

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

**FERNANDA DE LIMA MENEZES**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO E À OXIDAÇÃO DOS AÇOS AISI 316L E SAF 2304  
REVESTIDOS POR ZRN E ZRSIN PELA TÉCNICA DE *MAGNETRON*  
*SPUTTERING* REATIVO**

**BELO HORIZONTE- MG**

**2019**

**FERNANDA DE LIMA MENEZES**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO E À OXIDAÇÃO DOS AÇOS AISI 316L E SAF 2304  
REVESTIDOS POR ZrN E ZrSiN PELA TÉCNICA DE *MAGNETRON SPUTTERING*  
REATIVO**

Tese 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 Grau de Doutor em Engenharia Química.

Linha de pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

**BELO HORIZONTE - MG**

**2019**

M543r

Menezes, Fernanda de Lima.

Resistência à corrosão e à oxidação dos aços AISI 316L e SAF 2304 revestidos por ZrSiN pela técnica de magnetron sputtering reativo [recurso eletrônico] / Fernanda de Lima Menezes. - 2019.

1 recurso online (xv, 114 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Maria das Mercês Reis de Castro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 108-114.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Corrosão eletrolítica - Teses.  
3. Aço inoxidável - Teses. 4. Aço - Corrosão - Teses. 5. Sal - Teses.  
I. Castro, Maria das Mercês Reis de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)



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

**“RESISTÊNCIA À CORROSÃO E OXIDAÇÃO DOS AÇOS  
 AISI 316L E SAF 2304 REVESTIDOS POR ZRN E ZRSIN  
 PELA TÉCNICA DE MAGNETRON SPUTTERING  
 REATIVO”**

**Fernanda de Lima Menezes**

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

**42ª TESE APROVADA EM 2 DE AGOSTO DE 2019 POR:**

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini  
 UFS

Prof. Dra. Daniela Chaves Sicupira  
 UFOP

Prof. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira  
 UFMG

Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
 DEQ/UFMG

Prof. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro  
 Orientadora - DEQ/UFMG

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter permitido e auxiliado todas as minhas atividades.

Aos meus pais, por terem me dado suporte em todos os momentos e pelo amor incondicional.

Ao meu irmão Talles, por me ensinar a ser uma pessoa melhor.

A todos os professores que participaram direta e indiretamente da minha formação.

À orientadora Maria das Mercês Reis de Castro, pela confiança, disponibilidade, apoio e aprendizado.

Às colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície.

À Escola de Engenharia, por oferecer meios para a realização dos meus trabalhos, em especial ao Departamento de Engenharia Química, de Engenharia Mecânica e de Engenharia Metalúrgica.

Ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, em especial ao professor Eduardo Tentardini.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Laboratório de Biofilmes da Washington State University, Pullman, Estados Unidos.

À Universidade Federal de Minas Gerais, por ter me oferecido uma educação de excelência.

Ao Instituto Federal do Norte de Minas Gerais, por me incentivar a concluir esse projeto.

À CAPES e à CNPq, pelo incentivo financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização desse trabalho.

## RESUMO

A utilização dos revestimentos como forma de melhorar as propriedades de um material é uma alternativa para o desenvolvimento e aplicação de novos materiais. Os filmes de ZrN e ZrSiN são conhecidos pelas suas boas propriedades mecânicas, porém existem poucas pesquisas que investiguem a resistência à corrosão dos mesmos, tornando-os aplicáveis a sistemas de armazenamento e transporte de fluidos. Nesse sentido, propõe-se, neste trabalho, o estudo dos filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço inoxidável 316L e o duplex 2304, aços utilizados na construção de tubos flexíveis para o transporte de fluidos multifase, como no caso das indústrias de extração de petróleo. Nesta pesquisa foi estudada, especificamente, a influência do substrato na resistência à corrosão dos sistemas revestimento/substrato e a influência da concentração de silício no filme de ZrSiN. Como solução eletrolítica foi utilizado cloreto de sódio na concentração de 3,0 % m/v, em temperatura ambiente. A quantidade de silício no filme de ZrSiN variou entre 0 e 12,3 % at. Para a análise da resistência à corrosão, foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica anódica. Segundo resultados encontrados por meio das técnicas eletroquímicas, para ambos os substratos, os filmes de ZrN e ZrSiN melhoraram a resistência à corrosão dos sistemas. A adição de Si aumentou a resistência a transferência de carga para o substrato de aço duplex 2304, sendo que o mesmo não foi observado para o aço inoxidável 316L. Conclui-se, também, que o substrato tem influência na resistência à corrosão dos filmes. Nesse trabalho, os sistemas filme/aço duplex 2304 apresentaram maior resistência à corrosão, se comparado aos sistemas filme/aço inoxidável 316L. As amostras analisadas durante 1000h de imersão em solução salina mostraram que a resistência à corrosão tende a aumentar com o tempo. A porosidade dos filmes também foi calculada utilizando dados eletroquímicos. Além das propriedades anti-corrosivas, a resistência à oxidação em altas temperaturas, de 700, 800 e 1000°C, foi estudada. Utilizando a técnica de difração de raios-X, observou-se que o filme de ZrSiN possui maior resistência à oxidação que o filme de ZrN. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foi utilizada para determinar a composição química e a espessura dos filmes. Os filmes de ZrN e ZrSiN possuem aproximadamente 170 nm de espessura. Por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a morfologia dos filmes oxidados tende a ser menos homogênea com o aumento da temperatura.

**Palavras-chave:** *magnetron sputtering*; ZrN; ZrSiN; corrosão eletroquímica; aço inoxidável; cloreto.

## ABSTRACT

The use of the coatings to improve the material properties is an alternative for the development and application of new materials. ZrN and ZrSiN films are known for their good mechanical properties, but there are just few researches that investigate their corrosion resistance, making them applicable to fluid storage and transport systems. In this sense, this work proposes the study of ZrN and ZrSiN films deposited on 316L stainless steel and 2304 duplex steel. These steels are used in the construction of flexible tubes for multiphase fluids transportation, as petroleum industries. In this research, was studied the influence of substrate on the corrosion resistance of coating/substrate systems and the influence of silicon concentration on ZrSiN film. NaCl 3.0 % w/v was used as electrolytic solution at room temperature. The silicon content in ZrSiN film were between 0 and 12.3 at %. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic potentiodynamic polarization tests were used to analyze the corrosion resistance. The corrosion protection properties were collected after a short immersion time, at most 2 hours, and after a long immersion time, 1000 h total. According to electrochemical techniques results, for both substrates, the ZrN and ZrSiN films improved the corrosion resistance. The addition of Si increased the charge transfer resistance for 2304 duplex steel substrate, but the same was not observed for 316L stainless steel. It was also concluded that the substrate has influence on the film's corrosion resistance. In this work, film/duplex steel 2304 systems presented better corrosion properties compared to film/316L stainless steel systems. Samples analyzed during 1000 hours of immersion showed that corrosion resistance tends to increase with immersion time. The films porosity was also calculated using the electrochemical data. Oxidation resistance at high temperatures, of 700, 800 and 1000°C, was studied as well. Using the X-ray diffraction technique, it was observed that the ZrSiN film has higher oxidation resistance than the ZrN film. X-ray photoelectron spectroscopy was used to determine the films chemical composition and thickness. ZrN and ZrSiN films thickness have approximately 200nm. By the scanning electron microscopy, it was found that the morphology of oxidized films tends to be less homogeneous with increasing temperature.

**Keywords:** *magnetron sputtering*; ZrN; ZrSiN; electrochemical corrosion, stainless steel, chloride.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura de um tubo flexível.....   | 26 |
| Figura 2 - Modelo de diagrama de Nyquist.....   | 34 |
| Figura 3 - Modelo de diagrama de Bode .....   | 35 |
| Figura 4 - Circuito elétrico equivalente de uma interface eletrodo-eletrólito. ....   | 36 |
| Figura 5 - Circuito equivalente (b) para um revestimento poroso (a). ....   | 37 |
| Figura 6 - Modelo de curva de polarização potenciodinâmica.....   | 39 |
| Figura 7 - Equipamento de deposição de filmes finos pela técnica de <i>magnetron sputtering</i> , Orion 5-HV Sputtering Systems.....                                      | 46 |
| Figura 8 - Câmara de sputtering do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems vista por fora. ....   | 47 |
| Figura 9 - Câmara de sputtering do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems vista por dentro.....  | 47 |
| Figura 10 - Cadinho onde estão dispostos os alvos zircônio e silício dentro da câmara de sputtering do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems.....                     | 47 |
| Figura 11 - Plasma formado no interior da câmara de <i>sputtering</i> do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems. ....  | 48 |
| Figura 12 - Célula eletroquímica utilizada para o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica de curta duração.....   | 50 |
| Figura 13 - Célula eletroquímica utilizada para o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica de longa duração (1000h). ....                                      | 51 |
| Figura 14 - Reservatórios utilizados para imersão das amostras durante o teste espectroscopia de impedância eletroquímica de longa duração.....                           | 51 |
| Figura 15 - Espectro de XPS com a composição química para o filme de ZrSiN <sub>12,3%</sub> depositado sobre o substrato SAF 2304. ....                                   | 53 |
| Figura 16 - Espectro de XPS com a composição química para o filme de ZrSiN <sub>12,3%</sub> depositado sobre o substrato AISI 316L.....                                   | 54 |
| Figura 17 - Espectro de XPS em alta resolução do pico Zr 3d, para o filme de ZrSiN <sub>12,3%</sub> , depositado sobre o aço duplex 2304.....                             | 55 |
| Figura 18 - Espectro de XPS com a espessura para os sistemas substrato/filme a) 2304/ZrN b) 316L/ZrN c) 2304/ZrSiN <sub>12,3%</sub> d) 316L/ZrSiN <sub>12,3%</sub> . .... | 56 |
| Figura 19 - Difratoograma para os filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço duplex 2304. ....   | 57 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 20 - Difratoograma para os filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço inoxidável 316L.....   | 57 |
| Figura 21 - Amostras dos substratos revestidos pelos filmes de a) ZrSiN (cinza) e b) ZrN (dourado). .....  | 58 |
| Figura 23 - Curvas representativas dos potenciais de circuito aberto (OCP) para o aço inoxidável 316L revestido e não revestido, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.....                    | 59 |
| Figura 24 - Gráficos representativos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido com os filmes de Zr e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v a temperatura ambiente. .... | 61 |
| Figura 25 - Curva de potencial de circuito aberto para o aço duplex 2304 revestido e não revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....                    | 62 |
| Figura 26 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....                    | 63 |
| Figura 27 - Circuito equivalente utilizado na simulação com os dados da EIE para o aço inoxidável 316L e duplex 2304: a) sem revestimento e b) com revestimento. ....                                      | 64 |
| Figura 28 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 sem revestimento, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....  | 68 |
| Figura 29 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestido com o filme de ZrN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.....                               | 68 |
| Figura 30 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.....        | 69 |
| Figura 31 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.....        | 70 |
| Figura 32 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.....       | 71 |
| Figura 33 - Curvas de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....            | 72 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 73 |
| Figura 35 - Curvas de potencial de circuito aberto para o aço SAF 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de 3,0 % m/v de NaCl, à temperatura ambiente. ....   | 75 |
| Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 76 |
| Figura 37 - Comparação do potencial de pite para os revestimentos de ZrN e ZrSiN depositados sobre diferentes substratos.....   | 78 |
| Figura 38 - Micrografias dos aço duplex 2304 revestido por (a) ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, antes do teste de polarização anódica e , após o teste de polarização anódica, revestido por (b) ZrN (c) ZrSiN, com 2,5 % at. de silício, (d) ZrSiN, com 5,3 at.% de silício, (e) ZrSiN, com 12,3 at.% de silício. .... | 81 |
| Figura 39 - Potenciais de circuito aberto, em triplicata, para o aço duplex 2304 (a) sem revestimento e revestido pelos filmes de (b) ZrN e (c) ZrSiN, com 5,6 % at. de Si. ....  | 83 |
| Figura 40 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para o aço duplex 2304 sem revestimento, durante até 1000h de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.....   | 85 |
| Figura 41 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN, durante até 1000h de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 87 |
| Figura 42 - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, durante até 1000h de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....  | 89 |
| Figura 43 - Espectro de XPS para o filme de ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, depositado sobre o aço duplex 2304, antes do teste de imersão de 1000h.....  | 92 |
| Figura 44 - Espectro de XPS para o filme de ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, depositado sobre o aço duplex 2304, após o teste de imersão de 1000h.....  | 92 |
| Figura 45 - Micrografia do aço duplex 2304 sem revestimento antes (a) e após (b) o teste de imersão em solução salina por 1000h.....  | 93 |
| Figura 46 - Micrografia do aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN antes (a) e após (b) o teste de imersão em solução salina por 1000h.....   | 94 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 47 - Micrografia do aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si antes (a) e após (b) o teste de imersão em solução salina por 1000h. ....  | 95  |
| Figura 48 - Potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. .... | 96  |
| Figura 49 - Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável 316L até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 97  |
| Figura 50 - Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrN, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 97  |
| Figura 51 - Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....                                    | 98  |
| Figura 52 - Diagrama de Bode para o aço inoxidável 316L sem revestimento, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....  | 99  |
| Figura 53 - Diagrama de Bode para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrN, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....  | 99  |
| Figura 54 - Diagrama de Bode para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....                                       | 100 |
| Figura 55 - Micrografia eletrônica de varredura, antes do teste de imersão de 1000h em 3,0 % m/v de NaCl, para as amostras com revestimento de a) ZrN e b) ZrSiN, com 2,5 % at. de Si. ....  | 101 |
| Figura 56 - Micrografia eletrônica de varredura, após o teste de imersão de 1000h em 3,0 % m/v de NaCl, para as amostras com revestimento de a) ZrN e b) ZrSiN, com 2,5 % at. de Si. ....  | 101 |
| Figura 57 - Difratomogramas para o aço duplex 2304 sem revestimento oxidado em atmosfera de ar sob 700, 800 e 1000 <sup>0</sup> C. ....  | 102 |
| Figura 58 - Difratomogramas para o aço duplex 2304 revestido com o filme de ZrN e oxidado em atmosfera de ar sob 700, 800 e 1000 <sup>0</sup> C. ....  | 102 |
| Figura 59 - Difratomogramas para o aço duplex 2304 revestido com o filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de silício, e oxidado em atmosfera de ar sob 700, 800 e 1000 <sup>0</sup> C. ....   | 103 |
| Figura 60 - Micrografias: aço duplex 2304 sem revestimento oxidado em ar a 700 <sup>0</sup> C (a) e aço duplex 2304 sem revestimento oxidado em ar a 1000 <sup>0</sup> C (b). Aço duplex 2304 revestido com                        |     |

ZrN oxidado em ar a 700°C (c) e aço duplex 2304 revestido com ZrN oxidado em ar a 1000°C (d). Aço duplex 2304 revestido com ZrSiN oxidado em ar a 700°C (e) e aço duplex 2304 revestido com ZrSiN oxidado em ar a 1000°C (f). A 700°C todas as amostras foram oxidadas por 6h, já a 1000°C todas as amostras foram oxidadas por 4h. .... 105

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Valores de PRE para diferentes tipos de aços inoxidáveis.....  | 29 |
| Tabela 2 - Composição química em % at. dos aços AISI 316L e SAF2304 em porcentagem.   | 44 |
| Tabela 3 - Parâmetros de deposição dos filmes de ZrN e ZrSiN pela técnica de <i>Magnetron Sputtering</i> .....  | 46 |
| Tabela 4 - Composição química, em porcentagem atômica, dos filmes de ZrN e ZrSiN. ....  | 54 |
| Tabela 5 - Média dos potenciais de circuito aberto (OCP) para o aço inoxidável 316L com e sem revestimento, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 60 |
| Tabela 6 - Potencial de circuito aberto para o aço duplex 2304 revestido e não revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....   | 62 |
| Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste de dados da EIE aos circuito equivalentes, para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 com e sem revestimento, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, em temperatura ambiente. ....  | 65 |
| Tabela 8 - Dados de Potencial de circuito aberto (OCP), potencial de corrosão (E <sub>corr</sub> ), pontencial de pite (E <sub>p</sub> ) e corrente de corrosão ( I <sub>corr</sub> ) para o aço AISI 316L revestido e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. .... | 73 |
| Tabela 9 - Dados de Potencial de circuito aberto (E <sub>corr</sub> ) e pontencial de pite (E <sub>p</sub> ), obtidos no teste de polarização para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. ....                                | 76 |
| Tabela 10 - Porosidade dos filmes de ZrN e ZrSiN, com respectivos desvios padrão, depositados sobre o aço inoxidável 316L e duplex 2304. ....   | 79 |
| Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por ajustes dos dados obtidos pelo teste de EIE ao circuito eletrônico, para o aço duplex 2304 sem revestimento, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, à temperatura ambiente. ....   | 89 |
| Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por ajustes dos dados obtidos pelo teste de EIE ao circuito eletrônico, para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, à temperatura ambiente. ....  | 90 |
| Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por ajustes dos dados obtidos pelo teste de EIE ao circuito eletrônico, para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, à temperatura ambiente. ....   | 90 |

## SUMÁRIO

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 16 |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....   | 19 |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL .....   | 19 |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 19 |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 20 |
| 3.1          | FILMES FINOS: ZrN E ZrSiN .....  | 20 |
| 3.2          | <i>MAGNETRON SPUTTERING</i> .....  | 23 |
| 3.3          | DUTO FLEXÍVEL .....  | 25 |
| 3.4          | AÇOS INOXIDÁVEIS .....   | 26 |
| 3.5          | ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....   | 30 |
| <b>3.5.1</b> | <b>Potencial de circuito aberto</b> .....  | 30 |
| <b>3.5.2</b> | <b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b> .....  | 31 |
| <b>3.5.3</b> | <b>Polarização potenciodinâmica anódica</b> .....  | 38 |
| 3.6          | OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DOS FILMES DE ZrN E ZrSiN ...                                       | 40 |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....   | 44 |
| 4.1          | MATERIAIS .....  | 44 |
| 4.2          | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE ZrN E ZrSiN .....                         | 44 |
| 4.3          | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZrN E ZrSiN .....   | 48 |
| 4.4          | ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....   | 49 |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 53 |
| 5.1          | COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESPESSURA DOS FILMES DE ZrN E ZrSiN .....                                     | 53 |
| 5.2          | ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....   | 58 |
| <b>5.2.1</b> | <b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de curta duração (EIE)</b> .....                     | 59 |
| 5.2.1.1      | Análise qualitativa dos filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre os aços AISI 316L e SAF 2304 ..... | 59 |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| 5.2.1.2      | Análise quantitativa dos filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre os aços AISI 316L e SAF 2304 .....  | 64         |
| 5.2.1.3      | Comparação da resistência à corrosão dos substratos AISI 316L e SAF 2304 revestidos com ZrN e ZrSiN .....  | 67         |
| <b>5.2.2</b> | <b>Polarização potenciodinâmica anódica.....</b>   | <b>72</b>  |
| 5.2.2.1      | Aço inoxidável 316L revestido com ZrN e ZrSiN .....  | 72         |
| 5.2.2.2      | Aço duplex 2304 revestido com ZrN e ZrSiN.....   | 75         |
| 5.2.2.3      | Comparação da resistência à corrosão em diferentes substratos .....  | 77         |
| <b>5.2.3</b> | <b>Porosidade .....</b>  | <b>78</b>  |
| <b>5.2.4</b> | <b>Microscopia eletrônica de varredura após polarização potenciodinâmica anódica</b>   | <b>79</b>  |
| <b>5.2.5</b> | <b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de longa duração (EIE).....</b>  | <b>81</b>  |
| 5.2.5.1      | Teste de EIE de longa duração para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si .....                         | 82         |
| 5.2.5.2      | Análise de MEV após teste de imersão de longa duração para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si ..... | 93         |
| 5.2.5.3      | Teste de EIE de longa duração para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si .....                     | 95         |
| 5.2.5.4      | Análise de MEV após teste de imersão de longa duração para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si . | 100        |
| 5.3          | RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA.....  | 101        |
| <b>6</b>     | <b>CONCLUSÕES .....</b>  | <b>106</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>108</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O surgimento de novas tecnologias está intimamente associado ao aprimoramento e desenvolvimento de novos materiais. Tais materiais necessitam que suas propriedades estejam em sintonia com sua aplicação, como é o caso dos equipamentos destinados ao armazenamento e ao transporte de fluidos.

Nesse contexto, surgem os filmes finos, que têm como objetivo garantir o isolamento do substrato, e, por consequência, aumentar a vida útil do material. Alat et al. (2015) estudaram os revestimentos TiAlN e TiN para aplicação em reatores de combustíveis nucleares, em substituição as ligas de zircônio. Durdu, Aytaç e Usta (2011) pesquisaram sobre o recobrimento de magnésio com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , para redução da corrosão galvânica nesse tipo de substrato. Bai et al. (2015) avaliaram a resistência à corrosão do revestimento Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  usados em superfícies de tubos de aço carbono sob isolamento térmico aplicados às indústrias petroquímicas. Milani (2009) estudou a nitretação da zircônia, formando uma camada de nitreto de zircônio, e concluiu que a dureza e a condução de eletricidade foram melhoradas.

Com a descoberta de jazidas de petróleo localizadas na camada do pré-sal, estendendo-se desde o litoral do Espírito Santo até o litoral de Santa Catarina, o mercado da exploração de petróleo no Brasil tem se tornado cada vez mais promissor (RODRIGUES e SAUER, 2015). Diante deste contexto, este trabalho visa investigar a aplicação dos revestimentos ZrN e ZrSiN em aços inoxidáveis utilizados em tubulações para o transporte de fluidos multifases e que estão sob condições oriundas da atividade de extração de petróleo. Devido às condições severas desse tipo de fluido, os aços utilizados nessas tubulações corroem rapidamente. A corrosão em tubulações pode ter como consequência queda de pressão, vazamento, contaminação do fluido, acidentes e parada de produção (BAI et al., 2015). Além disso, os resultados alcançados também podem ser aplicados a outros tipos de estruturas utilizadas em meios semelhantes.

O óleo do pré-sal tem uma digital muito característica. Nestes reservatórios, existem hidrocarbonetos na fase líquida e gasosa (reservatório de gás associado), água de elevada salinidade, pressões e temperaturas elevadas (GOUVEIA, 2010). Um dos componentes mais afetados por esta característica corrosiva do óleo é o duto flexível. Esta estrutura é composta de um conjunto de camadas metálicas e poliméricas, que combina a flexibilidade do polímero com a resistência mecânica dos metais (OLIVEIRA e LUZ, 2013; SILVA, 2006). A estrutura mais interna de um duto flexível é denominada de carcaça interna. Esta é a única camada metálica

em contato direto com o petróleo produzido, ou seja, está sujeita a ação corrosiva dos componentes do fluido. Os materiais comumente utilizados nesta camada são aços inoxidáveis como AISI 304L, AISI 316L, duplex e incolloy (BALDAN e MACHADO, 2010).

Uma das alternativas plausíveis para combater a corrosão nestas linhas flexíveis é a utilização de filmes finos de óxidos e nitretos de metais de transição, como o ZrN, individualmente ou depositando camadas de dois ou mais materiais, alternadamente, um sobre outro. Estes revestimentos inibem a propagação de trincas e melhoram as propriedades de superfície do material, tais como proteção à corrosão, proteção ao desgaste e funcionam como barreira de difusão.

Neto et al. (2018) estudaram a microestrutura do filme ZrSiN com concentrações de silício variando entre 0 e 15 % at. Também estudaram a resistência a oxidação do filme nas temperaturas de 773 K, 873 K, 973 K e 1073 K. Em seu trabalho, Neto et al. (2018) confirmaram que a adição de silício resulta em um filme com estrutura binária, parte cristalina (ZrN) e parte amorfa ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Esse tipo de microestrutura possui maior resistência a oxidação e maior dureza em relação ao filme de ZrN, sem silício. Cubillos et al. (2014) estudaram a influência da temperatura do substrato de aço inoxidável 304, durante o processo de deposição por *Radio Frequency Sputtering*, na estrutura, morfologia e resistência do filme de  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{ZrO}_2$ . Os autores verificaram que aumento da temperatura do substrato aumenta a rugosidade do revestimento e reduz o tamanho de partícula do mesmo. Isto diminui a permeabilidade da solução corrosiva através dos contornos de grão, o que reflete na maior resistência à corrosão do revestimento em 350 °C. Cubillos, Romero e Alfonso (2016) estudaram a resistência à corrosão do revestimento de ZrN e  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ , depositados sobre os aços AISI 304L, AISI 316L e SAF 2205, utilizando a técnica de polarização linear. Segundo os autores, o sistema revestimento/substrato tem maior resistência à corrosão que o substrato sem revestimento, sendo o aço SAF 2205 o que possui menor corrente de corrosão, maior potencial de corrosão e maior resistência à polarização, ou seja, maior resistência à corrosão.

De acordo com sua aplicação, um revestimento deve apresentar uma série de propriedades como boa aderência ao substrato, estabilidade térmica em altas temperaturas, resistência ao desgaste e à corrosão. Essas características estão relacionadas com os parâmetros de deposição, que variam conforme a técnica empregada. Nesse trabalho, os filmes finos ZrN e ZrSiN foram depositados por *magnetron sputtering*, uma técnica do tipo PVD (*Physical Vapour*

*Deposition*), que possibilita a produção de filmes com estequiometria e composição controlável, uniforme, com alta taxa de deposição e em escala industrial (SAFI, 2000).

No presente estudo, foi avaliada a resistência a corrosão dos sistemas de aços AISI 316L e SAF 2304 revestidos por ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at. de silício, em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente. Foi também investigada a influência do substrato na resistência à corrosão dos sistemas filmes/substratos, sendo essa a grande inovação desse trabalho, uma vez que não há pesquisas que analisam essa influência para os sistemas aqui estudados. O aço inoxidável austenítico 316L foi selecionado por já ser empregado na construção de tubos flexíveis. Já o aço duplex 2304 foi escolhido por conciliar a alta resistência à corrosão da fase austenita com as boas propriedades mecânicas da ferrita e, também, ser utilizado na construção dos tubos flexíveis (SILVA, 2010; OLIVEIRA e LUZ, 2013). O silício melhora a resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste (SILVA, 2010). Além disso, analisou-se a resistência à corrosão, durante um teste de imersão de 1000h em solução salina, dos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de silício. Ainda nesse trabalho, foi estudada a resistência a oxidação em ar atmosférico dos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. em altas temperaturas. As temperaturas estudadas foram de 700, 800 e 1000°C.

Para avaliar a resistência à corrosão dos aços puros e revestidos foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica anódica. A composição química e espessura dos filmes foram determinadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Para o estudo da microestrutura dos filmes foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Para a análise morfológica foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho possui como objetivo geral avaliar a resistência à corrosão e à oxidação dos filmes ZrN e ZrSiN depositado nos aços inoxidáveis AISI 316L e SAF 2304, em meio de solução aquosa de NaCl.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Caracterização química, microestrutural e morfológica dos filmes de ZrN e ZrSiN.
- 2) Verificar a influência do aumento da concentração de silício no filme ZrSiN na resistência à corrosão.
- 3) Comparar o efeito do substrato (aços AISI 316L e SAF 2304) na resistência a corrosão dos sistemas revestimento/substrato, em meio salino de 3,0 % m/v, na temperatura ambiente, por meio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica.
- 4) Analisar a resistência à corrosão dos revestimentos de ZrN e ZrSiN, por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, durante imersão de 1000h, por tempos pré-determinados, em solução salina de 3,0 % m/v, na temperatura ambiente.
- 5) Calcular a porosidade dos filmes de ZrN e ZrSiN utilizando técnicas eletroquímicas.
- 6) Estudar a oxidação ao ar dos revestimentos de ZrN e ZrSiN nas temperaturas de 700, 800 e 1000 °C, pela técnica de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 FILMES FINOS: ZrN E ZrSiN

Os filmes finos de ZrN e ZrSiN estão dentro da classificação de nitretos refratários. O termo nitreto refratário indica um nitreto com ponto de fusão superior a 1800 °C (TENTARDINI, 2004). O ZrN é um material cerâmico binário, composto por átomos que formam cristais com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). O filme de ZrN possui uma cor predominante dourada, que varia conforme o teor de oxigênio (ROMAN, 2010). Devido a sua grande afinidade por oxigênio, o ZrN adere muito bem à maioria dos substratos, devido à formação na interface de oxinitreto de zircônio,  $ZrN_xO_y$ , (DELACHAUX, 2003; CARUSO, 2004).

Geralmente, esse tipo de revestimento possui aplicação em ferramentas de corte, em componentes mecânicos, em biomateriais e, não menos importante, como revestimento decorativo (JIANXIN, 2008; CUI et al., 2013). É um material atraente devido suas boas propriedades químicas e físicas, como baixo coeficiente de atrito, boa adesão ao substrato, alta condutividade térmica e elétrica e boa resistência à corrosão e ao desgaste (MILOSEV et al., 1997; TENTARDINI, 2004; LEE et al., 2010). Porém, existem poucas pesquisas que investiguem a resistência desses revestimentos em fluídos corrosivos e a influência do substrato na resistência química do filme.

Os estudos dos revestimentos em soluções aquosas são importantes, pois cada meio possui um tipo de reagente químico fazendo com que o revestimento responda de forma diferente em meios diferentes. Além disso, os defeitos dos revestimentos contínuos, como os poros, os tornam menos resistentes à corrosão, na medida em que proporcionam caminhos diretos para os eletrólitos corrosivos alcançarem a interface revestimento/substrato, onde a corrosão galvânica localizada pode ser iniciada, devido à diferença de potencial de corrosão entre o revestimento e o aço (LIU et al., 2003).

Recentemente, os revestimentos ternários ou quaternários têm atraído um interesse crescente, devido à combinação de alta dureza e alta resistência à oxidação. A durabilidade dos recobrimentos de proteção é determinada não apenas pelas propriedades mecânicas, como a resistência à dureza, adesão e ao desgaste, mas também pela resistência à oxidação e corrosão. Adições de elementos tais como Al, Cr e Si, têm sido frequentemente relatadas na literatura,

com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos revestimentos de nitreto e a resistência à oxidação de algumas composições (LIN e DUH, 2009; LEE et al., 2010).

Foi comprovado na literatura que a adição de pequenas quantidades de Si pode aumentar, consideravelmente, a resistência à oxidação do filme de ZrN (VOEVODIN et al., 2004; NOSE et al., 2000). O filme de ZrSiN, obtido por meio da adição de Si, exibe uma estrutura homogênea como visto para os materiais amorfos ou nano-cristalinos. Além disso, o silício é altamente eficaz para o refinamento de grãos, e é responsável pela melhoria na resistência à oxidação dos filmes de ZrSiN (NOSE et al., 2000). Cubillos, Romero e Alfonso (2016) e Gupta e Birbilis (2015) afirmam que o refinamento de grãos melhora a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do revestimento.

O filme de ZrSiN é caracterizado por uma microestrutura formada por uma fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e uma fase cristalina de ZrN. A fase amorfa cresce nos contornos dos grãos cristalinos. Esse crescimento tem como consequência a formação, nos filmes de ZrSiN, de cristais menores que os encontrados nos filmes de ZrN. A adição de Si ao filme de ZrN também altera a microestrutura do filme de colunar para a de nanocompósitos, formado por nanocristais de ZrN e a fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (NETO et al., 2018). As propriedades do revestimento são o resultado de uma interação entre o equilíbrio das fases e o tamanho dos grãos cristalinos. A microestrutura dos filmes de ZrSiN são, então, mais resistentes, do ponto de vista mecânico e químico, se comparados com os filmes de ZrN.

Silva (2017) pesquisou a resistência à corrosão do filme de ZrSiN, nas concentrações de 0 %, 5,1 %, 7,7 % e 12,8 % de Si em relação ao Zr, depositado no aço AISI 304L, em meio de NaCl 3,5 % m/v, à temperatura ambiente. Nesse trabalho, conclui-se que a adição de Si ao ZrN não resultou em um sistema filme/substrato mais resistente à corrosão. Porém o aço AISI 304 L recoberto por ZrN proporcionou maior resistência à corrosão no meio estudado, em relação ao aço sem revestimento.

