido e à presença da fase hexagonal β -Nb₂N, que apresenta maior resistência ao desgaste. Já os filmes com fase majoritária cúbica δ -NbN apresentaram os menores coeficientes de fricção (0,38-0,41), maior dureza e melhor adesão. Os autores concluem que filmes NbN_x contendo as fases δ -NbN e β -Nb₂N são opções adequadas para revestimentos resistentes ao desgaste.

3.4.3 Resistência à oxidação

A resistência à oxidação é uma característica importante na avaliação de possíveis materiais para uso como revestimentos para ferramentas de corte, já que estas, muitas vezes, são expostas a atmosferas oxidantes em operação (QI et al., 2016). Assim como para o comportamento tribológico, apenas informações limitadas estão disponíveis na literatura a respeito do comportamento frente à oxidação dos filmes de NbN_x.

FONTALVO et al. (2007), em seus estudos tribológicos a 500°C, observaram a formação uma camada superficial de óxido Nb₂O₅. A extensão da oxidação foi dependente, segundo os autores, da estrutura de fases do revestimento, variando, de alta para baixa: δ-NbN, ε-NbN e β-Nb₂N.

QI et al. (2016) investigaram a resistência à oxidação em ar de filmes com estruturas de fase δ-NbN e β-Nb₂N depositados em substratos de silício por *magnetron sputtering*. As amostras foram oxidadas a 350°C, 400°C, 450°C e 500°C por 2 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min em um forno tubular. Os resultados sugerem uma menor resistência à oxidação dos revestimentos de fase δ-NbN em relação aos revestimentos de fase β-Nb₂N. A oxidação dos filmes se iniciou em temperaturas abaixo de 350°C para os filmes de fase δ-NbN, e entre 350°C-400°C para os filmes de fase β-Nb₂N. Os autores sugerem que a menor resistência à oxidação do revestimento de fase δ-NbN ocorre devido à formação de lâminas não protetoras de Nb₂O₅ com trincas e poros. Segundo os autores, a formação de trincas e poros ocorre para liberação de tensões compressivas geradas durante a formação das lâminas de óxido. Morfologicamente, os autores observaram uma estrutura colunar mais refinada para os filmes de fase β-Nb₂N e propuseram que esta poderia acomodar maiores tensões compressivas, sem que houvesse a formação de rachaduras e poros.

3.4.4 Resistência à corrosão

Fontes na literatura citam entre as propriedades dos filmes de nitreto de nióbio a boa resistência à corrosão (HAN et al., 2004; BENKAHOUL et al., 2017), porém poucos trabalhos na literatura tratam diretamente do tema.

BABA et al. (1997) depositaram filmes de NbN_x e TaN_x sobre substratos de aço 316L fazendo uso da técnica de deposição assistida por feixe de íons (*Ion Beam Assisted Deposition* – IBAD). De modo a determinar a influência do teor de nitrogênio na composição e propriedades dos filmes, a razão de transporte átomo-para-íon Nb/N e Ta/N foi variada. O comportamento frente a corrosão foi avaliado em solução a 5% de ácido sulfúrico saturado com oxigênio, fazendo uso da técnica de voltametria cíclica, em uma faixa de potencial de -0,5V a 1,7V. Os autores utilizaram a forte dissolução transpassiva do cromo a potenciais em torno de 1,1V para estimar a proteção conferida pelos revestimentos. Dentre os filmes testados, aquele com a razão de transporte Nb/N igual a dois (com estrutura hexagonal δ'-NbN) apresentou a

melhor capacidade protetiva, com a menor densidade de corrente de dissolução anódica em função do número de ciclos de potencial. De fato, os autores compararam os resultados obtidos para esse filme com filmes de TiN_x ($Ti/N = 4$), SiN_x ($Si/N = 4$), TaN_x ($Ta/N = 6$) e concluíram que o filme NbN mostrou a maior capacidade protetiva dentro das condições testadas (Figura 3).

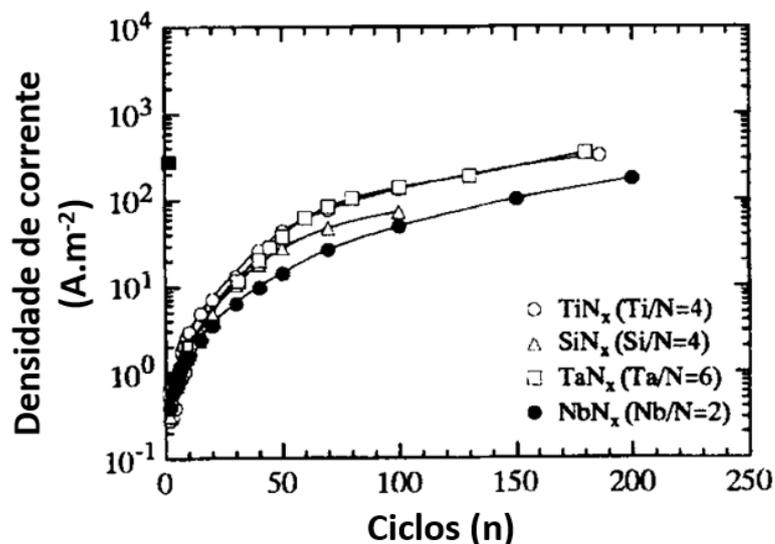


Figura 3 - Corrente de dissolução anódica (ao potencial de 1,1V [Ag/AgCl]) em função do número de ciclos de potencial para filmes preparados a diversas razões de transporte em relação ao substrato de aço 316L não revestido (quadrado em negrito). Adaptado de BABA et al. (1997).

FENKER et al. (2002) estudaram o comportamento frente à corrosão de aços rápidos revestidos com filmes de NbN e CrN pela técnica de *magnetron sputtering*. Os ensaios de corrosão envolveram testes potenciodinâmicos em solução de NaCl 0,8M pH = 7. Segundo os autores, o sistema NbN/aço possui uma alta resistência à corrosão, com uma região de passivação pronunciada, ao contrário do que foi observado para os filmes de CrN_x . O potencial de corrosão (E_{corr}) para o sistema NbN/aço ocorreu em torno de -125 mV (SCE) e o potencial de pite (E_{pite}) ocorreu em torno de 1400 mV. Ainda segundo os autores, a adesão dos filmes tem papel limitante na resistência à corrosão do sistema, já que filmes menos aderentes podem favorecer a delaminação. Altas tensões residuais também contribuem para um pior comportamento em termos de resistência à corrosão.

Alguns trabalhos tratam do desempenho em termos de corrosão de aços revestidos com filmes de NbN_x para uso células a combustível (WANG et al., 2012; CUI et al., 2017). WANG et al. (2012) revestiram aços inoxidáveis AISI 364 com filmes de nitreto de nióbio para uso em

placas bipolares de células a combustível de membrana de troca de prótons. A resistência à corrosão foi avaliada em condições operacionais simuladas (solução 0,05 M de H₂SO₄ + solução 2 ppm de fluoreto a 70 °C). Os filmes produzidos mostraram composição multifásica, apresentando picos em espectros de difração de raios-X das fases β-Nb₂N, δ-NbN e δ'-NbN. O aço revestido mostrou um excelente comportamento frente a corrosão, no ambiente estudado. O potencial de corrosão do sistema revestido foi deslocado no sentido positivo quando comparado ao aço não revestido, tanto em ambientes anódicos quanto catódicos. No ambiente anódico, o potencial de corrosão do aço não tratado foi de -347 mV (SCE), enquanto que para o sistema revestido ficou em 100 mV (SCE). A mesma tendência ocorreu para o ambiente catódico, com E_{corr} em -319 mV (SCE) e 143 mV (SCE), para os aços não revestido e revestido, respectivamente. Já a densidade de corrente de corrosão do sistema revestido se deslocou no sentido negativo quando comparado ao aço não revestido, tanto em ambientes anódicos quanto em catódicos. No ambiente anódico a I_{corr} do aço não revestido foi de 21,204 μAcm⁻², enquanto que para o sistema revestido ficou em 0,127 μAcm⁻². A mesma tendência ocorreu para o ambiente catódico, com I_{corr} em 13,453 μAcm⁻² e 0,071 μAcm⁻², para os aços não tratado e revestido, respectivamente. O sistema revestido também mostrou excelente estabilidade durante testes potenciostáticos prolongados e manteve baixos valores de resistência de contato interfacial, necessários para o bom funcionamento das células a combustível. Os autores concluíram que o sistema estudado é promissor para o uso proposto.

CUI et al. (2017) realizaram o revestimento em aços inoxidáveis AISI 316L com filmes de nitreto de nióbio para uso em placas bipolares de células a combustível de ácido fórmico direto. A resistência à corrosão foi avaliada em condições operacionais simuladas (solução 0,05 M de H₂SO₄ + solução 2 ppm de HF + x M ácido fórmico (x = 2, 5; 10 e 15) a 50 °C). Os filmes produzidos mostraram composição monofásica cúbica δ-NbN. Nesse caso, assim como reportado por WANG et al. (2012), não há uma região de transição ativa-passiva para o sistema revestido. Tanto para o sistema revestido quanto para o aço não tratado, ocorre um deslocamento do potencial de corrosão no sentido negativo e um crescimento na densidade de corrente de corrosão com o aumento na concentração de ácido fórmico. Os autores reportam E_{corr} mais altos e I_{corr} mais baixas para o sistema revestido, para todas as condições experimentais, quando comparados aos valores obtidos para o aço não revestido. Da análise por espectroscopia de impedância eletroquímica e posterior simulação de circuitos, os autores puderam avaliar maiores resistências à transferência de carga para o sistema revestido em todas as condições experimentais, o que implica em maior resistência à corrosão.

3.5 FILMES DE $Nb_{1-x}Al_xN$

Embora as ligas de $Ti_{1-x}Al_xN$ e $Cr_{1-x}Al_xN$ já estejam estabelecidas na indústria, ainda há uma grande procura por novos materiais para uso em revestimentos, dentre eles os revestimentos de $Nb_{1-x}Al_xN$ (FRANZ et al., 2010). Ainda que pouco estudados, estes filmes apresentam propriedades mecânicas e tribológicas interessantes, que poderiam gerar diversas aplicações industriais (BENKAHOUL et al., 2017).

FRANZ et al. (2010) estudaram a influência da concentração de Al na estrutura cristalina, propriedades mecânicas e resistência à oxidação de filmes de $Nb_{1-x}Al_xN$ ($x = 0,27; 0,36; 0,45; 0,56$ e $0,71$) sintetizados por evaporação a arco catódico sobre substratos de aço rápido (*high speed steel*). Os autores reportam a transição de uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas δ -NbN para uma estrutura hexagonal AlN-h em $x = 0,45$ e $0,56$, dependendo dos parâmetros de deposição (tensão de polarização de 40V e 120V, respectivamente). Os maiores valores de dureza foram obtidos para revestimentos de estrutura cristalina cúbica, sendo que esses valores diminuíram com o aumento da concentração de Al. Para tensões de polarização de 40V, as medidas de dureza variaram de 30-32 GPa para teores de Al até $x = 0,45$ e de 24-25 GPa para maiores concentrações. Esses resultados estão diretamente relacionados à estrutura de fases, sendo a presença da fase AlN-h associada à baixa dureza. Tensões de polarização mais altas produziram, em geral, filmes mais resistentes, sendo a dureza máxima de 33,5 GPa reportada para o filme de menor concentração de Al. Nessa tensão mais alta, um aumento da concentração de Al ocasionou uma diminuição gradual da resistência mecânica dos filmes. Segundo os autores, maiores teores de Al são benéficos em termos da resistência à oxidação. A temperatura de oxidação cresce de 600°C-700°C para $Nb_{0,73}Al_{0,27}N$ para acima de 800°C para $Nb_{0,29}Al_{0,71}N$. Fica clara, aqui, uma considerável melhora na resistência à oxidação em relação aos filmes de NbN, cujas temperaturas de início de oxidação foram reportadas como inferiores a 350°C para a fase δ -NbN (QI et al., 2016).

FRANZ et al. (2012) estudaram a influência do teor de Al nas propriedades tribológicas de filmes de $Nb_{1-x}Al_xN$ sintetizados por evaporação a arco catódico sobre substratos de aço rápido (*high speed steel*). As propriedades mecânicas, estrutura cristalina e resistência à oxidação dos filmes foram tratadas em um trabalho anterior dos autores (FRANZ et al., 2010). Os filmes foram testados em sistemas do tipo esfera sobre disco (contracorpo de alumina) em

uma ampla faixa de temperaturas (temperatura ambiente, 300°C, 500°C e 700°C). O coeficiente de fricção para os filmes ficou entre 0,8 a 1,0 entre as temperaturas ambiente e 700°C. À temperatura ambiente, todos os revestimentos $Nb_{1-x}Al_xN$ testados apresentaram um alto coeficiente de fricção, sendo que a abrasão do material do revestimento ocorre, mais provavelmente, por sulcamento (*ploughing*), resultando em alto desgaste do revestimento e baixo desgaste do contracorpo. Na faixa de temperatura média, entre 300°C a 500°C, os autores reportam a formação de uma película de transferência contendo material do revestimento aderida ao contracorpo. Isso é acompanhado de uma redução geral no desgaste do revestimento e de um aumento no desgaste do contracorpo. Os autores especulam a formação de uma interface estável entre a superfície do revestimento e a película de transferência, que poderia ter prevenido uma maior remoção do material da superfície. À temperatura máxima de 700°C, a resistência ao desgaste é maior para aqueles revestimentos com maior teor de Al, o que está provavelmente relacionado à sua maior resistência à oxidação. Comparativamente, a melhora em termos de resistência à oxidação, alcançada pela introdução de Al à estrutura, resulta em um melhor comportamento em termos de desgaste quando comparados aos revestimentos NbN puros (FONTALVO et al., 2007).

CARVALHO (2016) analisou a influência da concentração de Al em filmes finos de $Nb_{1-x}Al_xN$, com x variando entre 10, 20 e 42 at.%. Os filmes foram depositados sobre substratos de polietileno e silício fazendo uso da técnica de *magnetron sputtering*. Segundo a autora, dentro da faixa de concentração estudada, não ocorreu alteração na fase cristalina do nitreto puro, que permaneceu δ -NbN. Os filmes foram submetidos a testes de oxidação a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Dentre os filmes testados, aquele com maior teor de Al apresentou a maior temperatura de oxidação, em torno de 700°C. A dureza dos revestimentos ternários não apresentou mudanças significativas quando comparadas ao filme de δ -NbN, sendo o valor médio de dureza reportado em 25 GPa.

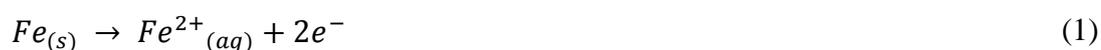
BENKAHOUL et al. (2017) estudaram as propriedades mecânicas, tribológicas e a microestrutura de filmes de $Nb_zAl_yN_x$ com vários teores de Al ($y/(y+z)$ variando de 0 a 0,75), depositados por *magnetron sputtering* sobre substratos de silício. Para os revestimentos em que não houve incorporação de Al foi observada uma estrutura cristalina de fases mistas hexagonal δ' -NbN e cúbica δ -NbN. A fase δ' -NbN hexagonal desaparece para teores superiores a $Al \geq 0,08$. Dentro do limite de detecção, os autores estimam que o limite de solubilidade do Al em NbN_x está entre 0,44-0,60. Em termos de propriedades mecânicas, os autores reportam uma redução na dureza dos revestimentos de 35 GPa, para o filme sem adição de Al, para cerca de

24 GPa, para filmes com teores de alumínio até 0,08. Segundo os autores, a redução observada se deve ao aumento do teor da fase δ -NbN em detrimento da fase δ' -NbN, mais dura, com a adição de Al. Para teores de Al entre 0,08-0,40, foi observado um aumento nos valores de dureza, até um máximo de 31 GPa. Esse aumento pode ser atribuído ao mecanismo de endurecimento por solução sólida. Para teores de Al superiores a 0,44, foi observada uma redução na dureza devido à formação da fase hexagonal AlN, de modo semelhante ao que foi reportado em estudos anteriores (FRANZ et al., 2010). Ainda segundo os autores, os revestimentos apresentam propriedades tribológicas interessantes, a saber, coeficiente de fricção na faixa de 0,74-0,85 e coeficientes de desgaste na faixa de $4,8-9,1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Os autores sugerem que o mecanismo de desgaste dos filmes consistiu na abrasão da superfície da trilha de desgaste seguida pela oxidação dos detritos formados.

3.6 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de materiais, geralmente metálicos, por ação química ou eletroquímica do ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Sendo, em geral, um processo espontâneo, a corrosão age de modo contínuo, transformando os materiais metálicos e prejudicando seu desempenho (GENTIL, 1996).

A corrosão eletroquímica, foco principal desse trabalho, ocorre quando o metal está em contato com um eletrólito, onde ocorrem reações anódicas e catódicas simultâneas (MERÇON *et al.*, 2004). O eletrólito é um condutor, geralmente líquido, contendo íons que transportam corrente elétrica (GENTIL, 1996). A perda de massa no metal ocorre pela reação anódica de oxidação, enquanto que uma dada espécie (geralmente íons hidrogênio ou oxigênio dissolvido) é reduzida na reação catódica (McCAFERTY, 2010). Alguns exemplos de semi-reações anódicas e catódicas de oxidação do ferro são representadas na Equação 1 e Equações 2 e 3, respectivamente.



A determinação da taxa de corrosão dos metais é feita, na prática, pelo monitoramento das diferenças de potenciais e correntes elétricas que se estabelecem entre os eletrodos (anodo e catodo), já que essas vão favorecer o processo de dissolução nas regiões anódicas (GENTIL, 1996).

Os fenômenos de corrosão estão presentes nas mais diversas áreas, desde as indústrias química e petrolífera até a odontologia e medicina (SINGH, 2016), representando grandes riscos à segurança humana e à conservação de materiais. Também são responsáveis por custos vultuosos ao redor do mundo (KOSCH, 2017). As perdas econômicas globais devido à corrosão foram estimadas em US\$ 2,5 trilhões no ano de 2013, correspondendo a 3,4% do produto interno bruto global naquele ano (NACE INTERNATIONAL, 2016).

Dentre as estratégias mais utilizadas nos esforços de se conter processos corrosivos, destaca-se o desenvolvimento de filmes/revestimentos protetivos para superfícies metálicas, podendo estes serem catódicos ou anódicos em relação ao substrato (GENTIL, 1996; McCAFFERTY, 2010).

Revestimentos anódicos em relação ao substrato agem por proteção catódica, ou seja, o material utilizado para recobrimento possui menor potencial de redução em relação ao substrato e, portanto, será o anodo em uma pilha formada na presença de um eletrólito. Um exemplo clássico desse tipo de revestimento é o uso de uma camada externa de zinco em substratos de aço, o chamado aço galvanizado (GENTIL, 1996; McCAFFERTY, 2010).

Revestimentos catódicos em relação ao substrato são efetivos em função da resistência à corrosão mais elevada do material do recobrimento em meios corrosivos. Sendo o material do revestimento mais nobre em relação ao substrato, este será o catodo em uma pilha formada em presença de um eletrólito. Nessa classe de revestimentos devem-se produzir superfícies livres de falhas, já que, em presença de eletrólitos, pode-se favorecer a rápida corrosão do material do substrato, especialmente caso exista uma pequena área anódica para uma grande área catódica (GENTIL, 1996; McCAFFERTY, 2010). Dentro dessa classe de revestimentos estão os recobrimentos não-metálicos inorgânicos, englobando as classes dos nitretos de metais de transição e nitretos ternários.

3.6.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica eletroquímica poderosa (McCAFERTY, 2010) que tem possibilitado grandes avanços nos estudos de corrosão (GENTIL, 1996; LINS *et al.*, 2006). Em essência, o método consiste na aplicação de pequenos potenciais que geram resposta em corrente alternada (10-20 mV) ao sistema eletroquímico de interesse e na avaliação da resposta do sistema à essa perturbação (McCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2010). Ao ser perturbado por um sinal aplicado de corrente alternada, o sistema relaxa para um novo estado estacionário, e o tempo τ necessário para se atingir esse novo estado estacionário é conhecido como constante de tempo (McCAFERTY, 2010).

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos geralmente fazem uso de um arranjo experimental conforme o representado na Figura 4. Uma corrente alternada é aplicada à célula eletroquímica através de um potenciostato (WOLYNEC, 2010). Essa célula, classicamente, consiste de um eletrólito e três eletrodos: uma eletrodo de trabalho (ET - material a ser testado), um eletrodo de referência (ER – os mais comuns são os de Ag/AgCl e calomelano) e um contra-eletrodo (CE) ou eletrodo auxiliar (geralmente de platina) (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2010). A resposta do sistema é recebida pelo detector de resposta em frequência e finalmente é processada por um microcomputador (WOLYNEC, 2010).

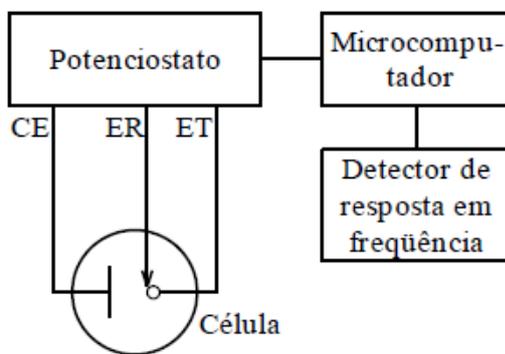


Figura 4 - Arranjo experimental típico para medidas de impedância eletroquímica. Adaptado de: WOLYNEC (2010).

Dentre as principais aplicações do método, destacam-se o estudo das interfaces metal/solução e do comportamento em corrosão de filmes protetores e tratamentos superficiais (McCAFERTY, 2010). A técnica possibilita o estudo da corrosão e determinação das taxas de corrosão em meios resistivos sem que ocorram perturbações nas propriedades do eletrodo (WOLYNEC, 2010).

A análise de circuitos elétricos de corrente alternada utiliza números complexos, que podem ser expressos pela seguinte equação (McCAFERTY, 2010):

$$z = A + jB \quad (4)$$

onde os números A e B são as partes real e imaginária, respectivamente, do número complexo, e $j = \sqrt{-1}$.

O módulo do número complexo é dado pela distância a partir da origem do plano complexo, de acordo com (McCAFERTY, 2010):

$$|z| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (5)$$

Uma identidade muito utilizada no tratamento de variáveis complexas é a relação de Euler (McCAFERTY, 2010):

$$e^{ix} = \cos x + j \operatorname{sen} x \quad (6)$$

A voltagem do circuito em corrente alternada (E) pode ser representada por ondas senoidais (McCAFERTY, 2010):

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (7)$$

onde E_0 é a amplitude da voltagem, t é o tempo e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de oscilação da corrente alternada (Hz).

Dessa forma pode-se escrever (McCAFERTY, 2010):

$$E(t) = E_0(\cos(\omega t) + j \operatorname{sen}(\omega t)) \quad (8)$$

Para se obter a tensão verdadeira, deve-se tomar a parte real da Equação 8, assim:

$$E(t) = \operatorname{Re}\{E_0(\cos(\omega t) + j \operatorname{sen}(\omega t))\} = E_0 \cos(\omega t) \quad (9)$$

A corrente elétrica medida em resposta a esta oscilação de potencial é expressa por (McCAFERTY, 2010):

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (10)$$

onde ϕ representa a defasagem da corrente em relação ao potencial, o chamado ângulo de fase.

De modo semelhante e fazendo uso de regras de adição e subtração de arcos trigonométricos, chega-se a (McCAFERTY, 2010):

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (11)$$

A seguinte relação entre potencial e corrente pode ser escrita como (WOLYNEC, 2010):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (12)$$

onde Z é chamado de impedância.

É possível exprimir a impedância pela seguinte relação (WOLYNEC, 2010):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\phi} = |Z|(\cos\phi + j\text{sen}\phi) \quad (13)$$

sendo $|Z|\cos\phi$ a parte real (Z_r) e $|Z|\text{sen}\phi$ a parte imaginária (Z_i) do número complexo Z .

De acordo com WOLYNEC (2010), pode-se verificar que o ângulo de fase ϕ é dado por:

$$\phi = \arctg\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (14)$$

E a impedância de um resistor R é simplesmente sua própria resistência (McCAFERTY, 2010):

$$Z_R = R \quad (15)$$

Já as impedâncias de capacitores (Z_C) e indutores (Z_L) são os números complexos, dados por (McCAFFERTY, 2010; SANTORO, 2014):

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (16)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (17)$$

Em sistemas eletroquímicos, a constante de tempo (τ) é dada por (McCAFERTY, 2010):

$$\tau = RC \quad (18)$$

onde R é a resistência em ohms e C é a capacitância em Faraday do sistema.

Diversos processos microscópicos ocorrem no interior de uma célula eletroquímica quando esta é estimulada eletricamente, e todos eles contribuem para a resposta elétrica global do sistema. A corrente elétrica gerada depende das resistências ôhmicas dos eletrodos e do eletrólito, das taxas de reação nas interfaces eletrodo-eletrólito, do potencial necessário para ativar as reações de troca de carga e das distribuições heterogêneas de cargas (polarizações), que influenciam a condutividade elétrica global do sistema e possibilitam a formação de uma dupla camada elétrica (interface se comporta como capacitor) (SANTORO, 2014).

Uma célula eletroquímica pode ser representada por um circuito elétrico equivalente contendo uma combinação de resistências e capacitâncias (LIU *et al.*, 2003) (Figura 5). A célula eletroquímica mais simples pode ser representada por um circuito elétrico equivalente composto pela combinação da resistência ôhmica do eletrólito ou solução (R_s) em série com a capacitância da dupla camada (C_{dl}) (Figura 5a). Para muitos sistemas, pode-se adicionar uma resistência (R_p) em paralelo à C_{dl} para se levar em consideração reações de óxido-redução ocorrendo na interface eletrodo-solução – as chamadas reações faradaicas (Figura 5b). Essa resistência pode ainda ser subdividida em um componente de resistência à transferência de carga (R_{ct}) em série com uma impedância de Warburg (W), relacionada aos processos difusivos a baixos valores de frequências (Figura 5c) (SANTORO, 2014).

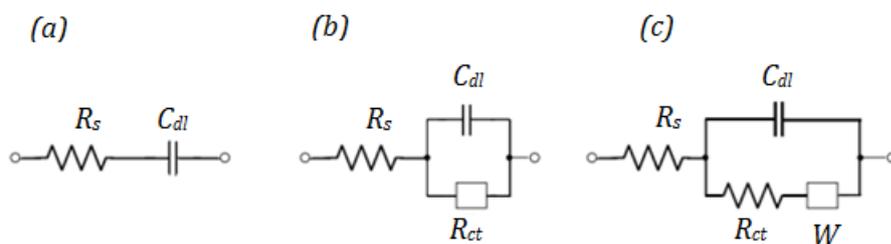


Figura 5 - Circuitos elétricos equivalentes para (a) uma célula eletroquímica simples (b) uma célula em que ocorrem reações faradaicas no eletrodo (c) uma célula em que ocorram reações faradaicas e o fenômeno de difusão é relevante. Adaptado de: SANTORO (2014).

Para sistemas de substratos revestidos, circuitos equivalentes mais complexos são geralmente propostos, contendo um maior número de constantes de tempo. Para esses sistemas, um dos circuitos mais utilizados está representado na Figura 6, que apresenta duas constantes de tempo. Nesta figura, R_s representa a resistência da solução, CPE_{coat} é a capacitância do revestimento, CPE_{dl} representa a capacitância na interface do substrato, R_{po} é a resistência dos

poros do revestimento e R_{ct} representa a resistência à transferência de carga (LIU et al., 2003; LIN e DUH, 2009; ZHANG et al., 2016; CUI et al., 2017; SILVA, 2017). A não idealidade geralmente é levada em consideração ao se fazer uso de elementos de constante de fase (CPE), já que capacitâncias puras raramente são aplicáveis a processos eletroquímicos (LIU et al., 2003; CESIULIS et al., 2016; ZHANG et al., 2016). O modelo de circuito equivalente deve, no entanto, ser ajustado caso a caso, para melhor avaliação do processo corrosivo em estudo.

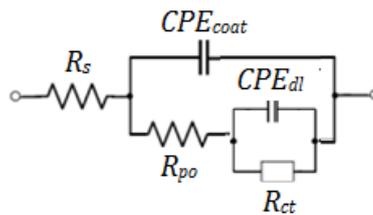


Figura 6 - Circuito equivalente para sistemas revestidos. Adaptado de: SILVA (2017).

LIU et al. (2003) propuseram circuitos elétricos equivalentes variados para diferentes sistemas de aços inoxidáveis revestidos por nitretos de metais de transição (TiN e CrN) pela técnica de *magnetron sputtering* (Figura 7). Segundo os autores, para o sistemas de aço 316L recoberto (Figura 7c-d), ocorre a formação de uma camada superficial de óxido protetora, que impede a degradação do sistema, resultando em apenas uma constante de tempo. Já para os sistemas compostos por aço doce revestido (Figura 7a-b), ocorre uma diferença dielétrica significativa entre os filmes e o substrato, de modo que é possível distinguir duas constantes de tempo. Nos circuitos propostos, o elemento O está relacionado a processos difusivos, e é denominado impedância cotangente-hiperbólica.

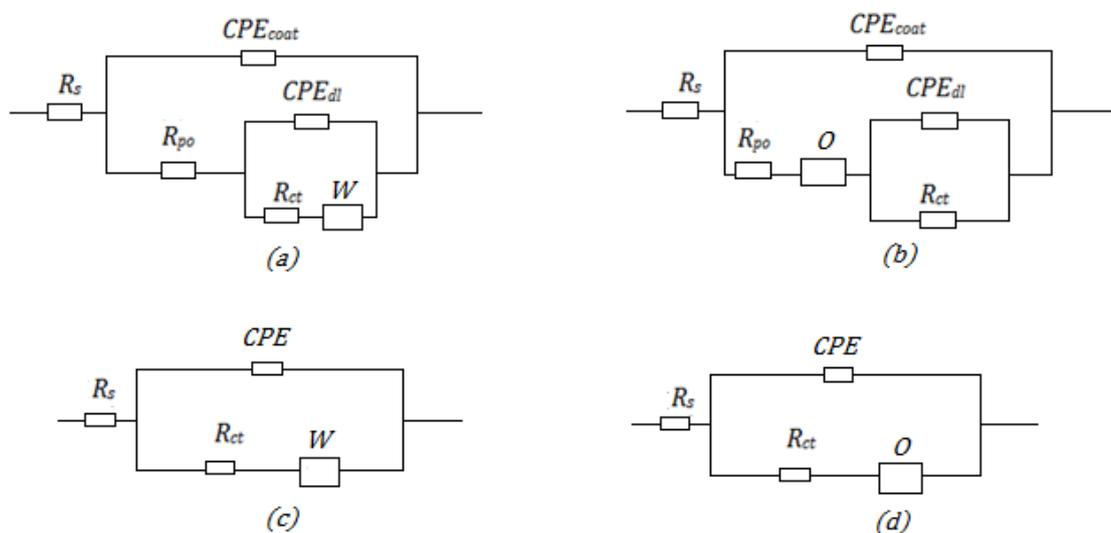


Figura 7 - Circuitos equivalentes propostos por LIU et al. (2003) para sistemas revestidos de (a) TiN/aço doce (b)CrN/aço doce (c) TiN/aço 316L (d) CrN/aço 316. Adaptado de: LIU et al. (2003).

Os resultados experimentais dos testes de impedância eletroquímica podem ser melhor analisados e visualizados por meio de representações gráficas. As mais utilizadas são as representações de Nyquist e Bode.

A representação de Nyquist, também chamada de representação de Argand ou Cole-Cole, é construída pela disposição dos valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ diretamente em um gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Com essa representação, e fazendo uso de uma faixa de frequências adequada, é possível determinar valores numéricos para os elementos do circuito equivalente. A representação de Nyquist para um processo corrosivo representado pelo circuito elétrico da Figura 5b (interface metal-solução), é mostrada na Figura 8, de modo que é possível determinar os valores numéricos de R_s , R_p e C_{dl} (WOLYNEC, 2010).

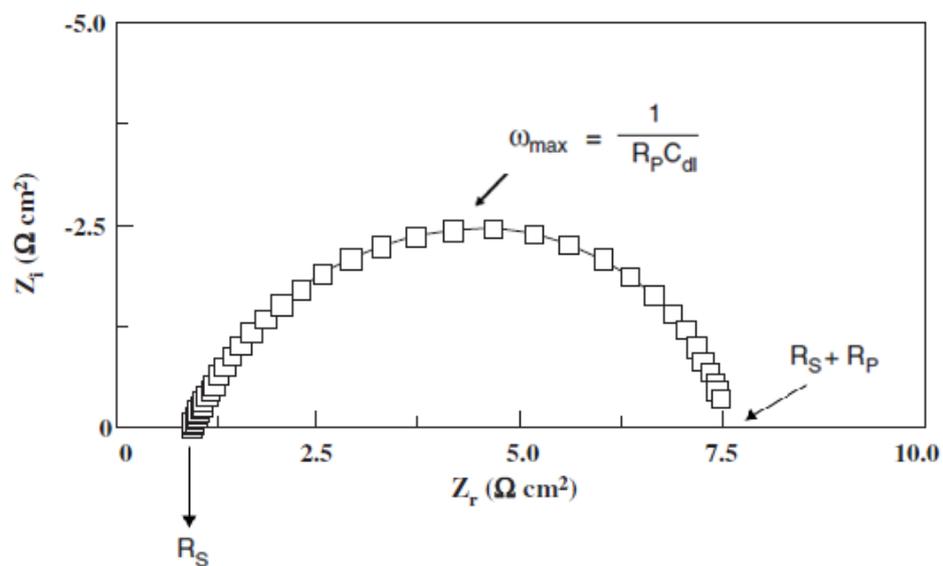


Figura 8 - Diagrama de Nyquist para o aço C38 após 24h de imersão em uma solução 1 M de HCl a 30°C. Adaptado de: BOUANIS et al. (2010).

Alguns processos eletroquímicos podem apresentar mais de uma etapa limitante (CESIULIS et al., 2016), ou seja, mais de um processo de relaxação (McCAFERTY, 2010). Nesses casos o plano complexo irá conter mais de um semicírculo (McCAFERTY, 2010), como mostrado na Figura 9, que representa um processo cujo circuito equivalente é representado pela Figura 6 e que contém duas constantes de tempo.

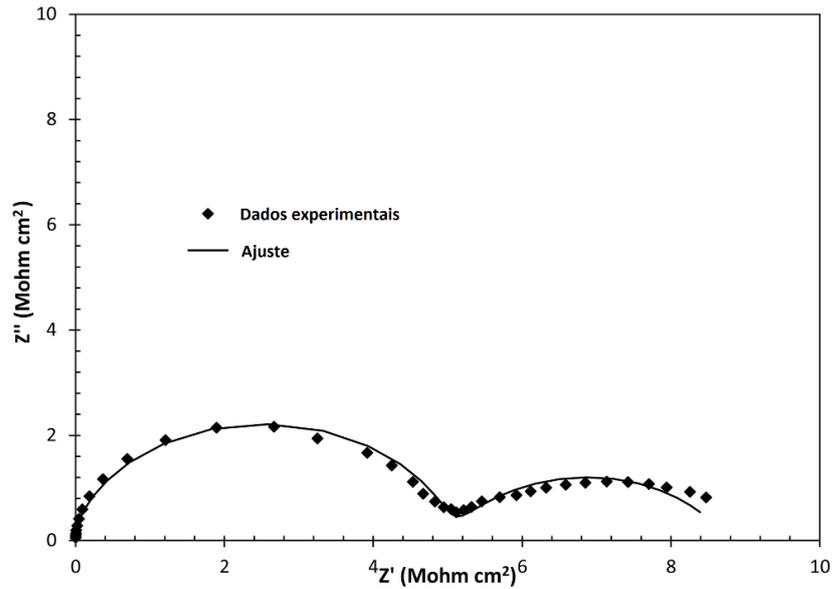


Figura 9 - Diagrama de Nyquist para um sistema revestido de aço com filme superficial de óxido de grafeno funcionalizado (FGO – *Functionalized Graphene Oxide*) após imersão por 40 dias em solução 3,5% de NaCl. Adaptado de: RAMEZANZADEH et al. (2016).

As constantes de tempo ($\tau = RC$), nesse caso, estão relacionadas às reações que ocorrem nas interfaces solução/revestimento e solução/metálico, respectivamente (McCAFERTY, 2010).

Os diagramas de Bode são construídos pela disposição de $\log|Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$. Para o processo corrosivo representado na Figura 5b, pode-se obter as curvas mostradas na Figura 10.

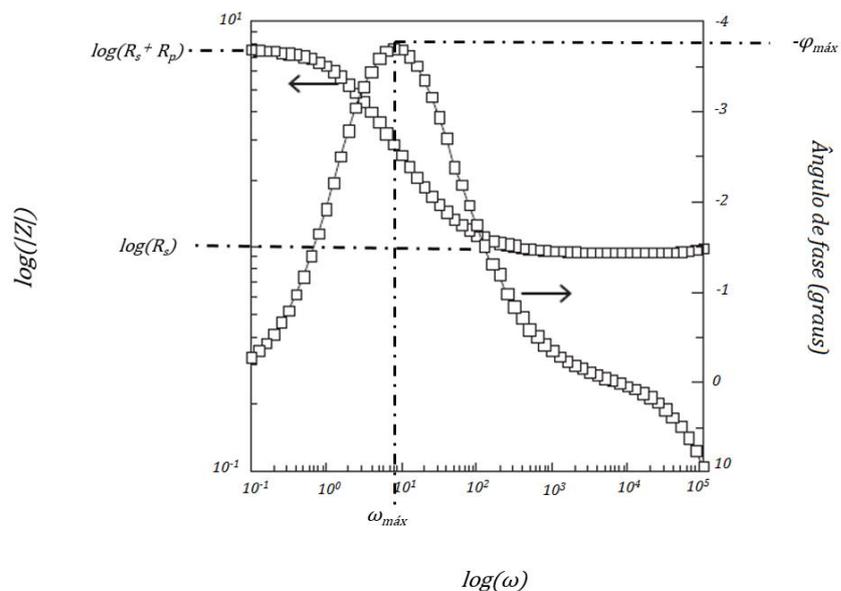


Figura 10 - Diagramas de Bode para o aço C38 após 24h de imersão em uma solução 1 M de HCl a 30°C. Adaptado de: BOUANIS et al. (2010).

Para baixas e altas frequências, o valor de $|Z|$ independe da frequência, sendo possível determinar os valores de R_p e R_s . Na faixa intermediária de frequências, $|Z|$ é inversamente proporcional à frequência, sendo possível obter uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dl} é obtido pela extrapolação dessa reta em $\omega = 1$ (WOLYNEC, 2010).

Para um sistema contendo duas constantes de tempo, obtém-se o seguinte diagrama de módulo da impedância versus frequência, representado na Figura 11, para o tempo de imersão de 72h:

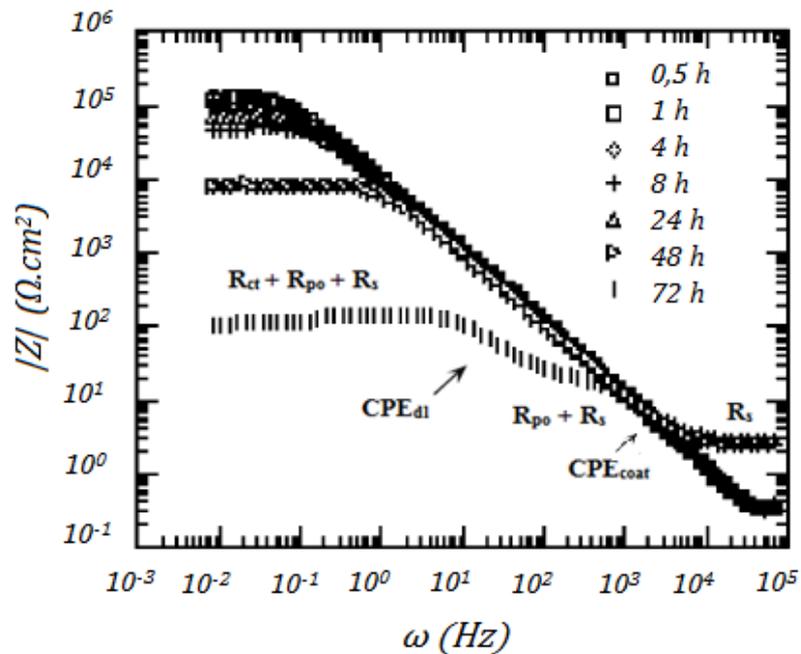


Figura 11 - Diagrama de Bode do módulo da impedância versus frequência para um sistema de aço AISI 4340 revestido por β -Ta em diferentes tempos de imersão em solução 0,5 M de H_2SO_4 . Adaptado de: MAENG et al. (2006).