Lin e Duh (2009) estudaram a microestrutura e o comportamento eletroquímico do revestimento de CrAlSiN depositado sobre o aço AISI 420 e sobre um aço não temperado chamado “*mild steel*” pela técnica de *magnetron sputtering* reativo, em solução de 3,5 % de NaCl, à 22 °C. Segundo tais autores, a adição de alumínio melhora a resistência à oxidação, enquanto o silício é responsável pela alta dureza do filme. Os autores em questão variaram a quantidade de silício na faixa de 0 a 11 % at. A variação na quantidade de silício mostrou que

existe um valor ótimo, acima do qual a dureza do filme diminui devido ao aumento da fase amorfa  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Além disso, foi observado uma mudança progressiva da microestrutura colunar, presente no filme de  $\text{CrAlN}$ , para grãos mais finos no revestimento de  $\text{CrAlSiN}$ . A estrutura colunar diminui a resistência à corrosão, pois o espaço intercolunar é considerado um caminho livre de difusão para o eletrólito. Um estudo sobre o comportamento eletroquímico também foi realizado por esses autores, por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, mostrando que, para o substrato AISI 420, quanto maior a quantidade de Si maior a resistência à corrosão. Porém, para o substrato de aço carbono não se observou maior resistência à corrosão com a adição de silício ao filme.

Lee et al. (2010) pesquisaram as propriedades eletroquímicas, mecânicas e microestruturais do revestimento de  $\text{CrZrN}$  e  $\text{CrZrSiN}$  no substrato de silício, em solução de 3,5 % de  $\text{NaCl}$ . Nesse trabalho, os autores variaram a concentração de zircônio de 0,5 a 13,6 % e fixaram a de silício em torno de 6 a 8 %. Assim como Lin e Duh (2009), esses pesquisadores verificaram que a adição de silício leva a uma redução da estrutura lacunar do filme  $\text{CrZrN}$  e concluíram que essa mudança estrutural em conjunto com o aumento da concentração de zircônio proporciona ao filme maior dureza, e maior resistência a deformação plástica e a corrosão.

Cui et al. (2013) avaliaram a microestrutura e resistência à corrosão do revestimento de  $\text{ZrSiN}$ , depositado pela técnica de *magnetron sputtering*, em liga de titânio, em meio de albumina, a 37 °C. Os autores comprovam, por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, que existe uma concentração ótima para o silício, no caso 8,32 % at., acima da qual a resistência à corrosão diminui. Esses pesquisadores, assim como outros autores já citados, comprovaram, através de análises de microestrutura, a formação da fase amorfa  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com a adição de silício à rede cristalina de  $\text{ZrN}$ .

Sandu, Sanjinés e Medjani (2008) abordaram o mecanismo de formação do filme de  $\text{ZrSiN}$ , no qual afirmaram que são identificadas três regiões de acordo com o desenvolvimento da morfologia do filme, com o aumento da concentração de silício. São elas: região de solubilidade (Si substitui o Zr na rede), região de formação da camada amorfa cobrindo os cristais de  $\text{ZrN}$  e, por fim, região de redução do tamanho dos cristais. Conforme se aumenta a temperatura do substrato no processo de deposição do filme, a taxa de crescimento do filme diminui. Essa redução se deve a intoxicação do alvo de zircônio devido ao aumento da pressão parcial de nitrogênio, o que leva a redução na taxa de *sputtering*. Consequentemente, a

morfologia do filme é afetada pela taxa de crescimento do mesmo. Quanto menor a temperatura do substrato, maior a região de fase amorfa. Sandu, Sanjinés e Medjani (2008) também afirmam que a espessura da fase amorfa é controlada pela temperatura do substrato e não pela quantidade de silício. Já o tamanho dos cristais de ZrN é influenciado pela concentração de Si no filme.

Mae et al. (2001) avaliaram o efeito da adição de Si no filme ZrN depositado pela técnica de *magnetron sputtering* em substratos de silício e alumínio. A concentração de silício variou de 0 a 12,3 % at. Os autores concluíram que adição de silício aumenta a dureza do filme até um valor limite, a partir do qual há uma diminuição da mesma. Os pesquisadores mencionam ainda, que o aumento de dureza do filme não pode ser atribuído ao tamanho dos grãos, mas sim a mudança na tensão interna gerada pela adição de Si.

Assim como Mae et al. (2001), Nose et al. (2000) investigaram o efeito da adição de silício no filme de ZrN, em relação a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à oxidação. Os filmes foram depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering*, porém utilizando o aço 304, silício e platina como substratos. Não foi estudada a influência do substrato nas propriedades citadas. A concentração de silício variou em 5 % at., 10 % at. e 15 % at. O autor concluiu que a dureza do filme de ZrSiN é máxima com 5 at.% de Si e diminui gradualmente nas concentrações de 10 % at. e 15 % at. Também foi observado que a resistência à oxidação é máxima na concentração de 10 % at. de Si.

### 3.2 MAGNETRON SPUTTERING

Existem diferentes técnicas de deposição de filmes finos, que variam de acordo com a forma como ocorre a transferência de massa entre o substrato e o material a ser depositado (ALVES, RONCONI e GALEMBECK, 2002). Dessa forma, os métodos de fabricação de filmes finos podem ser divididos em dois grandes grupos: CVD (*chemical vapor deposition*) e PVD (*physical vapor deposition*) (TENTARDINI, 2004). A deposição por CVD consiste na geração do filme por meio de reações químicas na superfície do substrato. Já no processo por PVD, o material é levado da fonte até o substrato por um processo físico. Evaporação e *sputtering* são as principais formas para transferir o material do estado sólido para gasoso, no processo por PVD. Para se escolher o tipo de método a ser utilizado na deposição, deve-se levar em consideração alguns fatores como a espessura desejada, composição química, finalidade,

homogeneidade do filme e substrato (BUNSHAH e DESHPANDEY, 1985; TENTARDINI, 2004).

Para os filmes finos formados por nitreto, muitos autores utilizam a técnica de *magnetron sputtering* (LIN e DUH, 2009; LEE et al., 2010; CUI et al., 2013; FREITAS et al., 2015; AIT-DJAFER et al., 2015; NETO et al., 2018). A técnica de *magnetron sputtering* reativa se trata de um tipo de deposição que ocorre pelo processo de PVD e pode ser classificada nos modos metálico, reativo ou de transição, que se diferenciam conforme a quantidade de gás reativo dentro da câmara (MUSIL et al., 2005). O termo reativo se refere a um gás reativo, como o nitrogênio, e de trabalho, como o argônio (TENTARDINI, 2004). Essa técnica se tornou conhecida por produzir filmes compostos como óxidos, nitretos, carbetos e fluoretos. Além disso, é uma técnica capaz de produzir filmes com estequiometria e composição controlável, uniforme, com alta taxa de deposição e em escala industrial (SAFI, 2000).

Nesse trabalho, utilizou-se a técnica de *magnetron sputtering* reativo para deposição dos filmes de ZrN e ZrSiN. Essa técnica consiste na atomização do alvo sólido (cátodo), por meio do bombardeio de íons energéticos na presença de um gás reativo, seguido do transporte das partículas ejetadas até o substrato. O alvo é o elemento químico a ser depositado. Todo esse processo é realizado dentro de uma câmara à vácuo. Com a redução de pressão dentro da câmara e o potencial negativo do alvo, tem-se o início do *sputtering* com a formação do plasma. *Sputtering* é a ação de debastamento iônico do alvo (TENTARDINI, 2004).

Segundo Tentardini (2004), o plasma favorece as técnicas de deposição, pois tem grande poder para ionizar os átomos e moléculas, o que favorece o rompimento das ligações químicas mais estáveis, e a capacidade de gerar e acelerar íons na direção do alvo, causando assim um *sputtering* mais efetivo.

Freitas et al. (2015) discutem em seu trabalho a importância dos parâmetros de revestimento, como pressão de trabalho do gás, potência e distância dos alvos, na formação da microestrutura do filme e, por consequência, na qualidade do revestimento. Além disso, Alat et al. (2015) afirmam que a boa adesão do material a ser depositado ao substrato é um dos fatores responsáveis pela qualidade do revestimento. Para aumentar a adesão é comum a aplicação de uma camada intermediária entre o filme e o substrato. Bull et al. (1991) estudaram o uso do titânio como camada intermediária entre o revestimento de TiN e aço inoxidável.

Shahahmadi et al. (2017) concluem que a pressão de trabalho e a potência do alvo influenciam na estrutura do cristal, orientação, morfologia e propriedades elétricas do filme, ao estudarem filmes de molibdênio. Segundo esses autores, baixas pressões de trabalho tiveram como consequência filmes com tensão de compressão e baixa adesão ao substrato.

Daniel et al. (2006) estudaram a influência da pressão de nitrogênio na estabilidade térmica durante a deposição do filme de ZrSiN por *magnetron sputtering*. Os filmes foram depositados sob pressões variadas de 0,1 Pa, 0,3 Pa e 0,4 Pa de nitrogênio com um adicional de gás de argônio totalizando 0,7Pa. As amostras foram aquecidas na faixa de 700 a 1105 °C. O autor concluiu que os filmes depositados com fluxo de 0,4 Pa de nitrogênio tiveram maior estabilidade térmica.

Jung et al. (2004) investigaram a influência dos parâmetros de deposição do filme de óxido de estanho de índio depositado em vidro pela técnica de *dc magnetron sputtering*. Tais autores concluíram que sob pressão moderada, baixa concentração de oxigênio e temperatura de substrato elevada observe-se uma superfície mais rugosa para o filme estudado.

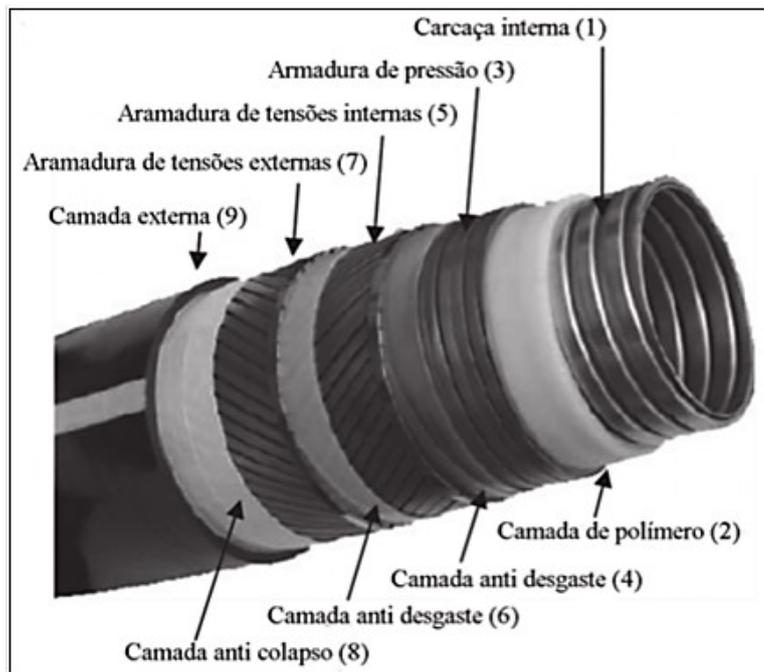
### 3.3 DUTO FLEXÍVEL

Dutos flexíveis são compostos por multicamadas concêntricas e helicoidais de polímeros, têxteis, fitas adesivas e lubrificantes. Essas armaduras helicoidais consistem em arames ou tiras metálicas enroladas helicoidalmente sobre um núcleo polimérico. Tais dutos são mais comumente usados para produção de petróleo e gás multifásicos, exportação de gás, elevação de gás, injeção de gás e controle de anel (MOORE, 1989). O número e o material de camadas variam conforme a aplicação do duto, que, por sua vez, está relacionada com o tipo de poço. Além disso, esses dutos são capazes de suportar grandes cargas e altas pressões internas e externas (WILTZ, 1996; SILVA, 2006).

A estrutura mais interna de um duto flexível, composta por aço, é chamada de carcaça interna e é a que possui contato direto com o fluido transportado. Quando o fluido a ser transportado provém da extração de petróleo, são utilizadas fitas metálicas de aços inoxidáveis de diferentes tipos, dependendo da agressividade do fluido (TAVARES et al., 2010). Os materiais comumente utilizados nesta camada são aços inoxidáveis como AISI 304L, AISI 316L, duplex e incolloy. Porém, em meios altamente agressivos, isto é, com alta concentração

de CO<sub>2</sub> e NaCl, os aços citados não possuem uma boa resistência a corrosão (MOORE, 1989; BALDAN e MACHADO, 2010).

A fabricação dos dutos flexíveis ocorre alternando as etapas de conformação e soldagem. Existem dois tipos de dutos flexíveis, os ligados e os não ligados. Os tipos de ligas envolvem polímeros e aços, que quando ligados por adesivos ou pela aplicação de calor e/ou pressão, formam uma peça única. Os tubos não ligados possuem camadas de aço e plástico separadas que são livres para se mover em relação umas às outras. A grande maioria dos tubos flexíveis, atualmente utilizados, é da variedade não ligada (MOORE, 1989). Na figura 1, pode-se observar a estrutura em camadas de um duto flexível.



**Figura 1** - Estrutura de um tubo flexível  
Fonte: Vaz e Rizzo (2011) – Adaptado.

### 3.4 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro com quantidade mínima de 12 % de cromo (ASTM INTERNATIONAL, 2000). Os aços inoxidáveis são conhecidos pela sua boa capacidade de passivação e resistência mecânica. A camada de passivação consiste em uma camada protetora de óxido de cromo e óxido de ferro, com espessura de 1 a 3 nm. Esses aços

possuem como principais elementos de liga o cromo e o níquel. São divididos de acordo com sua microestrutura em ferrítico, austenítico, duplex e martensítico (ASTM INTERNATIONAL, 2000; GUPTA e BIRBILIS, 2015).

Os aços inoxidáveis são compostos por cristais, com tamanho de grãos muito finos (<100nm) e, por consequência, possuem grande área de contorno de grão. Esse perfil de microestrutura é o responsável por um aumento significativo da energia armazenada, que pode aumentar a reatividade do material. Pela ótica da corrosão, isso significa que, em meios aquosos, o material possui alta resistência devido a camada de passivação, porém em meios despassivadores ocorre o contrário, possui baixa resistência (GUPTA e BIRBILIS, 2015).

O tipo de corrosão normalmente encontrado no aço inoxidável, em meio salino, é a corrosão por pite, que consiste em fendas com pequeno diâmetro, porém profundas, e derivam do rompimento da camada de passivação. Segundo revisão feita por GUPTA e BIRBILIS (2015) a corrosão por pite é caracterizada por três estágios:

- 1) Iniciação ou nucleação, causada pela quebra localizada da camada passivadora. A nucleação é seguida de repassivação.
- 2) Pite intermediário ou metaestável, no qual o pite cresce até um determinado momento, após o qual ocorre a repassivação.
- 3) Crescimento do pite até que haja eletrólito dentro da cavidade e a repassivação seja impedida.

A quebra da camada de passivação pode ocorrer segundo os seguintes mecanismos (MONTEMOR, 2003; MCCAFFERTY, 2010; GUPTA e BIRBILIS, 2015):

- 1) O mecanismo da ruptura da camada passivadora, que permite o acesso dos ânions agressivos, como os cloretos, brometos e iodetos, ao substrato e, por consequência, a formação de complexos com os íons metálicos.
- 2) O mecanismo da penetração, em que os íons agressivos atravessam a película passiva através das vacâncias de oxigênio até a interface metal-óxido promovendo a reação de corrosão.
- 3) O mecanismo de adsorção, que ocorre com a formação de complexos na superfície. Esses complexos são transferidos ao meio mais rapidamente do que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  não complexados, gerando um afinamento local da camada passiva até que ocorra sua destruição, formando um pite.

Os diferentes aços inoxidáveis e suas propriedades são resultado dos diferentes elementos de liga. Segundo Silva (2010), nesses aços, os elementos de liga atuam da seguinte forma:

- O cromo e o níquel aumentam a resistência à corrosão;
- O molibdênio, entre 0,2 e 5,0 %, melhora a resistência à corrosão localizada (por pites), a corrosão generalizada e a corrosão em frestas;
- O nitrogênio, entre 0,1 e 0,35 %, melhora a resistência à corrosão localizada e a resistência mecânica;
- O cobre, até 4,0 %, melhora a resistência à corrosão e favorece o endurecimento por precipitação;
- O tungstênio, até 1,2 %, melhora a resistência à corrosão;
- O manganês, entre 0,5 e 5,0 %, aumenta a resistência à corrosão e a ao desgaste abrasivo, além de estabilizar a fase austenítica;
- O silício, entre 0,5 e 5,0 %, melhora a resistência à corrosão e a resistência ao calor e ao desgaste;
- O carbono, entre 0,01 e 0,5 %, aumenta a resistência mecânica e a resistência ao desgaste.
- O cobalto, melhora a soldabilidade e a resistência ao desgaste;
- O nióbio aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste;
- O titânio e o alumínio favorecem o endurecimento por precipitação.

Os aços inoxidáveis podem ser avaliados, segundo a resistência à corrosão, pelo índice equivalente de resistência ao pite (PRE), calculado pela equação 1 (CHAN e TJONG, 2014).

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + x \cdot \%N \quad (1)$$

Onde o valor de x varia entre 16 a 30. Não há um valor universal para a escolha de x, geralmente o setor industrial utiliza 16 e pesquisadores o valor 20 (CHAN e TJONG, 2014). Esse índice é útil para uma comparação rápida e qualitativa entre diferentes aços, como mostra

a tabela 1. Nessa tabela, é possível observar que os aços AISI 316L e SAF 2304, utilizados nesse trabalho, possuem valores próximos de PRE.

**Tabela 1** - Valores de PRE para diferentes tipos de aços inoxidáveis.

| <b>AISI / UNS</b> | <b>%Cr</b> | <b>%Mo</b> | <b>%N</b> | <b>PRE</b> | <b>Microestrutura</b> |
|-------------------|------------|------------|-----------|------------|-----------------------|
| <b>304L</b>       | 18         | -          | -         | 18         | Austenita             |
| <b>316L</b>       | 17         | 2,2        | -         | 24         | Austenita             |
| <b>S 32304</b>    | 23         | -          | 0,1       | 25         | Dúplex                |
| <b>S 31803</b>    | 22         | 3,1        | 0,2       | 35         | Dúplex                |
| <b>S 32750</b>    | 25         | 4          | 0,3       | 43         | Dúplex                |

Fonte: Senatore et al., 2007.

O aço AISI 316L é um aço austenítico com quantidade de carbono menor que 0,008 % (em massa), 18-20 % (em massa) de cromo, 10-14 % (em massa) de níquel e 2-3 % (em massa) de molibdênio. Esse tipo de aço possui boa resistência em ambientes corrosivos contendo cloretos e por isso grande aplicação industrial, como em indústrias nucleares e petroquímicas (MOHAMMADI ZHRANI, SAATCHI e ALFANTAZI, 2010; ALAT et al., 2015). Os aços inoxidáveis austeníticos possuem como microestrutura uma única fase, a austenita ( $\gamma$ ), e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (SILVA, 2010). De acordo com a AISI (*American Iron and Steel Institute*), os aços austeníticos são classificados pelas séries 200 e 300. A série AISI 200, além do cromo, possui quantidades significativas de manganês, que ajuda a estabilizar a fase austenita. Já o AISI 300 é rico em níquel. O aço 316L, utilizado nesse trabalho, faz parte da série AISI 300.

O aço SAF 2304 se trata de um aço duplex de baixa liga, composto por duas fases, austenita ( $\gamma$  - CFC) e ferrita ( $\alpha$  - CCC). Os aços duplex possuem 18–28 % Cr e 4,5–8 % Ni (GRIGORENKO, 2014). Além da alta resistência à corrosão, o aço duplex oferece maior resistência mecânica se comparado aos aços austeníticos (OLIVEIRA e LUZ, 2013). Isso ocorre porque os aços duplex apresentam grãos mais finos que os aços austeníticos. As melhores propriedades gerais são atingidas quando a proporção entre as fases  $\gamma$  e  $\alpha$  são iguais (SILVA, 2010; OLIVEIRA e LUZ, 2013). Segundo Singhal e Poojary (2013), os aços duplex 2304 possuem menor quantidade de molibdênio, se comparados ao duplex de média e alta liga, o que os torna economicamente mais atrativos. Além disso, o SAF 2304 possui resistência à corrosão equivalente ao aço AISI 316L em meios como ácido acético, ácido láctico e ácido nítrico.

É possível observar que a aplicação industrial do aço inoxidável 316L e do aço duplex 2304 tem sido pesquisado por vários autores, como Mohammadi Zahrani, Saatchi e Alfantazi (2010) que estudaram a corrosão por pite nas zonas de solda de uma tubulação feita do aço inoxidável 316L, em meio salino, em uma planta petroquímica. Machuca et al. (2014) estudaram a corrosão de tubos de aço inoxidável 316L, submersos em diferentes concentrações de água do mar tratada. Foi avaliado o efeito do oxigênio e microorganismos da água. Bakrachevska (2010) analisaram a corrosão de tubos dobrados a frio, feitos de aço inoxidável 316L, em solução 6,0 % m/v ácida de cloreto férrico, em temperatura ambiente. Oliveira e Luz (2013) avaliaram os parâmetros de soldagem e do tratamento térmico, por meio de um teste temporal de tubulação flexível de aço inoxidável duplex 2304 por três anos. Tavares et al. (2010) analisaram as falhas na solda de aço inoxidável duplex usada em tubos flexíveis na produção de petróleo. Dessa forma, é possível observar a ampla aplicabilidade dos aços AISI 316L e SAF 2304 como materiais para construção de tubos. Porém, percebe-se que os mesmos possuem uma resistência limitada quando são utilizados em meios com alta concentração de cloreto.

### 3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

#### 3.5.1 Potencial de circuito aberto

A energia dos cátions de um metal no arranjo cristalino sólido é diferente da energia dos íons desse metal em solução. Dessa forma, quando um metal sólido é imerso em uma solução com seus íons e o fluxo de corrente é zero, um potencial de equilíbrio, também chamado potencial de corrosão, é desenvolvido e pode ser calculado pela equação de Nernst, como mostra a equação 2 (MCCAFFERT, 2010).

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]} \quad (2)$$

Onde: “ $E_{eq}$ ” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, em volts (V), “ $E^0$ ” é o potencial do eletrodo de referência, também em volts, “ $R$ ” é a constante dos gases perfeitos, igual a 8,314 J/Kmol, “ $T$ ” é a temperatura do meio, em K, “ $n$ ” é o número de elétrons envolvidos na reação, “ $F$ ” é a constante de Faraday (96500 C), “[Ox]” é a concentração de íons oxidados e “[Rd]” é a concentração de íons reduzidos.

O potencial de equilíbrio é medido em relação a um eletrodo de referência e essa medida é chamada de potencial de circuito aberto (PCA) ou *open circuit potential* (OCP). O potencial de corrosão é monitorado em um intervalo de tempo, até que o sistema atinja o equilíbrio. A norma ASTM G5-94 recomenda que o OCP seja registrado por 3300 s ou até a estabilização (uma variação máxima de 5 mV em 5 min).

Por ser uma medida termodinâmica, o potencial de equilíbrio indica a possibilidade de ocorrer uma reação de corrosão. Além disso, o OCP pode ser utilizado como potencial de referência para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica.

### 3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) pode ser aplicada no modo galvanostático ou potencioestático. O modo potencioestático consiste na aplicação de um determinado potencial de eletrodo de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Então, a corrente obtida é medida para a determinação da impedância do sistema. No modo galvanostático, aplica-se uma corrente específica e lê-se o potencial de eletrodo. Para a área de corrosão e caracterização de filmes, os dados obtidos por meio desse modo da EIE podem ser ajustados para o cálculo da resistência à transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo, em meios de baixa condutividade (WOLYNEC, 2003; FEDEL e DEFLORIAN, 2016).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é utilizada por muitos autores para o estudo das propriedades eletroquímicas de um revestimento. Liu et al. (2003) estudaram, por meio da EIE, o comportamento de recobrimentos depositados pela técnica PVD em aço inoxidável, em meio de NaCl 0,5N. Lin e Duh (2009) analisaram a resistência à corrosão do filme de CrAlSiN em aço, no meio de NaCl 3,5 % m/v, por EIE. Fedel e Deflorian (2016) também utilizaram EIE para avaliar o filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o aço inoxidável 316L. Tang et al. (2018) estudaram a resistência à corrosão do filme de ZrSiN depositado no aço inoxidável AISI 420, também por EIE, em um teste de imersão de 12h. Observa-se que a maioria dos estudos de corrosão de filmes finos são realizados por EIE de curta duração. Porém, autores como Fedel e Deflorian (2016) e Tang et al. (2018) realizaram seus estudos por meio da imersão prologanda

dos filmes. Segundo os autores citados, esses experimentos fornecem informações importantes relacionadas à proteção contra a corrosão efetiva dos revestimentos.

A aplicação do potencial de eletrodo ou corrente à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, que encaminha os dados ao microcomputador (WOLYNEC, 2003).

Pela Lei de Ohm, mostrada na equação 3, a aplicação de um potencial (*in put*) em um sistema resulta em uma corrente (*out put*). Assim, para uma corrente contínua, ou seja, potencial e corrente em fase, é possível determinar a resistência ôhmica, sendo o resistor o único elemento que impede o fluxo de elétrons (SILVA, 2007).

$$E = R.I \quad (3)$$

Quando o sistema possui uma corrente alternada, isto é, o potencial e a corrente possuem uma diferença de fase, o potencial elétrico e a corrente variam com tempo. Essa relação é representada pelas equações 4 a 6 (SILVA, 2007; ORAZEM e TRIBOLLET, 2008):

$$E(t) = Z.I(t) \quad (4)$$

$$E(t) = |\Delta E|. \cos(\omega t) \quad (5)$$

$$I(t) = |\Delta I|. \cos(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

Onde  $Z$  ( $\Omega$ ) é a impedância do sistema,  $\omega$  é a frequência angular ( $s^{-1}$ ) e  $\varphi$  (graus) o ângulo de fase. Segundo Orazem e Tribollet (2008) a impedância de um sistema é a resistência total à passagem de corrente, causada por elementos do circuito, como a resistência, o capacitor e o indutor. Porém, diferente da resistência ôhmica, essa corrente não está em fase com o potencial. Ainda, segundo o mesmo autor, a impedância causada por esses elementos de circuito pode ser dada pelas equações 7 a 9.

$$Z_{resistor} = Z \quad (7)$$

$$Z_{capacitor} = \frac{1}{j\omega C} \quad (8)$$

$$Z_{indutor} = j\omega L \quad (9)$$

A impedância é considerada uma grandeza complexa. Dessa forma, pode ser abordada matematicamente pela forma polar e retangular. Na forma retangular, a impedância é

representada por um plano complexo em função de sua componente real ( $Z_r$ ) e de sua componente imaginária ( $Z_j$ ), segundo a equação 10 (SILVA, 2007; WOLYNEC, 2003; ORAZEM e TRIBOLLET, 2008):

$$Z = Z_r - j \cdot Z_j \quad (10)$$

Onde:

$$j^2 = -1 \quad (11)$$

Já na forma polar, a impedância é dada pela magnitude absoluta da impedância ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase ( $\varphi$ ), como mostram as equações 12 e 13 (SILVA, 2007; ORAZEM e TRIBOLLET, 2008):

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (12)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_j}{Z_r} \quad (13)$$

As formas retangular e polar são matematicamente equivalentes. A relação entre ambas pode ser expressa pela equação 14 (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008):

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) \quad (14)$$

Um circuito também pode ser estudado pela derivada da equação da impedância, porém é mais simples realizar a medida da impedância em um circuito e analisar o gráfico resultante (SILVA, 2007).

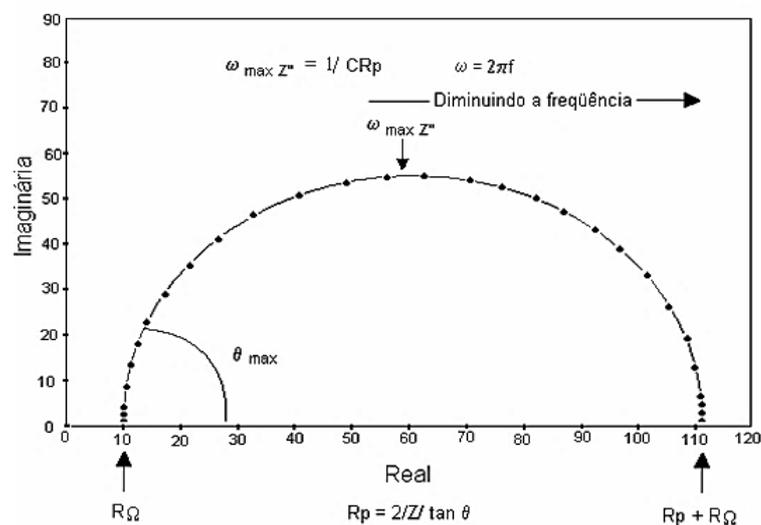
A escolha da frequência com que será aplicado o potencial tem como objetivo conseguir capturar todas as constantes de tempo possíveis. Para um circuito RC a constante de tempo, descrita pela equação 15, é o intervalo de tempo necessário para o carregamento do capacitor via resistor R até 63,2 % da carga total e para a descarga até 37,8 % da carga (BOYLESTAD e NASHELSKY, 2002). Para cada sistema de resistência/capacitância tem-se uma constante de tempo (SILVA, 2007; LIU, 2003).

$$\tau = \frac{1}{RC} \quad (15)$$

Nos estudos de corrosão e revestimento é comum a varredura da frequência na faixa de 10 mHz a 100 kHz (LIN e DUH, 2009; JIA et al., 2011; JIN et al., 2014; FEDEL e DEFLORIAN, 2016). Nos casos em que o fenômeno da difusão de íons pelo revestimento é

relevante, fenômeno conhecido como *Warburg*, aplicam-se frequências menores e a faixa de varredura praticada é de 1mHz a 100 kHz (NIU et al., 2015). O tempo de medida é inverso ao valor da frequência. Para sistemas que variam com o tempo isso implica em maiores dispersões nas curvas para frequências abaixo de 10 mHz.

Os resultados experimentais obtidos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica são interpretados através de representações gráficas como o diagrama de Nyquist e diagrama de Bode. O diagrama de Nyquist, como mostra a figura 2, tem como abscissa a componente real da impedância ( $Z_r$ ) e como ordenada a componente imaginária da impedância ( $Z_j$ ) (SILVA, 2007).