O digrama de Bode do ângulo de fase versus frequência deverá mostrar dois picos distintos para o caso de sistemas que possuam duas constantes de tempo (McCAFERTY, 2010), conforme mostrado na Figura 12.

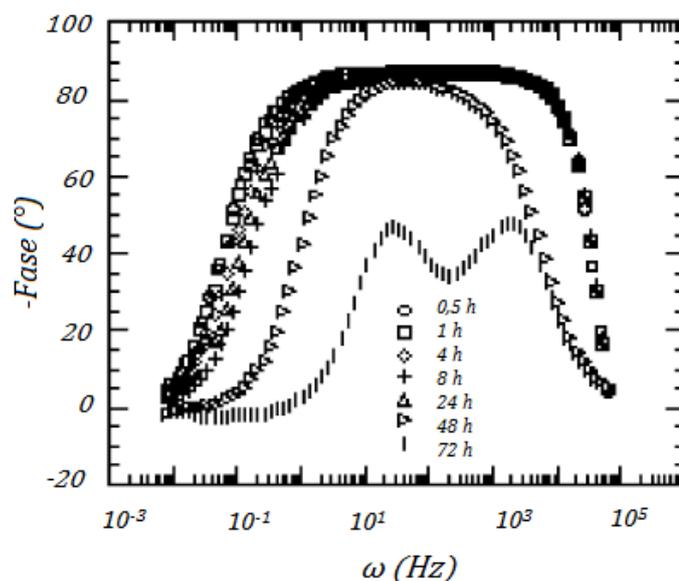


Figura 12 - Diagrama de Bode do ângulo de fase versus frequência para um sistema de aço AISI 4340 revestido por β -Ta em diferentes tempos de imersão em solução 0,5 M de H_2SO_4 . Adaptado de: MAENG et al. (2006).

Segundo MAENG et al. (2006), o comportamento inicial do sistema aço AISI 4340 revestido por filmes de β -Ta é capacitivo, o que não é representativo da corrosão do substrato de aço através de poros abertos. Com o aumento do tempo de exposição, no entanto, desenvolvem-se duas constantes de tempo. A constante de tempo associada a processos em altas frequências está relacionada à interface revestimento/solução, enquanto que a constante de tempo associada a processos a baixas frequências está relacionada à interface substrato/solução nos poros abertos e representa corrosão do substrato de aço.

3.6.2 Polarização potenciodinâmica

A polarização eletroquímica pode ser definida como a mudança no potencial do eletrodo devido ao fluxo de corrente (McCAFERTY, 2010). A extensão de polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio (E_0), é chamada de sobretensão ou sobrepotencial (η), e é dada pela seguinte equação (McCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2010):

$$\eta = E - E_0 \quad (19)$$

Os ensaios de polarização potenciodinâmica são conduzidos fazendo-se uma variação descontínua do potencial de eletrodo, e medindo-se, ponto a ponto, a corrente correspondente, com o auxílio de equipamentos chamados potenciostatos. Os valores obtidos são estacionários, ou seja, independem do tempo. A montagem experimental clássica para esses testes faz uso da chamada célula a três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo (REVIE e UHLING, 2008).

Anodos e catodos podem sofrer polarização anódica ou catódica (McCAFERTY, 2010). A polarização anódica ocorre no sentido de potenciais mais nobres (mais positivos), procedendo no sentido de dissolução anódica (Equação 20). Já na polarização catódica, temos um deslocamento para potenciais menos nobres (mais negativos) e a reação procede no sentido de deposição catódica (Equação 21) (WOLYNEC, 2010).



Existem basicamente três tipos de polarização: polarização por concentração, polarização por ativação e polarização ôhmica (GENTIL, 1996; McCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2010).

A polarização por concentração é causada pela resistência ao transporte de moléculas reativas que se aproximam de sítios reativos e também pela resistência ao transporte de moléculas de produtos que deixam tais sítios (NI et al., 2006). Uma corrente é gerada no sistema ao se afastar da condição de equilíbrio, exigindo um maior transporte de massa na interface metal-solução. Como esse transporte é limitado, chega-se a um ponto onde não é mais possível aumentar a chegada e saída de íons na interface metal-solução, de modo que ocorre um aumento (polarização anódica) ou diminuição (polarização catódica) do potencial, sem que haja acréscimo de corrente (GENTIL, 1996; McCAFFERTY, 2010). A curva de polarização terá um aspecto semelhante ao da Figura 13.

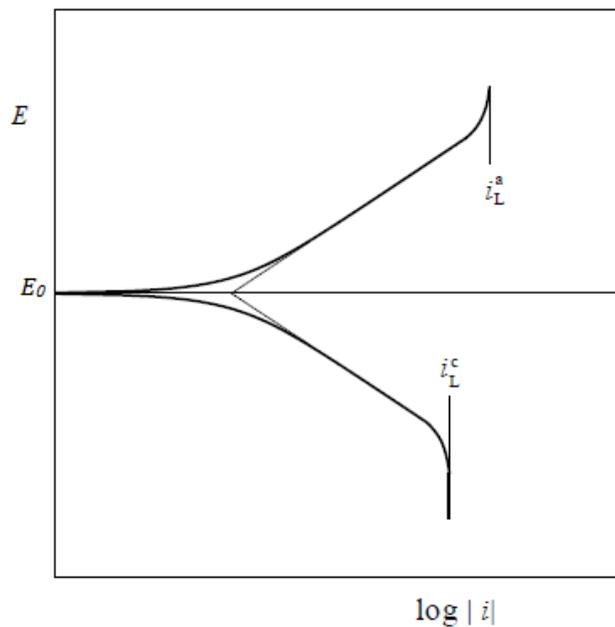


Figura 13 - Esquema de uma curva de polarização por concentração, onde i_L^a e i_L^c são as densidades de corrente limites anódica e catódica, respectivamente. Adaptado de: WOLYNEC (2010).

A Figura 14 apresenta uma esquema dos processos de polarização por concentração. Na polarização anódica, caso os produtos de reação (Fe^{2+}) sejam lentos para se difundir para longe da interface metal-solução, ocorrerá um acúmulo de cargas positivas na superfície, e o potencial se tornará mais positivo. Já no caso catódico, sendo os reagentes (H^+) lentos para se difundir em direção à interface metal-solução, haverá um acúmulo de cargas negativas na superfície, tornando o potencial mais negativo (McCAFERTY, 2010).

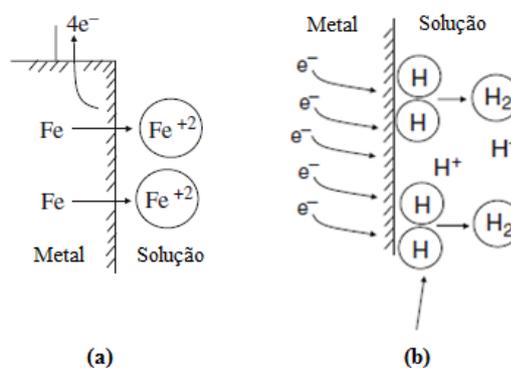


Figura 14 - Esquema representativo das polarizações por concentração anódica (a) e catódica (b). Adaptado de: McCAFERTY (2010).

A polarização por ativação ocorre devido à barreira energética existente para a transferência de elétrons (energia de ativação) nas reações que ocorrem nas superfícies anódicas

e catódicas (ZOUHRI e LEE, 2016). A Figura 15 apresenta um esquema representativo dos processos de polarização por ativação. Na polarização anódica, caso a reação seja lenta, os elétrons deixarão a superfície do metal mais rapidamente do que os átomos de Fe deixarão a matriz. Assim, ocorrerá um acúmulo de cargas positivas na superfície do metal, e o potencial se tornará mais positivo. Já no caso catódico, sendo os elétrons supridos ao metal mais rapidamente do que eles podem reagir, haverá um acúmulo de cargas negativas na superfície, tornando o potencial mais negativo (McCAFERTY, 2010).

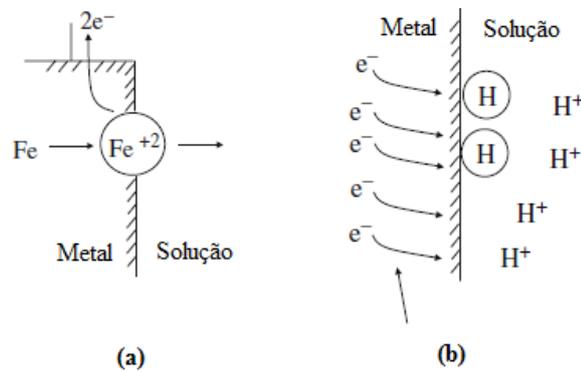


Figura 15 - Esquema representativo das polarizações por ativação anódica (a) e catódica (b). Adaptado de: McCAFERTY (2010).

A equação de Butler-Volmer relaciona a taxa de uma reação eletroquímica, de acordo com a densidade de corrente do sistema, e o potencial do eletrodo (E) (McCAFERTY, 2010):

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} \quad (22)$$

onde: i é a densidade de corrente líquida; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura; α é uma medida da simetria da barreira de energia livre como modificada pelo novo potencial; n é o número de oxidação da espécie eletroativa; F é o número de Faraday; i_0 é a densidade corrente de troca no potencial de circuito aberto; E_0 é o potencial de circuito aberto.

Tomando logaritmos:

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha n F}{2,303 RT} (E - E_0) \quad (23)$$

Dessa expressão deriva-se a chamada lei de Tafel (Equação 24) (GENTIL, 1996):

$$(E - E_0) = - \frac{2,303RT}{\alpha nF} \log i_0 + \frac{2,303RT}{\alpha nF} \log i \quad (24)$$

$$\eta = a + b \log i \quad (25)$$

onde a e b são as constantes de Tafel.

Para a polarização anódica, temos (GENTIL, 1996):

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (26)$$

sendo:

$$a_a = (-2,303RT/\alpha nF) \log i_0 \quad (27)$$

$$b_a = 2,303RT/\alpha nF \quad (28)$$

De modo semelhante, para a polarização catódica, temos (GENTIL, 1996):

$$\eta_c = a_c - b_c \log i_c \quad (29)$$

sendo:

$$a_c = (2,303RT/(1 - \alpha)nF) \log i_0 \quad (30)$$

$$b_c = -2,303RT/(1 - \alpha)nF \quad (31)$$

A lei de Tafel pode ser representada graficamente em um diagrama E versus $\log i$, conforme a Figura 16 (GENTIL, 1996). As constantes a e b de Tafel estão relacionadas à cinética das etapas limitantes das reações que ocorrem nas polarizações anódica e catódica (LINS *et al.*, 2006).

O potencial de corrosão (também chamado de potencial de circuito aberto) é dado pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica (WOLYNEC, 2010). A polarização do material avança até certo ponto onde os fenômenos catódicos e anódicos são independentes e a curva de polarização se aproxima das retas propostas pela equação de Tafel. Extrapolando-se essas retas até o potencial de corrosão tem-se a corrente de corrosão (GENTIL, 1996).

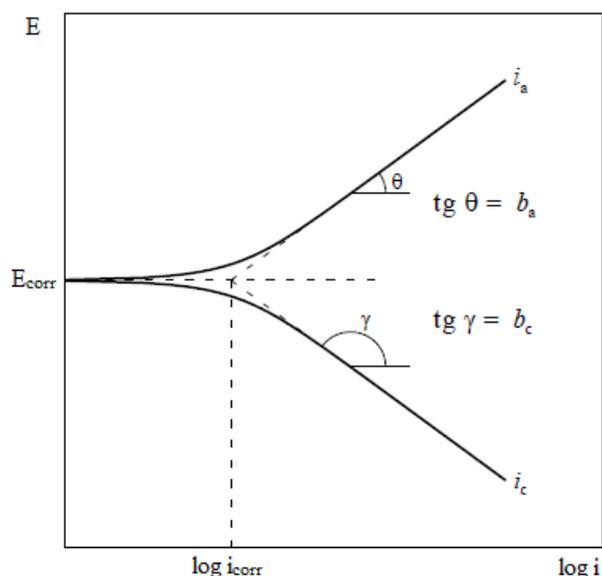


Figura 16 - Representação gráfica da lei de Tafel. Adaptado de: WOLYNEC (2010).

A polarização ôhmica é causada por quedas iR , onde i é a densidade de corrente circulante e R representa qualquer resistência que possa existir entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (ZOUHRI e LEE, 2016). Essa queda pode ocorrer devido à resistência do eletrólito ou pela presença ou formação de filmes superficiais (revestimentos, filmes passivos, etc.). A quantificação da queda de potencial pode ser realizada por medidas de condutividade (k) da solução, de acordo com a geometria da célula eletroquímica (GENTIL, 1996):

$$\eta = iR = i \times \frac{1}{k} C \quad (32)$$

onde C é uma constante da célula, dependente de sua geometria.

Alguns metais como o ferro, níquel, cromo e alumínio podem reagir com a água e/ou o oxigênio do ar e formar filmes estáveis, que conduzem a um comportamento eletroquímico mais nobre e contribuem para processos corrosivos mais lentos. Nessas condições diz-se que o metal está no estado passivo (GENTIL, 1996; McCafferty, 2010). Os aços inoxidáveis formam filmes altamente protetores na superfície, fazendo com que esses resistam à ataques em meios extremamente corrosivos (GENTIL, 1996).

A passividade de aços inoxidáveis pode ser quebrada pela ação localizada de íons halogenados, especialmente o íon cloreto. Nesse caso, a área anódica se localiza nos pontos de ataque localizado, e sendo essas áreas pequenas em relação à região catódica, a corrosão ocorre de forma acelerada (YI et al., 2013).

A curva de polarização típica para sistemas passiváveis está representada na Figura 17. No entanto, a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), evidencia-se um processo de ativação. A partir do potencial de passivação (E_p) observa-se a formação de uma região de passivação, onde mesmo grandes variações de potencial não resultam em variações significativas de corrente. O filme passivo sofre ruptura a partir do potencial de transpassivação (E_{trans}), também chamado de potencial de pite em meios contendo íons cloreto, ou em potenciais muito altos (SAADI et al., 2016; BELLEZZE et al., 2018).

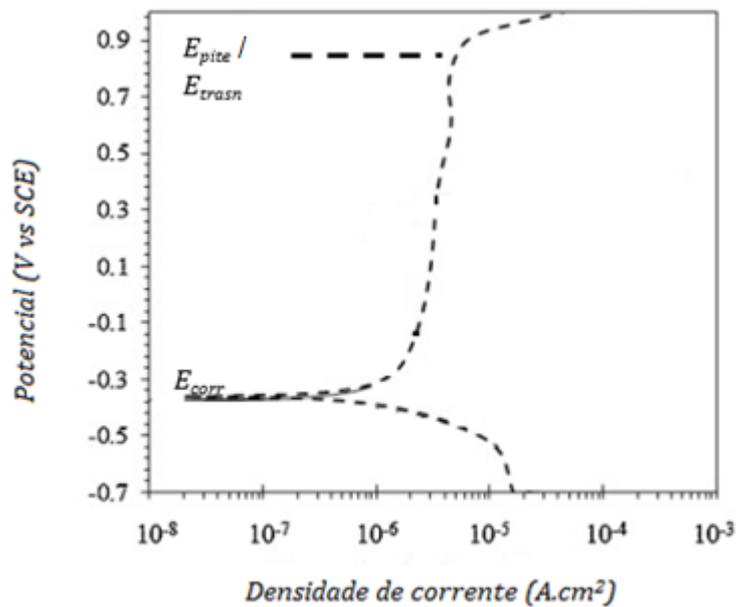


Figura 17 - Esquema de uma curva de polarização potenciodinâmica para o aço 316L em solução de 4,9% de CH_3COONa . Adaptado de: SAADI et al. (2016).

Em termos práticos, é desejável: que a faixa de potenciais em que o sistema permanece passivo seja a maior possível; que a corrente crítica seja baixa, de modo que o sistema seja facilmente passivável; e que o potencial de passivação seja próximo ao potencial de corrosão, necessitando de menores polarizações para atingir o estado passivado (GENTIL, 1996).

3.7 OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS

Materiais metálicos são amplamente utilizados em equipamentos que operam a altas temperaturas e ambientes oxidantes (com a presença de oxigênio, enxofre, vapor de água, etc.),

justificando estudos de suas características de oxidação e corrosão em tais condições (QI et al., 2016).

Espécies metálicas, quando expostas a uma atmosfera oxidante, sofrem corrosão química pela transferência de elétrons do metal para o agente oxidante. Sendo o oxigênio o agente oxidante, tem-se a formação de uma camada de óxido cristalino sobre a superfície do metal, que cresce com o aumento da temperatura. A manutenção desse crescimento é dependente do processo de formação da película de óxido, que resulta da competição entre três processos: a adsorção de um filme de oxigênio sobre a superfície do metal; a adsorção de moléculas de oxigênio à face externa do filme anterior; e a formação de uma película de óxido proveniente da reação de oxidação. Esse último processo é governado pela velocidade com que os reagentes se difundem através da película de óxido e, portanto, é mais pronunciado a altas temperaturas (REVIE e UHLING, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

No presente trabalho foram utilizados substratos de aço AISI 316L de dimensões 50 mm x 50 mm x 3 mm produzidos pela Aperam™. A composição química nominal do aço AISI 316L, fornecida pelo fabricante, é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 316L Aperam™.

Elemento	C	Si	P	S	Mn	Cr	Ni	Mo	N
% (m/m)	0,03	0,75	0,045	0,015	2,00	16,50 a 18,00	10,00 a 13,00	2,00 a 2,50	0,10

Cloreto de sódio (NaCl) Synth P.A (99,0% de teor de pureza) foi empregado no preparo de soluções salinas 3,5% (m/v) em água destilada.

4.2 PREPARO DOS SUBSTRATOS

Chapas de aço AISI 316L de dimensões 50 mm x 50 mm x 3 mm foram polidas em politriz/lixadeira metalográfica, fazendo uso de lixas de SiC de granulometria 500, 600, 800 e 1200 mesh. Posteriormente, as chapas polidas foram secas com jato de ar quente, embaladas em lenço de papel e armazenadas até o processo de deposição dos filmes.

4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

A deposição dos filmes de NbN e Nb_{1-x}Al_xN foi realizada no Laboratório de Engenharia de Superfícies do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Os filmes de Nb_{1-x}Al_xN foram depositados em substratos de aço AISI 316L e silício monocristalino por *magnetron sputtering* reativo, fazendo uso do equipamento AJA Orion,

modelo 5-HV Sputtering Systems. Alvos de nióbio e alumínio, de pureza de 99,99%, foram utilizados simultaneamente. Anteriormente ao processo de deposição, ocorreu o condicionamento da câmara de vácuo até uma pressão de base de $1,33 \times 10^{-5}$ Pa. As camadas superficiais de óxidos presentes nos alvos foram eliminadas por um processo de *pré-sputtering*.

A limpeza dos substratos procedeu da seguinte maneira: banho ultrassônico em álcool por 15 minutos; banho ultrassônico em acetona P.A. por 15 minutos; lavagem com água destilada. Após o processo de limpeza, os substratos passaram por um processo de secagem com soprador de ar quente e foram dispostos em vácuo. Para o caso dos substratos de aço inoxidável, removeu-se a camada superficial de óxido por polimento com lixa de SiC de granulometria de 1200 mesh anteriormente ao processo de limpeza.

Para deposição dos filmes de NbN, de fase cristalina cúbica δ -NbN e estequiometria 1:1, foram utilizados os seguintes parâmetros, conforme descrito no trabalho de CARVALHO (2016): pressão de trabalho de 0,4 Pa, potência no alvo de Nb de 150W, tempo de deposição de 60 minutos e temperatura ambiente. Os fluxos dos gases argônio e nitrogênio foram de 14 sccm e 7 sccm, respectivamente (sccm é uma medida de fluxo que indica centímetros cúbicos padrão por minuto). Os mesmos parâmetros de deposição foram também empregados para os filmes $Nb_{1-x}Al_xN$, apenas variando-se a potência aplicada ao alvo de Al, sendo de 7W para a amostra $Nb_{0.90}Al_{0.10}N$, 36W para a amostra $Nb_{0.70}Al_{0.30}N$, 113W para a amostra $Nb_{0.60}Al_{0.40}N$ e de 150W para a amostra $Nb_{0.40}Al_{0.60}N$. Uma camada fina de Nb foi depositada sobre os substratos de modo anterior aos filmes para favorecer a adesão dos filmes ao substrato. O tempo de deposição para essa camada intermediária foi de 5 minutos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Difração de raios-X

As análises foram conduzidas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física, ambos da UFMG, em difratômetros Panalytical modelo Empyrean equipados com um tubo de cobre em geometria de ângulo rasante de $1,5^\circ$. Os difratogramas foram analisados por meio do *software* Highscore Plus e grafados utilizando-se o *software* Origin Pro 8.0.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura acoplado ao espectrômetro de raios-X por dispersão em energia da marca FEI Company, modelo Quanta FEG 3D. Filmes depositados em substrato de silício monocristalino foram utilizados na análise por EDS, para determinação semi-quantitativa dos teores de Nb e Al, enquanto que os filmes depositados em substratos de aço AISI 316L foram utilizados para obtenção de imagens da seção transversal dos sistemas revestidos.

4.5 TESTES ELETROQUÍMICOS

4.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química UFMG, fazendo uso do potenciostato/galvanostato Autolab B.V. modelo PGSTAT100N.

A célula eletroquímica consistiu de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, representado pelas amostras de interesse; um eletrodo de referência de Ag/AgCl; e um contra-eletrodo de platina. O eletrólito constituiu-se de uma solução salina de NaCl 3,5% (m/V), preparada com reagentes grau P.A. e água deionizada. A área exposta das amostras em contato com a solução eletrolítica foi de 0,9503 cm². Um anel (*O-ring*) composto de material inerte aos elementos do sistema foi utilizado para auxiliar na vedação do sistema. O aparato experimental está representado na Figura 18.

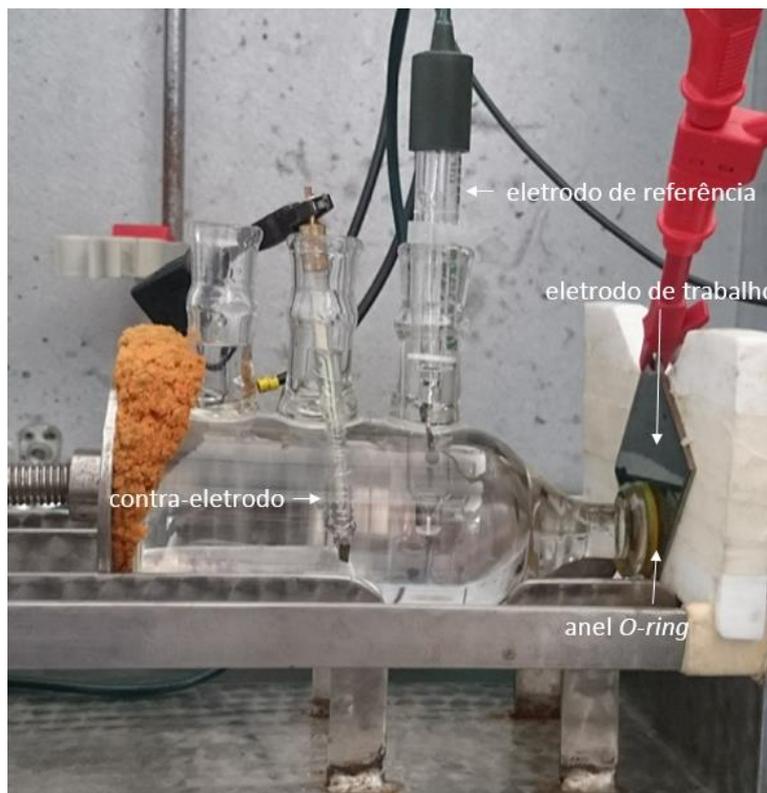


Figura 18 - Montagem experimental para a célula eletrolítica utilizada nos testes eletroquímicos.

Anteriormente ao início dos testes, determinou-se o potencial de circuito aberto (OCP) de cada amostra, caracterizado por uma variação de potencial inferior a 5 mV durante um período superior a 5 minutos. O período de estabilização definido foi de 1800 s.

Após a estabilização do potencial, procedeu-se aos testes de impedância eletroquímica. A faixa de frequências utilizada foi de 10 kHz a 1 mHz, com amplitude de perturbação 10 mV em torno do OCP. Os circuitos equivalentes foram simulados fazendo-se uso do *software* Zview2 2.9 e os gráficos de Nyquist e Bode foram plotados utilizando-se o *software* Origin Pro 8.0. Os testes foram realizados em triplicata e à temperatura ambiente.

Dados de impedância foram também coletados à diversos tempos de imersão, sendo de 24h, 48h, 72h, 7 dias, 14 dias, 21 dias e 30 dias, empregando os mesmos parâmetros experimentais descritos acima. O aparato experimental utilizado nos testes de imersão é representado esquematicamente na Figura 19. A área de exposição, nessas condições de imersão, foi de 4,91 cm².

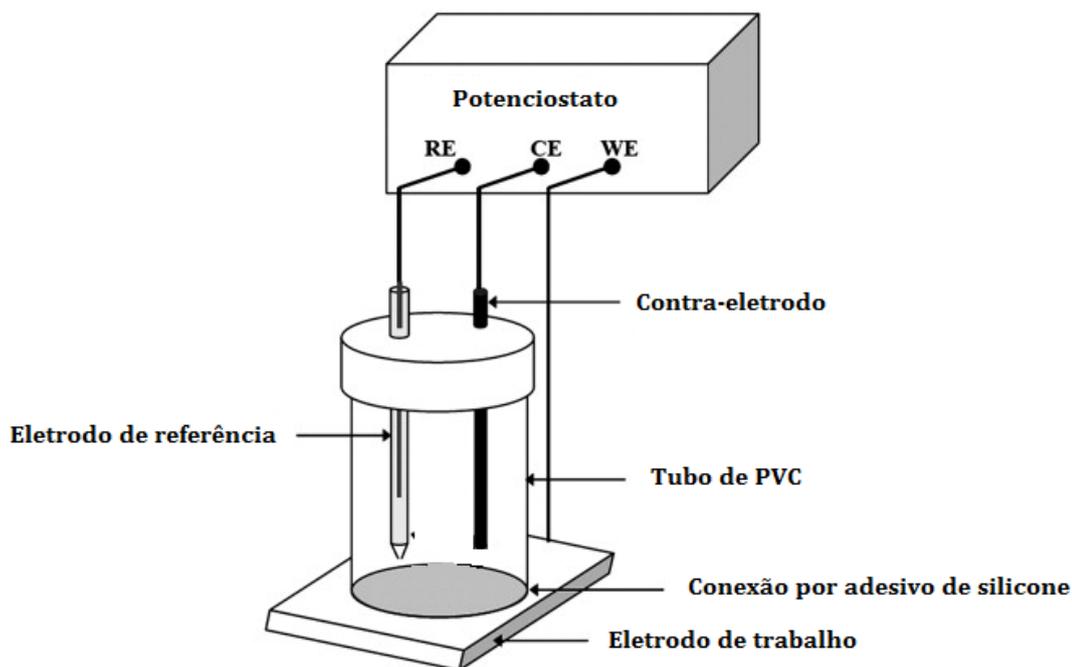


Figura 19 - Esquema do aparato experimental utilizado nos testes de imersão. Adaptado de: ARIANPOUYA et al. (2013).

4.5.2 Polarização potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química UFMG. Os procedimentos, assim como aqueles de EIE, envolveram o uso do potenciostato/galvanostato *Autolab B.V.* modelo PGSTAT100N, eletrólito de solução salina NaCl 3,5% (m/V) e célula eletroquímica de três eletrodos, de mesmos constituintes indicados nos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os testes foram realizados em triplicata.

O potencial eletroquímico da célula foi estabilizado, até o potencial de circuito aberto, como anteriormente, ao início dos testes, por um período 30 minutos. A faixa de varredura variou de -30mV do potencial de corrosão até o potencial de quebra da camada passiva, e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Testes de polarização também foram realizados nas amostras após um período de imersão de 30 dias, em solução salina de NaCl 3,5% (m/V).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE CORROSÃO

Após os testes de imersão por 30 dias as amostras foram analisadas por espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) para avaliação dos produtos de corrosão.

Os testes de espectroscopia Raman foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Os espectros Raman foram adquiridos fazendo uso de um espectrômetro Raman (LabRAM HR, Horiba Jobin Yvon Ltd, Reino Unido, com o software Labspec) com laser de 632,8 nm. O sinal foi recolhido por microscópio Olympus BHX em objetivas de 10 X, 50 X e 100 X e o detector foi o CCD Spectrum One refrigerado com N₂ líquido. Os espectros coletados foram analisados fazendo uso dos softwares Labspec 5 e Origin 8.0.

Os testes de XPS foram realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas. Os espectros foram adquiridos fazendo uso de um espectrômetro K-Alpha XPS (Thermo Scientific) utilizando uma fonte de raios-X monocromática de Al K_α. O tempo de aquisição de dados foi de 100,5 s. Os espectros foram analisados por meio do *software* Thermo Advantage e os dados foram plotados fazendo uso do *software* Origin Pro 8.0.

4.7 OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS

Os testes de oxidação foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em forno tipo mufla, variando-se as temperaturas de oxidação entre 300°C, 450°C, 600°C e 750°C. O período de oxidação foi de 2h e o resfriamento do sistema ocorreu naturalmente. As amostras oxidadas passaram por análises de DRX, para identificação das fases cristalinas presentes após oxidação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Os sistemas revestidos obtidos estão apresentados na Figura 20.

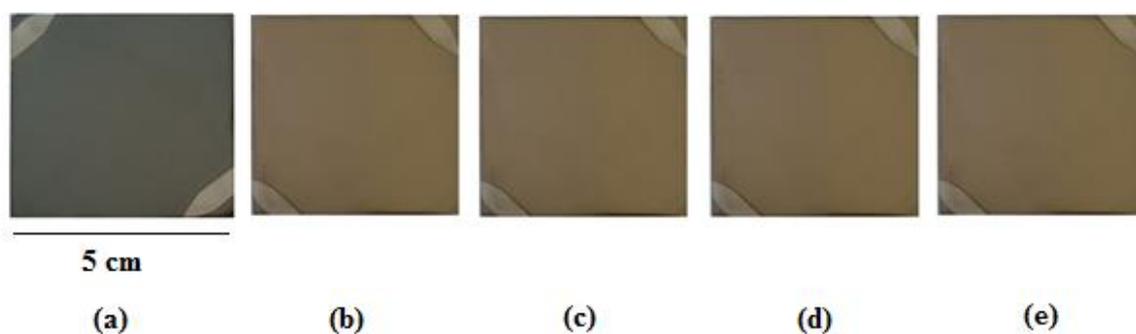


Figura 20 - Filmes produzidos por magnetron sputtering reativo. Da esquerda para direita: (a) $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$, (b) $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$, (c) $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$, (d) $\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$ e (e) NbN .

A coloração dos filmes variou de cinza escuro (NbN , $\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$, $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$) à verde com colorações arroxeadas ($\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$). Filmes de estrutura cristalina cúbica δ - NbN geralmente apresentam uma coloração metálica dourada característica (MERCIER et al., 2014), no entanto, a influência do substrato de aço inoxidável pode ter contribuído para a obtenção uma coloração acinzentada, conforme observado por FRANZ et al. (2010). Já os nitretos ternários, reconhecidamente, apresentam uma ampla variedade de cores (KASSAVETIS et al., 2016). De modo geral, os filmes produzidos possuem aparência uniforme.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para os filmes NbN e $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ são mostrados na Figura 21.

Os filmes NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N, Nb_{0,70}Al_{0,30}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N apresentam a fase cristalina CFC NbN- δ , com orientações (111), (200) e (220), e ligeira tendência à primeira. Para os filmes Nb_{0,70}Al_{0,30}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N, nota-se um pequeno deslocamento dos picos de NbN- δ em direção à ângulos maiores, indicando uma contração da distância interplanar. Esse fato é atribuído à substituição de átomos de Nb por átomos de Al na rede cristalina. Sendo o raio atômico do Al menor em relação ao raio atômico do Nb, tem-se uma redução dos parâmetros de rede. Resultados semelhantes foram observados por BENKAHOUL et al. (2017) e CARVALHO (2016). Em adição aos picos referentes ao NbN- δ , também é possível observar um pico da fase CCC do Nb puro. Esse pico é referente à camada intermediária de nióbio, depositada previamente aos filmes de NbN e Nb_{1-x}Al_xN, para melhora da adesão dos filmes ao substrato de aço inoxidável AISI 316L.

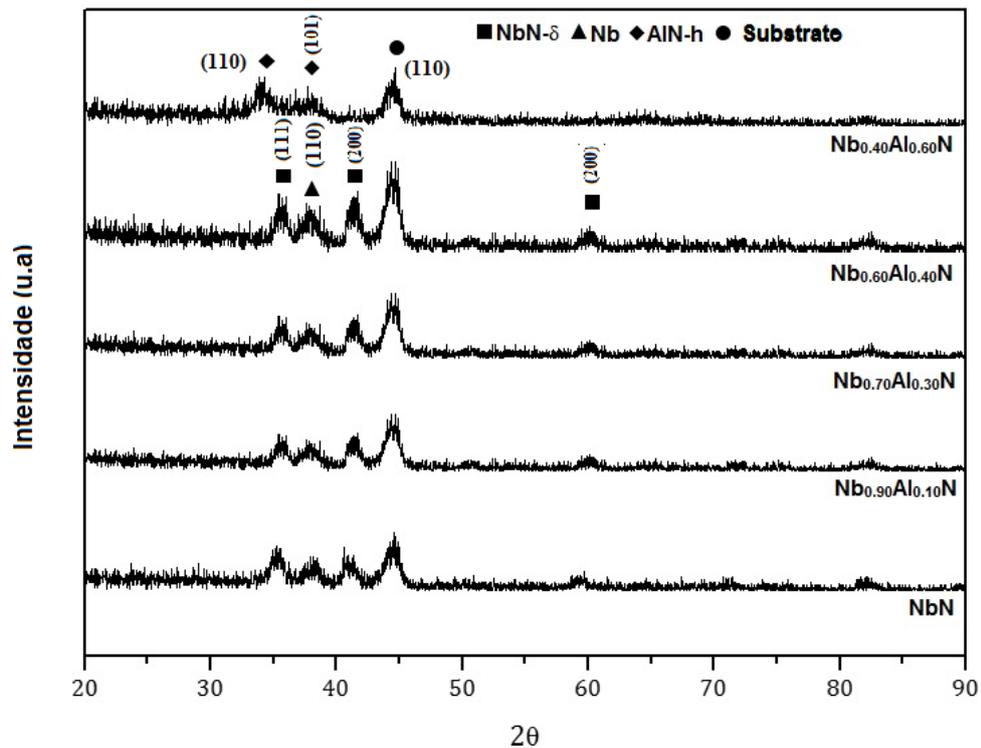


Figura 21 - Difratogramas de raios-X dos filmes NbN e NbAlN.

Altos teores de Al, conforme observado para o filme Nb_{0,40}Al_{0,60}N, levam à formação da fase hexagonal (AlN-h), a fase termodinamicamente estável do AlN (PIERSON, 1996; FRANZ et al., 2010). Nota-se que, nessa concentração, já não são mais visíveis picos referentes às fases NbN- δ e Nb-CCC, sendo um indício de que o limite de solubilidade do Al no nitreto foi excedido. O filme apresentou orientações preferenciais (100) e (101). De fato, BENKAHOUL

et al. (2017) reportam a formação de uma fase AlN-h para filmes $Nb_zAl_yN_x$, com teor de Al ($y/y+z$) iguais ou superiores a 0,44, o que parece concordar com os resultados obtidos.

Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS)
energia (MEV/EDS)

A figura 22 mostra as morfologias da seção transversal dos filmes NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$. A espessura dos filmes, medida por MEV, foi de aproximadamente 1,30 μm para o filme NbN e decresce para cerca de 0,50-0,90 μm para os filmes $Nb_{1-x}Al_xN$. Os filmes mostram uma estrutura colunar, o que concorda com outros trabalhos da literatura (BENKAHOUL et al., 2017; QI et al., 2016; SANDU et al., 2006).

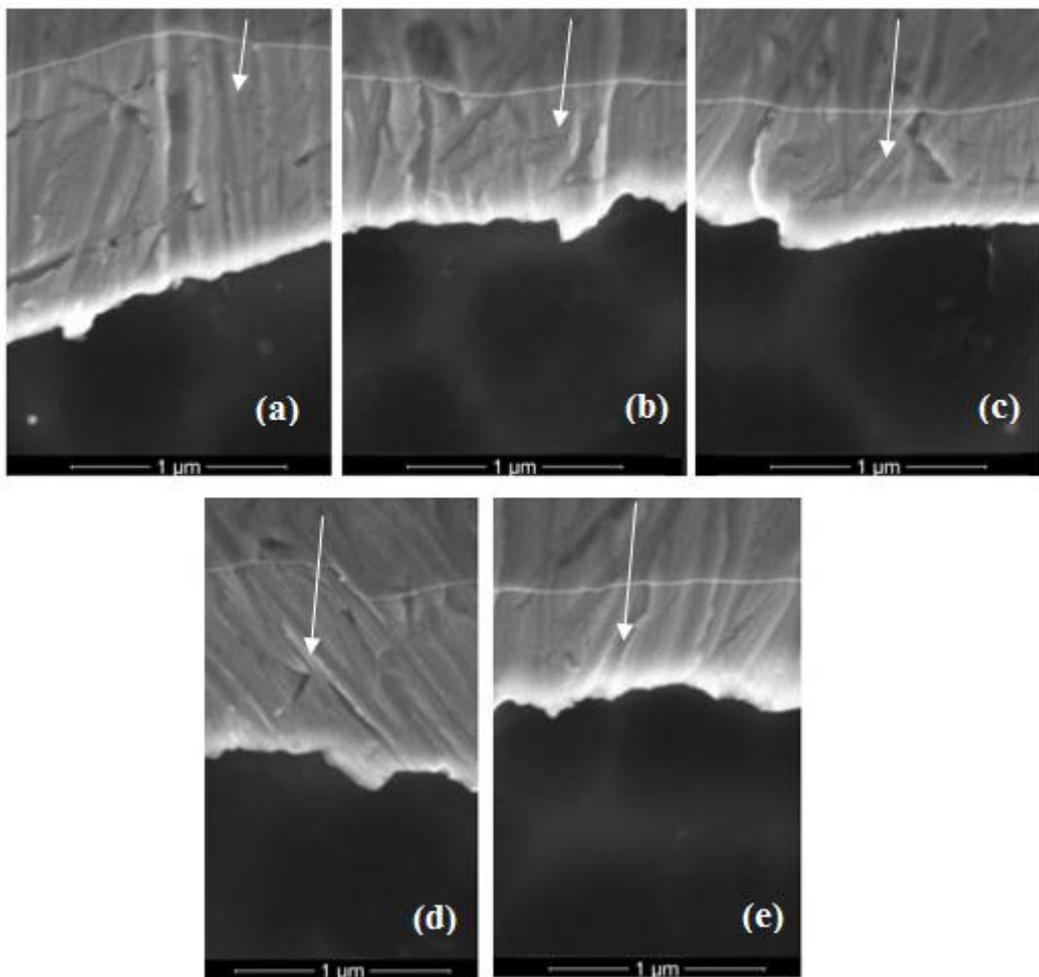


Figura 22 - Morfologias MEV da seção transversal dos filmes (a) NbN, (b) $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$, (c) $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$, (d) $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ e (e) $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

A avaliação semi-quantitativa da composição dos filmes, determinada por EDS em substratos de silício monocristalino é apresentada na

Tabela 2. Maiores potências aplicadas ao alvo de Al, resultaram em filmes de maior concentração atômica de Al. Os resultados se mostram bastante próximos dos valores alvo expressos na nomenclatura de cada amostra.