**Figura 2** - Modelo de diagrama de Nyquist.  
Fonte: Silva, 2007.

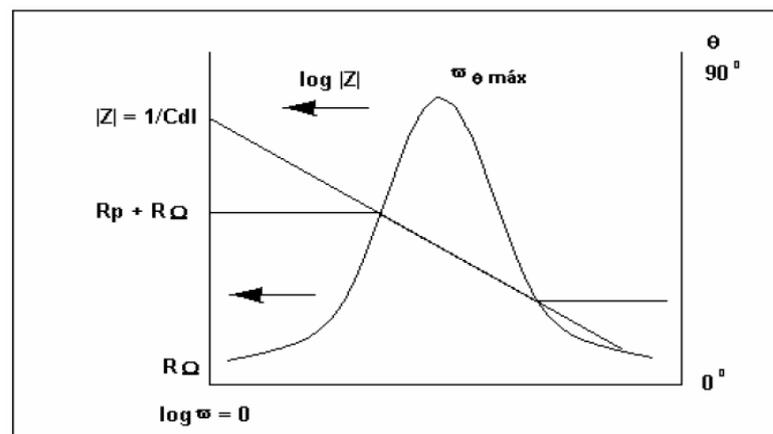
Observa-se que nos pontos de altas frequências, o valor da impedância é dado pela resistência ôhmica ( $R_\Omega$ ) e em frequências mais baixas o valor se aproxima da resistência total do sistema, no caso ( $R_\Omega + R_p$ ). Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, sendo que em altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a direita até o mesmo interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência total do sistema. Logo, quanto maior o diâmetro do semicírculo maior a resistência à corrosão. A ocorrência do fenômeno de *Warburg* em um sistema substrato/revestimento pode ser identificado pelo diagrama de Nyquist quando obtém-se uma reta no final do semicírculo fazendo 45° com o eixo real do diagrama (LOPES et al., 2014; SILVA, 2017). O diagrama de Nyquist possui como ponto negativo o fato da frequência não

aparecer de forma explícita. A partir do gráfico de Nyquist, pode-se calcular a capacitância do sistema por meio da equação 16 (SILVA, 2007; WOLYNEC, 2003).

$$C = \frac{1}{R\omega_{\max}} = \frac{1}{2\pi Rf_{\max}} \quad (16)$$

Onde  $f$  é a frequência em Hz,  $\omega$  é a frequência angular e  $R$  o raio do semicírculo. Outra representação bastante utilizada para interpretação dos dados de EIE é o diagrama de Bode, mostrado na figura 3, que consiste em  $\log |Z|$  versus  $\log \omega$  e de  $-\varphi$  versus  $\log \omega$  (SILVA, 2007; TANG et al., 2018). Nesse diagrama, é possível a análise direta da magnitude da impedância e o ângulo de fase ( $\varphi$ ), em função da frequência. Pela curva  $\log |Z|$  vs  $\log \omega$  pode-se obter os valores de  $R_{\Omega}$  e  $R_p$ .

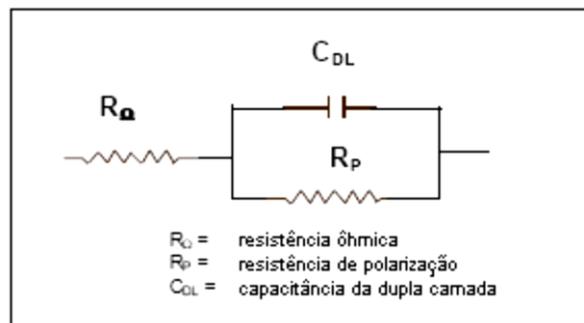
Em altas frequências, a resistência ôhmica é que domina a impedância e o  $\log R_{\Omega}$  pode ser obtido. Para baixas frequências, tem-se a contribuição da resistência de polarização, assim o  $\log (R_{\Omega} + R_p)$  é determinado. O diagrama de Bode ainda mostra o ângulo de fase, sendo que o mesmo chega próximo de zero em altas e baixas frequências (SILVA, 2007). Segundo Lin e Duh (2009), quanto menor o ângulo de fase menor será a resistência à corrosão. Essa relação pode ser vista pela equação 6, onde nota-se que quanto maior o valor do ângulo de fase, menor o coseno do ângulo e menor a corrente do sistema.



**Figura 3** - Modelo de diagrama de Bode  
Fonte: Silva, 2007.

Os dados obtidos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) podem ser ajustados para o cálculo numérico da resistência à transferência de carga, parâmetro

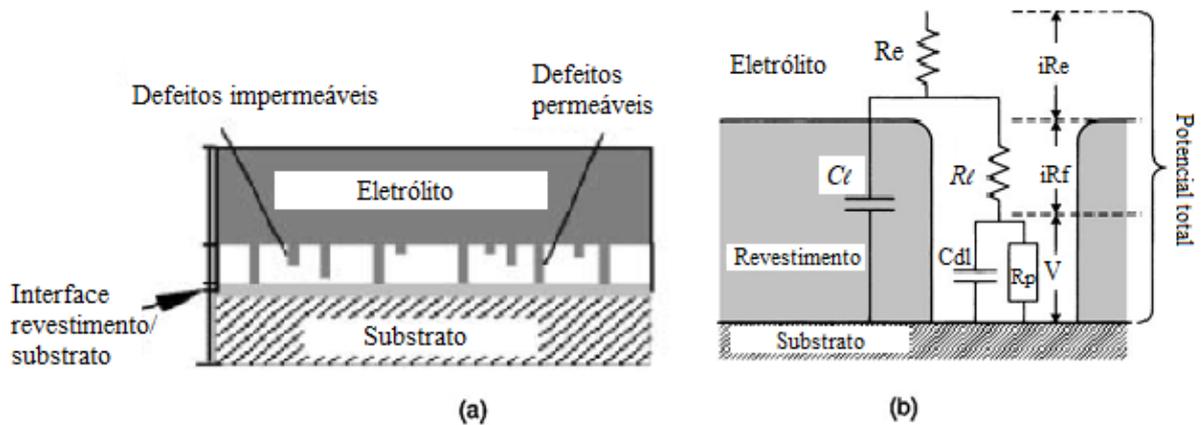
importante no estudo da corrosão e superfícies. Esse estudo quantitativo é realizado pelo ajuste dos dados numéricos obtidos pela EIE a um circuito elétrico equivalente, que represente o sistema estudado. O modelo de Randles, mostrado na figura 4, é um dos mais simples e mais comuns modelos de células. No circuito abaixo,  $R_{\Omega}$  é a resistência do eletrólito,  $R_p$  é a resistência de polarização ou resistência à transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo e  $C_{DL}$  é a capacitância da dupla camada na interface eletrólito/eletrodo (SILVA, 2007, C'URKOVIC', 2013).



**Figura 4** - Circuito elétrico equivalente de uma interface eletrodo-eletrólito.  
Fonte: Silva, 2007.

O termo elementos de fase constante (CPE) é aplicado para qualquer elemento do circuito que tenha um ângulo de fase constante. Assim, o resistor, capacitor e indutor podem ser considerados elementos de fase constante (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). Segundo Li et al. (2014), para superfícies heterogêneas, o elemento capacitância é substituído pelo elemento de fase constante (CPE). O valor de CPE varia de 0 a 1. Para valores iguais a 1, o CPE tem comportamento de capacitor ideal. Para valores iguais a 0, o CPE é descrito como um resistor ideal. Para valor igual a 0,5 o CPE representa uma impedância de *Warburg*.

Para revestimentos cerâmicos porosos, é comum o uso do circuito equivalente encontrado na figura 5 (LIU et al., 2003; ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; LIN e DUH, 2009; SILVA, 2017).



**Figura 5** - Circuito equivalente (b) para um revestimento poroso (a).  
 Fonte: Liu et al., 2003 (a) e Orazem e Tribollet, 2008 (b) – Adaptado.

Na figura 5 (b),  $C_{dl}$  (capacitância na interface substrato/eletrólito) e  $R_p$  (resistência a polarização na interface substrato/eletrólito) em paralelo descrevem a transferência de carga elétrica do sistema substrato/eletrólito por meio dos poros.  $R_l$  é a resistência ao longo do poro, causada pela diferença de concentração do eletrólito no poro e no seio da solução, e  $C_l$  é a capacitância do revestimento.  $R_e$  se trata da resistência do eletrólito no seio da solução. Na simulação com os dados obtidos pela EIE, o comportamento elétrico não ideal é levado em consideração por meio da substituição da capacitância pelo elemento de fase constante (CPE) e elementos de impedância difusional (LIU et al., 2003).

Segundo Orazem e Tribollet (2008) e Liu et al. (2003), a impedância para um circuito como o da figura 5 é dada pela equação 17. De acordo com a equação 17, o autor afirma que em altas frequências, a impedância é igual a  $R_e$ . Já em baixas frequências, a impedância é igual a  $(R_e + R_l + R_p)$ .

$$Z = R_e + \left[ \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2}} \right]^{-1} \quad (17)$$

É importante ressaltar que é possível mais de um arranjo dos elementos de circuito para um mesmo conjunto de dados experimentais e que alguns circuitos equivalentes são matematicamente idênticos (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). Dessa forma, é preciso conhecimento prévio ou experiências complementares para se determinar o modelo apropriado para o ajuste dos dados. Esta é uma das limitações da espectroscopia de impedância eletroquímica.

### 3.5.3 Polarização potenciodinâmica anódica

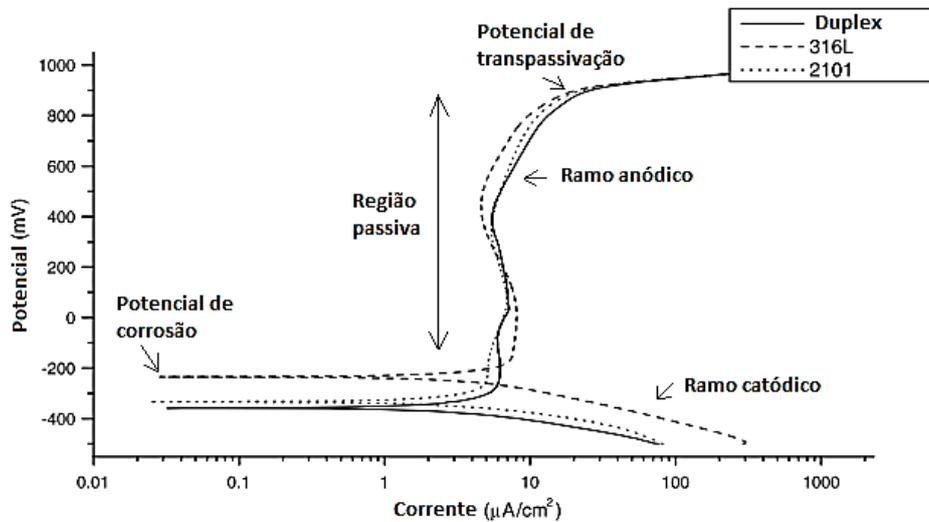
A polarização potenciodinâmica anódica se caracteriza pela varredura de uma faixa de potencial, a partir do potencial de circuito aberto, e a leitura da corrente como resposta. Essa técnica é utilizada na área de corrosão como forma de alterar o potencial da superfície do eletrodo de trabalho e favorecer as reações de corrosão. Dessa forma, é possível estudar a cinética dessas reações químicas.

Lee et al. (2010) utilizaram a técnica de polarização potenciodinâmica para estudar os filmes de CrZrN e CrZrSiN em meio de NaCl 3,5 % m/v. Durdu, Aytaç e Usta (2011) estudaram revestimentos cerâmicos em magnésio por meio de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5 % m/v. Fedel e Deflorian (2016) também utilizaram a polarização potenciodinâmica para avaliar a resistência à corrosão do óxido de alumínio depositado no aço inoxidável 316L.

Segundo Mccafferty (2010), existem três tipos de polarização:

- 1) Polarização por ativação, causada por uma reação lenta no eletrodo, em que os elétrons chegam à superfície do metal mais rápido do que podem reagir.
- 2) Polarização por concentração, causada por alterações nas concentrações dos reagentes ou produtos na superfície do metal.
- 3) Polarização ôhmica, que ocorre devido a resistividade do meio levando a uma queda de potencial da solução ou pela existência de filmes óxidos na superfície do metal.

A variação de potencial na superfície do eletrodo de trabalho ocorre com uma velocidade de varredura específica, iniciando-se no potencial de corrosão ou em potenciais no qual predominam reações catódicas. Para cada potencial aplicado, tem-se uma corrente como resposta. Segundo a norma ASTM G5-94, as medidas de polarização iniciam-se a 50 mV abaixo do potencial de corrosão, formando o ramo catódico. A taxa de varredura do potencial indicada pela norma é 10 mV/min. Porém, nos artigos de corrosão, a taxa de varredura é citada como 0,167 mV/s, visando um detalhamento maior do gráfico de polarização potenciodinâmica (LI et al., 2014; FEDEL e DEFLORIAN, 2016). A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio são parâmetros que influenciam na curva de polarização (WOLYNEC, 2003; SOW et al., 2015; TAHMASEBI et al., 2018). Na figura 6 é possível visualizar um modelo de curva de polarização potenciodinâmica anódica.



**Figura 6** - Modelo de curva de polarização potenciodinâmica.  
 Fonte: Singhal, Poojary, Kumar (2012) - Adaptado.

Na figura 6, é possível visualizar as principais regiões de uma curva de polarização. O ramo catódico é onde ocorrem as reações de redução. O ramo anódico caracterizado pelas reações de oxidação. O potencial de corrosão a partir do qual inicia-se a região anódica ou a polarização anódica. A região de passivação, onde não há variação significativa da densidade de corrente. Por fim, o potencial de transpassivação, que é quando ocorre um grande aumento da densidade de corrente para uma pequena variação de potencial. Esse aumento significativo da densidade de corrente ocorre devido a quebra da camada protetora ou corrosão por pite. O potencial de transpassivação é dado pela interseção da reta definida pela curva antes do aumento brusco de densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento (MÜRI, 2011; WOLYNEC, 2003).

As propriedades de corrosão são significativamente influenciadas pela porosidade do substrato revestido. Os efeitos galvânicos e a pequena diferença de potencial entre o substrato e o revestimento permitem que a densidade de corrente do substrato seja usada na medição da porosidade por medidas eletroquímicas (CREUS et al., 2000; LINS et al., 2006). Creus et al. (2000) estudaram a porosidade de diferentes filmes derivados de Al, Ti, TiN or CrN) por meio de técnicas eletroquímicas. Lins et al. (2006) estudaram a porosidade do filme de fosfato em aço galvanizado utilizando dados obtidos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear. Segundo Lins et al. (2006), a porosidade de um filme de fosfato pode ser encontrada por testes físicos, químicos ou eletroquímicos. Segundo os autores citados, a porosidade pode ser calculada segundo a equação 18.

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{\left(-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta a}\right)} \quad (18)$$

Onde P é a porosidade do revestimento,  $R_{ps}$  a resistência à polarização do substrato,  $R_p$  a resistência à polarização do filme,  $\Delta E_{corr}$  a diferença de potencial entre o substrato e o substrato revestido e  $\beta a$  é o coeficiente de Tafel anódico do substrato.

### 3.6 OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DOS FILMES DE ZrN E ZrSiN

Os filmes de ZrN são conhecidos pela sua boa resistência a oxidação e por isso são amplamente utilizados em ferramentas de corte. Dessa forma, existe uma quantidade considerável de estudos sobre a cinética e o mecanismo de oxidação desse filme. A adição de um terceiro elemento, como o silício, é uma alternativa para melhorar a resistência à oxidação do ZrN. Panjan et al. (1996) estudaram a oxidação do filme de ZrN com espessura de 300  $\mu\text{m}$  e encontraram uma energia de ativação de 229 KJ/mol para uma faixa de temperatura de 773 a 1123 K. O autor afirma ainda que a curva cinética de oxidação desse filme segue uma tendência de taxa parabólica. Porém Caillet et al. (1977) afirmam que essa tendência seja linear, ao estudarem um filme de 30  $\mu\text{m}$  de ZrN na faixa de 823 a 973 K.

Harrison e Lee (2015) estudaram a oxidação de ZrN, por um período de 5 h, utilizando as técnicas de DRX *in situ* e termogravimetria. Para a análise de DRX *in situ* foi utilizado pó de ZrN. Já para a análise de termogravimetria foi utilizado ZrN em placa, na dimensão de 3 mm x 3 mm x 3 mm. Ao estudar a cinética de oxidação do filme de ZrN, esses autores encontraram um ajuste de curva não linear para as temperaturas de 973 K, 1073 K, 1173 K e 1373 K, exceto para 1273 K, no qual obteve-se uma tendência de curva linear. A linearidade da curva a 1273K foi atribuída ao tempo de oxidação estudado. Acredita-se que a oxidação das amostras por um tempo prolongado resultaria em uma curva cinética não linear. Uma curva não linear é esperada para a oxidação em alta temperatura do filme ZrN, porque o caminho de difusão do oxigênio até a interface não oxidada aumenta na medida em que a camada de óxido cresce.

Segundo Harrison e Lee (2015), a oxidação do filme de ZrN pode gerar três diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$ : a fase monoclinica (m- $\text{ZrO}_2$ ), a tetragonal (t- $\text{ZrO}_2$ ) e a cúbica (c- $\text{ZrO}_2$ ). As fases tetragonal e cúbica são encontradas apenas em temperaturas de oxidação acima de 1450 K. A fase monoclinica pode ser inicialmente detectada a 773K. De acordo com a pesquisa desses autores, a oxidação do ZrN começa com a liberação do nitrogênio da rede cristalina do ZrN,

seguida da formação de  $m\text{-ZrO}_2$  até o aquecimento a 1073 K. A taxa de oxidação diminui em temperaturas acima de 1173 K, devida a formação de uma densa camada de  $c\text{-ZrO}_2$ , o que limita a difusão do oxigênio. Acima de 1373 K, essa densa camada é rompida, devida a oxidação nos contornos de grãos, e a taxa de difusão do oxigênio aumenta novamente.

Neto et al. (2018) estudaram a influência da adição de silício no filme de ZrN na resistência à oxidação. A oxidação foi realizada em uma mufla por 30 min nas temperaturas de 773 K, 873 K, 973 K e 1073 K, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Os filmes foram depositados nos substratos de silício e polietileno, utilizando-se a técnica de *magnetron sputtering*. Esses autores observaram que a amostra de ZrN foi completamente oxidada a 773K, enquanto a amostra de ZrSiN com 14,9 % at. de silício, maior porcentagem de silício estudada, manteve os grãos de ZrN estáveis até a temperatura de 973K. Porém, para a amostra com 2,8 % at. de Si, não foi observada melhoria na resistência à oxidação do filme de ZrN. Neto et al. (2018) também observaram que a fase amorfa  $\text{Si}_2\text{N}_4$  do filme de ZrSiN permaneceu amorfa, mesmo a 1373K. Assim, a exposição a altas temperaturas desses filmes não foi suficiente para cristalizar ou formar óxidos cristalinos da fase amorfa. Ainda, por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura, foi possível notar bolhas nos filmes de ZrSiN com 5,0 % at. de Si a 973K. Essas bolhas são formadas pela liberação de nitrogênio e são responsáveis pela degradação do filme.

Saladukhin et al. (2017) pesquisaram a resistência a oxidação do filme de ZrSiN com dois diferentes tipos de estrutura: 1) nanocompositos e 2) multicamadas de  $\text{ZrN/SiN}_x$ . Os filmes foram depositados no substrato de silício pela técnica de *magnetron sputtering*. As diferentes fases formadas pela oxidação em ar na faixa de 400 a 950 °C foram estudadas por DRX *in situ*, por 40-60 minutos. Segundo os autores, para os nanocompósitos, enquanto o filme de ZrN começou a apresentar óxidos cristalinos a 550°C, os filmes de ZrSiN tiveram início da oxidação entre 700 e 780 °C. Também foram observadas rachaduras na superfície dos filmes de ZrSiN a 950°C. Os nanocompositos de ZrSiN apresentaram maior resistência à oxidação se comparados com o filme de ZrN, porém, os filmes de ZrSiN, em multicamadas, se mostraram mais estáveis.

Zeman e Musil (2006) compararam a resistência à oxidação dos filmes ZrSiN e WSiN, ambos com quantidade de silício superior a 20 % at. Os filmes foram depositados pela técnica de *DC magnetron sputtering* em substrato de silício, em diferentes condições de pressão. A resistência a oxidação foi estudada por termogravimetria e DRX, na temperatura de 1300 °C em atmosfera de ar. Para o filme de ZrSiN depositado abaixo de 0,15 Pa, após oxidação, foi

observada a formação da fase cristalina ortorrômbica de  $ZrSi_2$  em todo o filme. Também foram detectadas as fases trégonal de  $ZrSiO_4$  e monoclinica de  $ZrO_2$ . Os autores citados concluíram que o filme de  $ZrSiN$  possui uma excelente resistência à oxidação, com a formação de uma camada de óxidos de 115 nm. Porém, os filmes de  $WSiN$  não obtiveram a mesma resistência à oxidação que o filme  $ZrSiN$ , nas condições estudadas, e foram completamente oxidados em temperaturas acima de 800 °C.

Chen et al. (2017) avaliaram a resistência à oxidação do filme de  $ZrSiN$  depositados com concentração de gradiente cíclico. Os revestimentos de M-Si-N depositador com concentração de gradiente cíclico representam um empilhamento alternado de subcamadas com alto teor de Si e com baixo teor de Si, diferente dos revestimentos convencionais formados por compósitos ou multicamadas. Os revestimentos de  $ZrSiN$  foram depositados em substratos de silício por meio da técnica de *magnetron sputtering*. A resistência à oxidação foi estudada por DRX após as amostras serem oxidadas a 600°C por 100h. Na análise de DRX do filme de  $ZrSiN$ , observou-se a presença da fase tetragonal de  $ZrO_2$  após 4 h de oxidação. A fase monoclinica de  $ZrO_2$  também foi notada para os filmes oxidados por 8h. Os autores Chen et al. (2017) afirmam ainda que, para concentrações de silício entre 15-30 % at., os filmes de  $ZrSiN$  permaneceram com estrutura amorfa e cristalina mesmo após serem oxidadas por um período de 100h. Os filmes de  $ZrSiN$  foram considerados com alta resistência à oxidação devida à formação de  $SiZrO$ .

Daniel et al. (2006) estudaram a estabilidade térmica por DRX dos filmes de  $ZrSiN$ , com concentração de Si superior a 25 % at., depositados pela técnica de *magnetron sputtering* utilizando alvo de  $ZrSi_2$ . As amostras foram aquecidas a temperaturas superiores a 1600 °C em diferentes ambientes de aquecimento, como vácuo, argônio e ar. Também foram utilizadas amostras com e sem substrato. Tais autores concluíram que a composição química das fases presentes nos filmes é um fator determinante para a estabilidade térmica do  $ZrSiN$ . Além disso, os autores afirmam que os filmes com mais de 50% em volume da fase amorfa  $Si_3N_4$  exibem melhor estabilidade térmica, suportando temperaturas superiores a 1000°C.

Nose et al. (2000) realizaram um estudo cinético da oxidação de  $ZrSiN$  por termogravimetria e DRX, após serem aquecidos na faixa de 873 a 1073K pelo período de 30 a 900 minutos. Os filmes foram depositados em platina pela técnica de *magnetron sputtering*. Os resultados indicaram que a resistência à oxidação dos filmes não é afetada pelas condições de

*sputtering* como o fluxo de argônio e nitrogênio. Além disso, os autores em questão concluíram que a resistência à oxidação dos filmes de ZrSiN aumenta com a concentração de Si até um valor máximo de 10 % at. de silício. Os picos de difração de DRX para amostras oxidadas à 873K por 5400 s exibiram a presença de ZrO<sub>2</sub>. A intensidade dos picos de ZrO<sub>2</sub> diminuíram com o aumento da quantidade de Si. Sugerem ainda, que a maior resistência à oxidação dos filmes de ZrSiN em relação ao de ZrN não é atribuída à presença da fase amorfa Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mas sim pela formação das ligações de Zr-Si.

Huang et al. (2019) estudaram a oxidação do filme de ZrN a 1000°C, à vácuo ( $4 \times 10^{-6}$  Torr, por 4h. O filme foi depositado no aço inoxidável 304 pela técnica de *ubalanced magneton sputtering* (UBMS). O teste eletroquímico de polarização potenciodinâmica mostrou que o filme de ZrN aumentou pelo menos 100 vezes a resistência à corrosão do aço inoxidável 304. Os autores citados afirmam ainda que o filme de ZrN oxidado é formado por duas camadas: uma camada externa e outra camada interna, perto da região filme/substrato.

Com relação a oxidação dos substratos, os autores An et al. (2017) estudaram a oxidação em altas temperaturas para diferentes aços, entre eles o aço duplex 2304, também avaliado nesse trabalho. Os autores em questão afirmam que durante a oxidação do aço duplex há uma difusão de cromo e manganês, formando uma dupla camada de óxidos. Ainda, a fase autenita é transformada em ferrita, devido a falta de elementos estáveis causado pela difusão do manganês. A alta resistência dos aços duplex à oxidação em altas temperaturas é atribuída à formação do MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por uma reação entre MnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An et al. (2017) explicam que a condutividade do óxido representa a suscetibilidade à oxidação da liga. Dessa forma, a oxidação do aço pode resultar em um óxido isolante, o que diminui a taxa de difusão de oxigênio e, por consequência, aumenta a resistência à oxidação. Se uma estrutura é formada por dois semicondutores com spins opostos, então esta estrutura pode isolar o elétron. O MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é composto por estruturas espineladas isolantes, resultando na alta resistência à oxidação dos aços inoxidáveis. Por meio da microscopia eletrônica de varredura, An et al. (2017) analisaram a superfície do aço duplex oxidada em ar a 1000°C por 5, 30, 60, 120 e 240 min. Inicialmente, foi possível observar a camada de óxido equivalente a cada fase que compõem o aço duplex, austenita e ferrita. Com o passar do tempo, essa distinção não foi mais possível, uma vez que a oxidação de cada fase se tornou desigual em tamanho e rugosidade.

## 4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesse capítulo estão descritos os materiais e procedimentos experimentais utilizados nesse trabalho.

### 4.1 MATERIAIS

Os aços utilizados nesse trabalho foram o AISI 316L e o SAF 2304, fornecidos pela *Aperam South America*, Brasil. A Tabela 2 mostra a composição química nominal de cada um desses aços.

**Tabela 2** - Composição química em % at. dos aços AISI 316L e SAF2304 em porcentagem.

| Amostra     | UNS    | C      | Mn     | Si     | Cr      | Ni     | Cu     | Mo     | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|----------------|----------------|
| <b>316L</b> | S31603 | 0,0194 | 1,3931 | 0,4658 | 16,593  | 10,005 | 0,1368 | 2,0343 | 30             | 0.0390         |
| <b>2304</b> | S32304 | 0,0199 | 1,3068 | 0,545  | 22,5686 | 4,028  | 0,4078 | 0,3132 | 14             | 0.1668         |

Fonte: *Aperam South America*, Brasil.

No preparo da solução salina 3,0 % m/v foi utilizado, para os ensaios eletroquímicos de curta duração, cloreto de sódio da marca Synth P.A (99,0% de teor de pureza) e água destilada. Para os ensaios eletroquímicos de longa duração, foi utilizado cloreto de sódio da marca Fisher Scientific (99,9% de teor de pureza) e água destilada.

### 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE ZrN E ZrSiN

Primeiramente, as amostras dos aços AISI 316L e SAF 2304 foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 50 mm x 50 mm x 2 mm. Em seguida, foram lixadas em lixadeiras mecânicas utilizando lixas de SiC de número 100, 220, 320, 400 e 600 mesh, nessa ordem. Após serem lixadas, as amostras foram lavadas com álcool e acetona, para remoção de gordura, e secadas com secador. Após esse tratamento de superfície, as amostras foram revestidas com nitreto de zircônio com adição de Si por meio da técnica de *magnetron*

*sputtering*, utilizando o equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems da empresa AJA International, no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.

Para a deposição dos filmes, inicialmente, a câmara na qual ocorre a deposição foi lixada e limpa com álcool etílico. Tal procedimento é necessário para remoção de resíduos de outros filmes anteriormente depositados. Em seguida, com o objetivo de remover a umidade, teve-se a etapa de condicionamento, na qual a câmara foi aquecida até 200°C por uma hora e depois resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Esse ciclo foi repetido por cinco vezes.

Antes de cada deposição, a amostra a ser recoberta foi imersa em álcool P.A por 10 segundos. Em seguida a mesma foi seca com um soprador de ar quente, colocada no porta amostra do equipamento em uma pré-câmara e introduzida dentro da câmara principal de deposição, onde foi feito vácuo. Antes de começar a deposição, as linhas de gases foram limpas, para evitar a contaminação dos filmes, por 5 minutos com argônio a 20 sccm e nitrogênio a 10 sccm. Em seguida, realizou-se a limpeza superficial dos alvos de silício e zircônio com fluxo de argônio (Ar) de 21 sccm. Por fim, os filmes foram depositados sobre o substrato de aço inoxidável com pressão de trabalho a 3 mtorr, relação Ar/N<sub>2</sub> de 19/2, potência de 120 W no alvo de zircônio. Não houve adição de temperatura externa no interior da câmara.

Inicialmente, depositou-se uma camada de zircônio sob o substrato por dois minutos. Em seguida, foi adicionado nitrogênio à câmara para formação do revestimento de nitreto de zircônio (ZrN). Este filme teve tempo de deposição de 19 minutos e 30 segundos. Posteriormente realizou-se a adição de Si, para a formação do filme ZrSiN nas concentrações de 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at. de silício. Para a deposição de ZrSiN com concentração de 2,5 % at. de Si utilizou-se 50W de potência por 15 minutos e 30 segundos. Para 5,6 % at. de silício foi empregado 120W de potência por 11 minutos e 30 segundos. Por fim, para 12.3 % at. de silício aplicou-se 182W por 7 minutos e 30 segundos. A amostra foi rotacionada a 10 rpm durante todas as deposições para garantir a uniformidade do revestimento. A distância entre os alvos e o substrato foi de 120 mm para todas as deposições. Os parâmetros de deposição dos filmes de ZrN e ZrSiN estão listados na tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros de deposição dos filmes de ZrN e ZrSiN pela técnica de *Magnetron Sputtering*.

| Revestimentos | Potência do alvo<br>de Zr | Potência do alvo<br>de Si | Tempo de<br>deposição |
|---------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| ZrN           | 120W                      | 0W                        | 19'30''               |
| ZrSiN_2,5%    | 120W                      | 50W                       | 15'30''               |
| ZrSiN_5,6%    | 120W                      | 120W                      | 11'30''               |
| ZrSiN_12,3%   | 120W                      | 182W                      | 7'30''                |

As figuras 7, 8, 9, 10 e 11 mostram o equipamento onde foram realizados os revestimentos dos aços AISI 316L e SAF 2304, no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.



**Figura 7** - Equipamento de deposição de filmes finos pela técnica de *magnetron sputtering*, Orion 5-HV Sputtering Systems.



**Figura 8** - Câmara de sputtering do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems vista por fora.



**Figura 9** - Câmara de sputtering do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems vista por dentro.



**Figura 10** - Cadinho onde estão dispostos os alvos zircônio e silício dentro da câmara de sputtering do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems.



**Figura 11** - Plasma formado no interior da câmara de *sputtering* do equipamento Orion 5-HV Sputtering Systems.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZrN E ZrSiN

As fases e as estruturas cristalinas dos revestimentos de ZrN e ZrSiN foram determinadas em um difratômetro de raios-X no modo  $2\theta$ , no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, na Universidade Federal de Minas Gerais. A difração foi realizada em baixo ângulo, por se tratar de filmes finos. As análises foram geradas a partir de um tubo de raios-X de cobre e fixado em  $1,5^\circ$ . A faixa de varredura do detector  $2\theta$  foi de  $20^\circ$  a  $95^\circ$ .

Para caracterizar a composição química e a espessura dos filmes, foi utilizada a técnica de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), após a imersão das amostras por 2h em solução 3,0 % m/v de NaCl. Cada amostra passou por um processo de *sputtering* usando 2 keV de íons de  $\text{Ar}^+$  por 5 min. Essa etapa é realizada com o objetivo de limpar a superfície que será analisada. As análises de XPS foram realizadas na Montana State University, Montana Nanotechnology Facility.

A morfologia da superfície foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando os equipamentos FEG - FEI Quanta 200 e JEOL JSM - 6360LV, presentes no Centro de Microscopia da UFMG.

O aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, foram oxidados, em atmosfera de ar, nas temperaturas de 700 e 800, por 6 horas, e 1000 °C, por 4 horas. O filme de ZrSiN com 5,6% de Si foi escolhido para o teste de oxidação por ter apresentado maior resistência à corrosão no teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O tempo de oxidação das amostras foi determinado com base em artigos, como o de Harrison e Lee (2015) e o de Huang et al. (2019). Levou-se também em consideração a aplicabilidade dos filmes em tubulação de extração de petróleo, no qual o tempo de operação é alto. Para a oxidação foi utilizada a mufla Fisher Scientific, modelo 550-14, do laboratório de biofilmes na Washington State University, Pullman, Estados Unidos.