Tabela 2 - Concentração de Nb e Al (% at.) para os filmes Nb_{1-x}Al_xN.

Amostra	Potência Nb (W)	Potência Al (W)	Nb (% at.)	Al (% at.)
Nb _{0,90} Al _{0,10} N	150	7	89,12 ± 0,30	10,88 ± 0,29
Nb _{0,70} Al _{0,30} N	150	36	70,68 ± 0,56	29,32 ± 0,56
Nb _{0,60} Al _{0,40} N	150	113	60,91 ± 0,31	39,09 ± 0,31
Nb _{0,40} Al _{0,60} N	150	150	39,66 ± 0,23	60,34 ± 0,23

5.3 TESTES ELETROQUÍMICOS

5.3.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância para os sistemas em estudo estão relacionados nas Figuras 23, 24 e 25.

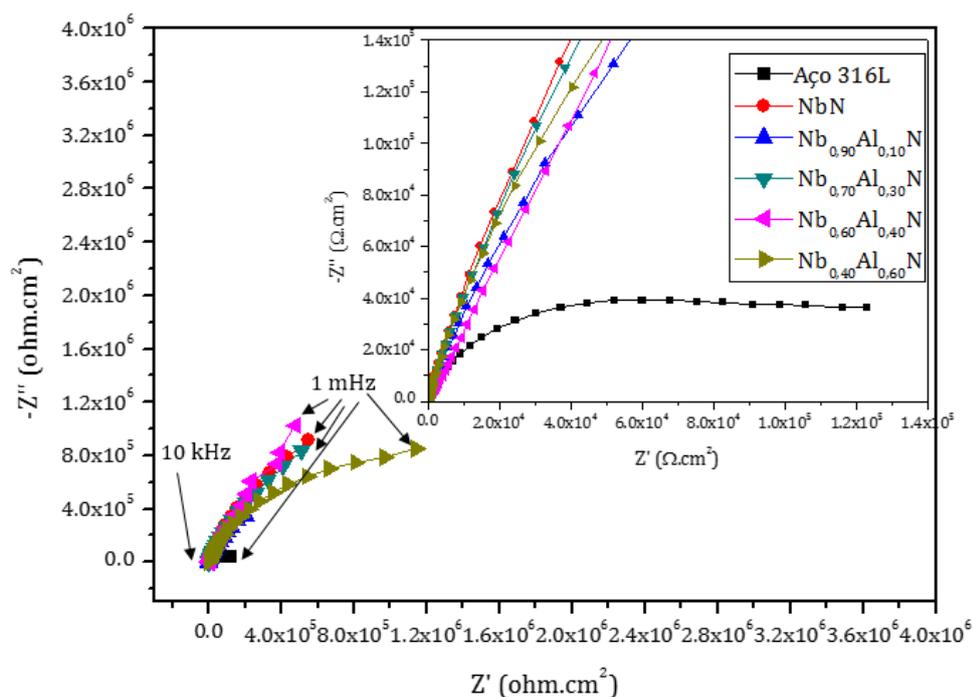


Figura 23 - Diagramas de Nyquist para o aço AISI 316L com e sem revestimento.

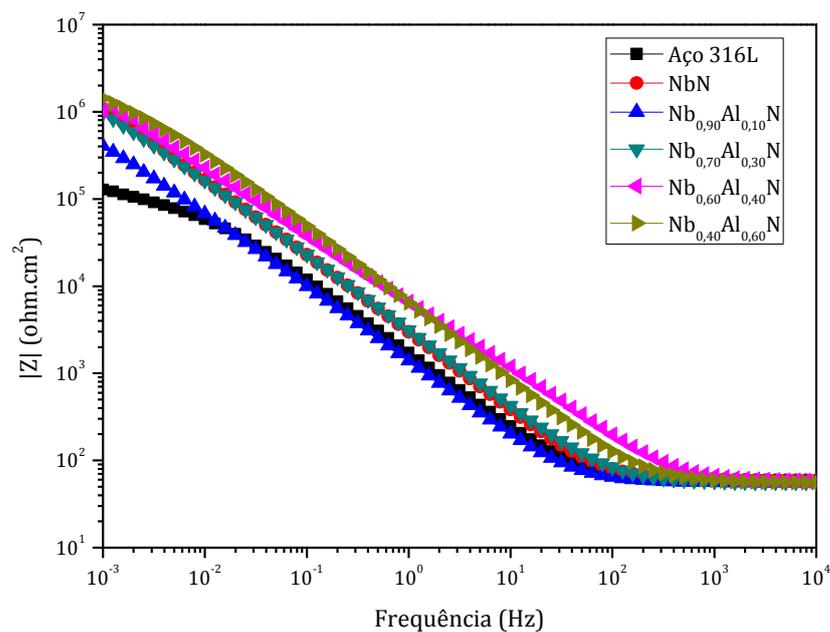


Figura 24 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência para o aço AISI 316L com e sem revestimento.

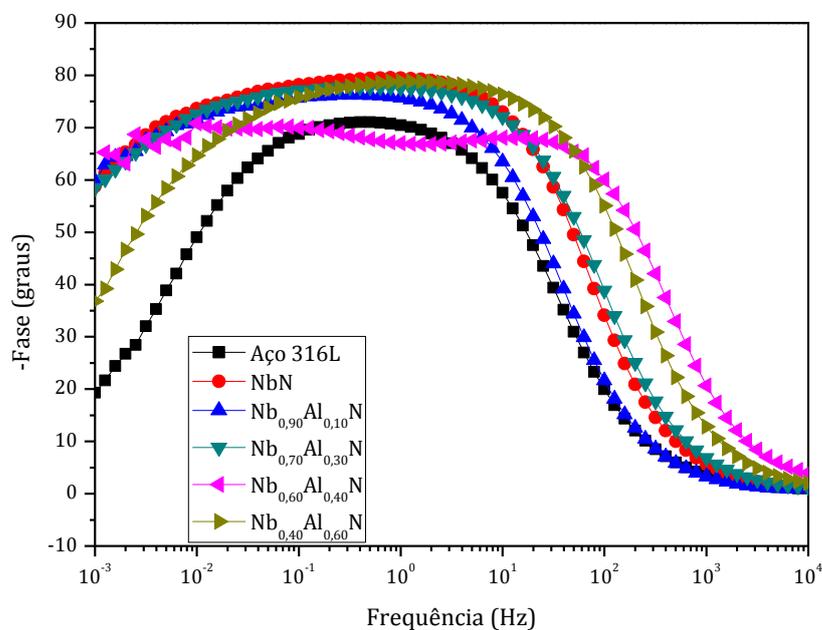


Figura 25 - Diagramas de Bode do ângulo de fase versus a frequência para o aço AISI 316L com e sem revestimento.

Os diagramas de Nyquist (Figura 23) revelam um diâmetro de arco bastante reduzido para o aço AISI 316L, em relação aos sistemas revestidos. O formato das curvas é bastante

semelhante para todos os aços revestidos, não sendo possível observar a formação de dois semicírculos, característica de sistemas que possuem duas constantes de tempo, como discutido anteriormente.

Nos diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência (Figura 24), é observada apenas uma região aproximadamente plana para os aços revestidos (para sistemas que possuem duas constantes de tempo são esperados três platôs – Figura 11). Isso pode ser interpretado como uma indicação de baixa atividade eletroquímica e uma baixa degradação dos filmes. Segundo McCAFFERTY (2010), sistemas que sofrem grande degradação apresentam um deslocamento da curva para baixo, além de um maior número de platôs. A curva relativa ao aço AISI 316L é nitidamente mais baixa em relação às demais, sendo essa a amostra menos resistente à corrosão, nas condições experimentais. O módulo de impedância das amostras revestidas, com exceção do sistema $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$, chegou a uma ordem de $10^6 \Omega \cdot cm^2$, enquanto que para o aço AISI 316L alcançou a ordem de $10^5 \Omega \cdot cm^2$.

Analisando-se os diagramas de Bode do ângulo de fase versus a frequência (Figura 25), nota-se um comportamento capacitivo para todas as amostras em estudo. As amostras revestidas, com exceção da amostra $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, apresentaram ângulos de fase máximos mais próximos de 90° , o que configura uma resposta capacitiva mais pura para valores de frequência elevados (VELASCO et al., 2014). De fato, a presença de um platô, onde o ângulo de fase é mais próximo de 90° , é característico de uma forte resposta capacitiva (LIU et al., 2003) e de uma baixa penetração do eletrólito no filme (VELASCO et al., 2014), comportamento que foi observado para todos os sistemas revestidos, excetuando-se o sistema $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$. Dentre os sistemas estudados, aquele que apresenta um comportamento mais puramente capacitivo é o de revestimento NbN ($79,37^\circ$), seguido pelo revestimento $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$ ($78,84^\circ$).

O pico máximo largo no diagrama de Bode de ângulo de fase versus frequência (Figura 25), observado para os aços revestidos, também pode ser um indicativo de duas constantes de tempo. Para o sistema $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, nota-se mais claramente a presença de dois picos, indicativos de um sistema com duas constantes de tempo. Para o aço AISI 316L sem revestimento, nota-se um pico máximo bem definido ($71,02^\circ$), apontando apenas uma constante de tempo. Em função de tais observações, os circuitos equivalentes representados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** foram propostos para o ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros ajustados estão dispostos na Tabela 3.

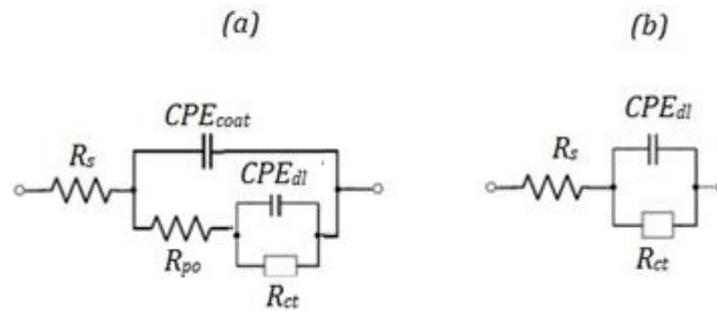


Figura 26 – Circuito elétrico proposto para ajuste dos dados experimentais de EIE (a) sistemas revestidos (b) aço AISI 316L.

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/V.

Sistema	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{coat} ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_{coat}	R_{po} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_{dl}	R_{ct} ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Aço AISI 316L	$58,25 \pm 0,24$	-	-	-	$174,00 \pm 43,00$	-	$0,11 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
NbN	$57,63 \pm 2,31$	$64,02 \pm 1,21$	$0,91 \pm 0,01$	$164,31 \pm 4,25$	$9,07 \pm 2,88$	$0,62 \pm 0,05$	$3,44 \pm 0,35$	$3,60 \pm 0,36$
$\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$	$56,09 \pm 0,80$	$136,93 \pm 5,84$	$0,88 \pm 0,004$	$61,19 \pm 36,59$	$13,00 \pm 1,22$	$0,56 \pm 0,02$	$2,53 \pm 0,73$	$2,59 \pm 0,77$
$\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$	$56,82 \pm 1,24$	$53,43 \pm 11,91$	$0,88 \pm 0,01$	$26,33 \pm 2,61$	$14,03 \pm 3,82$	$0,65 \pm 0,16$	$4,04 \pm 0,17$	$4,07 \pm 0,17$
$\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$	$56,62 \pm 1,75$	$23,03 \pm 1,64$	$0,86 \pm 0,003$	$5,92 \pm 0,50$	$14,84 \pm 3,17$	$0,74 \pm 0,04$	$3,46 \pm 0,12$	$3,47 \pm 0,13$
$\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$	$57,14 \pm 2,57$	$28,96 \pm 1,66$	$0,89 \pm 0,001$	$568,18 \pm 60,10$	$7,62 \pm 0,93$	$0,51 \pm 0,19$	$1,64 \pm 0,14$	$2,21 \pm 0,20$

Analisando a Tabela 3, percebe-se que os valores de R_s são bastante próximos para todas as amostras, em torno $56\text{-}58 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$. Esse resultado era esperado, já que todos os ensaios fizeram uso de uma mesma solução eletrolítica.

As capacitâncias dos revestimentos (CPE_{coat}) NbN, $\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$ foram da ordem de $10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, enquanto que, para os revestimentos $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$, essa capacitância foi da ordem de $10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Valores mais altos de CPE_{coat} estão relacionados a uma maior atividade eletroquímica na interface filme/solução.

Os valores de n_{coat} foram bastante próximos para todos os revestimentos, variando em torno de $0,86\text{-}0,91$. Valores próximos à unidade revelam um alto desempenho dos filmes em termos protetivos (AKBARINEZHAD et al., 2009).

Todos os sistemas revestidos apresentaram valores de CPE_{dl} de uma ordem de grandeza inferior ao obtido para aço não recoberto, o que pode ser associado à uma menor atividade

eletroquímica abaixo do filme, na interface metal-solução (McCAFERTY, 2010). Os melhores resultados, do ponto de vista protetivo, foram alcançados para os filmes de $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ ($CPE_{coat} = 7,62 \times 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$) e NbN ($CPE_{coat} = 9,07 \times 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$).

Os valores de n_{dl} se afastaram mais da unidade em relação aos valores de n_{coat} , variando em torno de 0,51-0,74. Mais uma vez o sistema $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ apresenta o melhor resultado em termos de resistência à corrosão, sendo aquele que mais se aproxima da unidade e de uma resposta mais puramente capacitiva na interface substrato-solução.

Segundo CURKOVIC et al. (2013), altos valores da resistência dos poros do revestimento indicam que o eletrólito tem penetração reduzida no revestimento, que deve ser, no caso, pouco poroso. Dentre os filmes produzidos, uma maior porosidade deve ser esperada para o filme $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ ($R_{po} = 5,92 \times 10^3 \Omega.cm^2$), enquanto que uma menor porosidade é esperada para o sistema $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ ($R_{po} = 5,68 \times 10^5 \Omega.cm^2$). De fato, a resistência dos poros do filme $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ é de uma a duas ordens de grandeza superior aos demais filmes, sendo um indicativo de um comportamento melhorado em termos de corrosão em relação aos demais recobrimentos. McCAFFERTY (2010) destaca a importância de R_{po} na avaliação da degradação das propriedades protetivas dos recobrimentos.

A resistência à transferência de carga revela, mais uma vez, um comportamento melhorado em termos de corrosão para os aços revestidos em relação ao aço não revestido. Os valores de R_{ct} para os sistemas revestidos foi da ordem de $10^6 \Omega.cm^2$ enquanto que para aço AISI 316L foi da ordem de $10^5 \Omega.cm^2$. Dentre os filmes testados, o melhor desempenho, no parâmetro em questão, foi alcançado pelo revestimento de $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$ com $R_{ct} = 4,04 \times 10^6 \Omega.cm^2$.

A resistência à polarização (R_p) de cada uma das amostras pode ser determinada pela soma de todos os elementos resistivos do circuito, com exceção da resistência da solução (CURKOVIC et al., 2013; SOARES, 2016):

$$R_p = R_{po} + R_{ct} \quad (33)$$

A resistência à polarização do aço AISI 316L sem revestimento é mais de vinte vezes inferior à dos sistemas revestidos. Todos os filmes testados apresentam valores de R_p da ordem de $10^6 \Omega.cm^2$.

Os espectros de impedância para os sistemas em estudo após períodos de imersão de 24h, 48h, 72h, 7 dias, 14 dias, 21 dias e 30 dias estão dispostos nas Figuras 27 a 31.

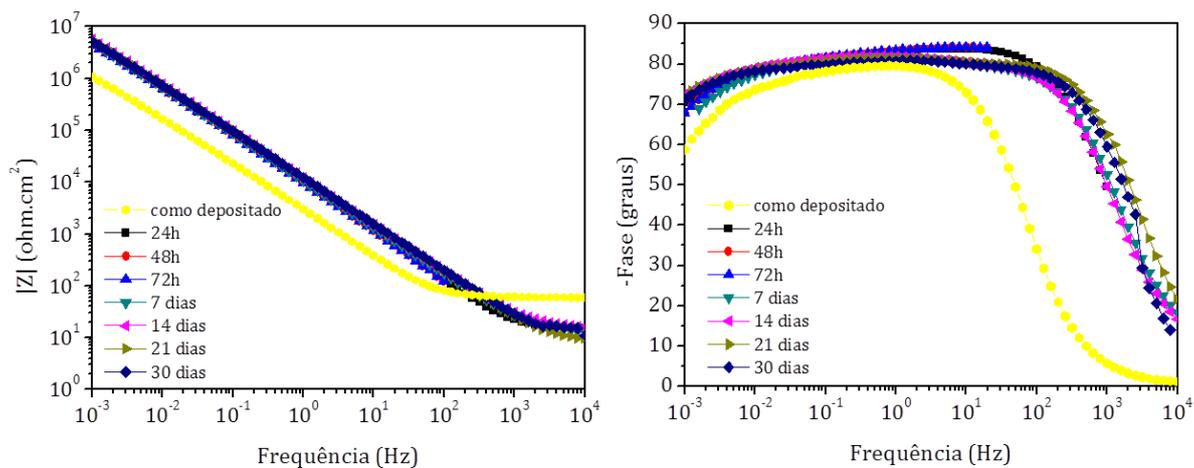


Figura 27 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme NbN em diferentes tempos de imersão.

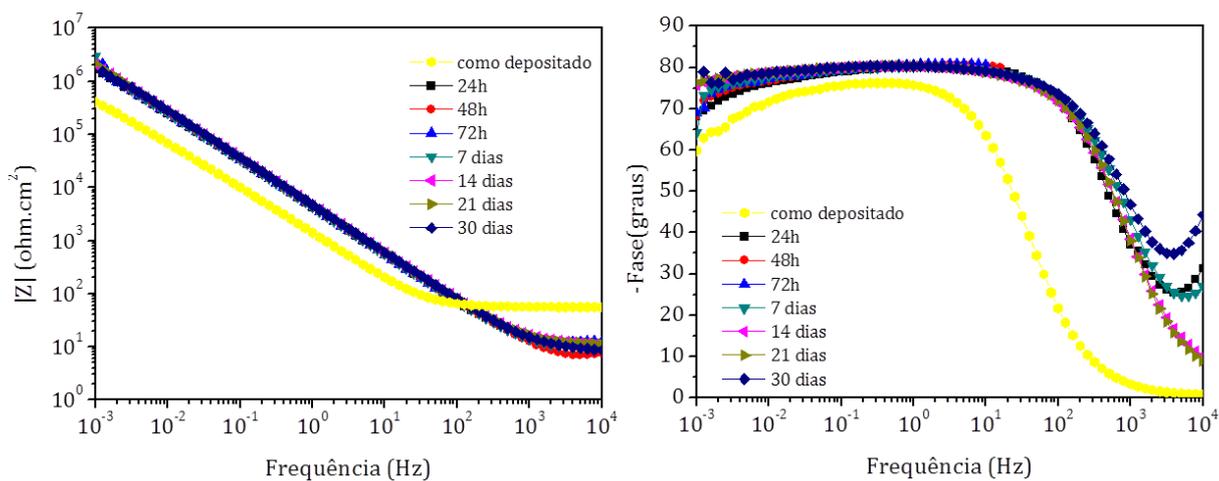


Figura 28 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme Nb_{0,90}Al_{0,10}N em diferentes tempos de imersão.

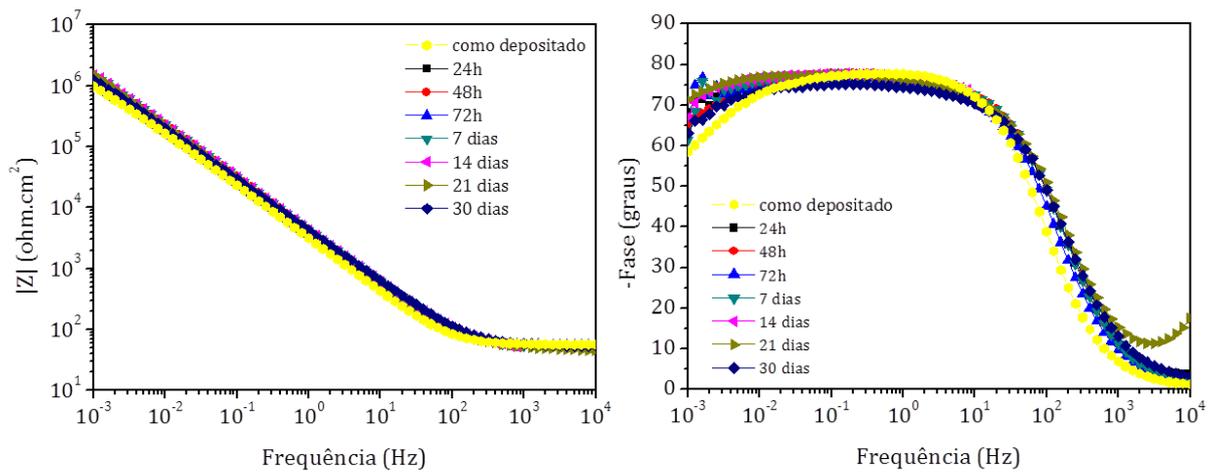


Figura 29 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$ em diferentes tempos de imersão.

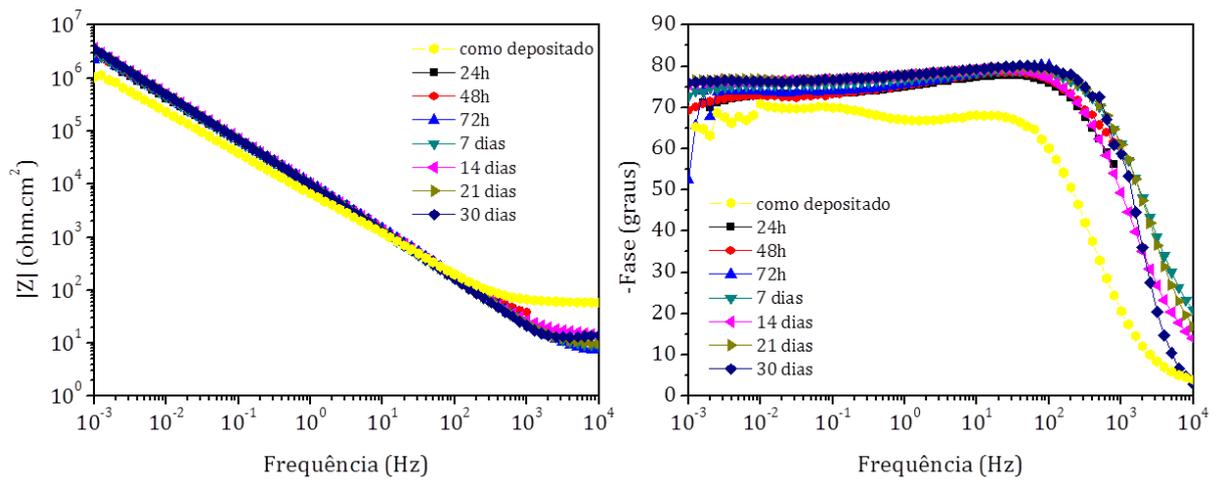


Figura 30 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ em diferentes tempos de imersão.

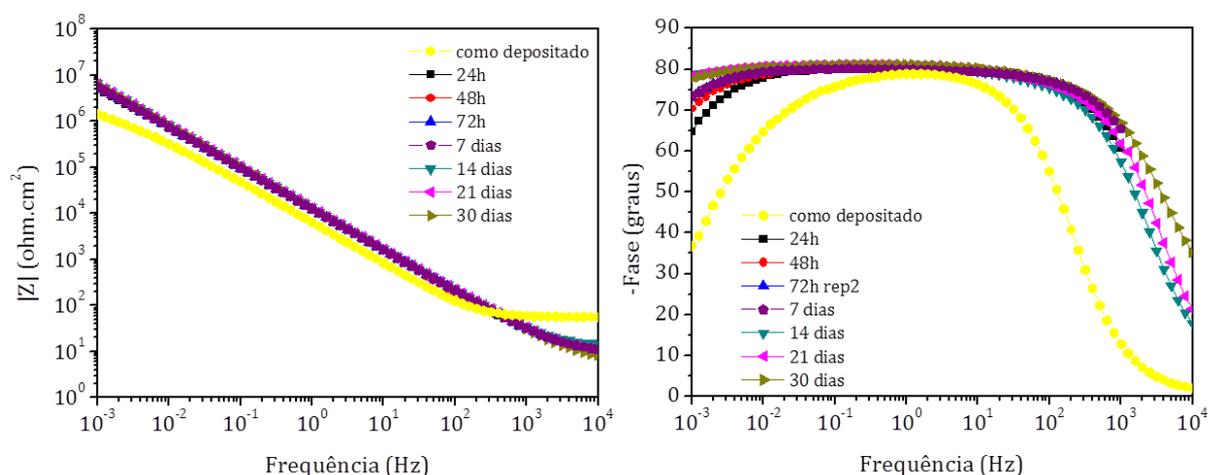


Figura 31 - Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência e do ângulo de fase versus frequência para o sistema revestido com filme Nb_{0,40}Al_{0,60}N em diferentes tempos de imersão.

Nos diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência, mais uma vez, se observa apenas uma região aproximadamente plana para os sistemas. Nota-se curvas mais altas à medida que o tempo de imersão aumenta para todos os revestimentos, indicando um aumento do módulo de impedância.

Nos diagramas de Bode do ângulo de fase versus frequência observa-se pouca variação na posição dos picos ao longo do tempo de imersão, indicando uma estabilidade dos filmes testados (LIU et al., 2003). Adicionalmente, observa-se um aumento da altura e um alargamento desses picos com o tempo de imersão, o que aponta para uma resposta mais capacitiva e indica a presença de duas constantes de tempo. Novamente, o sistema Nb_{0,60}Al_{0,40}N mostra mais claramente a presença de dois picos, indicativos de sistemas com duas constantes de tempo. Em função de tais observações, o circuito elétrico representado na Figura 26a foi proposto para o ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros ajustados estão dispostos na Tabela 4.

Os valores de CPE_{coat} oscilam entre diminuição e crescimento ao longo do tempo para os filmes em estudo. Quando os valores CPE_{coat} crescem, ocorre um aumento da porosidade e da área de exposição, devido à formação de pites. Esses pites são posteriormente bloqueados por óxidos protetores, acarretando em uma diminuição dos valores de CPE_{coat} (LIU; BI; MATTHEWS, 2001). Em relação aos dados iniciais (Tabela 3), os filmes NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N sofreram uma diminuição de uma ordem de grandeza nos valores de CPE_{coat} ao final de 30 dias, enquanto que os demais filmes mantiveram valores de mesma ordem

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/V em diferentes tempos de imersão.

Sistema	Tempo de imersão	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE _{coat} ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n _{coat}	R _{po} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE _{dI} ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n _{dI}	R _{ct} ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _p ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
NbN	24h	4,57	10,3	0,84	24,48	9,2	0,99	24,10	24,10
	48h	97,93	0,7	0,86	224,10	18,2	0,89	19,80	19,80
	72h	5,25	$2,9 \times 10^{-3}$	0,86	6,70	44,0	0,84	0,58	0,58
	7 dias	10,38	7,6	0,92	12,93	10,0	0,88	13,80	13,80
	14 dias	13,06	4,6	0,95	12,32	11,2	0,88	33,40	33,40
	21 dias	7,36	4,3	0,96	5,68	11,4	0,87	36,00	36,00
	30 dias	6,39	2,7	0,99	12,77	13,1	0,87	34,50	34,50
Nb _{0,90} Al _{0,10} N	24h	8,96	31,7	0,86	14,26	15,1	0,95	3,31	3,31
	48h	3,46	12,9	0,97	36,80	32,7	0,85	1,18	1,18
	72h	12,12	$5,4 \times 10^{-3}$	0,83	23,05	46,1	0,90	9,90	9,90
	7 dias	8,21	36,9	0,90	101,20	7,5	0,86	2,69	2,69
	14 dias	10,24	20,0	0,91	8,87	21,8	0,86	27,10	27,10
	21 dias	10,10	15,2	0,91	3,60	26,1	0,88	26,90	26,90
	30 dias	6,21	24,4	0,90	22,69	17,0	0,88	9,26	9,26
Nb _{0,70} Al _{0,30} N	24h	52,80	46,2	0,86	$2,36 \times 10^4$	1,0	1,00	3,81	3,83
	48h	52,88	35,0	0,90	$1,19 \times 10^3$	11,6	0,76	7,30	7,30
	72h	54,46	52,0	0,87	$5,79 \times 10^3$	4,6	0,75	3,61	3,62
	7 dias	52,17	43,7	0,88	$6,37 \times 10^3$	3,8	0,80	4,97	4,98
	14 dias	58,95	4,4	0,87	121,90	43,2	0,86	27,60	27,60
	21 dias	48,48	46,4	0,86	$7,85 \times 10^3$	3,4	0,88	14,50	14,50
	30 dias	52,94	50,6	0,84	$1,62 \times 10^5$	0,5	0,84	5,51	5,67
Nb _{0,60} Al _{0,40} N	24h	17,88	18,4	0,89	$4,17 \times 10^4$	6,1	0,71	35,70	35,70
	48h	11,62	19,0	0,87	$1,79 \times 10^5$	4,1	0,71	43,40	43,60
	72h	10,95	18,8	0,88	$1,32 \times 10^5$	4,0	0,70	45,30	45,40
	7 dias	7,82	19,0	0,90	$3,89 \times 10^4$	4,7	0,71	$3,26 \times 10^2$	$3,26 \times 10^2$
	14 dias	14,14	18,2	0,90	$1,09 \times 10^5$	3,3	0,79	5,87	5,98
	21 dias	8,62	16,4	0,91	$1,71 \times 10^4$	4,8	0,71	38,90	38,90
	30 dias	14,15	0,18	0,91	19,53	21,4	0,85	25,20	$2,52 \times 10^2$
Nb _{0,40} Al _{0,60} N	24h	1,86	$5,0 \times 10^{-3}$	0,87	9,86	16,4	0,89	18,70	18,70
	48h	238,6	$9,8 \times 10^{-2}$	0,87	113,90	15,9	0,89	31,60	31,60
	72h	3,23	9,5	0,89	49,58	6,1	0,88	48,50	48,50
	7 dias	7,65	12,0	0,89	230,40	3,4	0,89	74,30	74,30
	14 dias	13,24	13,0	0,90	$1,39 \times 10^3$	1,4	0,91	$1,64 \times 10^2$	$1,64 \times 10^2$
	21 dias	9,91	13,1	0,90	$1,48 \times 10^3$	1,4	0,91	$1,46 \times 10^2$	$1,46 \times 10^2$
	30 dias	5,55	10,7	0,90	64,07	3,9	0,89	$1,17 \times 10^2$	$1,17 \times 10^2$

de grandeza. Os resultados apontam para a formação de uma camada de óxido protetora na superfície dos filmes.

Os valores de n_{coat} cresceram em relação aos seus valores anteriores à imersão (Tabela 3) e sofreram pouca variação ao longo do período, permanecendo em torno de 0,90 para todos os filmes. Os resultados são um indicativo de que os filmes não sofreram mudanças significativas durante o período de imersão (LI et al., 2004). Valores próximos à unidade apontam para um comportamento fortemente capacitivo na interface filme-solução, indicando baixa condutividade nessa região e bom desempenho do filme em termos de proteção contra a corrosão eletroquímica no meio estudado (AKBARINEZHAD et al., 2009).

Os valores de R_{po} também sofreram variações de crescimento e diminuição ao longo do período de imersão. Ao final de 30 dias, os valores de R_{po} foram, em geral, de 2-4 ordens de grandeza mais baixos em relação às medidas iniciais (Tabela 3), com exceção do revestimento $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$, que apresentou um aumento de uma ordem de grandeza. A resistência dos poros do revestimento é inversamente proporcional à área degradada, que tende a aumentar ao longo do período de imersão (LIU; BI; MATTHEWS, 2001), o que justifica os valores em geral mais baixos observados.

Assim como os valores obtidos para CPE_{coat} , os valores de CPE_{dl} também oscilaram entre diminuição e crescimento ao longo do tempo. Em relação aos dados iniciais (Tabela 3), os filmes $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ sofreram uma diminuição de uma ordem de grandeza nos valores de CPE_{dl} ao final de 30 dias, enquanto que os demais filmes mantiveram valores de mesma grandeza.

Os valores de n_{dl} , após imersão, foram, em geral, mais próximos da unidade, indicando uma forte resposta capacitiva na interface substrato-solução, em função de uma diminuição da condutividade.

A resistência à transferência de carga, assim como todos os demais parâmetros em estudo, sofreu oscilações ao longo do período de 30 dias de imersão. Os valores ao final de 30 dias foram, em geral, uma ordem de grandeza superiores aos valores iniciais, chegando a ordem de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. O filme $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ foi a única exceção, sofrendo um aumento de duas ordens de grandeza no valor de R_{ct} , alcançando $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Os resultados mostram um crescimento de R_{ct} ao final de 30 dias de imersão, indicando que a resistência à corrosão do substrato de aço AISI 316L foi melhorada pelos filmes de NbN e $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. No entanto, ocorreu uma redução nos valores de R_{po} o que aponta para o fato de que os filmes em estudo não são completamente imunes à penetração

do eletrólito através de seus poros. A natureza protetiva de revestimentos se relaciona a ambos R_{po} e R_{ct} , sendo tanto maior quanto maior forem seus valores (PILLIS et al., 2016), desse modo a resistência à polarização R_p ($R_{po} + R_{ct}$) pode ser tomada como elemento comparativo entre os filmes, sendo que a capacidade protetiva dos filmes após 30 dias de imersão segue: $Nb_{0,60}Al_{0,40}N > Nb_{0,40}Al_{0,60}N > NbN > Nb_{0,90}Al_{0,10}N > Nb_{0,70}Al_{0,30}N$.

5.3.2 Polarização potenciodinâmica

A Figura 32 representa as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 316L com e sem revestimento. A Tabela 5 sumariza os valores de E_{corr} , E_{trans} e i_{pass} obtidos através das curvas de polarização da Figura 32.

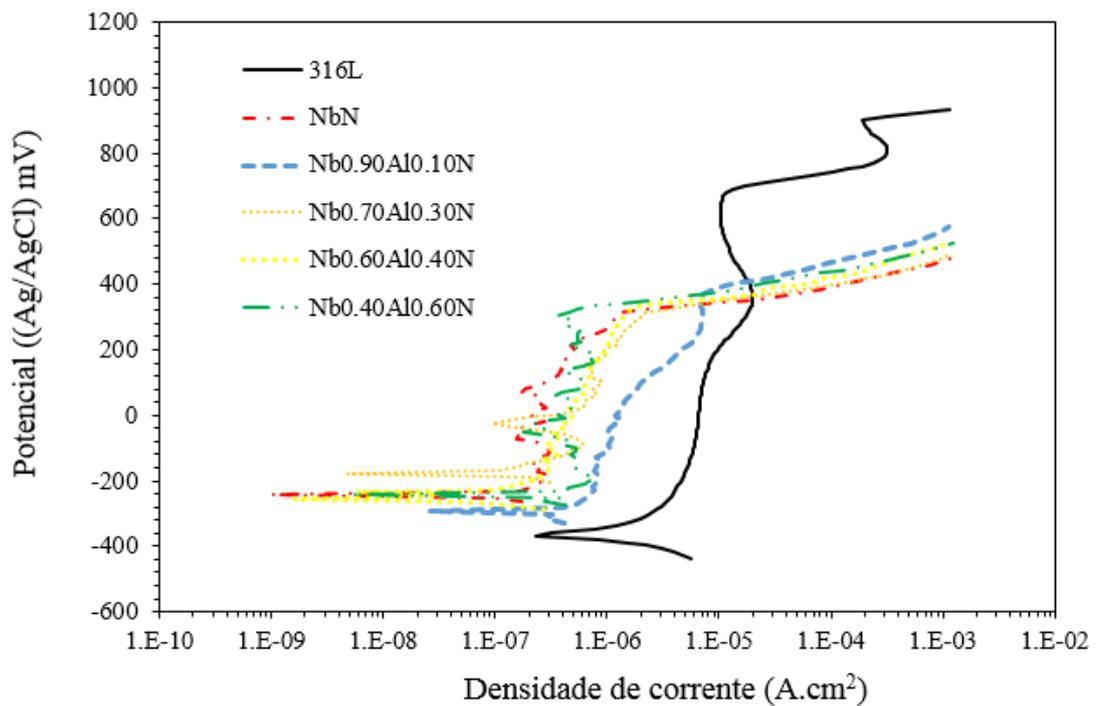


Figura 32 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os sistemas de aço AISI 316L com e sem revestimento.

Tabela 5 - E_{corr} , E_{trans} e i_{pass} obtidos através das curvas de polarização para os sistemas de aço AISI 316L com e sem revestimento.

	Aço 316L	NbN	Nb _{0,90} Al _{0,10} N	Nb _{0,70} Al _{0,30} N	Nb _{0,60} Al _{0,40} N	Nb _{0,40} Al _{0,60} N
E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	-408,34 ± 13,32	-231,04 ± 14,67	-302,90 ± 17,04	-177,32 ± 76,07	-256,67 ± 21,07	-241,87 ± 15,82
E_{trans} (mV _{Ag/AgCl})	709,98 ± 20,47	348,04 ± 7,55	371,85 ± 11,43	317,37 ± 32,37	337,51 ± 24,44	322,10 ± 23,33
i_{pass} (A.cm ⁻²)	(1,05 ± 0,37) x 10 ⁻⁵	(4,95 ± 0,71) x 10 ⁻⁷	(2,91 ± 0,06) x 10 ⁻⁶	(9,16 ± 1,83) x 10 ⁻⁷	(6,90 ± 0,43) x 10 ⁻⁷	(4,81 ± 0,60) x 10 ⁻⁷

Claramente os potenciais de corrosão (E_{corr}) dos sistemas de aço AISI 316L revestido foram mais positivos em relação ao aço sem revestimento, indicando uma maior nobreza, no sentido termodinâmico, em termos de corrosão. O E_{corr} mais nobre, dentre os sistemas revestidos, ocorreu para o filme Nb_{0,70}Al_{0,30}N, enquanto que o menos nobre foi relacionado ao filme Nb_{0,90}Al_{0,10}N.

As densidades de corrente de passivação (i_{pass}) dos sistemas revestidos foi de 1-2 ordens de grandeza inferiores àquela do aço não-revestido, mais uma vez indicando que os filmes atuaram como uma barreira protetora à corrosão.

A diferença entre E_{corr} e E_{trans} está relacionada à proteção dos filmes. Dentre os revestimentos, o filme Nb_{0,90}Al_{0,10}N aparenta uma maior capacidade protetiva, enquanto que o filme Nb_{0,70}Al_{0,30}N aparenta a menor capacidade protetiva. Os demais filmes apresentam comportamento bastante semelhante.

Notam-se ruídos na região de passivação para os sistemas revestidos, indicando uma instabilidade do filme passivo. Esse fenômeno ocorre devido à remoção de íons metálicos da camada de passivação, que formam complexos metálicos solúveis com os íons cloreto em solução. Os sítios vazios desses íons metálicos são posteriormente recompostos por uma nova camada passiva. As sucessivas quebras e recomposições da camada passiva são responsáveis pelos ruídos observados na região passiva para os sistemas revestidos (BAIRI et al., 2010).

A Figura 33 representa as curvas de polarização potenciodinâmica para os sistemas revestidos após imersão por 30 dias em solução NaCl 3,5% (m/V). A Tabela 6 sumariza os valores de E_{corr} , E_{trans} e i_{pass} obtidos através das curvas de polarização da Figura 33.