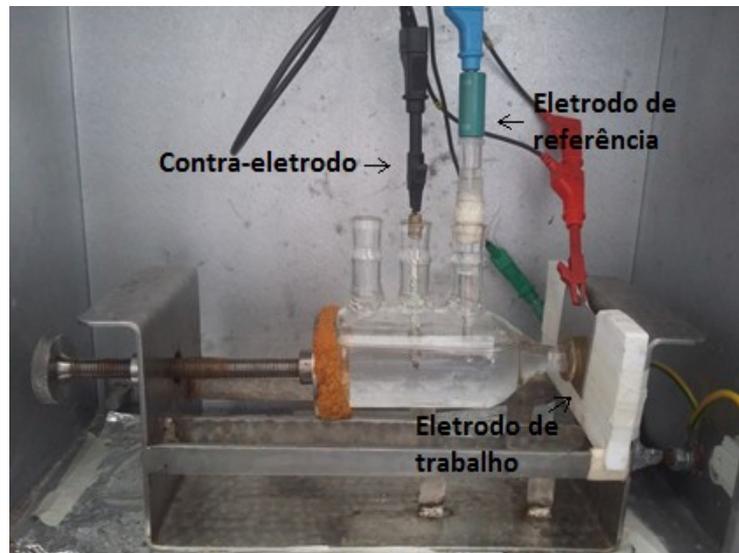
A camada de óxidos, após oxidação do aço duplex 2304 sem revestimento e revestido por ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de silício, foi analisada por difração de raios-X no modo  $2\theta$ , no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. Os difratogramas foram gerados a partir de um tubo de raios-X de cobre e fixado em  $1,0^\circ$ . A faixa de varredura do detector  $2\theta$  foi de  $25^\circ$  a  $70^\circ$ .

#### 4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica nos aços inoxidáveis AISI 316L e SAF 2304 não revestidos e com revestimento de ZrN e ZrSiN. As concentrações de silício variaram de 0, 2,5, 5,6 e 12,3 % at. Os testes de EIE foram de curta (máximo 2h) e longa duração (1000h) de imersão. Todos os testes eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl 3,0 % m/v, em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e em triplicata.

Os testes de espectroscopia eletrônica de impedância de curta duração e a polarização potenciodinâmica anódica foram conduzidos no potenciostato/galvanostato da marca Autolab B.V. modelo PGSTAT100N, número de série AUT86070, no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies da UFMG. A célula eletroquímica foi montada com três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (amostras dos aços com e sem revestimento), um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e um contra eletrodo de platina (LI et al., 2014; CUI et al., 2013; LIN e DUH, 2009; FEDEL e DEFLORIAN, 2016). A figura 12 mostra a célula eletroquímica utilizada nessa etapa. A área exposta das amostras em contato com a solução

eletrolítica de NaCl para as análises realizadas nesse potenciostato foi de 1,274 cm<sup>2</sup>, calculada a partir do software ImageJ.

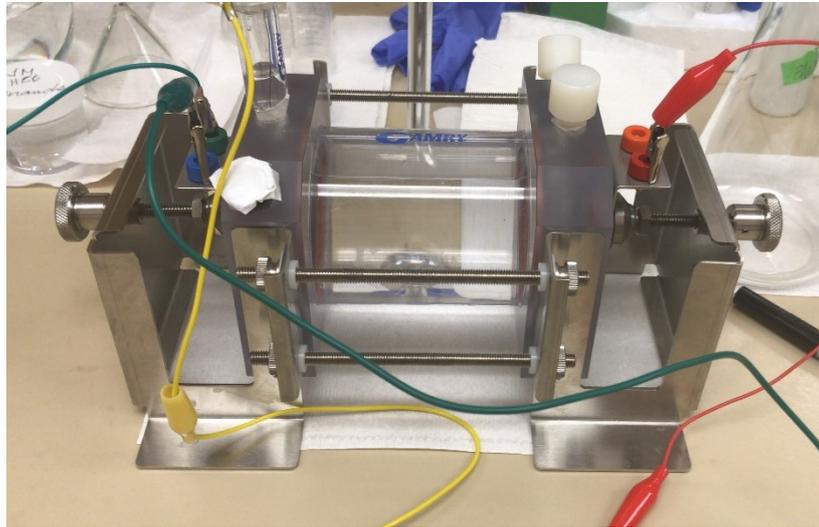


**Figura 12** - Célula eletroquímica utilizada para o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica de curta duração.

O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido por 3600s ou até que o sistema atingisse a estabilidade, conforme orienta a norma ASTM G5-94. Após a determinação do valor de OCP, realizou-se as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica com amplitude de perturbação de 10 mV em torno do OCP. Neste trabalho, foram realizadas medidas de EIE na faixa de 1 mHz a 100 KHz para verificar a existência do fenômeno *Warburg*. Porém não foi constatado esse fenômeno nos espectros obtidos, dessa forma, estabeleceu-se a faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz para as medidas de EIE.

Os testes de espectroscopia eletrônica de impedância de longa duração, período de 1000 h, foram conduzidos no potenciostato da marca Gamry Instruments, serie G300, no laboratório de biofilmes na Washington State University, Pullman, Estados Unidos. Como mostra a figura 13, a célula eletroquímica foi montada com três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (amostras dos aços com e sem revestimento), um eletrodo de referência Ag/AgCl (4M KCl, + 0,200 V vs. SHE) e um contra eletrodo de grafite. Em todas as análises, a área exposta das amostras em contato com a solução eletrolítica de 3,0 % m/v NaCl foi de 2,85 cm<sup>2</sup>. Os testes de EIE tiveram amplitude de perturbação de 10 mV em torno do OCP e faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz. A resistência de cada filme foi monitorada e medida após 1, 2, 24, 168, 336, 504, 840 e 1000 h. Antes de cada medição de EIE, o potencial de circuito aberto (OCP) foi

medido por 1800 s ou até o potencial se tornar estável (uma variação máxima de 5 mV em 5 min).



**Figura 13** - Célula eletroquímica utilizada para o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica de longa duração (1000h).

Para o teste de imersão de longa duração, as amostras foram mantidas em reservatórios com solução de NaCl 3,0% m/v entre as medidas de EIE, como mostra a figura 14.



**Figura 14** - Reservatórios utilizados para imersão das amostras durante o teste espectroscopia de impedância eletroquímica de longa duração.

Para todos os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizou-se o software Zview2 2.9 para o ajuste dos dados experimentais ao circuito elétrico equivalente e cálculo dos valores dos elementos de circuito. Os diagramas de Nyquist e Bode foram plotados no software Origin® 8.0.

Para os testes de polarização potenciodinâmica anódica, após 2h das amostras imersas em solução salina, também foi medido previamente o OCP por 3600 s. Em seguida, iniciou a polarização com potencial de -50 mV abaixo do potencial de circuito aberto, utilizando-se uma taxa de varredura de 0,167 mV/s até o potencial final de +0,8V, valor esse que engloba o potencial de transpassivação para todos os testes (ASTM G 61-86; LI et al., 2014; FEDEL e DEFLORIAN, 2016). Essa faixa de potencial foi suficiente para identificar todas as regiões da curva característica de polarização potenciodinâmica anódica dos aços e sistemas estudados. As curvas de polarização foram obtidas utilizando o software nova 1.11 e os dados experimentais foram tratados no software Origin® 8.

A porosidade dos revestimentos foi determinada pela equação 18 (LINS et al. (2006).

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{\left(-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}\right)} \quad (18)$$

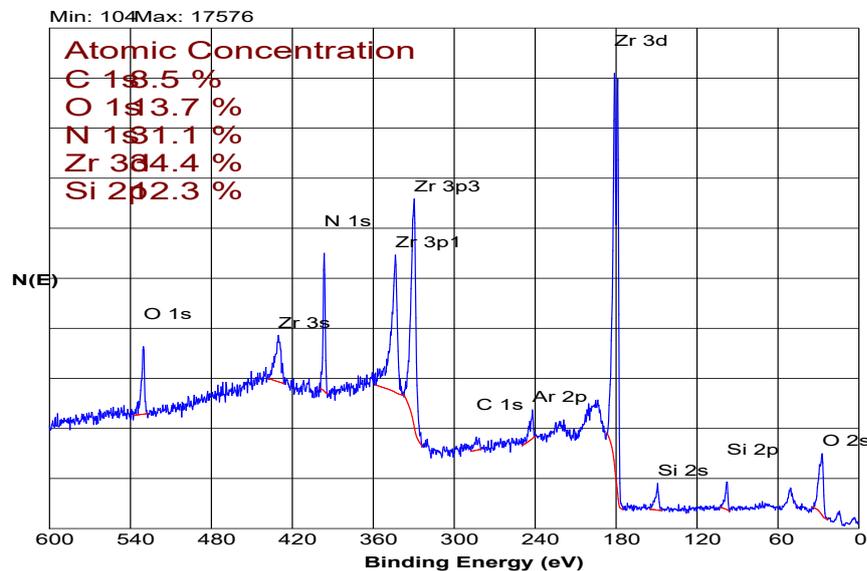
Onde P é a porosidade do revestimento, Rps a resistência à polarização do substrato, Rp a resistência à polarização do filme,  $\Delta E_{corr}$  a diferença de potencial entre o substrato e o substrato revestido e  $\beta_a$  é o coeficiente de Tafel anódico do substrato. Para usar a equação 18, os filmes foram considerados eletroquimicamente inertes em baixa potência no ramo anódico (CREUS et al., 2000; LIU et al., 2003; LINS et al., 2006). Os dados utilizados para o cálculo da porosidade foram obtidos por EIE e polarização potenciodinâmica anódica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

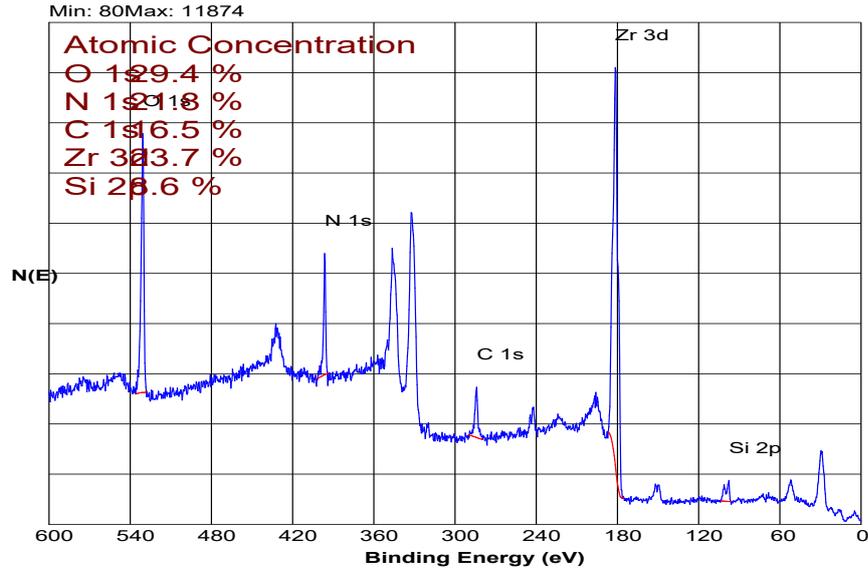
### 5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESPESSURA DOS FILMES DE ZrN E ZrSiN

A composição química e espessura dos filmes de ZrN e ZrSiN foram determinadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Para garantir que a composição química e espessura dos filmes não variavam com o tipo de substrato, inicialmente foi realizada a análise do filme ZrSiN\_12,3% para ambos os substratos AISI 316L e SAF 2304, como mostram as figuras 15 e 16. Não foi encontrada diferença na composição química e espessura para os diferentes substratos. Em seguida analisou-se os filmes ZrN, ZrSiN\_2,5% e ZrSiN\_5,6%. A composição química em porcentagem atômica é mostrada na tabela 4.

As figuras 15 e 16 também mostram que a energia de ligação do Si2p é cerca de 100 eV, que é semelhante à energia de ligação do Si2p na fase amorfa do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CUI et al., 2013; ZHANG et al., 2007). Este resultado está de acordo com a literatura atual, que afirma que o filme de ZrSiN possui microestrutura bifásica: fase de ZrN cristalina e fase de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorfa (FREITAS et al., 2015; ZHANG et al., 2007; TANG, 2018).



**Figura 15** - Espectro de XPS com a composição química para o filme de ZrSiN\_12,3% depositado sobre o substrato SAF 2304.

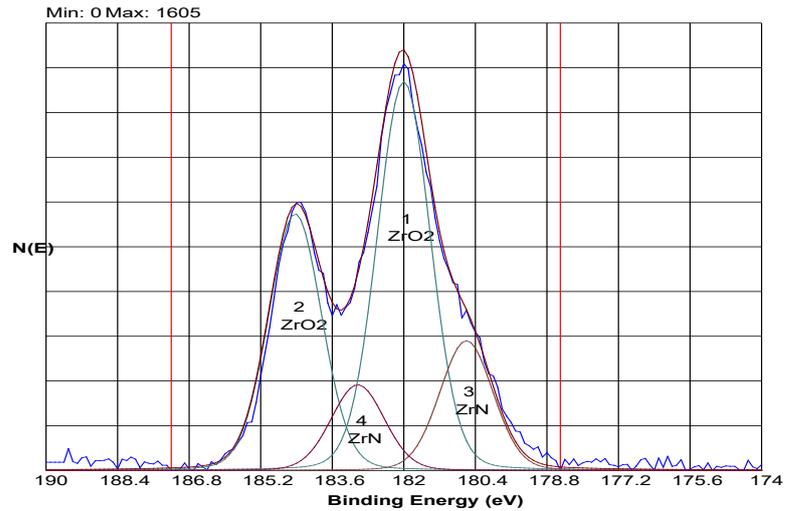


**Figura 16** - Espectro de XPS com a composição química para o filme de ZrSiN<sub>12,3%</sub> depositado sobre o substrato AISI 316L.

**Tabela 4** - Composição química, em porcentagem atômica, dos filmes de ZrN e ZrSiN.

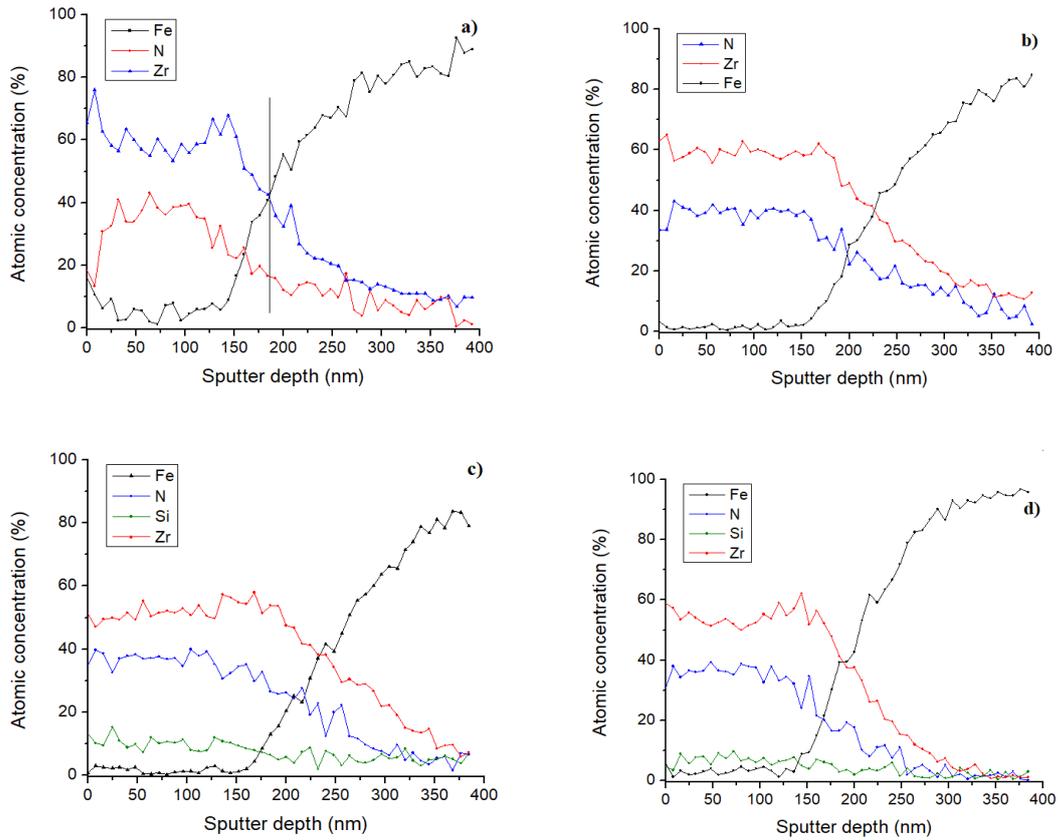
| Amostra     | N [% at.] | Zr [%at.] | Si [%at.] |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| ZrN         | 17,0      | 20,9      | 0         |
| ZrSiN 2,5%  | 28,8      | 32,7      | 2,5       |
| ZrSiN 5,6%  | 28,0      | 34,4      | 5,6       |
| ZrSiN 12,3% | 31,1      | 34,4      | 12,3      |

Ainda analisando as figuras 15 e 16, é possível notar a presença dos elementos Zr, N, Si e O provenientes dos filmes e C como parte do substrato. A quantidade de oxigênio se deve ao ZrO<sub>2</sub>, que é formado pela oxidação da superfície do filme, como pode ser visto pela figura 17. O espectro de XPS de alta resolução mostrou que o pico Zr 3d possui energia de ligação das substâncias químicas ZrO<sub>2</sub> e ZrN. Zr 3d tem divisão spin-órbita (3d 5/2 e 3d 3/2), então, uma substância química foi associada com dois picos no espectro, com uma separação de energia de ligação de 2,43 eV. Do total de Zr na superfície do filme, o ZrO<sub>2</sub> é de 69 % e o ZrN é de 31 %.



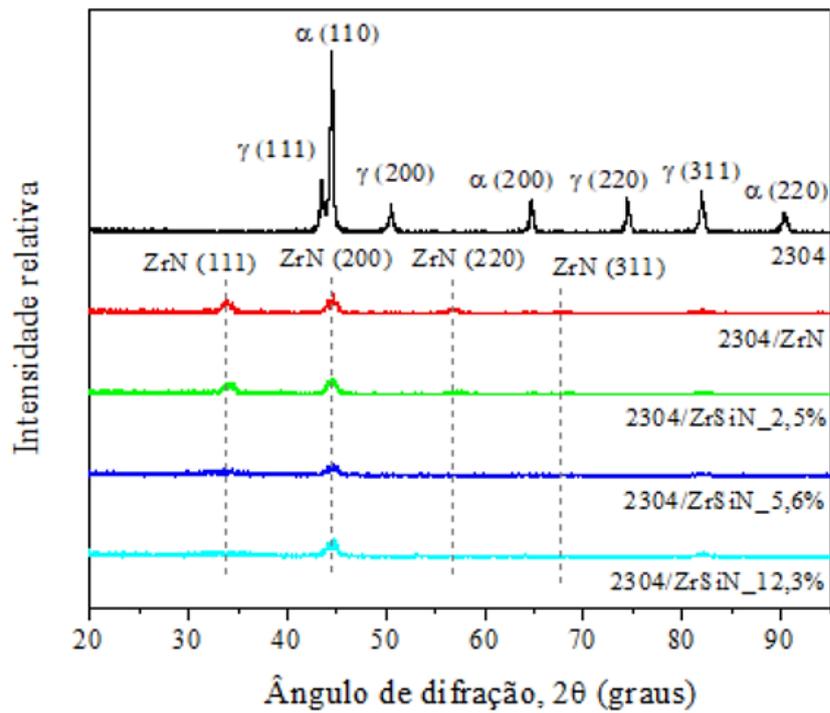
**Figura 17** - Espectro de XPS em alta resolução do pico Zr 3d, para o filme de ZrSiN<sub>12,3%</sub>, depositado sobre o aço duplex 2304.

A espessura medida dos filmes foi aproximadamente 170 nm para todos os tipos de filme, como pode ser observado pela figura 18. Para a determinação da espessura do filme mediu-se a composição atômica do Fe, presente no substrato, N e Zr, presentes nos filmes, em uma profundidade de até 400 nm da amostra. Observa-se que até aproximadamente 200 nm a concentração atômica do Fe, N e Zr são constantes. A partir de aproximadamente 200 nm a concentração de Fe aumenta e a N e Zr diminuem.

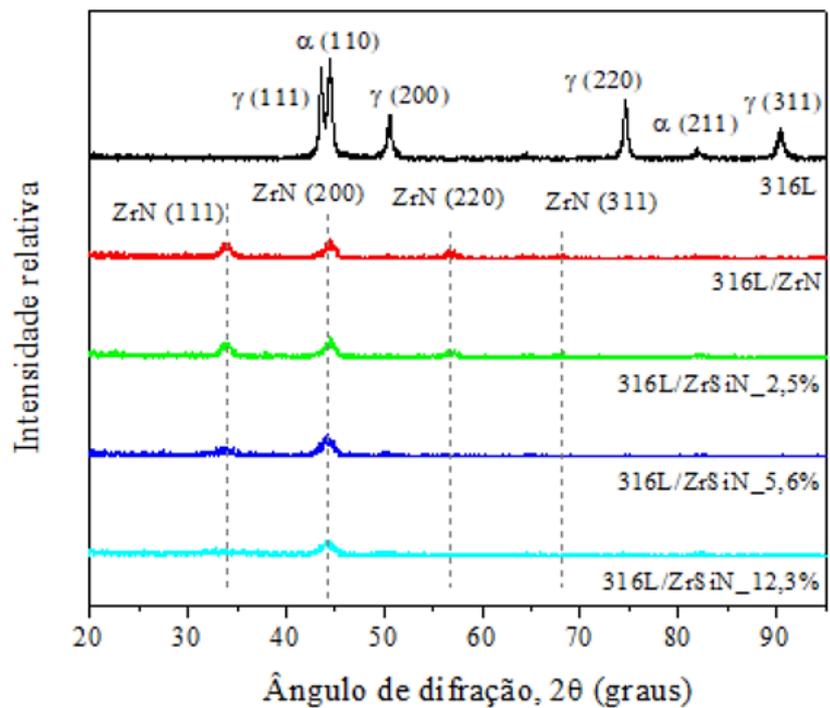


**Figura 18** - Espectro de XPS com a espessura para os sistemas substrato/filme a) 2304/ZrN b) 316L/ZrN c) 2304/ZrSiN\_12,3% d) 316L/ZrSiN\_12,3%.

A caracterização das fases presentes nos filmes de ZrN e ZrSiN foram avaliadas por difração de raio-X (DRX), como mostram as figuras 19 e 20. Nas análises de DRX, o silício não foi detectado. Segundo a literatura, espera-se que o Si esteja na fase amorfa como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Figura 19** - Difractograma para os filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço duplex 2304.

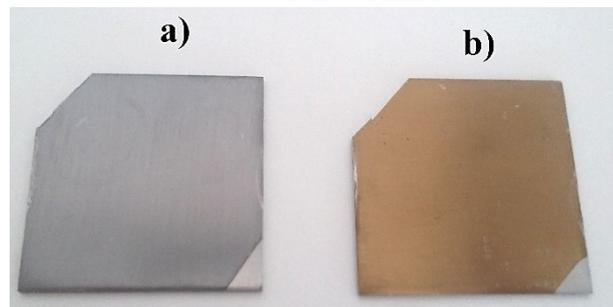


**Figura 20** - Difractograma para os filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço inoxidável 316L.

A análise de DRX também revelou uma diminuição nos planos (111), (220) e (311) do ZrN com o aumento do teor de silício para ambos os substratos (TANG, 2018). A razão da intensidade de difração (200) / (111) também aumentou com o aumento do teor de silício, o que

mostra uma perda de cristalinidade do material. A perda de cristalinidade ou redução do tamanho de grão está relacionada com a adição de teor de silício. Grãos com orientação (111) crescem na direção normal ao plano do filme, o que contribui para a formação de uma microestrutura colunar (FREITAS et al., 2015). No entanto, grãos com a orientação (200) crescem na direção paralela, tendo o potencial de alterar a morfologia colunar para uma não-colunar (FREITAS et al., 2015).

A redução da estrutura colunar, a consequente diminuição no tamanho do grão e o aumento na fase amorfa de Si-N contribuem para melhorar as propriedades de barreira dos filmes de ZrSiN (FREITAS et al., 2015; CUI et al., 2013; TANG, 2018; WU et al., 2016). O silício atua como um centro de nucleação para o crescimento de grãos de ZrN. Este fato promove a redução do tamanho dos cristais e favorece os grãos orientados (200). O plano (200) indica que o sistema minimiza a energia da superfície, o que implica em uma diminuição do número de defeitos nos filmes (FREITAS et al., 2015). A cor do revestimento também mudou de dourado para cinza com o aumento do teor de Si, conforme a figura 21.



**Figura 21** - Amostras dos substratos revestidos pelos filmes de a) ZrSiN (cinza) e b) ZrN (dourado).

## 5.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

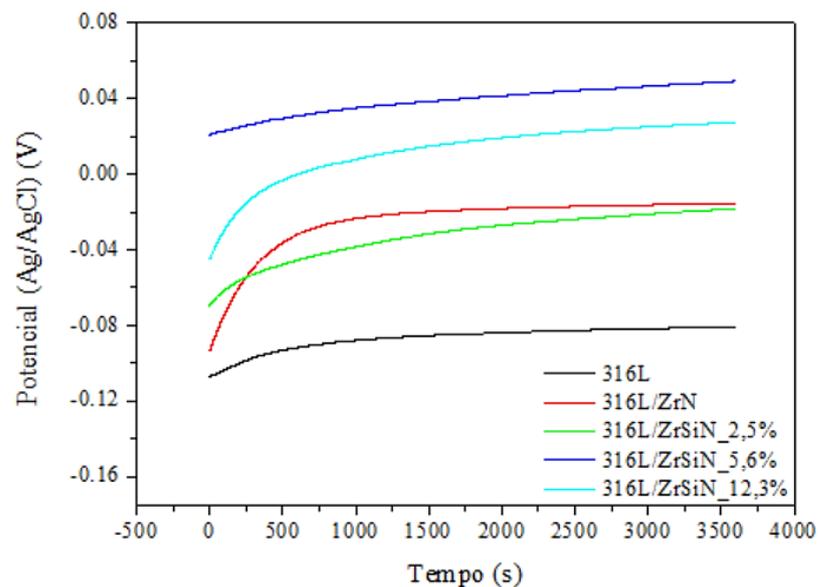
Foram realizados os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de curta (máximo de 2h) e longa duração (1000h) e polarização potenciodinâmica anódica. Todos os testes foram feitos em meio de NaCl 3,0 % m/v, em temperatura ambiente, e em triplicata.

### 5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de curta duração (EIE)

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) nas amostras de aço inoxidável 316L e duplex 2304 sem revestimento e revestidas com os filmes de ZrN e ZrSiN. As concentrações de silício utilizadas foram 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at.

#### 5.2.1.1 Análise qualitativa dos filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre os aços AISI 316L e SAF 2304

A figura 23 mostra as medidas de potencial de circuito aberto (OCP), para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido com os filmes de ZrN e ZrSiN, realizadas antes de cada medida de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na tabela 5 têm-se os valores médios de OCP com os respectivos desvios padrão.



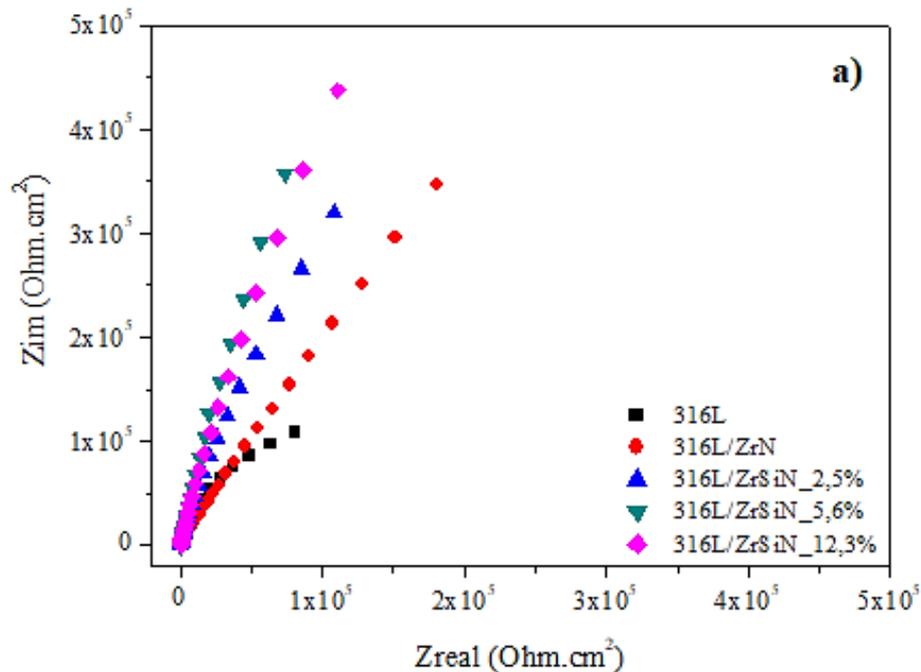
**Figura 22** - Curvas representativas dos potenciais de circuito aberto (OCP) para o aço inoxidável 316L revestido e não revestido, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

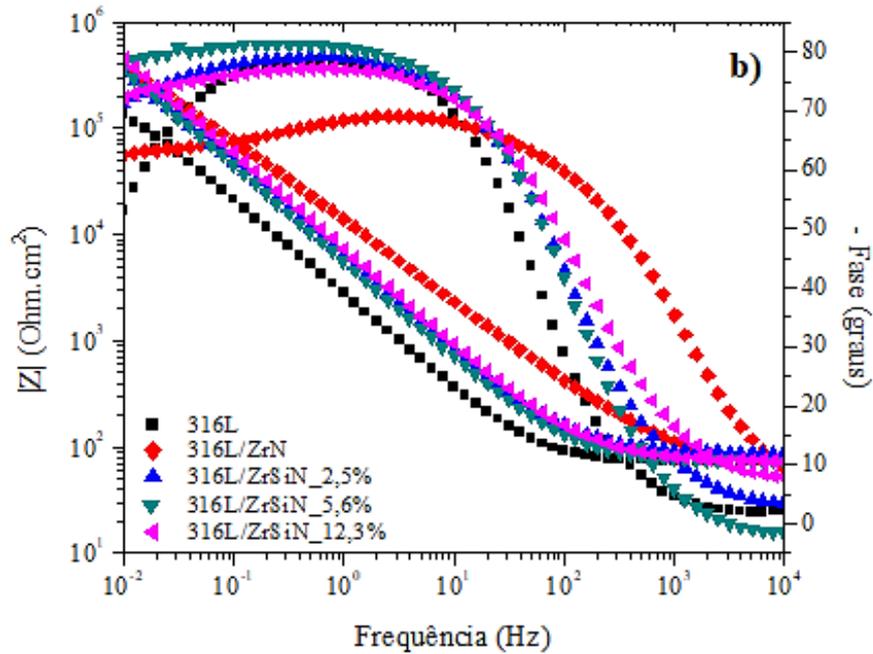
**Tabela 5** - Média dos potenciais de circuito aberto (OCP) para o aço inoxidável 316L com e sem revestimento, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

|                                       | AISI<br>316L | AISI<br>316L/ZrN | AISI<br>316L/ZrSiN_<br>2,5% | AISI<br>316L/ZrSiN_<br>5,6% | AISI<br>316L/ZrSiN_<br>12,3% |
|---------------------------------------|--------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| $E_{PCA}$<br>(mV <sub>Ag/AgCl</sub> ) | -79±6        | -20 ± 4          | -16,6± 2,3                  | +51±17                      | +21± 9                       |

Na figura 23 e tabela 5 observa-se a reprodutibilidade das medidas de potencial de circuito aberto, apesar do alto desvio padrão para o filme com 5,6 % at. de silício. Essas diferenças podem ocorrer devido a rugosidade, porosidade ou até mesmo oleosidade da superfície. Além disso, nota-se que o aço sem revestimento possui menor potencial de OCP que os aços revestidos, indicando maior vulnerabilidade do aço puro às reações de corrosão.

Na figura 24 tem-se o diagrama representativo de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido com os filmes de ZrN e ZrSiN.





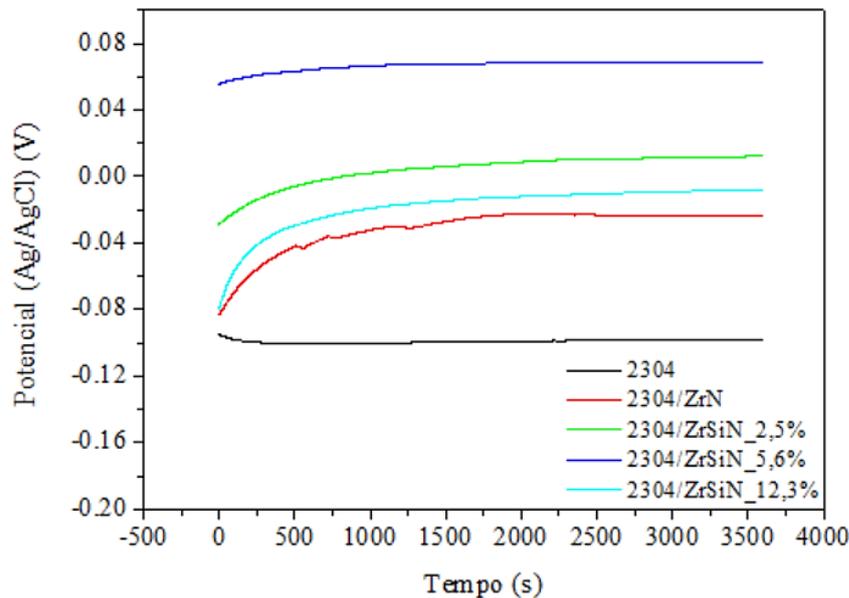
**Figura 23** - Gráficos representativos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido com os filmes de Zr e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v a temperatura ambiente.

Segundo Lin e Duh (2009), no diagrama de Nyquist, existe uma tendência de que quanto maior o diâmetro da curva, maior a resistência à corrosão do material. Já para o diagrama de Bode, em baixa frequência, quanto menor o ângulo de fase, mais resistivo o sistema, e por consequência, menos resistente à corrosão. Dessa forma, uma análise qualitativa da figura 24 (a) mostra que, o aço inoxidável 316L sem revestimento possui menor diâmetro se comparado aos aços revestidos, o que indica que o mesmo possui menor resistência a transferência de carga e, por consequência, menor resistência à corrosão. Observa-se ainda que a adição de silício melhora a resistência à corrosão do filme ZrN, uma vez que os aços revestidos com ZrSiN possuem maior diâmetro da curva. O formato de reta no gráfico de Nyquist indica alta resistência à corrosão dos filmes ZrN e ZrSiN.

No gráfico de Bode, figura 24 (b), o perfil da curva que relaciona a frequência com o ângulo de fase, mostra um comportamento resistivo do aço sem revestimento. Já para o aço revestido, nota-se um comportamento capacitivo com caráter resistivo residual. Ainda no gráfico de Bode, verifica-se que o aço sem revestimento possui menor módulo de impedância que os aços revestidos. Então, pode-se concluir que o aço sem revestimento possui menor resistência à corrosão que os aços revestidos. Em alta frequência, 10 kHz, pode ser visto que a resistência do eletrólito foi da ordem de 10 Ohm.cm<sup>2</sup> para todos os sistemas estudados, o que

comprova a utilização do mesmo eletrólito em cada análise. Assim como no diagrama de Nyquist, no diagrama de Bode também é possível verificar que a adição de silício ao filme de ZrN proporciona maior resistência à corrosão ao revestimento. Observa-se que o filme com 5,6 % at. de silício apresentou o maior módulo de impedância se comparado aos outros filmes estudados.

Na figura 25 e tabela 6 estão os dados do potencial de circuito aberto (OCP), para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido com os filmes de ZrN e ZrSiN, medidos antes de cada teste de espectroscopia de impedância eletroquímica, em meio de NaCl 3,0 % m/v.



**Figura 24** - Curva de potencial de circuito aberto para o aço duplex 2304 revestido e não revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

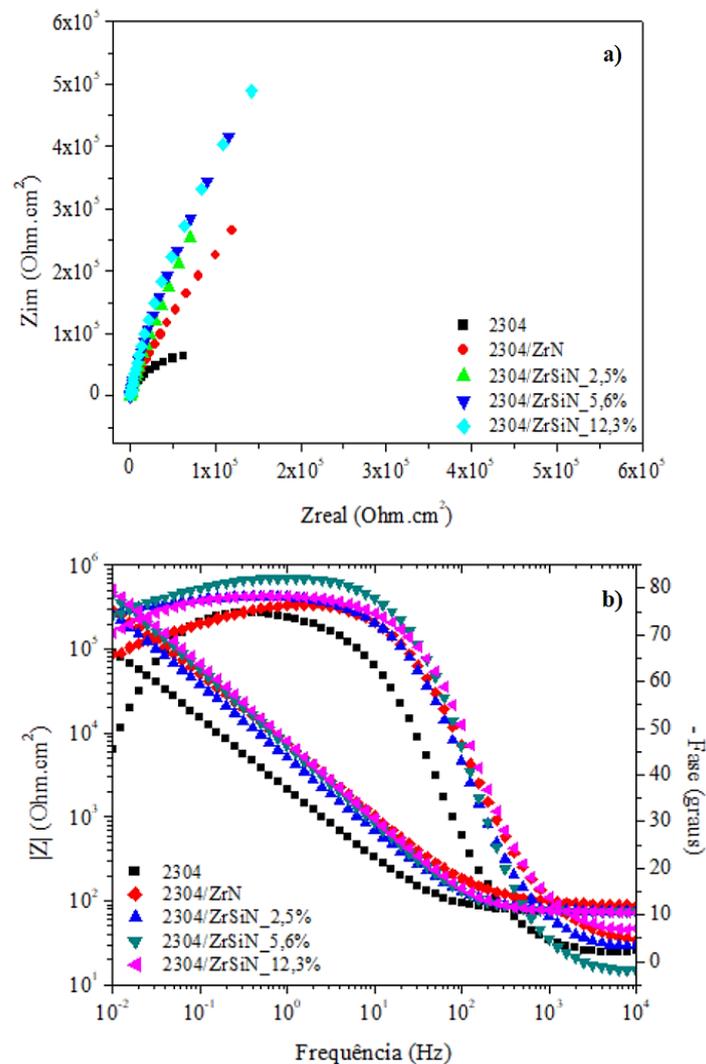
**Tabela 6** - Potencial de circuito aberto para o aço duplex 2304 revestido e não revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

|   | SAF 2304 | SAF 2304/ZrN | SAF 2304/ZrSiN_2,5% | SAF 2304/ZrSiN_5,6% | SAF 2304/ZrSiN_12,3% |
|---|----------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| <b>E<sub>P</sub>CA</b><br><b>(mV<sub>Ag/AgCl</sub>)</b> | -116±22  | -21±7        | -4±15               | +51±16              | -8,0±2,2             |

De acordo com a figura 25 e tabela 6, o potencial de circuito aberto atingiu o equilíbrio após 3600 s de imersão no meio de NaCl 3,0 % m/v. Assim como para o aço inoxidável 316L, observa-se que o aço duplex 2304 puro possui menor potencial de equilíbrio que os aços

revestidos, indicando maior probabilidade de corrosão. Nota-se que o aço duplex 2304 possui um valor médio de OCP igual a  $-116 \pm 22$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>, valor um pouco menor que o do aço inoxidável 316L, que foi de  $-79 \pm 6$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>. Essa diferença indica que o aço SAF 2304 tem maior facilidade para que as reações de corrosão ocorram em sua superfície (SENATORE et al., 2007).

Em seguida, na figura 26, tem-se os gráficos de Nyquist e Bode obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido com os filmes ZrN e ZrSiN.



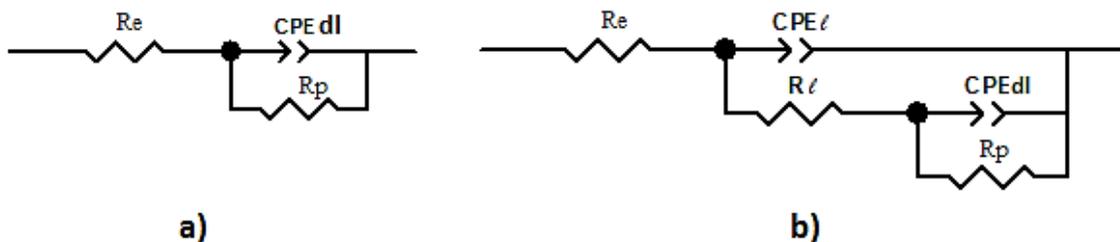
**Figura 25** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Segundo a figura 26, o aço duplex 2304 sem revestimento está mais susceptível às reações químicas de corrosão do que o mesmo aço revestido com os filmes ZrN e ZrSiN. Tal conclusão se deve ao menor diâmetro do arco capacitivo do aço sem revestimento no gráfico de Nyquist e menor ângulo de fase e módulo de impedância, no gráfico de Bode, em baixa frequência.

Ao se comparar a influência do Si na resistência à corrosão, percebe-se que houve um aumento da resistência à corrosão do filme de ZrSiN se comparado ao filme de ZrN. Segundo o gráfico de Bode, o módulo de impedância para o filme de ZrN foi da ordem de  $10^4$  Ohm.cm<sup>2</sup> e para o filme de ZrSiN foi de  $10^5$  Ohm.cm<sup>2</sup>. Porém, nota-se que a diferença foi pouco significativa para as diferentes concentrações de silício estudadas. A igualdade dos meios em cada análise pôde ser comprovada pela sobreposição das curvas de módulo de impedância, em alta frequência, no diagrama de Bode. Nessa parte do gráfico, observa-se que a resistência do meio foi da ordem de  $10^2$  Ohm.cm<sup>2</sup>.

#### 5.2.1.2 Análise quantitativa dos filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre os aços AISI 316L e SAF 2304

Na tabela 7 tem-se uma avaliação quantitativa dos dados obtidos pela EIE para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 sem revestimento e recobertos pelos filmes de ZrN e ZrSiN. Para a construção da tabela 7, os dados experimentais foram ajustados aos circuitos equivalentes presentes na figura 27, utilizando o software Zview 2 2.9.



**Figura 26** - Circuito equivalente utilizado na simulação com os dados da EIE para o aço inoxidável 316L e duplex 2304: a) sem revestimento e b) com revestimento.

**Tabela 7** - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste de dados da EIE aos circuito equivalentes, para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 com e sem revestimento, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, em temperatura ambiente.

|                              | $R_e$<br>(Ohm.<br>$cm^2$ ) | $CPE_l$<br>( $\mu F.$<br>$cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$ ) | $\alpha_l$        | $R_l$ (Ohm.<br>$cm^2$ ) | $CPE_{dl}$<br>( $\mu F.$<br>$cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$ ) | $\alpha_{dl}$     | $R_p$<br>(kOhm.<br>$cm^2$ ) |
|------------------------------|----------------------------|---|-------------------|-------------------------|--|-------------------|-----------------------------|
| <b>2304</b>                  | 72,9±1,7                   | —   | —                 | —                       | 103±6  | 0,87<br>±0,01     | 160<br>±40                  |
| <b>2304/<br/>ZrN</b>         | 71±11                      | 5±0,5   | 0,970<br>±0,021   | 94±12                   | 18,5±2,3   | 0,786<br>±0,014   | 1670<br>±300                |
| <b>2304/<br/>ZrSiN 2,5%</b>  | 63±10                      | 21±4  | 0,900<br>±0,026   | 190<br>±10              | 12±3   | 0,795<br>±0,008   | 5250<br>±300                |
| <b>2304/<br/>ZrSiN_5,6%</b>  | 76±5                       | 18<br>±5  | 0,8640<br>±0,0023 | 17890<br>±180           | 3±0.6  | 0,856<br>±0,013   | 79000<br>±3000              |
| <b>2304/<br/>ZrSiN_12,3%</b> | 76±2,3                     | 15,5±1,8  | 0,93<br>±0,05     | 570<br>±25              | 7,8±0,16   | 0,812<br>±0,018   | 11500<br>±3000              |
| <b>316L</b>                  | 73,3±1,0                   | —   | —                 | —                       | 75±5   | 0,8932<br>±0,0006 | 276<br>±9                   |
| <b>316L/<br/>ZrN</b>         | 75±5                       | 3,0±1,4   | 0,950<br>±0,096   | 150 ±28                 | 12,7±2,7   | 0,74<br>±0,04     | 4040<br>±900                |
| <b>316L/<br/>ZrSiN 2,5%</b>  | 77±9                       | 16±1,5  | 0,920<br>±0,027   | 135 ±49                 | 13,3±2,1   | 0,822<br>±0,022   | 3630<br>±580                |
| <b>316L/<br/>ZrSiN 5,6%</b>  | 73±1                       | 23±5  | 0,931<br>±0,017   | 164 ±40                 | 11,0<br>±0,6   | 0,845<br>±0,040   | 4493<br>±260                |
| <b>316L/<br/>ZrSiN_12,3%</b> | 74,4±1,1                   | 15,0<br>±2,4  | 0,927<br>±0,024   | 155±13                  | 11,80<br>±0,12   | 0,860<br>±0,04    | 4123<br>±260                |

O circuito disposto na figura 27 (a) foi utilizado para a simular os dados obtidos com os substratos sem revestimento. Já o circuito da figura 27 (b) foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais referente aos substratos com revestimento. Na figura 27,  $R_e$  é a resistência do eletrólito,  $CPE_{dl}$  é o elemento constante de fase relativo à dupla camada elétrica formada na interface substrato/eletrólito,  $\alpha_{dl}$  é o coeficiente associado ao  $CPE_{dl}$ ,  $R_p$  a resistência associada à transferência de cargas na interface substrato/eletrólito,  $R_l$  a resistência do eletrólito ao longo do poro,  $CPE_l$  o elemento constante de fase do filme e  $\alpha_{dl}$  é o coeficiente associado ao  $CPE_l$ . Observa-se que a capacitância foi substituída pelo elemento constante de fase para compensar a heterogeneidade da superfície.

Fedel e Deflorian (2016) utilizaram o circuito equivalente da figura 27 (a) para o substrato sem revestimento, quando estudaram o filme de  $Al_2O_3$  sobre o aço AISI 316L. Lin e Duh (2009) ajustaram seus dados experimentais segundo o circuito equivalente apresentado na

figura 27 (b) para avaliar o comportamento do revestimento de CrAlSiN sobre aço, em meio de NaCl 3,5 % m/v. Orazem e Tribollet (2008) também relacionam o circuito equivalente da figura 27 (b) a uma camada de revestimento cerâmico poroso sobre um determinado substrato. Além disso, os valores de  $\chi^2$  foram menores que  $10^{-3}$  para todas das simulações, o que indica um bom ajuste dos dados experimentais aos circuitos equivalentes presentes na figura 27. Porém, obteve-se um grande valor de desvio-padrão entre as medidas eletroquímicas. Essa diferença ocorre devido a dificuldade de extrapolação da curva de Nyquist, que, por ter um grande diâmetro, apresenta-se como uma reta na região analisada.

De acordo com a tabela 7, como previsto pela análise qualitativa dos diagramas de Nyquist e Bode nas figuras 24 e 26, é possível visualizar a maior resistência à transferência de carga ( $R_p$ ) dos aços revestidos em relação aos aços sem revestimento. Nota-se uma diferença de até  $10^2$  kOhm.cm<sup>2</sup> entre os sistemas revestidos e não revestidos. Para o aço inoxidável 316L, houve um aumento no valor de  $R_p$  de, pelo menos, treze vezes ( $R_{p-316L/ZrSiN_{2,5\%}}/R_{p-316L}$ ). Já para o aço duplex, esse aumento foi de, pelo menos, dez vezes ( $R_{p-2304/ZrN}/R_{p-2304}$ ). Observa-se também que os valores de  $\alpha_1$ , para os filmes de ZrN e ZrSiN, são maiores que os valores de  $\alpha_{dl}$ , para os substratos sem revestimento, o que indica que a superfície dos filmes de ZrN e ZrSiN comportam-se mais como um capacitor puro.

Ao se comparar os valores de  $R_p$  dos filmes depositados sobre os substratos 316L e 2304, observa-se que os filmes de ZrSiN tiveram maior  $R_p$  quando depositados sobre o aço 2304 do que quando depositados sobre o aço inoxidável 316L. Nota-se que o  $R_p$  para o aço inoxidável 316L sem revestimento foi maior que o do aço duplex 2304. Isso indica que o aço inoxidável 316L tem maior resistência à corrosão que o aço duplex 2304. A maior quantidade de molibdênio e níquel presentes no aço inoxidável 316L em relação ao aço duplex 2304, pode ser a explicação para a maior resistência à corrosão do aço inoxidável 316L. Dessa forma, pode-se inferir que, no sistema revestimento/substrato, devido ao do aço duplex 2304 ser mais susceptível às reações de corrosão, o mesmo produz maior quantidade de produtos de corrosão, se comparado ao aço inoxidável 316L, tendo como consequência um maior bloqueio dos poros presentes nos filmes. Essa é uma possível explicação para os maiores valores de  $R_p$  encontrados para os sistemas de filmes de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço duplex 2304 do que para os mesmos filmes depositados sobre o aço inoxidável 316L.

Quando os filmes de ZrN e ZrSiN foram depositados sobre o aço inoxidável 316L, não se observou diferença significativa nos valores de  $R_p$  entre esses filmes. O filme de ZrN teve

apenas uma diferença de 10% para menos no valor de  $R_p$ , se comparado ao filme de ZrSiN com maior valor de  $R_p$  ( $R_{p-316L/ZrN}/R_{p-316L/ZrSiN_{5,6\%}}$ ). Para o substrato 316L revestido, todos os valores de  $R_p$  foram próximos de  $4,0 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$ .

Para o substrato 2304, ao se comparar os valores de  $R_p$  para as diferentes concentrações de silício do filme de ZrSiN, observa-se uma maior resistência a transferência de carga para o revestimento com 5,6 % at. de silício. Isso indica que houve um aumento da resistência à corrosão de quarenta e seta vezes ( $R_{p-2304/ZrSiN_{5,6\%}}/R_{p-2304/ZrN}$ ).

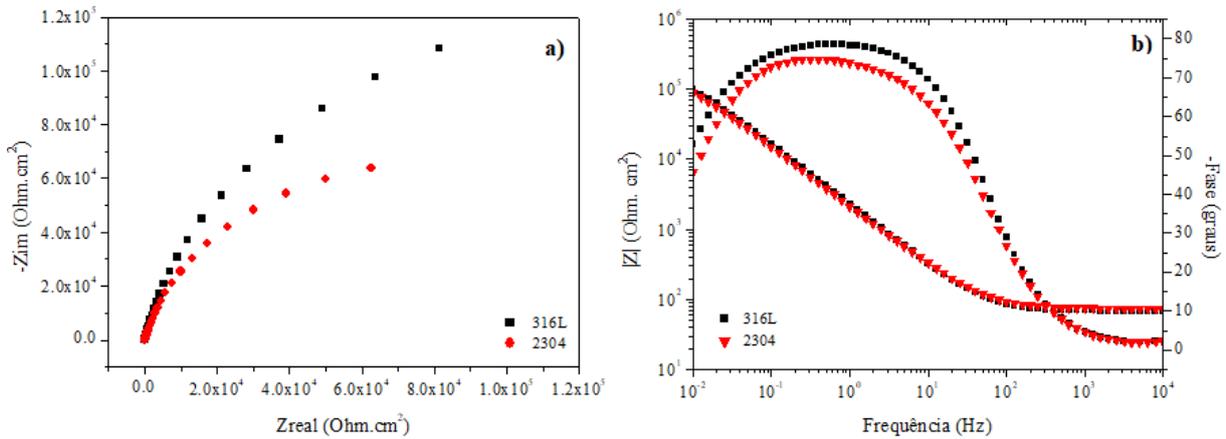
Segundo Orazem e Tribollet (2008),  $R_l$  representa a resistência do eletrólito ao longo do poro, uma vez que a concentração no seio do eletrólito é diferente da concentração ao longo do poro. Essa variação se deve a reação entre o substrato e o eletrólito no fundo do poro. Isso explica os altos valores de desvio padrão encontrados para os valores de  $R_l$ , dispostos na tabela 7, uma vez que essas concentrações variam em cada medida de impedância eletroquímica e são diferentes em cada poro.

Ao avaliar os valores de  $CPE_l$ , que representa a capacitância do filme, observa-se, pela tabela 7, que os sistemas substrato/ZrN possuem menor valor de  $CPE_l$  que os sistemas substrato/ZrSiN, com uma diferença de até  $10 \text{ F.cm}^{-2}$ . Dessa forma, pode-se concluir que o filme de ZrN tem maior impedância que o filme de ZrSiN. Porém, há que se observar que a corrosão não ocorre nos filmes, mas nos poros dos filmes.

Ainda na tabela 7, nota-se que o valor de  $CPE_{dl}$ , para ambos os aços sem revestimento, é maior do que a dos aços revestidos com ZrN e ZrSiN. Essa diferença se deve a menor área ativa no fundo do poro do aço revestido se comparado ao aço sem revestimento, diminuído assim a capacitância no fundo do poro e aumentando a resistividade. O aumento da resistividade pode ser visto pelos maiores valores de  $R_l$ , se comparado aos de  $R_e$ .

### 5.2.1.3 Comparação da resistência à corrosão dos substratos AISI 316L e SAF 2304 revestidos com ZrN e ZrSiN

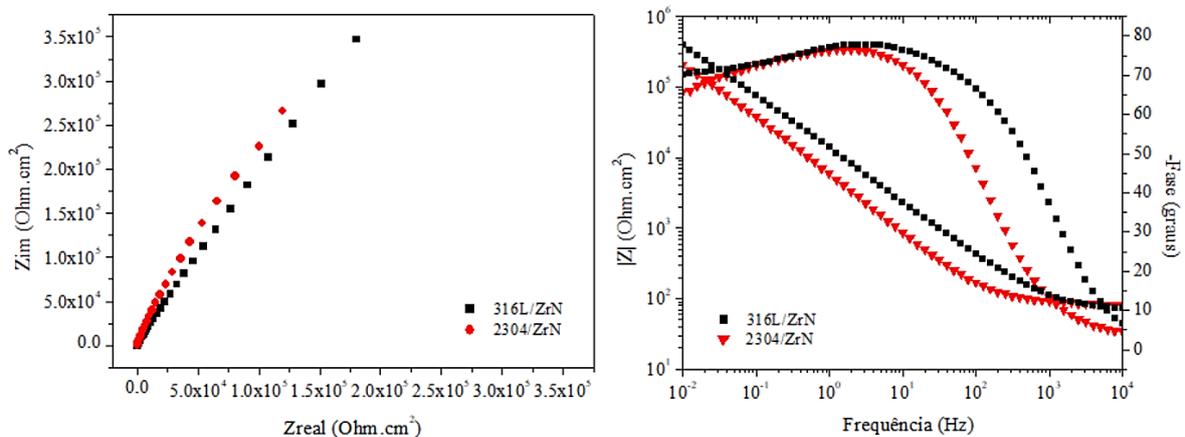
Na figura 28, comparando-se os dois semicírculos, tem-se o diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 sem revestimento.



**Figura 27** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 sem revestimento, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Por meio da Figura 28 (a) observa-se que a curva do aço inoxidável 316L possui maior diâmetro que a do aço duplex 2304, o que indica maior resistência a transferência de carga e maior resistência às reações químicas de corrosão. No diagrama de Bode (b), essa tendência se confirma com o menor ângulo de fase do aço SAF 2304 em relação ao do aço AISI 316L. Porém, ambos os aços possuem valores próximos do módulo de impedância, indicando que não existe uma grande diferença da resistência a transferência de carga entre os dois aços estudados sem revestimento. Segundo a tabela 7 o aço inoxidável 316L possui  $R_p$  igual a  $276 \pm 9$  kOhm.cm<sup>2</sup>, já o aço duplex 2304  $160 \pm 40$  kOhm.cm<sup>2</sup>, o que confirma a análise da figura 28.

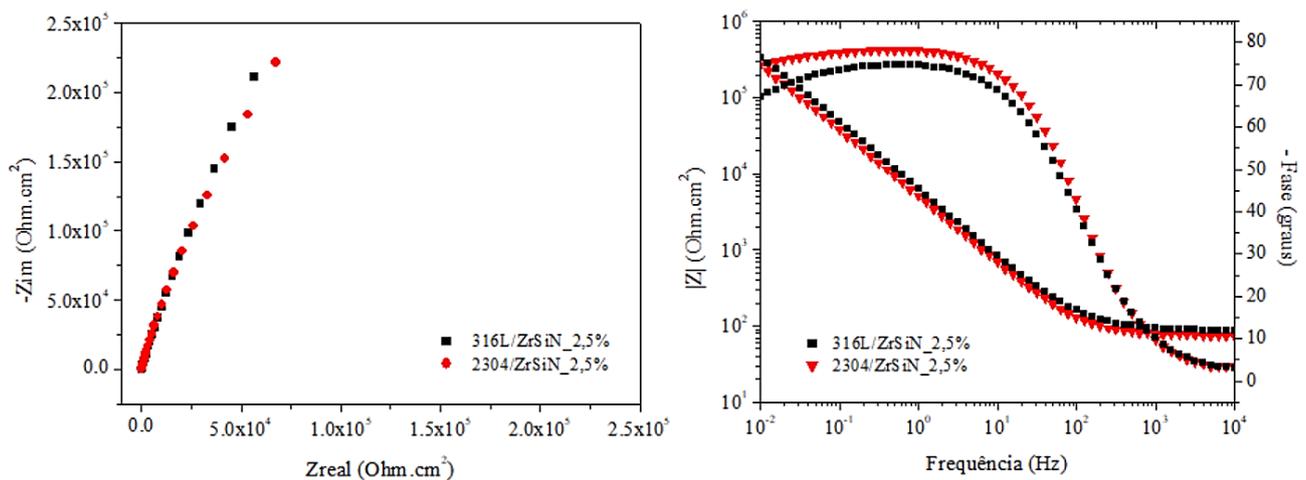
Na figura 29, tem-se o diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) para os aços inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos com o filme de ZrN.



**Figura 28** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestido com o filme de ZrN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Pela figura 29 é possível fazer uma comparação qualitativa entre substratos revestidos com ZrN. Nota-se, pelo diagrama de Nyquist, figura 29 (a), que o aço duplex 2304 revestido com o filme de ZrN possui o diâmetro maior do que o aço inoxidável 316L com o mesmo revestimento. Porém, segundo o diagrama de Bode, o filme de ZrN depositado sobre o aço inoxidável 316L possui maior ângulo de fase e maior módulo de impedância. De acordo com os dados apresentados na tabela 7, o sistema 316L/ZrN possui  $R_p$  igual a  $4040 \pm 900 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , já o 2304/ZrN possui  $R_p$  igual a  $1670 \pm 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Dessa forma, pode-se concluir que o filme de ZrN possui maior resistência à corrosão quando depositado sobre o aço inoxidável 316L do que quando depositado em o aço duplex 2304.

Na figura 30 está representado o diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) para o revestimento de ZrSiN, com 2,5 % at. de silício, depositado sobre os aços inoxidável 316L e duplex 2304.

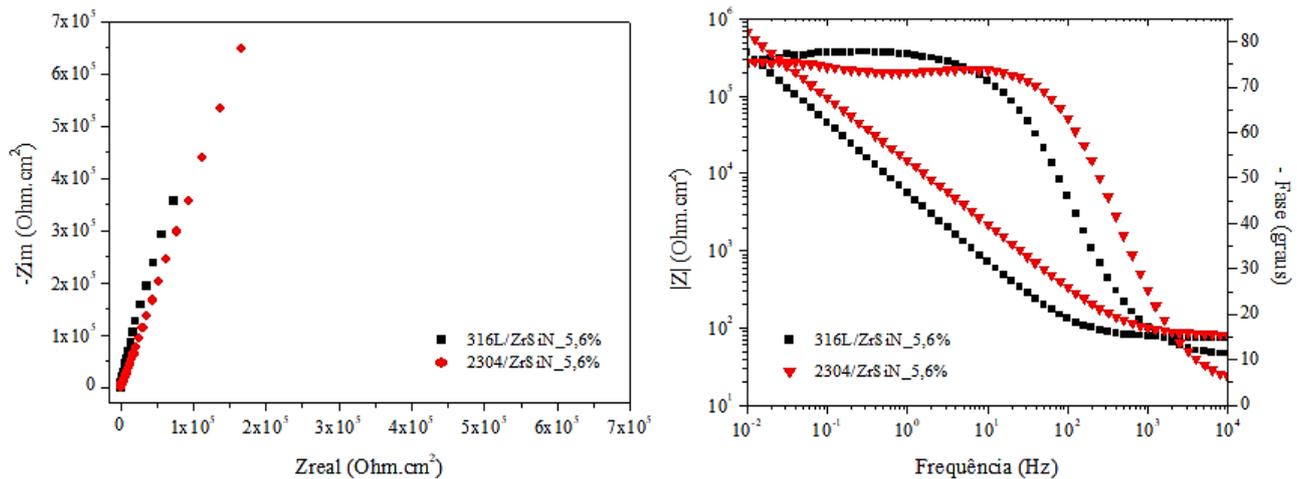


**Figura 29** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Pelo diagrama de Nyquist, figura 30 (a), os sistemas aço/ filme de ZrSiN com 2,5 at.% de Si possuem o mesmo diâmetro para os dois substratos estudados. Já segundo a figura 30 (b) o filme depositado sobre o substrato 2304 possui maior ângulo de fase que o depositado no 316L, porém o mesmo módulo de impedância. De acordo com os dados presentes na tabela 7, o sistema 316L/ZrSiN\_2,5% possui  $R_p$  igual a  $3630 \pm 580 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , já sistema 2304/ZrSiN\_2,5% possui  $R_p$  igual a  $5250 \pm 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Nota-se, pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que o substrato 2304 possui uma resistência a

corrosão quando revestido pelo filme ZrSiN com 2,5 % at. de Si um pouco maior se comparado ao substrato 316L.

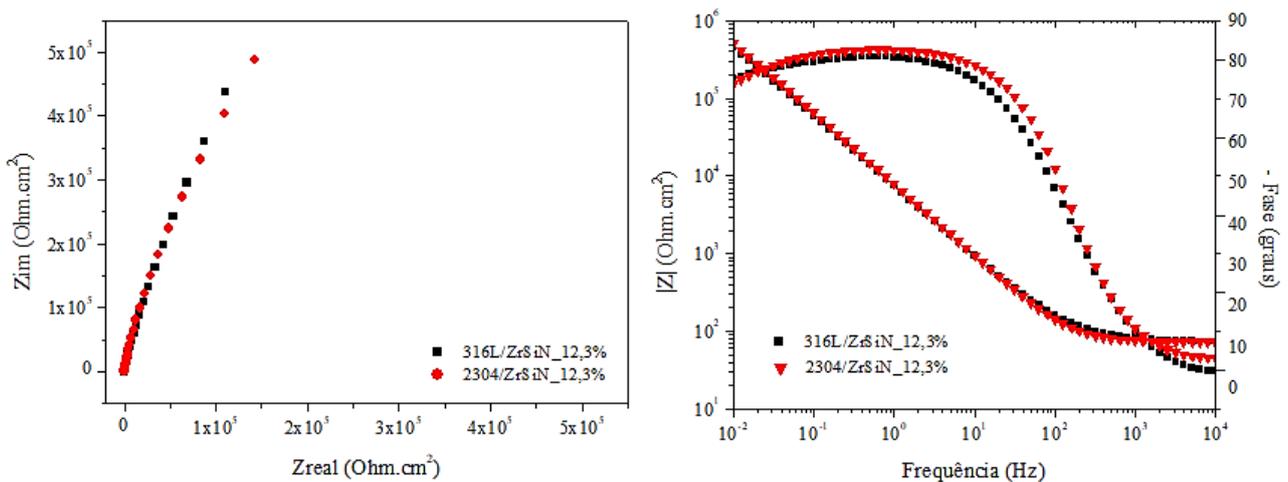
Os dados experimentais obtidos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN com 5,6 % at. Si podem ser vistos pelo diagrama de Nyquist e Bode, dispostos na figura 31 (a) e (b).