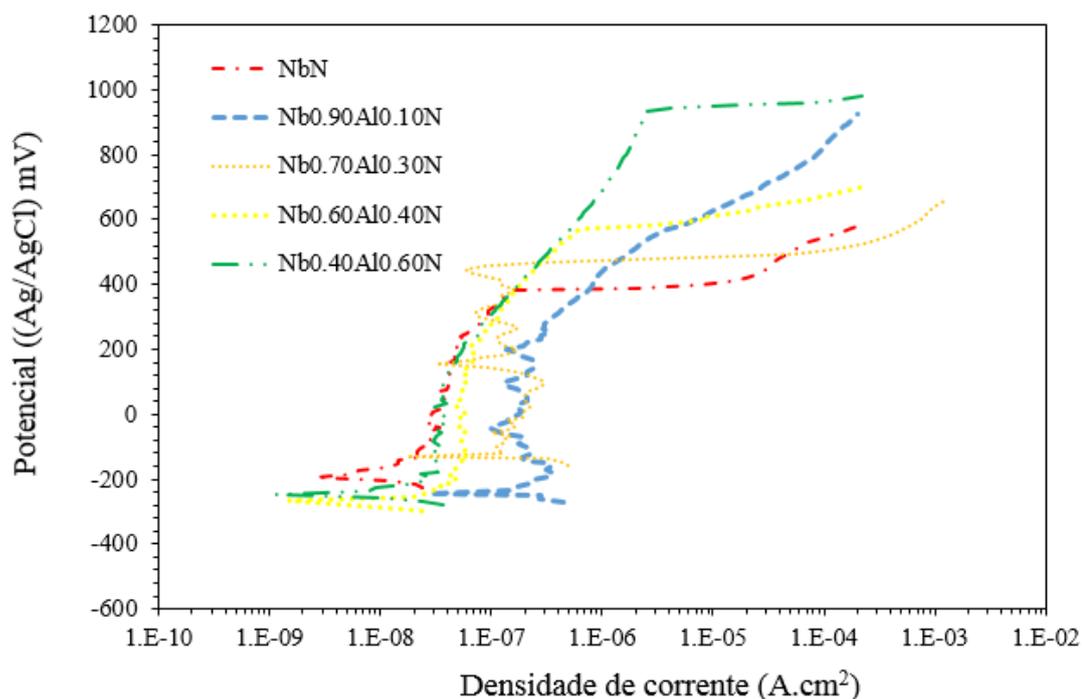


Figura 33 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os sistemas de aço AISI 316L revestido após 30 dias de imersão em solução NaCl 3,5% (m/V).

Tabela 6 - E_{corr} , E_{trans} e i_{pass} obtidos através das curvas de polarização para os sistemas de aço AISI 316L revestido após imersão por 30 dias em solução NaCl 3,5% (m/V).

	NbN	Nb _{0,90} Al _{0,10} N	Nb _{0,70} Al _{0,30} N	Nb _{0,60} Al _{0,40} N	Nb _{0,40} Al _{0,60} N
E_{corr} (mV Ag/AgCl)	-193,94	-242,61	-128,49	-266,27	-246,89
E_{trans} (mV Ag/AgCl)	380,10	401,92	455,61	559,54	891,11
i_{pass} (A.cm ⁻²)	$5,39 \times 10^{-8}$	$2,78 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-7}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$4,71 \times 10^{-7}$

Os potenciais de corrosão após 30 dias de imersão se tornaram mais positivos em relação às condições iniciais (Tabela 5), indicando uma melhora em termos de resistência à corrosão (WANG, 2012) e confirmando os resultados de EIE. Após 30 dias, o E_{corr} mais nobre dentre os sistemas revestidos se manteve para o filme Nb_{0,70}Al_{0,30}N, enquanto que o menos nobre foi relacionado ao filme Nb_{0,60}Al_{0,40}N.

As densidades de corrente de passivação após 30 dias de imersão foram uma ordem de grandeza inferiores para os filmes Nb_{0,90}Al_{0,10}N, Nb_{0,70}Al_{0,30}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N, e da mesma ordem de grandeza para os filmes NbN e Nb_{0,40}Al_{0,60}N. Ao final de 30 dias, todos os filmes apresentam densidade de corrente de passivação da ordem de 10^{-7} A.cm⁻².

Assim como nos filmes como depositados, notam-se ruídos na região de passivação, que ocorrem devido à mecanismos de dissolução e recomposição da camada passiva, conforme discutido anteriormente.

Após 30 dias de imersão, a região de passivação torna-se mais pronunciada para os filmes $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$, $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ e $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$, respectivamente, em relação aos valores iniciais. A capacidade protetiva dos filmes após o período de 30 dias imersão ocorre como segue: $Nb_{0,40}Al_{0,60}N > Nb_{0,60}Al_{0,40}N > Nb_{0,70}Al_{0,30}N > NbN > Nb_{0,90}Al_{0,10}N$.

A porosidade (P) de filmes cerâmicos depositados por técnicas de PVD pode ser determinada por meio de medidas eletroquímicas, segundo a Equação 34 (LIU et al., 2003; LINS et al., 2006):

$$P(\%) = \left(\frac{R_{p,s}}{R_p} \right) \times 10^{\frac{-|\Delta E_{corr}|}{\beta_a}} \quad (34)$$

onde $R_{p,s}$ é a resistência à polarização do substrato, R_p é a resistência à polarização do sistema revestido, ΔE_{corr} é a diferença entre o potencial de corrosão do substrato e do sistema revestido e β_a é o coeficiente anódico de Tafel do substrato. O valor de $R_{p,s}$ ($1,13 \times 10^5 \Omega.cm^2$) foi determinado por meio da técnica de EIE enquanto que β_a (745,95 mV/década) foi determinado pela análise de Tafel dos dados de polarização potenciodinâmica do substrato de aço AISI 316L, fazendo uso do software Nova 2.1. Na análise de Tafel do substrato, o peso equivalente foi determinado como 24,7228 g/mol de acordo com a norma ASTM-G102-89, a densidade, fornecida pelo fabricante, foi de $8 g/cm^3$ e a área superficial foi de $0,9502 cm^2$.

Os valores calculados para a porosidade dos filmes antes e após imersão por 30 dias em solução NaCl 3,5% (m/V) estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Porosidade dos revestimentos NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$ determinada por testes eletroquímicos.

Tempo de imersão	NbN		$Nb_{0,90}Al_{0,10}N$		$Nb_{0,70}Al_{0,30}N$		$Nb_{0,60}Al_{0,40}N$		$Nb_{0,40}Al_{0,60}N$	
	R_p ($M\Omega.cm^2$)	P (%)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	P (%)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	P (%)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	P (%)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	P (%)
0h	3,60	0,031	2,59	0,044	4,07	0,028	3,47	0,033	2,21	0,051
30 dias	34,50	0,0033	9,26	0,012	5,67	0,020	252,8	0,00045	117,0	0,00097

A porosidade inicial dos filmes apresentou pouca variação entre os sistemas testados, com a maioria dos filmes apresentando valores dentro de uma ordem de grandeza de 10^{-2} . Apenas o filme $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ apresentou porosidade da ordem de 10^{-1} .

Após 30 dias de imersão em solução salina, os filmes $\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$ mantiveram porosidades na mesma ordem de grandeza (10^{-2}). O filme NbN sofreu redução de porosidade em uma ordem de grandeza. Já os filmes $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ sofreram redução nas suas porosidades em duas ordens de grandeza.

A resistência à corrosão de filmes de nitreto é altamente dependente de sua microestrutura. Filmes de NbN crescem em estruturas colunares, que geralmente levam à alta porosidade, fornecendo canais de difusão para a penetração de eletrólitos. Com a incorporação de Al à estrutura, defeitos microestruturais são introduzidos e a porosidade tende a aumentar, como observado na Tabela 7. No caso do filme $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$, os átomos de Nb ocupam posições substitucionais na rede AlN -h, sendo responsáveis por grandes distorções, devido à diferença de raio atômico entre Al e Nb , e explicando a maior porosidade calculada para este filme. À medida que o tempo de imersão aumenta, produtos de corrosão são formados, preferencialmente em regiões ricas em defeitos. Os óxidos/hidróxidos resultantes bloqueiam a penetração do eletrólito, melhorando a resistência à corrosão e reduzindo a porosidade dos filmes (LIANG et al., 2019). Tomando a porosidade após 30 dias de imersão em solução salina como elemento comparativo entre os filmes, segue que uma maior capacidade protetiva ocorre de acordo com: $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N} > \text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N} > \text{NbN} > \text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N} > \text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$.

De modo geral, os resultados de polarização potenciodinâmica e de EIE parecem concordar entre si, indicando um comportamento superior em termos de resistência à corrosão para os filmes $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ em relação aos demais. O filme $\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$ aparenta o pior comportamento em termos de corrosão eletroquímica.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE CORROSÃO

Espectros Raman coletados em regiões de corrosão localizada na superfície dos filmes após 30 dias de imersão estão representados na Figura 34. Uma banda larga e fraca

na região de $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ pode ser associada à formação de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo (HSIEH et al., 2004).

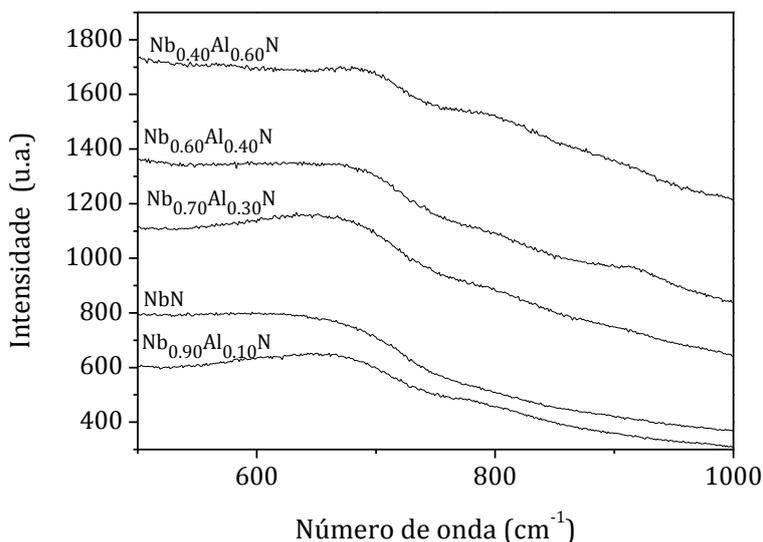


Figura 34 - Espectros Raman de regiões de corrosão localizada após 30 dias de imersão para os diferentes filmes em estudo.

Para confirmar os produtos de corrosão após 30 dias de imersão em solução salina, o filme $\text{Nb}_{0.40}\text{Al}_{0.60}\text{N}$ foi investigado por meio da técnica de XPS. Os espectros de XPS ajustados estão representados na Figura 35. O espectro Nb 3d mostra dois picos em energias de ligação de 209,68 eV e 206,88 eV, que são atribuídos ao Nb 3d_{3/2} e Nb 3d_{5/2} do composto Nb_2O_5 (QI et al., 2016; BARSHILIA et al., 2008; ROMERO et al., 2013). O espectro O 1s apresenta picos em energias de ligação de 531,77 eV e 532,47 eV podem ser atribuídos ao grupo hidroxila Al-O-H (IATSUNSKYI et al., 2015) e ao composto Nb_2O_5 (BARSHILIA et al., 2008), respectivamente. Os resultados de XPS e da espectroscopia Raman confirmam a formação de uma camada superficial protetora, composta por Nb_2O_5 e $\text{Al}(\text{OH})_3$, após o período de imersão por 30 dias.

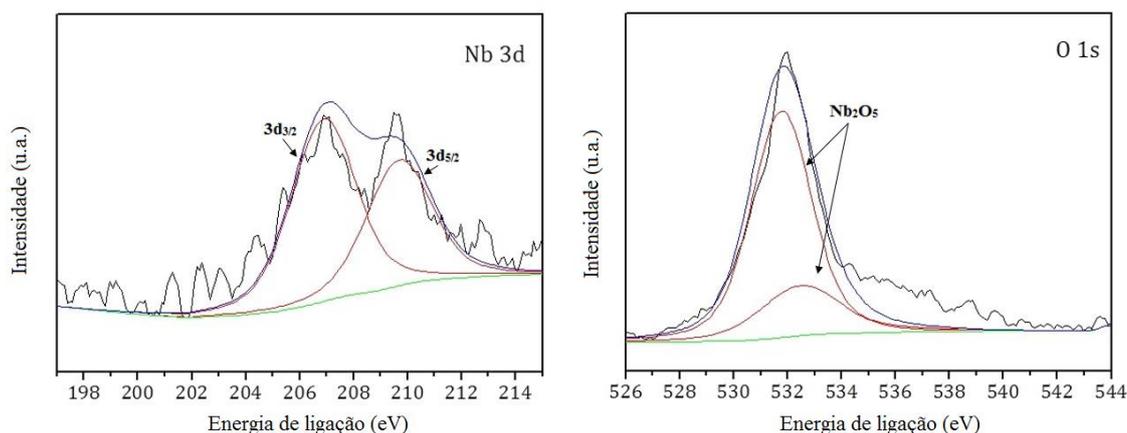


Figura 35 – Espectros XPS ajustados de Nb 3d e O 1s na superfície do filme Nb_{0,40}Al_{0,60}N após imersão em solução de NaCl 3,5% (m/V) por 30 dias.

5.5 OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS

Os difratogramas de raios-X para os sistemas de aço 316L recobertos com filmes de NbN, Nb_{0,70}Al_{0,30}N e Nb_{0,40}Al_{0,60}N após oxidação a 300°C, 450°C, 600°C e 750°C estão representados nas Figuras 36 a 38.

O filme NbN (Figura 36) apresenta a fase cristalina CFC NbN- δ , com orientação (200). Nota-se a formação de picos de Nb₂O₅ com orientação (202) já a 450°C. Esse resultado concorda com estudos da literatura, que reportam uma temperatura de início de oxidação para filmes NbN- δ inferior a 350°C (QI et al., 2016). A 600°C, já não são observáveis picos referentes à fase NbN- δ , indicando a completa oxidação do filme entre as temperaturas de 450-600°C. Novos picos referentes ao composto Nb₂O₅ são visíveis a partir de 600°C, com orientações (311) e (180).

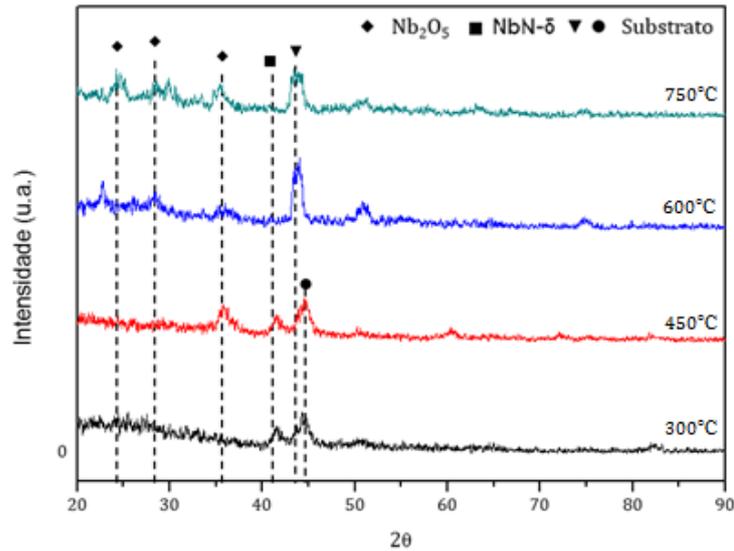


Figura 36 - Difratoograma de DRX para filme NbN após oxidação a 300, 450, 600 e 750°C.

O filme $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$ (Figura 37) também apresenta fase cristalina CFC NbN- δ de orientação (200). Picos relativos de Nb_2O_5 também surgem a partir de 450°C. Os picos referentes à fase cristalina NbN- δ deixam de ser observáveis a 750°C, indicando uma oxidação completa do filme entre 600-750°C. FRANZ et al. (2010) produziram em seu trabalho filmes $\text{Nb}_{0,73}\text{Al}_{0,27}\text{N}$, cuja oxidação completa ocorreu entre 600-700°C, o que concorda com os resultados obtidos para o filme $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$. A fase cristalina Nb_2O_5 se apresenta nas orientações (101) e (180).

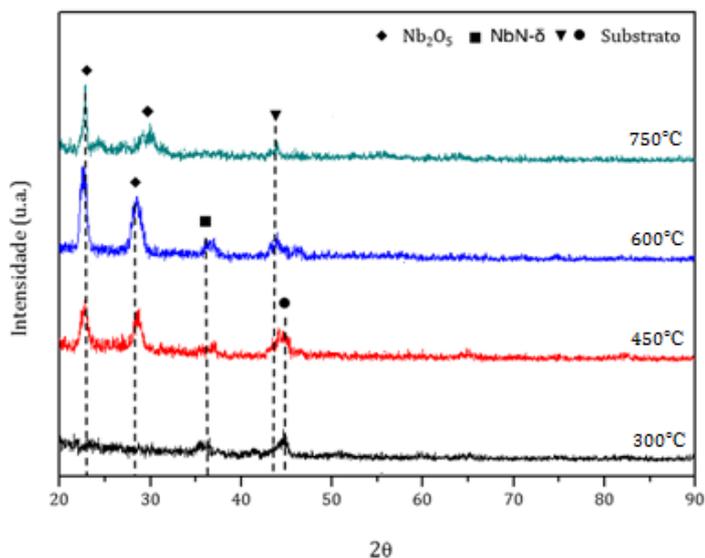


Figura 37 - Difratoograma de DRX para filme $\text{Nb}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{N}$ após oxidação a 300, 450, 600 e 750°C.

Finalmente, o filme $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ (Figura 38) apresenta picos da AlN-h com orientações (100) e (022) visíveis até 600°C (Figura 38). A oxidação do filme se inicia a 600°C , com o surgimento da fase Al_2O_3 com orientação (402). A 750°C , já não se observa a fase AlN-h, indicando a completa oxidação do filme, que ocorre entre $600\text{-}750^\circ\text{C}$. Filmes de composição $\text{Nb}_{0,55}\text{Al}_{0,45}\text{N}$ cuja oxidação completa ocorreu entre $700\text{-}800^\circ\text{C}$ (FRANZ et al., 2010) são reportados na literatura, o que parece concordar com os resultados obtidos para o filme $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$.

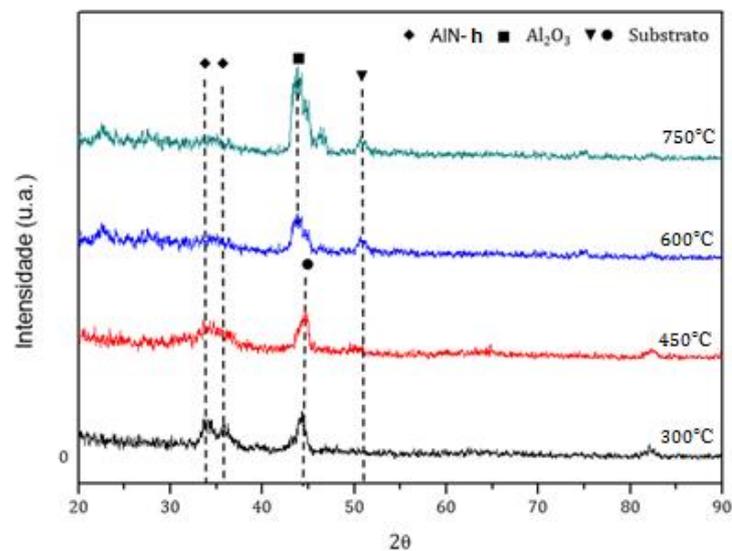


Figura 38 - Difratograma de DRX para filme $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ após oxidação a 300, 450, 600 e 750°C .

6 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos e planejamento desse trabalho, a metodologia desenvolvida se mostrou adequada para se estudar filmes finos de NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$, com diferentes teores de alumínio (at.%), depositados em substratos de aço inoxidável 316L por magnetron sputtering reativo, em termos de suas resistências à corrosão em meio salino e à oxidação a altas temperaturas.

A influência da potência aplicada ao alvo de Al na estrutura cristalina, morfologia e nas propriedades de resistência à corrosão eletroquímica e à oxidação à altas temperaturas pôde ser relacionada nesse estudo. Para potências no alvo de Nb de 150W e no alvo de Al de 0W, 7W, 36W, 113W e 150W foram obtidos filmes de composição $x = 0, 0,10, 0,30, 0,40$ e $0,60$, respectivamente, conforme apurado pelas técnica de EDS. Os filmes produzidos com $0 \leq x \leq 0,40$ apresentaram estrutura cristalina pura NbN- δ , enquanto que o filme $x = 0,60$ apresentou fase cristalina pura AlN-h. Todos os filmes apresentam morfologia colunar e a espessura dos filmes foi de aproximadamente $1,30\mu m$ para o filme NbN e de cerca de $0,50-0,90\mu m$ para os filmes $Nb_{1-x}Al_xN$.

Testes eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica apontam para uma maior resistência à corrosão dos sistemas revestidos em relação ao substrato não-revestido. Testes de imersão em solução NaCl 3,5% m/V por 30 dias revelam um comportamento melhorado dos filmes ao longo do tempo, em função da formação de uma camada superficial protetora de Nb_2O_5 e de $Al(OH)_3$, além da redução da porosidade dos filmes. A formação da camada de óxido Nb_2O_5 foi comprovada por espectroscopia Raman e XPS, enquanto que a formação de camada de $Al(OH)_3$ foi comprovada por XPS. Os filmes $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ apresentaram o melhor comportamento em termos de resistência à corrosão, enquanto que o filme $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$ aparentou o pior comportamento frente à corrosão. Os mais altos teores de Al estudados levaram à resistências superiores à corrosão eletroquímica.

A adição de Al aos filmes NbN também leva a temperaturas superiores de oxidação, ocorrendo entre $450-600^\circ C$ para o filme NbN, entre $450-750^\circ C$ para o filme $Nb_{0,70}Al_{0,30}N$ e entre $600-750^\circ C$ para o filme $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros faz-se as seguintes considerações:

- Realizar o estudo cinético da oxidação dos filmes $Nb_{1-x}Al_xN$, de modo a determinar a energia de ativação para a oxidação;
- Investigar as propriedades mecânicas do sistema, em termos de nanoindentação;
- Fazer o estudo de tribocorrosão dos filmes $Nb_{1-x}Al_xN$ de modo a avaliar sua resistência em condições severas de desgaste e corrosão;
- Executar a análise da resistência à corrosão dos filmes $Nb_{1-x}Al_xN$ em diferentes substratos;
- Avaliar a influência da espessura dos filmes nas suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão eletroquímica e à oxidação.

8 REFERÊNCIAS

AKBARINEZHAD, E.; BAHREMANDI, M.; FARIDI, H. R.; REZAEI, F. Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 356-363, 2009.

ALEXEEVA, O. K.; FATEEV, V. N. Application of the magnetron sputtering for. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 3373-3386, 2016.

ARIANPOUYA, N.; SHISHESAZ, M.; ARIANPOUYA, M.; NEMATOLLAHI, M. Evaluation of synergistic effect of nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings using electrochemical properties and salt spray testing. **Surface & Coatings Technology**, v. 216, p. 199-206, 2013.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook**. 10a. ed. [S.l.]: ASM International, v. 1-3, 1990.

ASM INTERNATIONAL. **Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steel**. 1a. ed. Ohio: ASM International, 2000. 1 p.

BABA, K.; HATADA, R.; UDOH, K.; YASUDA, K. Structure and properties of NbN and TaN films prepared by ion beam assisted deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 127/128, p. 841-845, 1997.

BAI, Y.; BAI, Q. Subsea Corrosion and Scale. In: _____ **Subsea Engineering Handbook**. [S.l.]: Elsevier, p. 968, 2018.

BAIRI, L. R.; NINGSHEN, S.; MUDALI, U. K.; RAJ, B. Microstructural analysis and corrosion behaviour of D9 stainless steel – Zirconium metal waste form alloys. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2291-2302, 2010.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; DEEPTHI, B.; RAJAM, K. S. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 2193-2201, 2006.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S.; BISWAS, A. Spectrally selective NbAlN/NbAlON/Si3N4 tandem absorber for high-temperature solar applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 495-504, 2008.

BELLEZZE, T.; GIULIANI, G.; ROVENTI, G. Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method. **Corrosion Science**, v. 130, p. 113-125, 2018.

BENKAHOUL, M.; MARTINEZ, E.; KARIMI, A.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 178-183, 2004.

BENKAHOUL, M.; ZAYED, M. K.; SANDU, C. S.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. Structural, tribo-mechanical, and thermal properties of NbAlN coatings with various Al contents deposited by DC reactive magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 331, p. 172-178, 2017.

BOUANIS, F. Z.; JAMA, C.; TRAISNEL, M.; BENTISS, F. Study of corrosion resistance properties of nitrided carbon steel using radiofrequency N₂/H₂ cold plasma process. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3180-3190, 2010.

CALISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANSEVER, N.; DANISMAN, M.; KAZMANLI, K. The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 5919-5923, 2008.

CARVALHO, R. G. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2016.

CESIULIS, H. et al. The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: TIGINYANU, I.; TOPALA, P.; URSAKI, V. **Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications - Technology, Properties and Devices**. [S.l.]: Springer, 2016. p. 576.

CHANG, C.-L.; YANG, F.-C. Effect of target composition on the microstructural, mechanical, and corrosion properties of TiAlN thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 352, p. 330-337, 2018.

CHAUAN, K. V.; RAWAL, S. K. A review paper on tribological and mechanical properties of ternary nitride based coatings. **Procedia Technology**, v. 14, p. 430-437, 2014.

CUI, J.; JING, B.; XU, X.; WANG, L.; CHENG, F.; LI, S.; WEN, Z.; JI, S.; SUN, J. Performance of niobium nitride-modified AISI316L stainless steel as bipolar plates for direct formic acid fuel cells. **International Journal of the Hydrogen Energy**, v. 42, p. 11830-11837, 2017.

CURKOVIC, L.; CURKOVIC, H. O.; SALOPEK, S.; RENJO, M. M.; SEGOTA, S. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films. **Corrosion Science**, v. 77, p. 176-184, 2013.

DING, X.-Z.; ZENG, X. T. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1372-1376, 2005.

DONG, Y.; LIU, Y.; DAI, J.; LI, G. Superhard Nb-Si-N composite films synthesized by reactive magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5215-5219, 2006.

FENKER, M.; BALZER, M.; JEHN, H. A.; KAPPL, H.; LEE, J.-J.; LEE, K.-H.; PARK, H.-S. Improvement of the corrosion resistance of hard wear resistant coatings by intermediate plasma etching or multilayered structure. **Surface and Coatings Technology**, v. 150, p. 101-106, 2002.

FONTALVO, G. A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, C. High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN_x thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 1017-1022, 2007.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLCIK, P.; REBELO DE FIGUEIREDO, M.; MITTERER, C. Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2447-2453, 2010.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C.; MITTERER, C. Tribological Properties of Arc-Evaporated NbAlN Hard Coatings. **Tribology Letters**, v. 45, p. 143-152, 2012.

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

GERSTENBERG, D.; HALL, P. M. Superconducting thin films of niobium, tantalum, tantalum nitride, tantalum carbide and niobium nitride. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 11, p. 936-942, 1964.

GLINKA, N. **Química Geral**. Mir. ed. Moscou: [s.n.], v. 2, 1998.

HAN, Z.; HU, X.; TIAN, J.; LI, G.; MINGYUAN, G. Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 188-192, 2004.

HAVEY, K. S.; ZABINSKI, J. S.; WALCK, S. D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films. **Thin Solid Films**, v. 303, p. 238-245, 1997.

HSIEH, J. H.; LI, C.; TAN, A. L. K.; POH, C. K.; TAN, N. J. Study of oxidation and wear behaviors of (Nb,Cr)N thin films using Raman spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 299-305, 2004.

HUANG, W.; ZALNEZHAD, E.; MUSHARAVATI, F.; JAHANSHAHI, P. Investigation of the tribological and biomechanical properties of CrAlTiN and CrN/NbN coatings on SST 304. **Ceramics International**, v. 43, p. 7992-8003, 2017.

IATSUNSKYI, I.; KEMPINSKI, M.; JANCELEWICZ, M.; ZALESKI, K.; JURGA, S.; SMYNTYNA, V. Structural and XPS characterization of ALD Al₂O₃ coated porous silicon. **Vacuum**, v. 113, p. 52-58, 2015.

JU, H.; DING, N.; XU, J.; YU, L.; GENG, Y.; YI, G.; WEI, T. Crystal structure and high temperature tribological behavior of niobium aluminum nitride films. **Materialia**, v. 3, p. 202-211, 2018.

JU, H.; JIA, P.; XU, J.; YU, L.; ASEMPAH, I.; GENG, Y. Improvement of tribological properties of niobium nitride films via copper addition. **Vacuum**, v. 158, p. 1-5, 2018.

JU, H.; XU, J. Microstructure and tribological properties of NbN-Ag composite films by reactive magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 878-883, 2015.

KASSAVETIS, S.; HODROJ, A.; METAXA, C.; LOGOTHETIDIS, S.; PIERSON, J. F.; PATSALAS, P. Optical and electronic properties of conductive ternary nitrides with rare- or alkaline-earth elements. **Journal of Applied Physics**, v. 120, 2016.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments. **Vacuum**, v. 56, p. 159-172, 2000.

KOSCH, G. Cost of corrosion. In: EL-SHERIK, A. M. Trends in oil and gas corrosion research and technologies. 1a. ed. Kidlington: Elsevier, 2017.

LI, M.; LUO, S.; ZENG, C.; SHEN, J.; LIN, H.; CAO, C. Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments. **Corrosion Science**, v. 46, p. 1369-1380, 2004.

LIANG, F.; SHEN, Y.; PEI, C.; QIU, B.; LEI, J.; SUN, D. Microstructure evolution and corrosion resistance of multi interfaces Al-TiAlN nanocomposite films on AZ91D magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 357, p. 83-92, 2019.

LIN, C. H.; DUH, J. G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 784-787, 2009.

LINS, V. F. C.; REIS, G. F. A.; ARAUJO, C. R.; MATENCIO, T. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2875-2884, 2006.

LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1243-1256, 2003.

LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1257-1273, 2003.

LIU, C.; BI, Q.; MATTHEWS, A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5N aqueous solution. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1953-1961, 2001.

LIU, J.; LIANG, C. The improvement of toughness and tribological properties of niobium nitride film by addition of copper. **Vacuum**, v. 143, p. 59-62, 2017.

MAENG, S.; AXE, L.; TYSON, T. A.; GLADCZUK, L.; SOSNOWSKI, M. Corrosion behaviour of magnetron sputtered alpha- and betha-Ta coatings on AISI 4340 steel as a function of coating thickness. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2154-2171, 2006.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MAN, B. Y.; GUZMAN, L.; MIOTELLO, A.; ADAMI, M. Microstructure, oxidation and H₂-permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 9-14, 2014.

MARCHAND, R.; TESSIER, F.; DISALVO, F. J. New routes to transition metal nitrides: preparation and characterization of new phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 297-304, 1998.

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control**. 2a. ed. Oxford: Elsevier Inc., 2010.

MAUNG, W. N.; BUTLER, D. P.; HUANG, C.-L. Fabrication of NbN thin films by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 11, p. 615, 1993.

MAYRHOFER, P. H.; SONNLEITNER, D.; BARTOSIK, M.; HOLEC, D. Structural and mechanical evolution of reactively and non-reactively sputtered Zr–Al–N thin films during annealing. **Surface & Coatings Technology**, v. 244, p. 52-56, 2014.

McCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1a. ed. New York : Springer Science+Business Media, 2010.

McINTYRE, D.; GREENE, J. E.; HAKANSSON, G.; SUNDGREN, J.-E.; MÜNZ, W.-D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films: Kinetics and mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 67, p. 1542-1553, 1990.

MERCIER, F.; COINDEAU, S.; LAY, S.; CRISCI, A.; BENZ, M.; ENCINAS, T.; BOICHOT, R.; MANTOUX, A.; JIMENEZ, C.; WEISS, F.; BLANQUET, E. Niobium nitride thin films deposited by high temperature chemical vapor deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 260, p. 126-132, 2014.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**, v. 19, 2004.

MEYER, O.; FRIEDLAND, E.; SCHEERER, B. Superconductivity of niobium nitride single crystals after implantation of carbon and nitrogen. **Solid State Communications**, v. 39, p. 1217-1221, 1981.

MOZETIC, M.; VESEL, A.; PRIMC, G.; EISENMENGER-SITTNER, C.; BAUER, J.; EDER, A.; SCHMID, G. H. S.; RUZIC, D. N.; AHMED, Z.; BARKER, D.; DOUGLASS, K. O.; ECKEL, S.; FEDCHAK, J. A.; HENDRICKS, J.; KLIMOV, N.;

RICKER, J.; SCHERSCHLIGT, J.; STONE, J.; STROUSE, G.; CAPAN, I.; BULIJAN, M.; MILOSEVIC, S.; TEICHERT, C.; COHEN, S. R.; SILVA, A. G.; LEHOCKY, M.; HUMPOLICEK, P.; RODRIGUEZ, C.; HERNANDEZ-MONTELONGO, J.; MERCIER, D.; MANSO-SILVÁN, M.; CECCONE, G.; GALTAYRIES, A.; STANA-KLEINSCHKE, K.; PETROV, I.; GREENE, J. E.; AVILA, J.; CHEN, C. Y.; CAJAMUNOZ, B.; YI, H.; BOURY, A.; LORCY, S.; ASENSIO, M. C.; BREDIN, J.; GANS, T.; O'CONNELL, D.; BRENDIN, J.; RENIERS, F.; VINCZE, A.; ANDERLE, M.; MONTELIUS, L. Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology. **Thin Solid Films**, v. 660, p. 120-160, 2018.

NACE INTERNATIONAL. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston. 2016.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308-4338, 2007.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 460-466, 2006.

OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. **Engineering Failure Analysis**, v. 53, p. 36-58, 2015.

PAN, V. M.; GORISHNYAK, V. P.; RUDENKO, E. M.; SHATERNIK, V. E.; BELOUS, M. V.; KOZIYCHUK, S. A.; KORZHINSKY, F. I. Investigation of the properties of superconducting niobium nitride films. **Cryogenics**, v. 23, p. 258-262, 1983.

PIERSON, H. O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides - Properties, Characteristics, Processing and Applications**. 1st. ed. Westwood: Noyes Publications, 1996.

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

PLAUT, R. L.; HERRERA, C.; ESCRIBA, D. M.; RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance. **Materials Research**, v. 10, p. 453-460, 2007.

POGREBNJAK, A. D.; BONDAR, O. V.; ABADIAS, G.; IVASHCHENKO, V.; SOBOL, O. V.; JURGA, S.; COY, E. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations. **Ceramics International**, v. 42, p. 11743-11756, 2016.

POGREBNJAK, A.; ROGOZ, V.; IVASHCHENKO, V.; BONDAR, O.; SHEVCHENKO, V.; JURGA, S.; COY, E. Nanocomposite Nb-Al-N coatings: Experimental and theoretical principles of phase transformations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 718, p. 260-269, 2017.

PREMKUMAR, K. P.; DURAI PANDY, N.; KIRAN, M. S.; RAJENDRAN, N. Antibacterial effects, biocompatibility and electrochemical behavior of zinc incorporated niobium oxide coating on 316L SS for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 1166-1181, 2018.

QI, Z.; WU, Z.; ZHANG, D.; ZUO, J.; WANG, Z. Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magnetron sputtered NbN_x coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 675, p. 22-30, 2016.

RAMEZANZADEH, B.; NIROUMANDRAD, S.; AHMADI, A.; MAHDAVIAN, M.; MOGHADAM, M. H. M. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. **Corrosion Science**, v. 103, p. 283-304, 2016.

REITER, A. E.; DERFLINGER, V. H.; HANSELMANN, B.; BACHMANN, T.; SARTORY, B. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2114-2122, 2005.

REVIE, R. W.; UHLING, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**, 4a. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings - A Handbook of Surface Engineering**. New York: Chapman and Hall, 1991. 368 p.

ROMERO, M.; HUERTA, L.; AKACHI, T.; LLAMAZARES, J. L. S.; ESCAMILLA, R. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electronic structure of superconducting Nb₂SnC and Nb₂SC. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 516-520, 2013.

ROSSNAGEL, S. Sputtering and Sputter. In: SESHAN, K. **Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques**. 2a. ed. [S.l.]: Noyes Publications/ William Andrew Publishing, 2002.

SAADI, S. A.; YI, Y.; CHO, P.; JANG, C.; BEELEY, P. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 111, p. 720-727, 2016.

SALAMAT, A.; HECTOR, A. L.; KROLL, P.; McMILLAN, P. F. Nitrogen-rich transition metal nitrides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, p. 2063-2072, 2013.

SANDU, C. S.; BENKAHOUL, M.; PARLINSKA-WOJTAN, M.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F. Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, p. 6544-6548, 2006.

SANJINÉS, R.; BENKAHOUL, M.; SANDU, C. S.; SCHMID, P. E.; LÉVY, F. Electronic states and physical properties of hexagonal h-Nb₂N and yV-NbN nitrides. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 190-195, 2006.

SANTORO, P. A. **Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala**. Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SARAKINOS, K.; ALAMI, J.; KONSTANTINIDIS, S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1661-1684, 2010.

SEDRICKS, A. J. **Corrosion of stainless steel**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1979.

SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H. C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p. 1-23, 2012.

SILVA, B. P. **Avaliação da resistência à corrosão em meio salino dos recobrimentos de ZrN e ZrSiN depositados em aço inoxidável 304L por magnetron sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SINGER, I. L.; BOLSTER, R. N.; WOLF, S. A.; SKELTON, E. F. Abrasion resistance, microhardness and microstructures of single-phase niobium nitride films. **Thin Solid Films**, v. 107, n. 2, p. 207-215, 1983.

SINGH, R. Corrosion control of offshore structures - Cathodic protection and high efficiency coating. 1a. ed. Oxford: Elsevier, 2016.

SINGH, K.; KRISHNAMURTHY, N.; SURI, A. K. Adhesion and wear studies of magnetron sputtered NbN films. **Tribology International**, v. 50, p. 16-25, 2012.

SOARES, R. B. **Corrosion and tribocorrosion resistance of supermartensitic stainless steels used in petroleum and gas industry**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SOUTO, R. M.; ALANYALI, H. Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings. **Corrosion Science**, v. 42, p. 2201-2211, 2000.

SUBRAMANIAN, B.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, M. Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium–aluminum–nitride films for bio-implants. **Vacuum**, v. 85, p. 601-609, 2010.

VELASCO, S. C.; LOPEZ, V.; ALVES, C. F. A.; CAVALEIRO, A.; CARVALHO, S. Structural and electrochemical characterization of Zr–C–N–Ag coatings deposited by DC dual magnetron sputtering. **Corrosion Science**, v. 80, p. 229-236, 2014.

WANG, L.; SUN, J.; SUN, J.; LV, Y.; LI, S.; JI, S.; WEN, Z. Niobium nitride modified AISI 304 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 195-200, 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1a. ed. São Paulo: EDUSP, 2010.

YAZICI, M.; KOVACI, H.; YETIM, A. F.; ÇELIK, A. The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316 L stainless steel implant material in SBF solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 261, p. 181-188, 2015.

YAZICI, M.; ÇOMAKLI, O.; YETIM, T.; YETIM, A. F.; ÇELIK, A. Structural, mechanical and tribological properties of Ti and TiN coatings on 316L stainless steel. **Ceramics International**, 2018.

YETIM, A. F.; YAZICI, M. Wear Resistance and Non-Magnetic Layer Formation on 316L Implant Material with Plasma Nitriding. **Journal of Bionic Engineering**, v. 11, p. 620-629, 2014.

YI, Y.; CHO, P.; ZAABI, A. A.; ADAAD, Y.; JANG, C. Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 74, p. 92-97, 2013.

YUN, E.-Y.; LEE, W.-J.; WANG, Q. M.; KWON, S.-H. Electrical and Corrosion Properties of Titanium Aluminum Nitride Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. **Journal of Materials Science&Technology**, v. 33, p. 295-299, 2017.

ZHANG, S. D.; WU, J.; QI, W. B.; WANG, J. Q. Effect of porosity defects on the long-term corrosion behaviour of Fe-based amorphous alloy coated mild steel. **Corrosion Science**, v. 110, p. 57-70, 2016.

ZHITOMIRSKY, V. N.; GRIMBERG, I.; RAPOPORT, L.; TRAVITZKY, N. A.; BOXMAN, R. L.; GOLDSMITH, S.; RAIHEL, A.; LAPSKER, I.; WEISS, B. Z. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings. **Thin Solid Films**, v. 326, p. 134-142, 1998.

ZHONG, Y.; RÄNNAR, L.-E.; LIU, L.; KOPTYUG, A.; WIKMAN, S.; OLSEN, J.; CUI, D.; SHEN, J. Additive manufacturing of 316L stainless steel by electron beam melting for nuclear fusion applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 486, p. 234-245, 2017.

ZOUHRI, K.; LEE, S. Evaluation and optimization of the alkaline water electrolysis ohmic polarization: Exergy study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 7253-7263, 2016.