**Figura 30** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

De acordo com a figura 31 (a), o filme de ZrSiN com 5,6 % at. de Si depositado sobre o aço inoxidável 316L possui diâmetro maior que quando depositado sobre o aço duplex 2304. Segundo uma análise qualitativa da figura 31 (b), é possível observar, no diagrama de Bode, que o aço 2304 revestido, possui módulo de impedância maior que o aço 316L com o mesmo revestimento, porém o ângulo de fase em baixa frequência (onde estudam-se as propriedades do revestimento) é o mesmo. De acordo a análise quantitativa na tabela 7, o sistema aço 316L/ZrSiN\_5,6% possui  $R_p$  igual a  $4493 \pm 260$  kOhm.cm<sup>2</sup>, já o sistema 2304/ZrSiN\_5,6% possui  $R_p$  igual a  $79000 \pm 3000$  kOhm.cm<sup>2</sup>. Observa-se uma diferença de mais de 1000% entre o  $R_p$  do substrato 2304 e 316L, ambos revestidos com 5,6 % at. de Si.

Na figura 32 (a) e (b), tem-se o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode, respectivamente, para o revestimento de ZrSiN com 12,3 % at. de silício, depositado sobre o aço inoxidável 316L e duplex 2304.



**Figura 31** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) para o aço inoxidável 316L e duplex 2304 revestidos pelo filme de ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Como pode ser visto na figura 32 (a) e (b), as curvas do diagrama de Nyquist e Bode se sobrepõem para os dois sistemas, o que mostra que não houve diferença na resistência à corrosão com a variação de substrato para o revestimento de ZrSiN com 12,3 % at. Si. Porém, segundo os valores apresentados na tabela 7, o sistema 316L/ZrSiN\_12,3% possui  $R_p$  igual a  $4123 \pm 260$  kOhm.cm<sup>2</sup>, já o sistema 2304/ZrSiN\_12,3% possui  $R_p$  igual a  $11500 \pm 3000$  kOhm.cm<sup>2</sup>. Observa-se então uma diferença de mais de 200% no valor de  $R_p$  do substrato 2304 se comparado com o 316L, ambos revestidos com 12,6 % at. de Si.

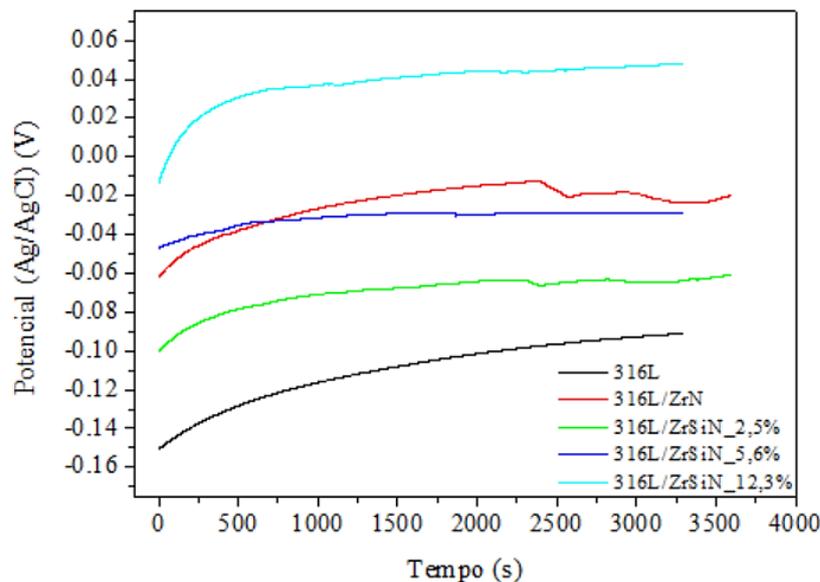
Na tabela 7, ao se analisar os valores de  $R_i$ , resistência do eletrólito no poro, para as amostras estudadas, nota-se um grande desvio-padrão para os valores de  $R_i$ , o que indica que a distribuição de poros pelo filme não é homogênea. Logo, algumas áreas são mais susceptíveis à corrosão do que outras. A maior resistência do eletrólito no poro, para as amostras do aço duplex 2304 revestido, se comparada com as amostras revestidas do aço inoxidável 316L, teve como consequência filmes com valores de  $R_p$  maiores, e, por consequência, mais resistente às reações de corrosão. Segundo os autores Tang et al. (2018), os produtos de corrosão no fundo dos poros agem bloqueando os poros dos filmes e aumentando a resistência à corrosão.

## 5.2.2 Polarização potenciodinâmica anódica

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica anódica no aço inoxidável 316L e duplex 2304 sem revestimento e com revestimento de ZrN e ZrSiN. As análises de polarização potenciodinâmica anódica foram feitas após o teste de curta duração de EIE, ou seja, após 2 horas de imersão da amostra na solução de NaCl 3,0 % m/v.

### 5.2.2.1 Aço inoxidável 316L revestido com ZrN e ZrSiN

Na figura 33 tem-se as curvas representativas do potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at. de silício. O potencial de circuito aberto foi medido antes de cada análise de polarização potenciodinâmica anódica.

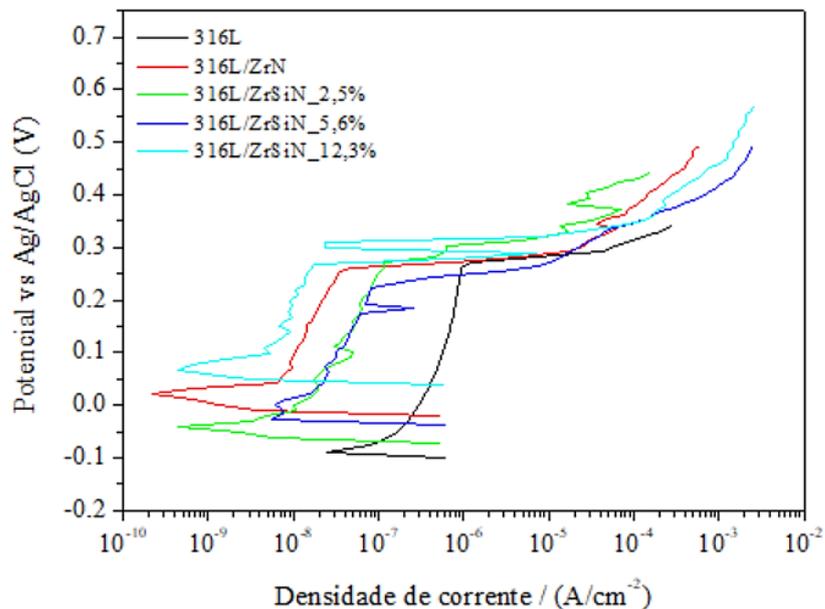


**Figura 32** - Curvas de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Nota-se, pela figura 33, que o potencial de circuito aberto (OCP) atingiu o equilíbrio para todas as amostras estudadas. Percebe-se ainda que, o aço inoxidável 316L sem revestimento possui menor potencial de equilíbrio que os aços revestidos, o que indica que o mesmo possui maior tendência às reações de corrosão. Uma análise dos aços revestidos mostra

que o revestimento com 12,3 % at. de Si é o que possui maior potencial de equilíbrio, e, por consequência, espera-se que seja o mais resistente à corrosão em solução de NaCl 3,0 % m/v. Os valores de OCP para os aços inoxidáveis 316L revestidos e não revestidos estão dispostos na tabela 8.

Na figura 34, tem-se a curva representativa obtida no teste de polarização potenciodinâmica anódica, no qual é possível analisar parâmetros como potencial de circuito aberto (OCP), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), potencial de pite ( $E_p$ ) e corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ). Tais valores foram extraídos do gráfico de polarização utilizando o programa NOVA 2.1 e estão dispostos na tabela 8.



**Figura 33** - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

**Tabela 8** - Dados de Potencial de circuito aberto (OCP), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), pontencial de pite ( $E_p$ ) e corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) para o aço AISI 316L revestido e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

|                        | OCP vs<br>Ag/AgCl<br>(mV) | $E_{corr}$ vs<br>Ag/AgCl<br>(mV) | $E_p$ vs<br>Ag/AgCl<br>(mV) | $I_{corr}$ vs<br>$\mu A/cm^2$ |
|------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <b>316L</b>            | -92 ±6                    | -91 ±6                           | 281 ±40                     | 0,16 ±0,04                    |
| <b>316L/ ZrN</b>       | -12 ±7                    | -12 ±7                           | 282 ±30                     | 0,007 ±0,004                  |
| <b>316L/ZrSiN_2,5%</b> | -32 ±30                   | -31 ±30                          | 241 ±29                     | 0,0096 ±0,001                 |

|                          | <b>OCP vs<br/>Ag/AgCl<br/>(mV)</b> | <b>Ecorr vs<br/>Ag/AgCl<br/>(mV)</b> | <b>Ep vs<br/>Ag/AgCl<br/>(mV)</b> | <b>Icorr vs<br/><math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math></b> |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|
| <b>316L /ZrSiN_5,6%</b>  | -21 $\pm$ 27                       | -21 $\pm$ 27                         | 277 $\pm$ 30                      | 0,014 $\pm$ 0,008  |
| <b>316L /ZrSiN_12,3%</b> | 39 $\pm$ 16                        | 40 $\pm$ 16                          | 279 $\pm$ 30                      | 0,0066 $\pm$ 0,0009                                      |

Comparando-se os dados da figura 34 e da tabela 8, observa-se que os valores de OCP e Ecorr foram próximos, o que indica que o sistema estava em equilíbrio durante as medidas de polarização potenciodinâmica anódica. Observa-se que o substrato 316L sem revestimento possui menor Ecorr do que revestido por ZrN e ZrSiN. Quanto maior o valor de Ecorr, maior a resistência à corrosão que o material tem, no meio estudado (JIN et al, 2014). Dessa forma, pode-se concluir que os revestimentos de ZrN e ZrSiN conferem maior resistência à corrosão ao aço inoxidável 316L.

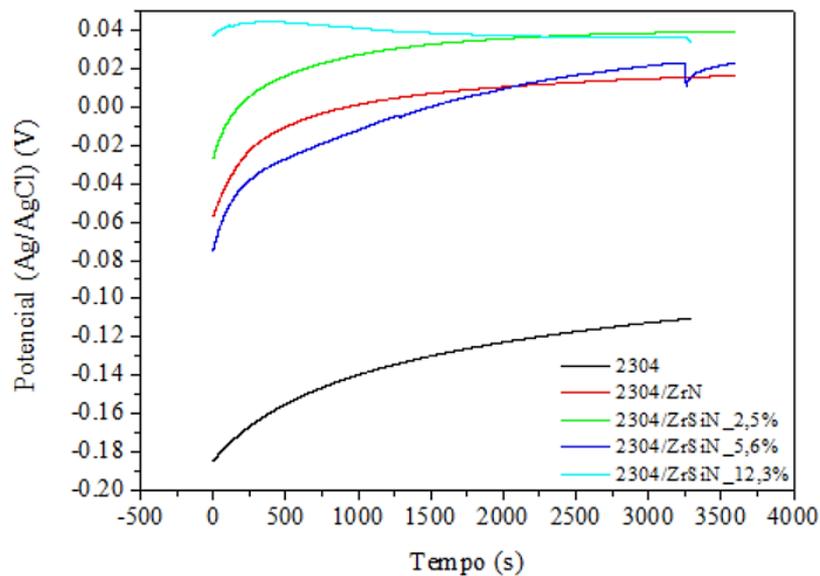
Nota-se que o aço inoxidável 316L possui valores próximos para o Ep, tanto para o substrato revestido quanto não revestido. Esperava-se que o Ep para o aço não revestido fosse menor que para o aço revestido. Silva (2017) avaliou o Ep para o aço 304L revestido com ZrSiN nas concentrações de 0 %, 5,1 %, 7,7 % e 12,8 % de Si em relação ao Zr e, também, não observou diferenças relevantes no Ep entre o aço revestido e não revestido. Fedel e Deflorian (2016) realizaram medidas de EIE em amostras de aço inoxidável 316L revestidas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, imersas em NaCl 0,2 M por 1000h, e perceberam que, ao final do teste, o aço revestido tinha o mesmo comportamento do aço sem revestimento.

Nota-se, também, que a densidade de corrente de corrosão do aço sem revestimento é da ordem de  $10^{-7} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Já a corrente de corrosão dos aços revestidos é da ordem de  $10^{-8}$  e  $10^{-9} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Tais valores estão de acordo com a literatura (CUBILLOS, ROMERO e ALFONSO, 2015; SILVA, 2017). Pode-se concluir que as reações químicas na interface superfície/solução apresentaram maiores taxas de corrosão para o substrato descoberto do que para os sistemas revestidos, na solução estudada (LEIA et al., 2018; POORRAEISI e AFSHAR, 2018). Apesar da diferença na densidade de corrente de corrosão entre o substrato revestido e não revestido, nota-se que o Ep foi similar para todos os sistemas estudados. Fedel e Deflorian (2016) afirmam que, devido às propriedades de isolamento dos filmes, há uma baixa passagem de corrente através do revestimento e, por consequência, um acúmulo de carga na superfície do

revestimento. Dessa forma, o acúmulo de carga na superfície favorece a formação da corrosão por pite.

### 5.2.2.2 Aço duplex 2304 revestido com ZrN e ZrSiN

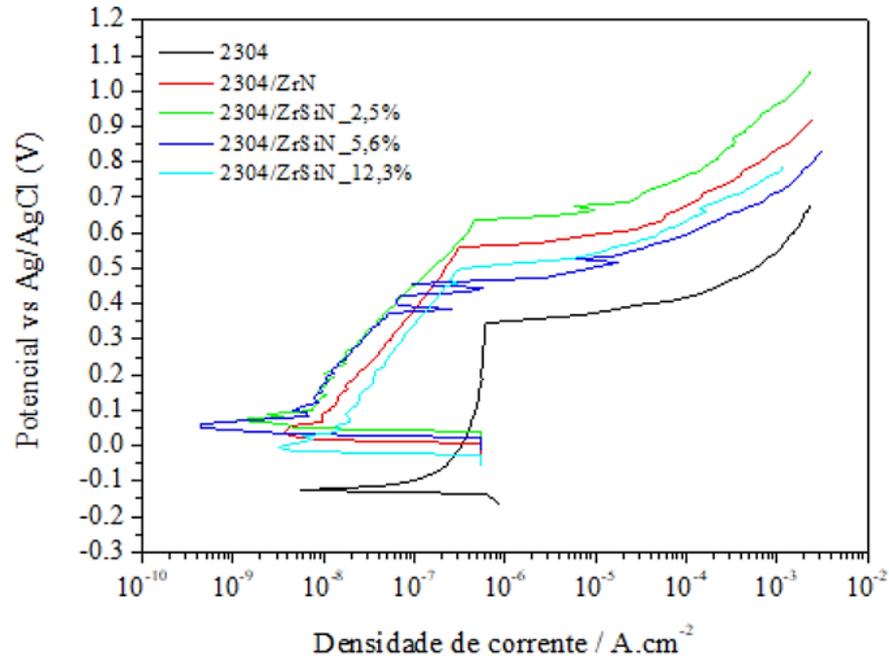
Na figura 35, tem-se a representação das curvas de potencial de circuito aberto para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at. de silício. Essas análises foram feitas com as amostras após os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica, ou seja, após duas horas de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v.



**Figura 34** - Curvas de potencial de circuito aberto para o aço SAF 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de 3,0 % m/v de NaCl, à temperatura ambiente.

Na figura 35, observa-se que o potencial de circuito aberto atingiu o equilíbrio após 3600 s de imersão das amostras. Além disso, nota-se que o valor de OCP em equilíbrio para o substrato sem revestimento é menor, se comparado ao dos aços revestidos, indicando maior probabilidade de ocorrer reações de corrosão na superfície do aço sem revestimento. Também é possível verificar que, esse aço com os revestimentos de ZrSiN, com 5,6 % at. e 12,3 % at. de Si, são os que possuem tendência a maior resistência a corrosão, devido aos maiores valores de OCP. Os valores do OCP referentes à figura 35 estão dispostos na tabela 9.

Na figura 36 e tabela 9 têm-se os dados obtidos por meio da técnica de polarização potenciodinâmica anódica para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes ZrN e ZrSiN.



**Figura 35** - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

**Tabela 9** - Dados de Potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$ ) e pontencial de pite ( $E_p$ ), obtidos no teste de polarização para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

|                         | OCP vs<br>Ag/AgCl<br>(mV) | $E_{corr}$ vs<br>Ag/AgCl<br>(mV) | $E_p$ vs<br>Ag/AgCl<br>(mV) | $I_{corr}$ vs<br>$\mu A/cm^2$ |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <b>2304</b>             | -105 ±23                  | -105 ±23                         | 351 ±11                     | 0,16<br>± 0,08                |
| <b>2304/ZrN</b>         | 13 ±10                    | 13 ±10                           | 572 ±40                     | 0,0086<br>±0,0018             |
| <b>2304/ZrSiN_2,5%</b>  | 36 ±13                    | 36 ±13                           | 627 ±50                     | 0,012<br>±0,01                |
| <b>2304/ZrSiN_5,6%</b>  | 41 ±10                    | 42 ±10                           | 465 ±9                      | 0,0057<br>±0,0008             |
| <b>2304/ZrSiN_12,3%</b> | 2,94 ±27                  | 3 ±27                            | 436 ±80                     | 0,0104<br>±0,0028             |

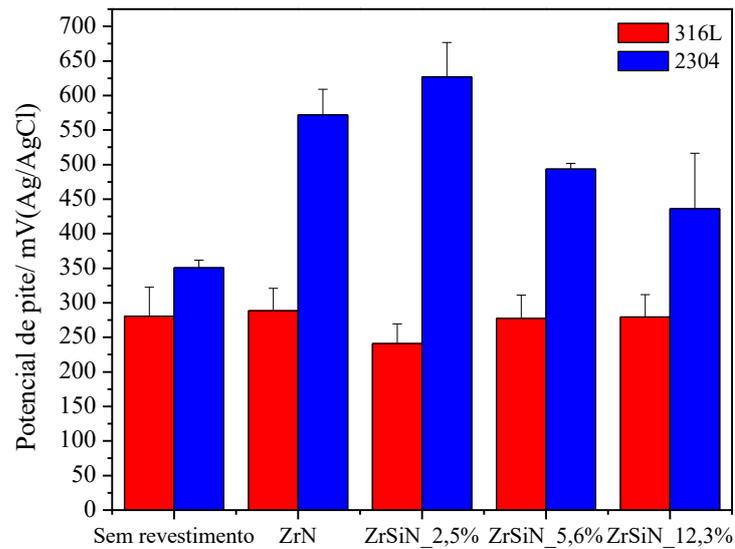
Comparando-se os dados da figura 36 e da tabela 9, verifica-se que os valores de OCP e  $E_{corr}$  foram próximos, o que indica que os sistemas estavam em equilíbrio durante as medidas eletroquímicas.

Em relação ao potencial de pite, mostrado na tabela 9, observa-se que os aços duplex 2304 revestidos pelos filmes de ZrN e ZrSiN possuem maior valor de  $E_p$ , se comparados com aço duplex 2304 sem revestimento. O valor do  $E_p$  está relacionado com o início da corrosão por pite. Observa-se que o valor do  $E_p$  dos substratos revestidos teve um aumento mínimo de 1,2 vezes em relação ao substrato duplex 2304 sem revestimento. Dessa forma, pode-se concluir que os revestimentos de ZrN e ZrSiN melhoraram as propriedades corrosivas do aço duplex 2304. Nota-se ainda que, o aço duplex 2304 revestido com ZrSiN, com 2,5 % at. de silício, obteve maior valor de  $E_p$ , indicando maior resistência à corrosão por pite.

Observa-se também que, assim como o aço 316L, a corrente de corrosão do aço duplex 2304 puro foi na ordem de  $10^{-7}$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Já para o aço duplex 2304 revestido, a corrente foi na ordem de  $10^{-8}$  e  $10^{-9}$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Tais valores estão de acordo com a literatura (CUBILLOS, ROMERO e ALFONSO, 2015; SILVA, 2017). Pode-se concluir que as reações químicas na interface superfície/solução apresentaram maiores taxas de corrosão para os substratos descobertos do que os sistemas revestidos, na solução estudada (LEIA et al., 2018; POORRAEISI e AFSHAR, 2018).

### 5.2.2.3 Comparação da resistência à corrosão em diferentes substratos

A figura 37 apresenta uma comparação do potencial de pite ( $E_p$ ) para os substratos AISI 316L e SAF 2304 sem revestimento e revestidos pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com concentrações de 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at. de Si.



**Figura 36** - Comparação do potencial de pite para os revestimentos de ZrN e ZrSiN depositados sobre diferentes substratos.

Conforme mostra a figura 37, os revestimentos de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço duplex 2304 possuem maior  $E_p$  do que os mesmos depositados em aço inoxidável 316L, para todas as concentrações de Si estudadas. Pode-se concluir que os sistemas que tiveram o aço duplex 2304 como substrato apresentaram uma maior região de passivação, e uma maior resistência à corrosão, se comparado aos sistemas com o aço inoxidável 316L. Isso se deve, provavelmente, aos defeitos no revestimento, como os poros, que facilitam a difusão do eletrólito pelo filme atingindo o substrato (LIU et al., 2003).

Observa-se, ainda, que o aço duplex 2304 sem revestimento possui maior potencial de pite que o aço inoxidável 316L sem revestimento. De acordo com Tang et al. (2018), os poros dos filmes são bloqueados pelos produtos de corrosão, que são formados e depositados no fundo do poro. Aparentemente, os produtos de corrosão do aço duplex 2304 promovem uma proteção maior para o sistema substrato/filme, se comparado o aço inoxidável 316L.

### 5.2.3 Porosidade

A porosidade dos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at. silício, depositados sobre os substratos AISI 316L e SAF 2304 estão dispostos na tabela 10.

**Tabela 10** - Porosidade dos filmes de ZrN e ZrSiN, com respectivos desvios padrão, depositados sobre o aço inoxidável 316L e duplex 2304.

| <b>Porosidade (%)</b> | <b>ZrN</b>      | <b>ZrSiN 2,5%</b> | <b>ZrSiN 5,6%</b> | <b>ZrSiN 12,3%</b> |
|-----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| <b>316L</b>           | 0,120<br>±0,007 | 0,140<br>± 0,009  | 0,21<br>±0,19     | 0,17<br>± 0,05     |
| <b>2304</b>           | 0,20<br>± 0,07  | 0,07<br>±0,10     | 0,01<br>±0,01     | 0,030<br>±0,005    |

Os valores de porosidade foram semelhantes para os filmes depositados sobre o aço inoxidável 316L:  $0,120 \pm 0,007$  para ZrN,  $0,140 \pm 0,009$  para ZrSiN\_2,5%,  $0,21 \pm 0,19$  para ZrSiN\_5,6% e  $0,17 \pm 0,05$  para ZrSiN\_12,3%. Este resultado está de acordo com os valores de resistência à transferência de carga ( $R_1 + R_p$ ) e potencial de pite ( $E_p$ ) apresentados na tabela 7 e nas tabelas 8 e 9, respectivamente, no qual os filmes com impedância semelhantes apresentaram porosidade semelhantes.

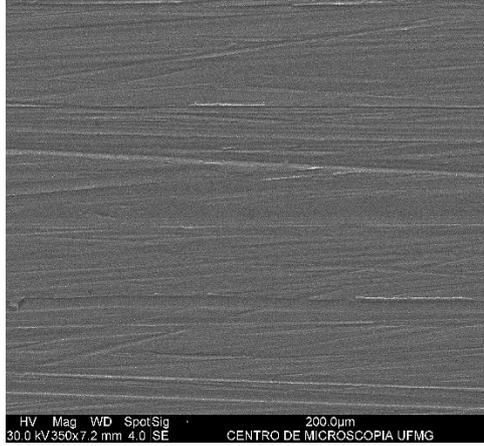
Entre os revestimentos depositados sobre o aço duplex 2304, o filme de ZrN foi o mais poroso. Este resultado era esperado, uma vez que o filme de ZrN teve menor valor  $R_p$  que os revestimentos de ZrSiN. Para os filmes de ZrSiN depositados sobre o aço duplex 2304, o aumento da adição de silício resultou em uma diminuição da porosidade nas amostras estudadas. Com exceção do sistema revestido com o filme de ZrN, a menor porosidade para os filmes depositados sobre o aço duplex 2304 está de acordo com os resultados de EIE e polarização potenciodinâmica anódica.

Observa-se que os filmes depositados sobre o substrato de aço duplex 2304 tiveram menor porosidade que os filmes depositados sobre o aço inoxidável 316L, o que se deve aos maiores valores de  $R_p$  encontrados para os revestimentos sobre o aço duplex 2304.

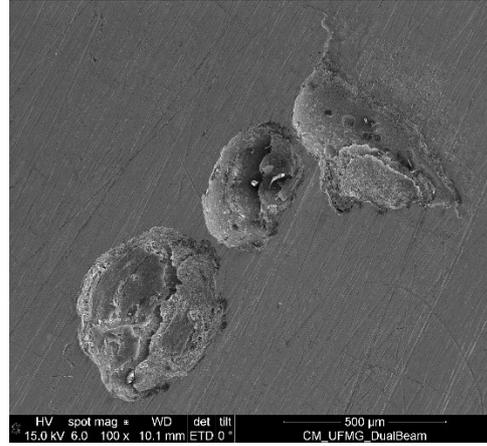
#### **5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura após polarização potenciodinâmica anódica**

Após os testes de polarização potenciodinâmica anódica, a superfície das amostras do aço duplex 2304, recobertas por ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at., 5,6 % at. e 12,3 % at., foram analisadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observa-se, pela imagem presente na figura 38 (a), que a amostra de ZrSiN com 12,3 % at. de Si estava sem corrosão antes do teste de polarização anódica. Após o teste de polarização potenciodinâmica anódica, figuras 38 (b), (c), (d) e (e), nota-se corrosão por pite em todos os filmes estudados. A corrosão

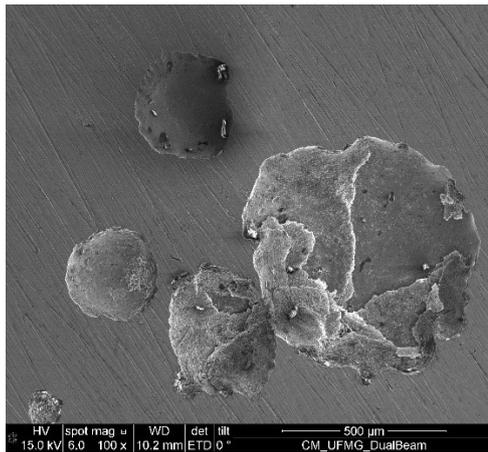
por pite, após polarização potenciodinâmica anódica, também foi visualizado na superfície das amostras com substrato de aço inoxidável 316L.



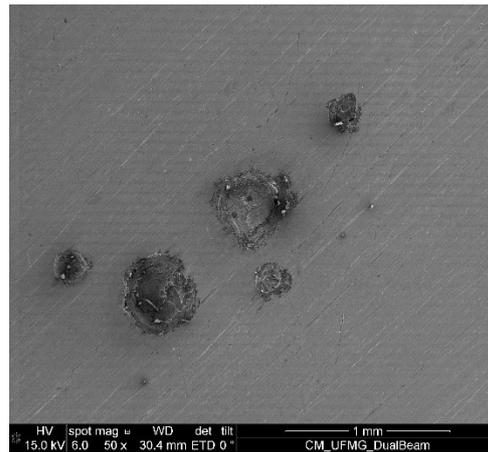
(a)



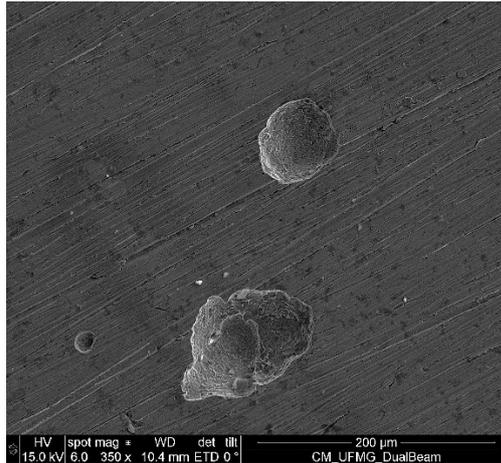
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 37** - Micrografias dos aço duplex 2304 revestido por (a) ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, antes do teste de polarização anódica e , após o teste de polarização anódica, revestido por (b) ZrN (c) ZrSiN, com 2,5 % at. de silício, (d) ZrSiN, com 5,3 at.% de silício, (e) ZrSiN, com 12,3 at.% de silício.

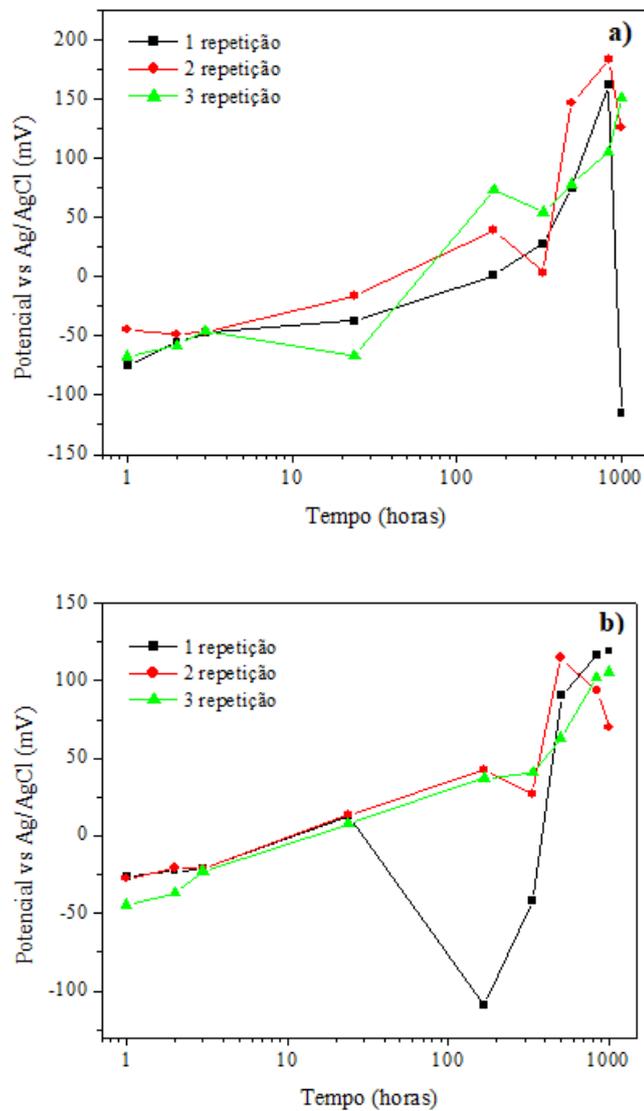
### 5.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de longa duração (EIE)

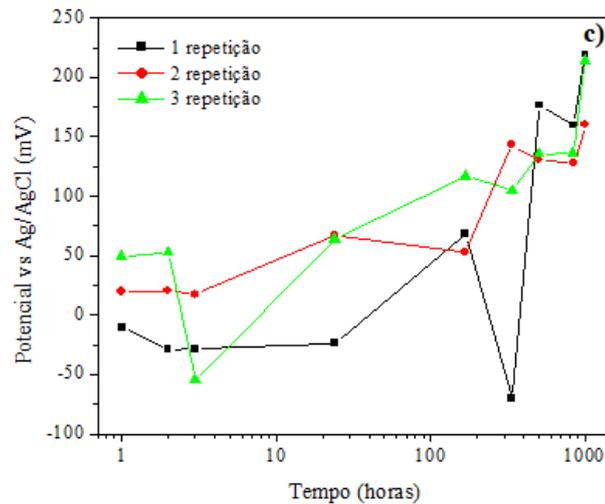
A resistência à corrosão de amostras imersas durante 1000h foi estudada pelo teste de EIE. O aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de silício, foram mantidos imersos em NaCl 3,0 % m/v, sendo os dados de impedância coletados após 1, 3, 24, 168, 336, 504, 840 e 1000h. Durante o estudo, todas as amostras ficaram imersas separadamente em um recipiente. O teste de EIE foi realizado em triplicata. Escolheu-se o sistema com o filme de ZrSiN com 5,6% de Si por ser o sistema que obteve maior resistência à transferência de carga no teste de imersão.

O teste de impedância eletroquímica de longa duração, também foi realizado com o aço inoxidável 316L sem revestido e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com silício na concentração de 2,5 % at. As amostras foram mantidas no mesmo meio, usando o mesmo procedimento citado anteriormente. Porém, o teste não foi realizado em triplicata, sendo realizada apenas análise qualitativa dos resultados de EIE. O aço inoxidável 316L revestido com ZrSiN com 2,5% de Si foi escolhido para o teste de imersão em solução salina por ser o sistema disponível no momento da análise.

### 5.2.5.1 Teste de EIE de longa duração para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si

Antes de cada medida de impedância, foi medido o potencial de circuito aberto por pelo menos 3600 s ou até a estabilidade do sistema. O resultado das medidas de OCP para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido com ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, é mostrado na figura 39.

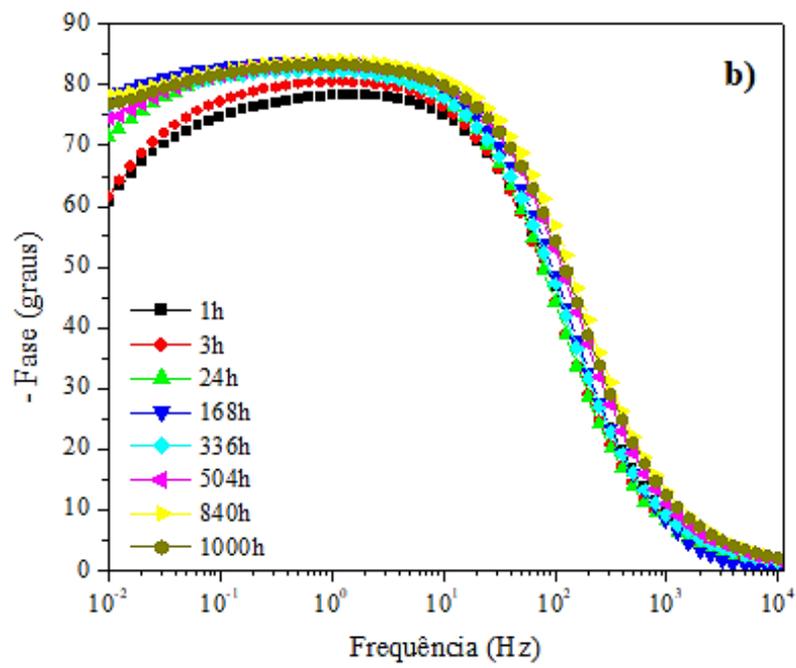
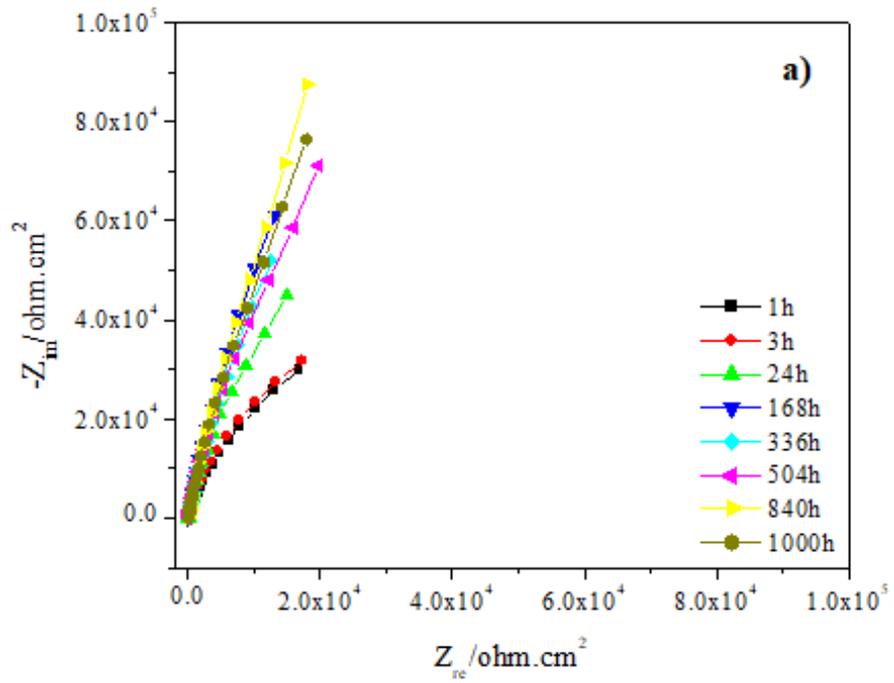


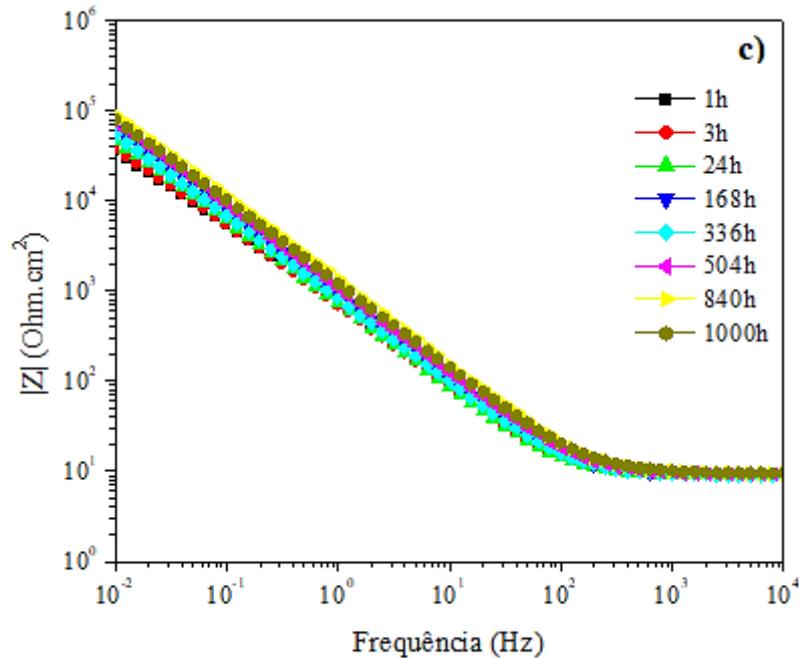


**Figura 38** - Potenciais de circuito aberto, em triplicata, para o aço duplex 2304 (a) sem revestimento e revestido pelos filmes de (b) ZrN e (c) ZrSiN, com 5,6 % at. de Si.

Observa-se, pela figura 39 (a), (b) e (c), que, para todas as triplicatas, houve uma tendência do aumento dos valores de potencial de circuito aberto com o tempo. Dessa forma, espera-se que a resistência à corrosão dos sistemas substrato/revestimento aumente com o tempo. Nota-se, também, que para um mesmo tempo analisado, o valor de OCP das triplicatas tem grande variação, o que torna inviável uma análise estatística de todas as triplicatas.

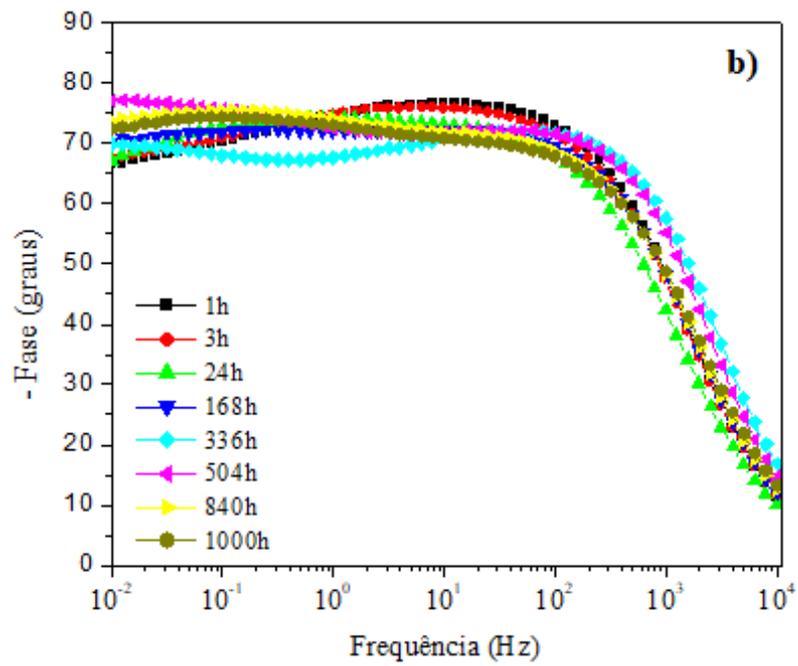
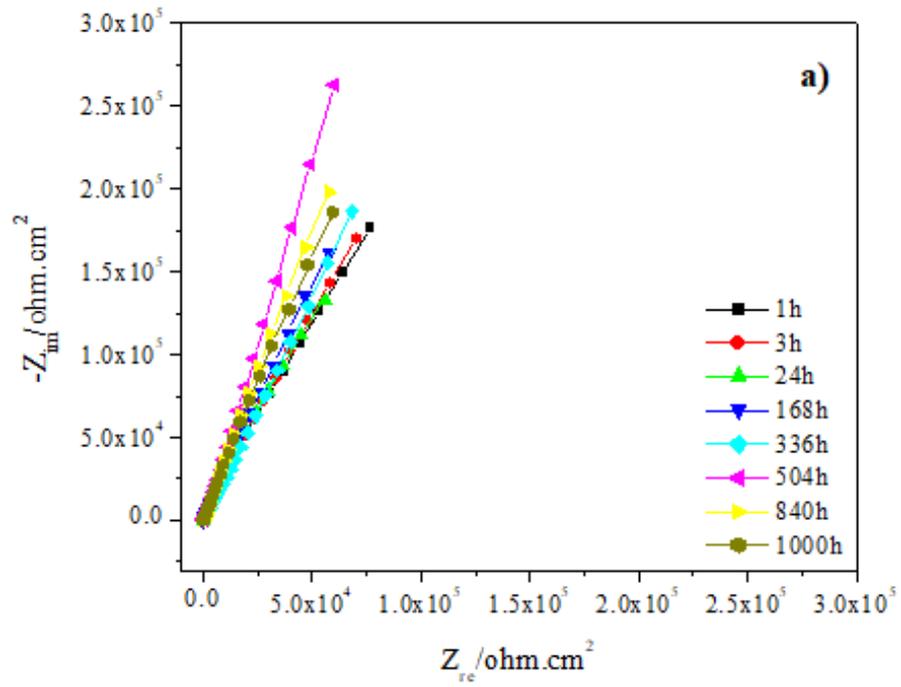
O resultado do teste de EIE de longa duração, para o aço SAF 2304 sem revestimento, é mostrado na figura 40. Pelo gráfico de Nyquist, figura 40 (a), observa-se que a impedância do sistema é maior para as amostras com maior tempo de imersão, uma vez que a inclinação da curva cresce com o tempo de imersão. Para amostras com tempo de imersão acima de 504h o gráfico tende a uma reta, o que indica que a resistência à corrosão do sistema aumenta. O diagrama de Bode, figura 40 (b) e (c), confirma o resultado do diagrama de Nyquist. Observa-se que o ângulo de fase, em baixa frequência ( $10^{-2}$  Hz), para as primeiras amostras, com tempo de imersão de 3h, é aproximadamente -60 graus. Já para o tempo acima de 24h, o ângulo de fase varia entre -70 e -80 graus. De acordo com a figura 40 (c), também é possível verificar o aumento da resistência à corrosão pelo aumento do módulo de impedância, que variou entre  $2 \times 10^4$  a  $1 \times 10^5$  Ohm.cm<sup>2</sup>.

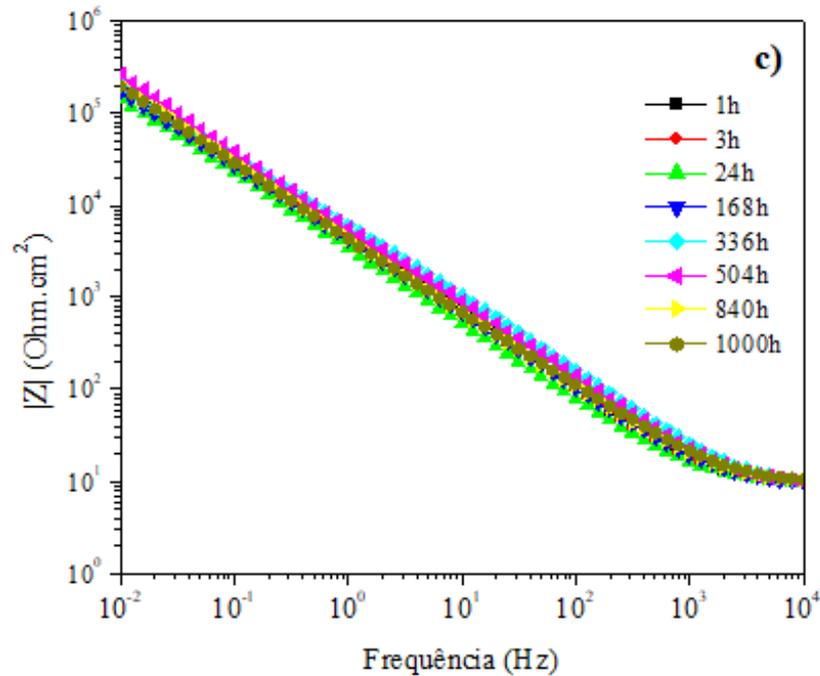




**Figura 39** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para o aço duplex 2304 sem revestimento, durante até 1000h de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

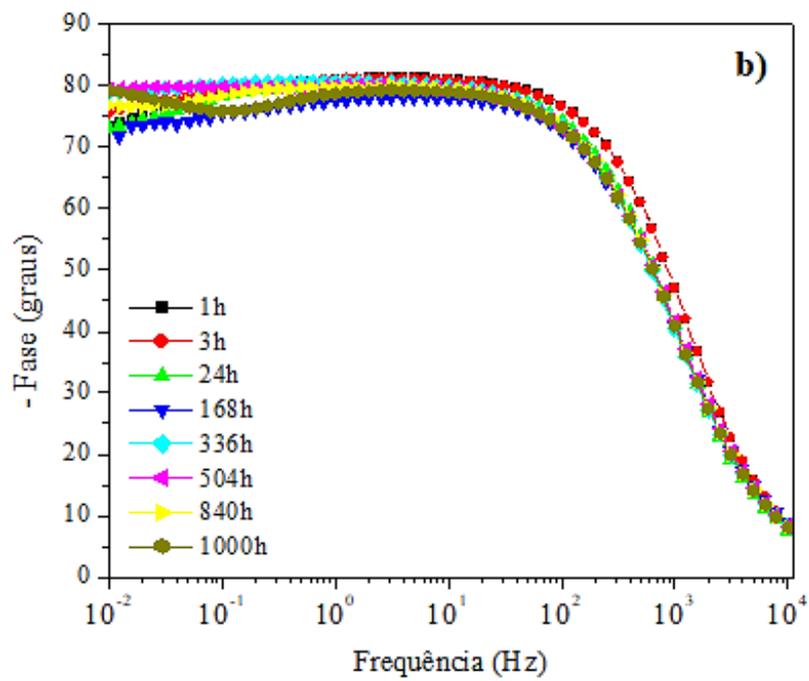
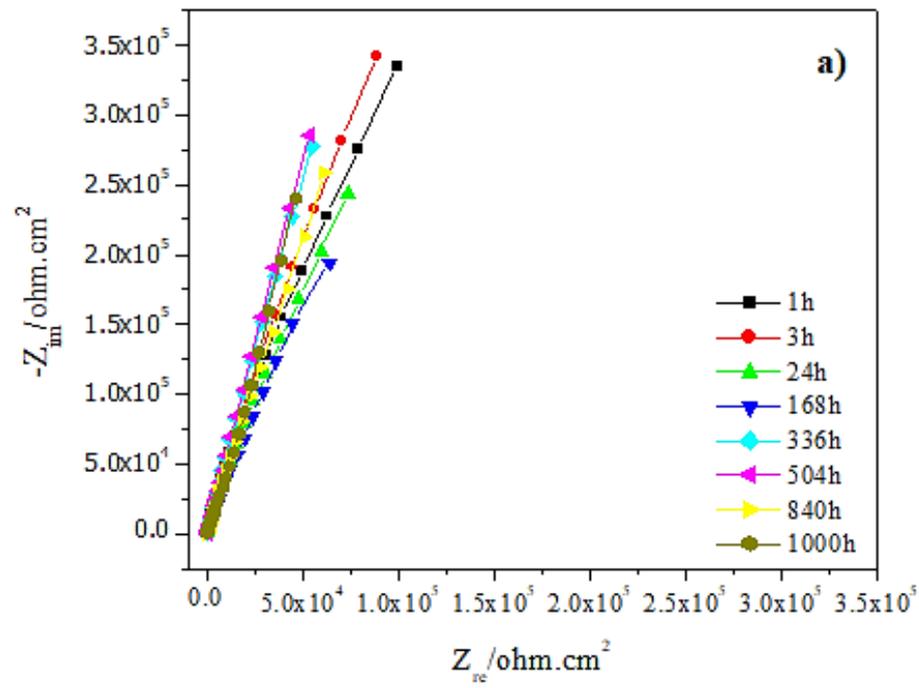
Na figura 41 (a), (b) e (c) têm-se os diagramas de Nyquist e Bode para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN, para vários tempos de imersão. Observa-se, pela figura 41 (a), que o diagrama de Nyquist é composto por retas ao invés de semicírculos, o que indica alta resistência à corrosão dessas amostras. Nota-se, também, que a inclinação da curva tende a crescer com o aumento do tempo de imersão, apesar de haver oscilações. Dessa forma, pode-se concluir que a resistência à corrosão aumenta com o tempo de imersão. De acordo com o diagrama de Bode, figuras 41 (b) e (c), o ângulo de fase tende a aumentar com o tempo de imersão, variando entre -65 a -78 graus. O aumento do ângulo de fase com o tempo indica que o filme se torna mais capacitivo, ou seja, se torna mais resistente as reações corrosivas na superfície da amostra estudada. A variação da impedância com o tempo, notada tanto no diagrama de Nyquist quanto do de Bode, é justificada pelos produtos de corrosão que bloqueiam e desbloqueiam os poros do filme durante o teste de imersão (TANG et al., 2018). Na Figura 41 (c), tem-se que o módulo de impedância do filme ZrN variou entre  $1 \times 10^5$  a  $3 \times 10^5$  Ohm.cm<sup>2</sup>, durante as 1000h de imersão estudadas.

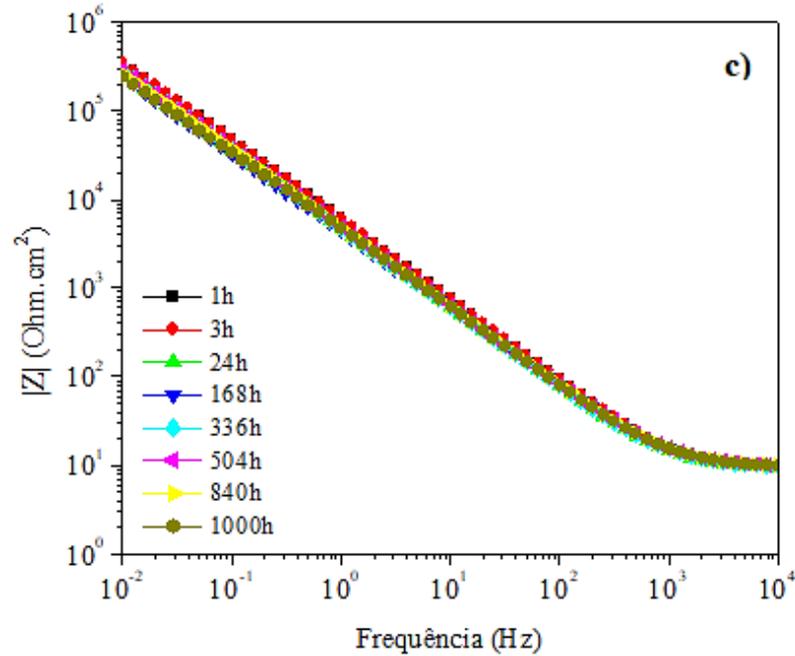




**Figura 40** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN, durante até 1000h de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

As figuras 42 (a), (b) e (c), representam os diagramas de Nyquist e Bode para a amostra de ZrSiN com 5,6 % at. de silício. Assim como o filme de ZrN, o perfil do diagrama de Nyquist, figura 42 (a), foi uma reta, o que indica um sistema com alta resistência à corrosão. Além disso, a inclinação da reta tendeu a aumentar com o tempo de imersão, o que nos permite concluir que a resistência às reações químicas de corrosão aumentou com o tempo de imersão. Essa tendência também é vista no diagrama de Bode, figuras 42 (b) e (c), onde é possível notar um aumento do ângulo de fase e do módulo de impedância em baixa frequência ( $10^{-2}$  Hz). As oscilações nos valores de impedância durante o teste de imersão para o filme de ZrN também foram observadas para o filme de ZrSiN. O ângulo de fase variou entre 72 a 80 graus. O módulo de impedância variou entre  $1 \times 10^5$  a  $3 \times 10^5$  Ohm.cm<sup>2</sup>, durante a imersão de 1000h, do filme de ZrSiN com 5,6 % at. de Si, a mesma faixa de valores encontrada para o filme de ZrN.





**Figura 41** - Gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, durante até 1000h de imersão em meio de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

Com o objetivo de fazer uma análise mais precisa sobre a resistência à corrosão das amostras estudadas, os dados apresentados na figuras 40 foram ajustados ao circuito equivalente presente na figura 27 (a), uma vez que se trata do aço duplex 2304 sem revestimento. Os dados presentes nas figuras 41 e 42, referentes ao aço duplex 2304 revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, respectivamente, foram ajustados ao circuito equivalente presente na figura 27 (b). O resultado dos ajuste de dados estão presentes nas tabelas 11-13.

**Tabela 11** - Parâmetros eletroquímicos obtidos por ajustes dos dados obtidos pelo teste de EIE ao circuito eletrônico, para o aço duplex 2304 sem revestimento, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, à temperatura ambiente.

| Tempo de imersão da amostra 2304 | $R_e$ (Ohm. cm <sup>2</sup> ) | $CPE_l$ (μF. cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_l$ | $R_l$ (Ohm. cm <sup>2</sup> ) | $CPE_{dl}$ (μF. cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_{dl}$ | $R_p$ (kOhm. cm <sup>2</sup> ) |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------------|
| 1h                               | 8,9                           | —                               | —          | —                             | 281                                | 0,88          | 84                             |
| 3h                               | 8,9                           | —                               | —          | —                             | 282                                | 0,90          | 96                             |
| 24h                              | 9,0                           | —                               | —          | —                             | 251                                | 0,93          | 204                            |
| 168h                             | 9,3                           | —                               | —          | —                             | 200                                | 0,93          | 510                            |

| Tempo de imersão da amostra 2304 | $R_e$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_l$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_l$ | $R_l$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_{dl}$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_{dl}$ | $R_p$<br>(kOhm.<br>cm <sup>2</sup> ) |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|------------|-------------------------------------|--|---------------|--------------------------------------|
| 336h                             | 9,1                                 | —   | —          | —                                   | 226  | 0,92          | 423                                  |
| 504h                             | 9,2                                 | —   | —          | —                                   | 167  | 0,93          | 367                                  |
| 840h                             | 9,5                                 | —   | —          | —                                   | 136  | 0,93          | 671                                  |
| 1000h                            | 9.6                                 | —   | —          | —                                   | 153  | 0,92          | 550                                  |

**Tabela 12** - Parâmetros eletroquímicos obtidos por ajustes dos dados obtidos pelo teste de EIE ao circuito eletrônico, para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, à temperatura ambiente.

| Tempo de imersão da amostra 2304/ZrN | $R_e$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_l$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_l$ | $R_l$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_{dl}$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_{dl}$ | $R_p$<br>(MOhm.<br>cm <sup>2</sup> ) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---|------------|-------------------------------------|--|---------------|--------------------------------------|
| 1h                                   | 9,2                                 | 28  | 0,90       | 84,5                                | 15,9   | 0,64          | 2,1                                  |
| 3h                                   | 9,2                                 | 37  | 0,87       | 128,5                               | 10,0   | 0,57          | 3,4                                  |
| 24h                                  | 9,1                                 | 55  | 0,84       | 174,7                               | 9,5  | 0,72          | 1,1                                  |
| 168h                                 | 9,0                                 | 45  | 0,83       | 8432                                | 8,8  | 0,67          | 5,9                                  |
| 336h                                 | 8,8                                 | 27  | 0,85       | 8186                                | 17,2   | 0,69          | 6,5                                  |
| 504h                                 | 9,0                                 | 30  | 0,85       | 7941                                | 9,0  | 0,83          | 11,4                                 |
| 840h                                 | 9,4                                 | 45  | 0,83       | 5827                                | 4,6  | 0,89          | 8,7                                  |
| 1000h                                | 9,4                                 | 46  | 0,82       | 5741                                | 4,9  | 0,87          | 7,3                                  |

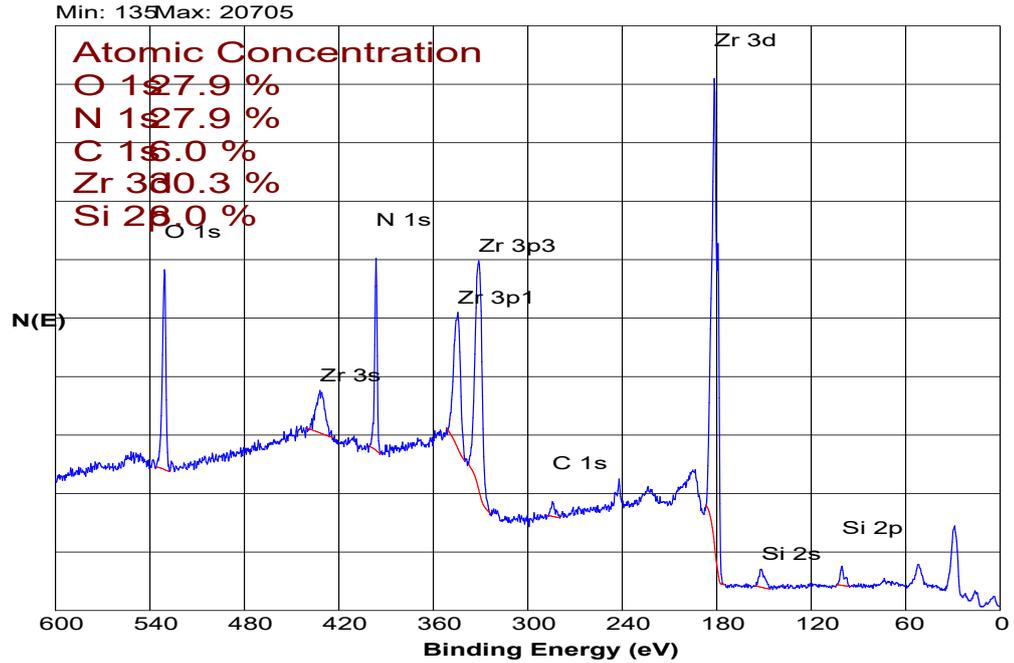
**Tabela 13** - Parâmetros eletroquímicos obtidos por ajustes dos dados obtidos pelo teste de EIE ao circuito eletrônico, para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, em meio de 3,0 % de NaCl m/v, à temperatura ambiente.

| Tempo de imersão 2304/ZrSiN | $R_e$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_l$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_l$ | $R_l$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_{dl}$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_{dl}$ | $R_p$<br>(MOhm.<br>cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------------|-------------------------------------|---|------------|-------------------------------------|--|---------------|--------------------------------------|
| 1h                          | 9,1                                 | 29  | 0,91       | 2,3                                 | 2,8  | 0,51          | 19,1                                 |

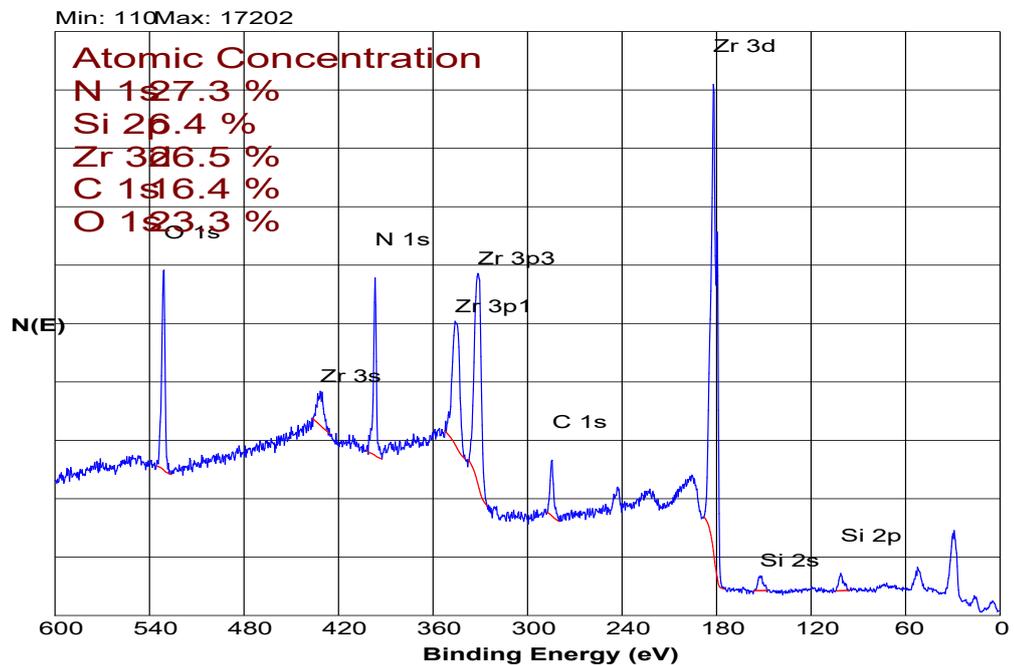
| Tempo de imersão<br>2304/ZrSiN | $R_e$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_l$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_l$ | $R_l$<br>(Ohm.<br>cm <sup>2</sup> ) | $CPE_{dl}$<br>( $\mu$ F.<br>cm <sup>-2</sup> ) | $\alpha_{dl}$ | $R_p$<br>(MOhm.<br>cm <sup>2</sup> ) |
|--------------------------------|-------------------------------------|---|------------|-------------------------------------|--|---------------|--------------------------------------|
| 3h                             | 9,0                                 | 29  | 0,91       | 3,4                                 | 2,8  | 0,56          | 18,0                                 |
| 24h                            | 9,3                                 | 27  | 0,93       | 31                                  | 15,5   | 0,79          | 2,5                                  |
| 168h                           | 9,3                                 | 21  | 0,95       | 7,4                                 | 35,1   | 0,81          | 2,1                                  |
| 336h                           | 9,2                                 | 25  | 0,93       | 24,0                                | 16,4   | 0,83          | 31,7                                 |
| 504h                           | 9,6                                 | 30  | 0,91       | 45,6                                | 10,0   | 0,83          | 35,3                                 |
| 840h                           | 9,8                                 | 21  | 0,95       | 37,4                                | 20,0   | 0,80          | 21,3                                 |
| 1000h                          | 9,6                                 | 12  | 0,98       | 8,4                                 | 32,1   | 0,81          | 28,8                                 |

Pelos valores de resistência à polarização ( $R_p$ ), observa-se pela tabela 11 a 13 que, para todas as amostras estudadas, a resistência à corrosão aumentou com o tempo de imersão, apesar de algumas variações. Para o aço duplex 2304 sem revestimento, a  $R_p$  variou entre 84 a 671 MOhm.cm<sup>2</sup>. Para aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN, os valores de  $R_p$  variaram entre 2,1 a 11,4 MOhm.cm<sup>2</sup>. Já para o aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, os valores de  $R_p$  variaram entre 2,1 a 35,3 MOhm.cm<sup>2</sup>. Tais resultados estão de acordo com a análise qualitativa dos dados presentes nas figuras 40-42. Novamente, foram observadas as oscilações nos valores de  $R_p$  com o tempo de imersão, causadas pelos produtos de corrosão nos poros (TANG et al., 2018).

Com o objetivo de verificar o aumento de óxidos no sistema substrato/revestimento, uma análise da quantidade de oxigênio na superfície da amostra do filme de ZrSiN depositado em aço duplex 2304, com 12,3 % at. de Si, foi feita por XPS, antes e após o teste de imersão de 1000h, como mostrado nas figuras 43 e 44. A quantidade de Zr, Si, N e O na amostra após 1000h de imersão foi comparável à da amostra de antes da imersão, após 20nm de *sputtering* na superfície do filme.



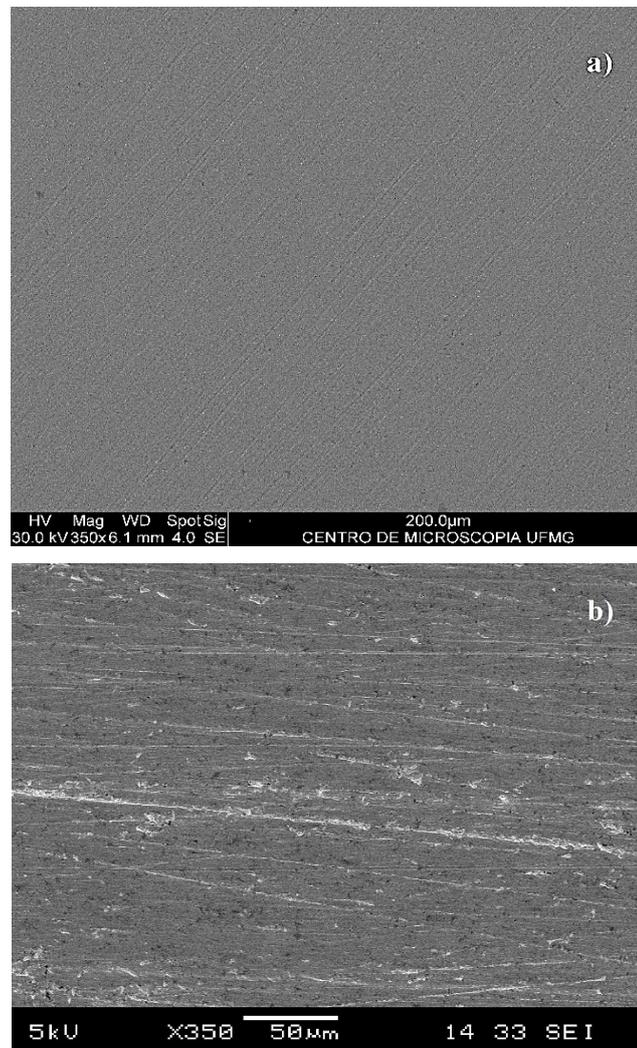
**Figura 42** - Espectro de XPS para o filme de ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, depositado sobre o aço duplex 2304, antes do teste de imersão de 1000h.



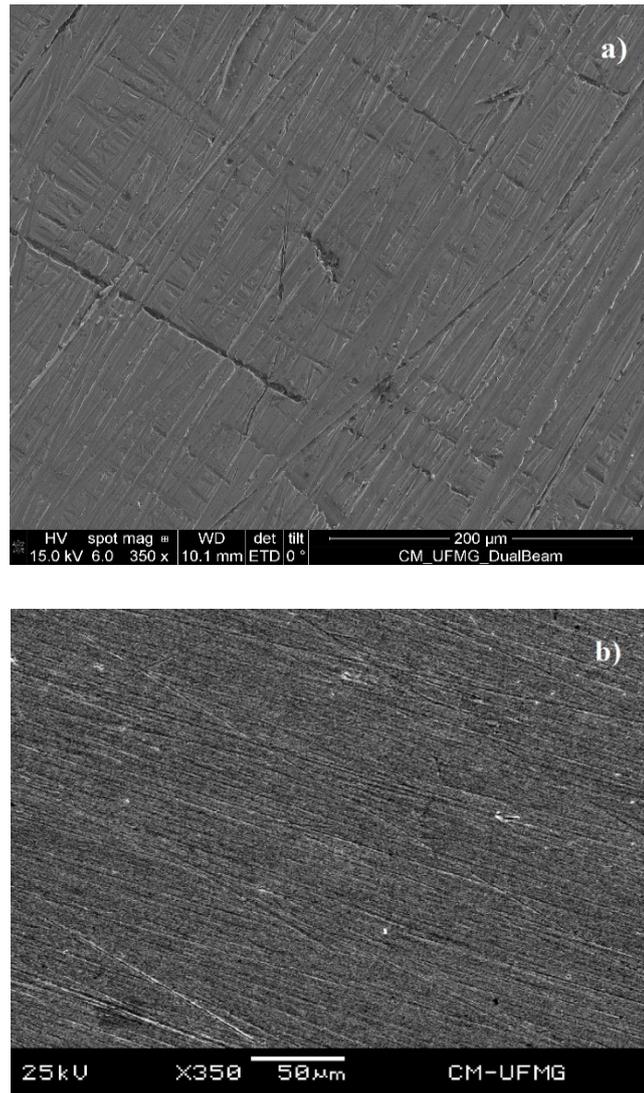
**Figura 43** - Espectro de XPS para o filme de ZrSiN, com 12,3 % at. de Si, depositado sobre o aço duplex 2304, após o teste de imersão de 1000h.

### 5.2.5.2 Análise de MEV após teste de imersão de longa duração para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si

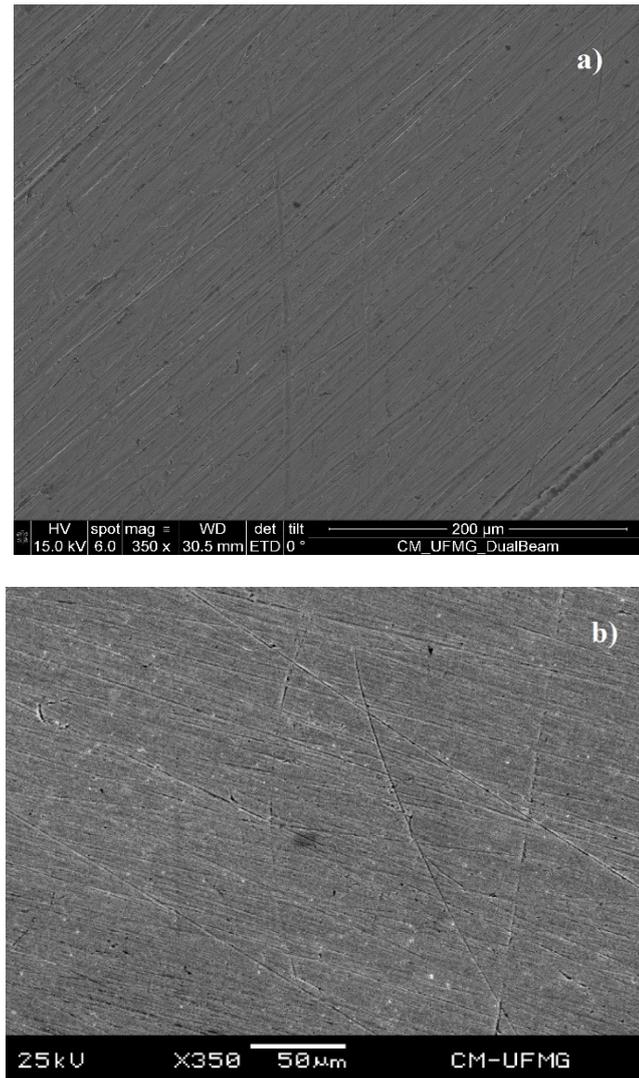
Nas figuras 45 a 47, têm-se a análise morfológica dos do aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, 5,6 % at. de silício, após imersão de 1000h. Para todas as imagens, observa-se uma superfície homogênea, com marcas apenas das lixas que foram utilizadas na preparação da superfície do substrato. Uma vez que o revestimento é depositado por uma técnica de deposição atômica, essas marcas ainda podem ser vistas após o revestimento ser depositado. Não foi observado nitidamente nenhum sinal de corrosão após imersão de 1000h para nenhuma amostra estudada.



**Figura 44** - Micrografia do aço duplex 2304 sem revestimento antes (a) e após (b) o teste de imersão em solução salina por 1000h.



**Figura 45** - Micrografia do aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrN antes (a) e após (b) o teste de imersão em solução salina por 1000h.

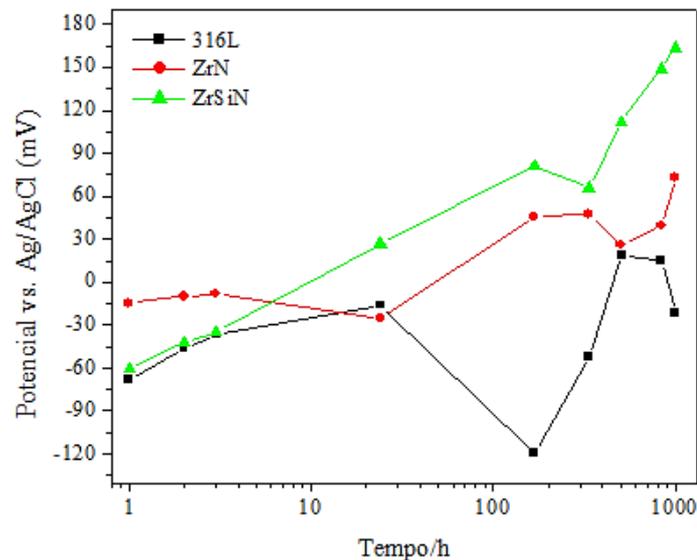


**Figura 46** - Micrografia do aço duplex 2304 revestido pelo filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de Si antes (a) e após (b) o teste de imersão em solução salina por 1000h.

### 5.2.5.3 Teste de EIE de longa duração para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si

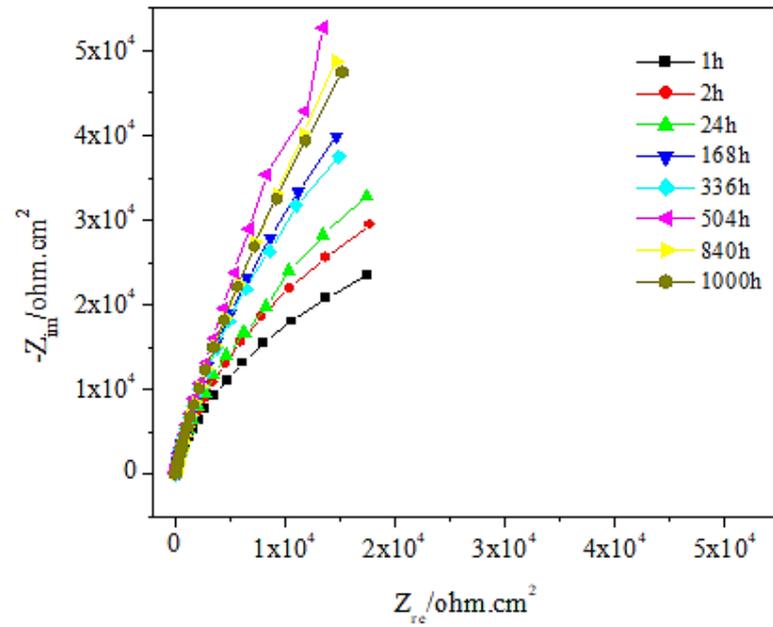
Na figura 48 é apresentada a evolução do potencial de circuito aberto (OCP) para o substrato de aço inoxidável sem revestimento e revestido pelos filmes ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, após 1000 h de imersão. O aço inoxidável 316L sem revestimento é o que possui menor OCP médio e foi a amostra que apresentou uma menor taxa de crescimento do potencial com o tempo. A amostra com revestimento de ZrN teve um aumento do potencial com o tempo, porém com uma taxa de aumento do potencial menor se comparado com o filme de ZrSiN. Já o sistema substrato/ZrSiN possui maior valor de OCP médio, uma maior taxa de crescimento

do potencial, o que indica uma tendência a maior resistência à corrosão ou uma maior nobreza do sistema em termos termodinâmicos.

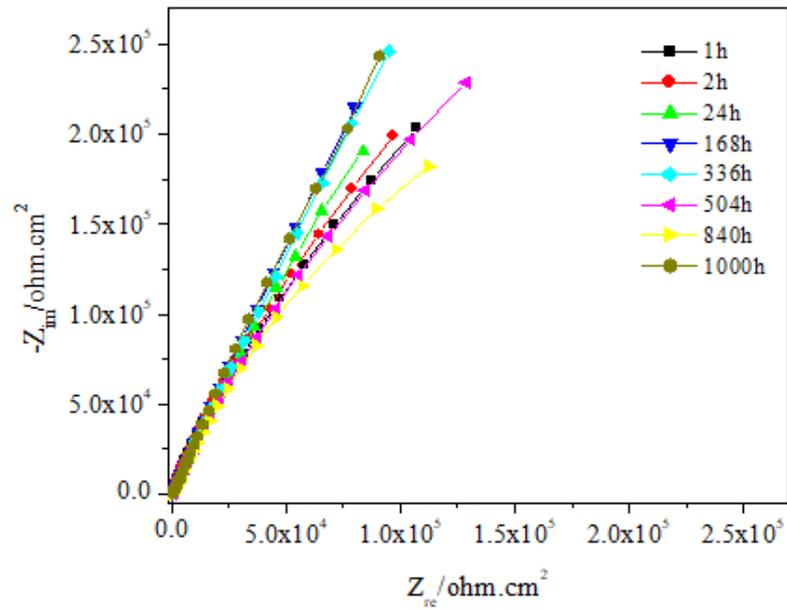


**Figura 47** - Potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

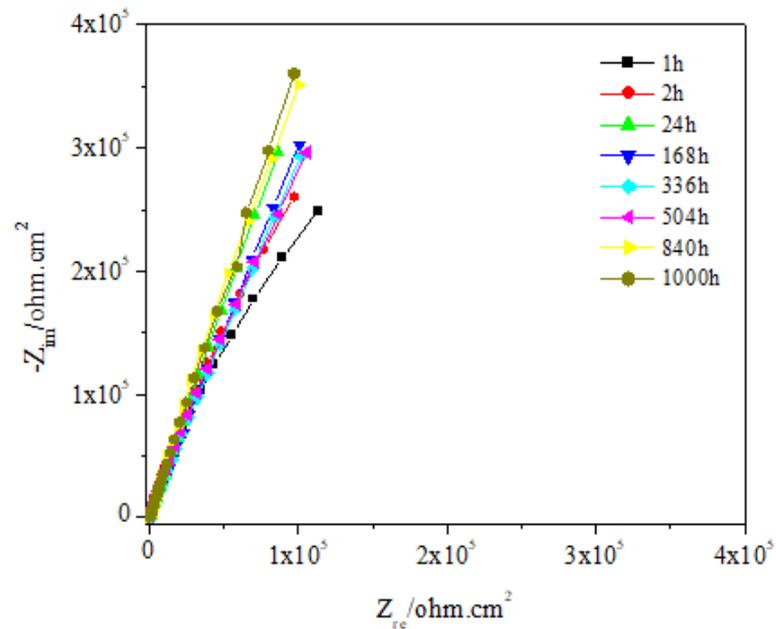
Os diagramas de Nyquist apresentados nas figuras 49, 50 e 51 mostram um aumento no diâmetro da curva com um aumento do tempo de imersão. Segundo Lin e Duh (2009), existe uma tendência de que, para o diagrama de Nyquist, quanto maior o diâmetro da curva, maior a resistência à corrosão do material. Dessa forma, pode-se afirmar que a resistência à corrosão aumenta com o tempo de imersão para o substrato com e sem revestimento. Para o aço inoxidável 316L sem revestimento, o aumento da resistência à corrosão se deve à formação da camada de passivação. Essa camada é formada pelo produto de corrosão do aço, que se transforma em uma camada aderente e protetora (GUBTA e BIRBILIS, 2015). O aumento da resistência à corrosão com o tempo do aço inoxidável revestido é explicado pelo acúmulo do produto de corrosão do substrato nos poros, o que impede o contato da solução externa com o substrato, aumentando a resistência à corrosão (TANG et al., 2018). Nota-se que, durante o período de 1000 h de imersão, a resistência à corrosão do aço revestido teve algumas oscilações. Isso pode ser explicado pela remoção do produto de corrosão de alguns poros. Porém, com o tempo, esses poros são novamente preenchidos pelo produto de corrosão do substrato, regenerando a proteção do sistema substrato/revestimento.



**Figura 48** - Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável 316L até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

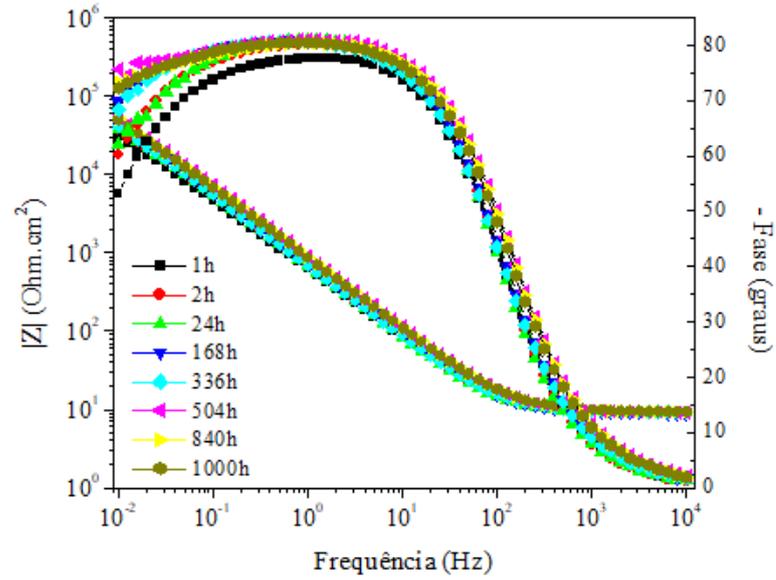


**Figura 49** - Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrN, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

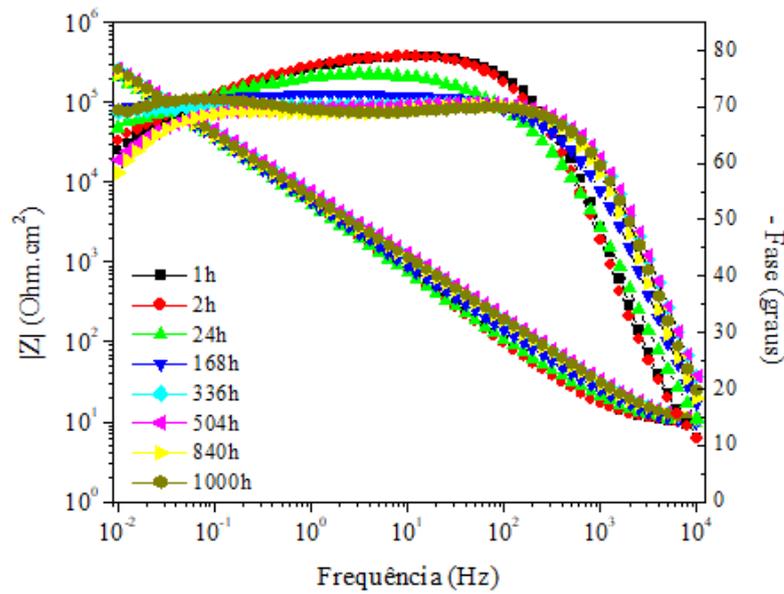


**Figura 50** - Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

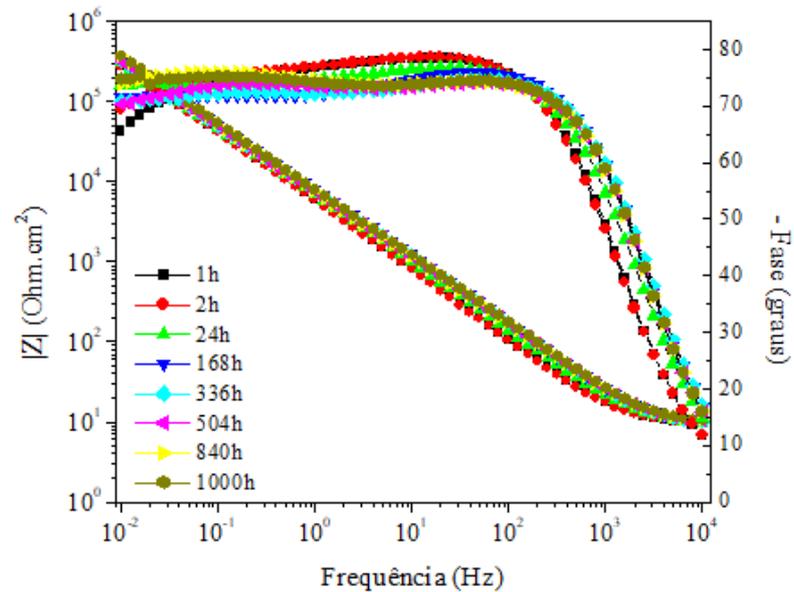
Pelo diagrama de Bode, figuras 52 a 54, para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido por ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, é possível notar o aumento da resistência à corrosão com o tempo de imersão, assim como observado pelos diagramas de Nyquist, figuras 50 a 51. Essa conclusão está baseada no aumento do ângulo de fase e módulo de impedância com o tempo de imersão. Ainda nas figuras 52 a 54, o módulo da impedância, que indica a resistência à troca de carga do sistema, mostra uma resistência na ordem de  $10^4$  Ohm.cm<sup>2</sup> para o aço inoxidável 316L sem revestimento e  $10^5$  Ohm.cm<sup>2</sup> para o aço com revestimento.



**Figura 51** - Diagrama de Bode para o aço inoxidável 316L sem revestimento, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.



**Figura 52** - Diagrama de Bode para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrN, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

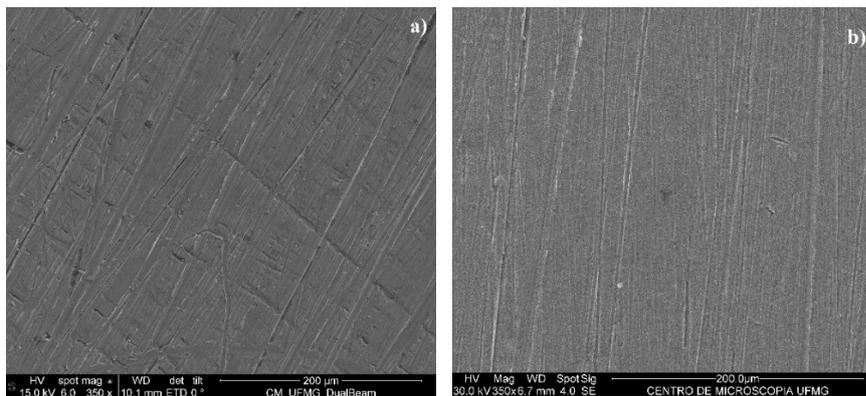


**Figura 53** - Diagrama de Bode para o aço inoxidável 316L recoberto com o filme de ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, até 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, à temperatura ambiente.

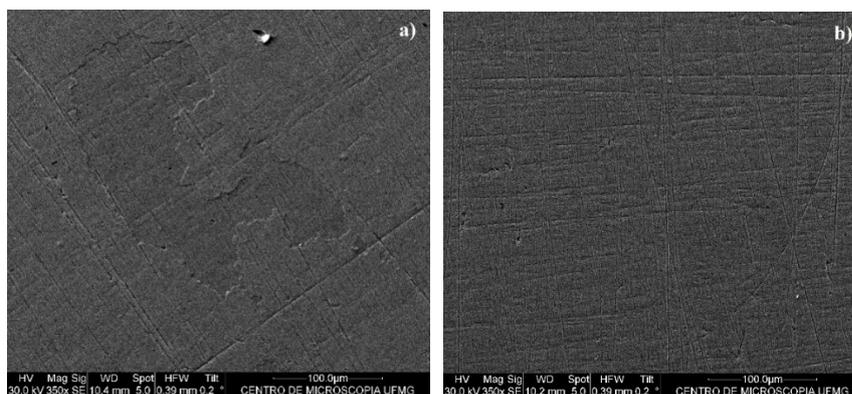
#### 5.2.5.4 Análise de MEV após teste de imersão de longa duração para o aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si

Nas figuras 55 e 56, têm-se a morfologia dos revestimentos de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si, antes e após a imersão de 1000 h, respectivamente. Na Figura 55, observa-se uma superfície homogênea, com marcas apenas das lixas que foram utilizadas na preparação da superfície do substrato. Uma vez que o revestimento é depositado pela técnica de *magnetron sputtering*, que se trata de uma técnica de deposição atômica, essas marcas ainda podem ser vistas após o revestimento ser depositado.

Na figura 56a, nota-se que, após 1000 h de imersão, parte do revestimento de ZrN se desprende do substrato. Já na figura 56b, não foi possível observar nenhuma alteração na superfície do revestimento de ZrSiN, após imersão de 1000 h. Dessa forma, as imagens comprovam que a adição de silício ao filme de ZrN, na porcentagem adicionada, possui efeito benéfico do ponto de vista de estabilidade química. Isso se deve, provavelmente, a diminuição da porosidade do filme.



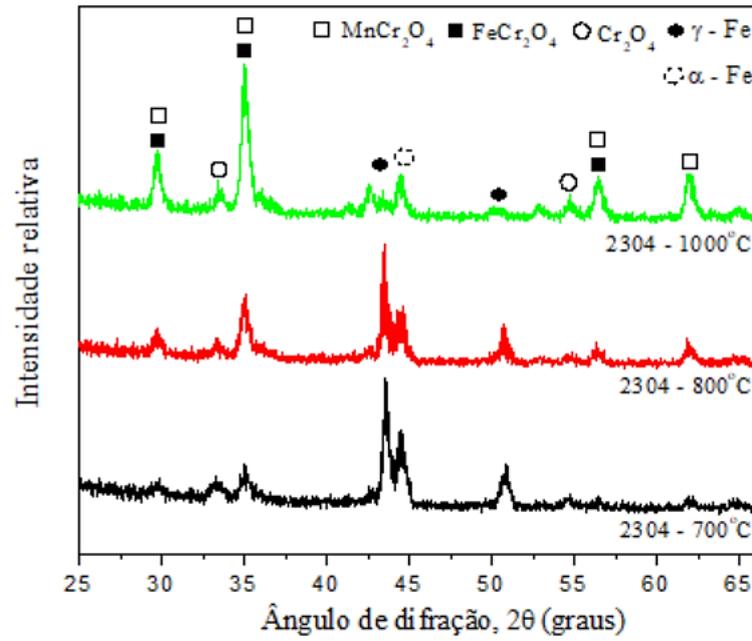
**Figura 54** - Micrografia eletrônica de varredura, antes do teste de imersão de 1000h em 3,0 % m/v de NaCl, para as amostras com revestimento de a) ZrN e b) ZrSiN, com 2,5 % at. de Si.



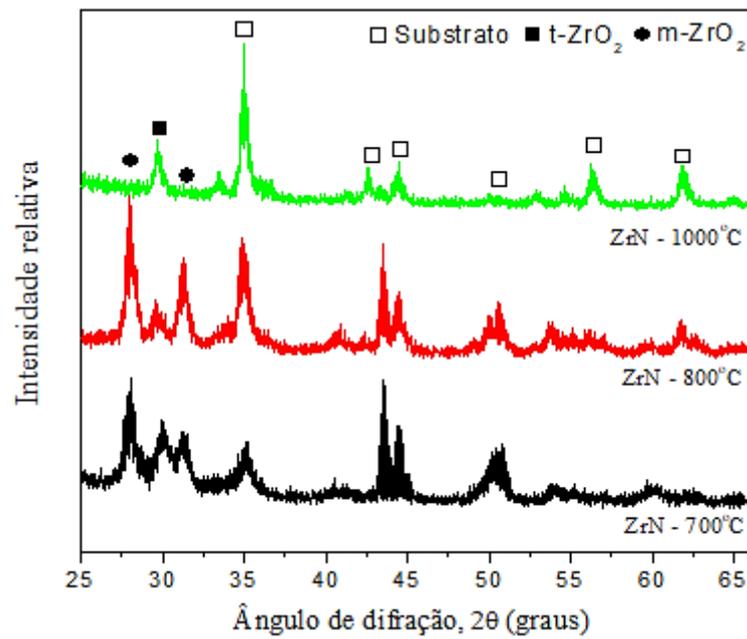
**Figura 55** - Micrografia eletrônica de varredura, após o teste de imersão de 1000h em 3,0 % m/v de NaCl, para as amostras com revestimento de a) ZrN e b) ZrSiN, com 2,5 % at. de Si.

### 5.3 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA

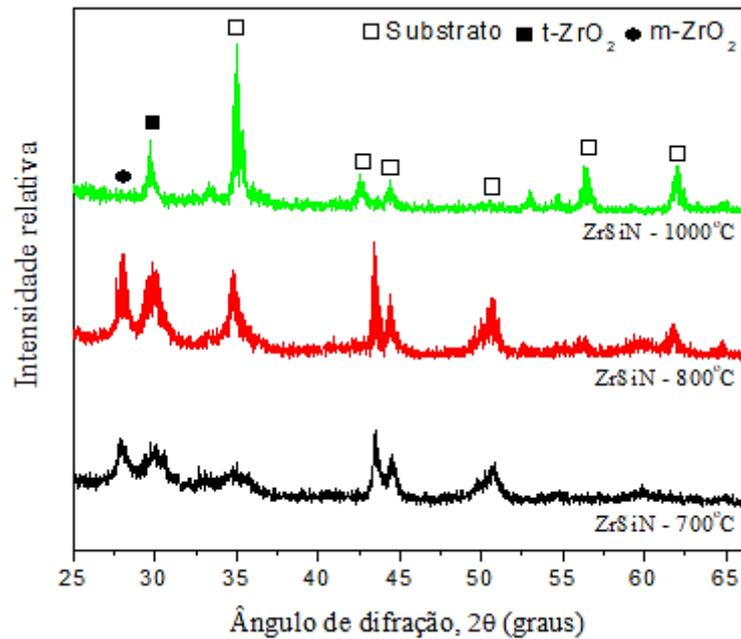
Os filmes de ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, foram submetidos às temperaturas de 700 e 800 °C por um período de 6 horas. Essas mesmas amostras também foram oxidadas a 1000°C, porém por 4 horas. Todas as amostras foram oxidadas em atmosfera de ar. Os difratogramas para as amostras oxidadas estão apresentados nas figuras 57 a 59.



**Figura 56** - Difratomogramas para o aço duplex 2304 sem revestimento oxidado em atmosfera de ar sob 700, 800 e 1000°C.



**Figura 57** - Difratomogramas para o aço duplex 2304 revestido com o filme de ZrN e oxidado em atmosfera de ar sob 700, 800 e 1000°C.



**Figura 58** - Difratomogramas para o aço duplex 2304 revestido com o filme de ZrSiN, com 5,6 % at. de silício, e oxidado em atmosfera de ar sob 700, 800 e 1000°C.

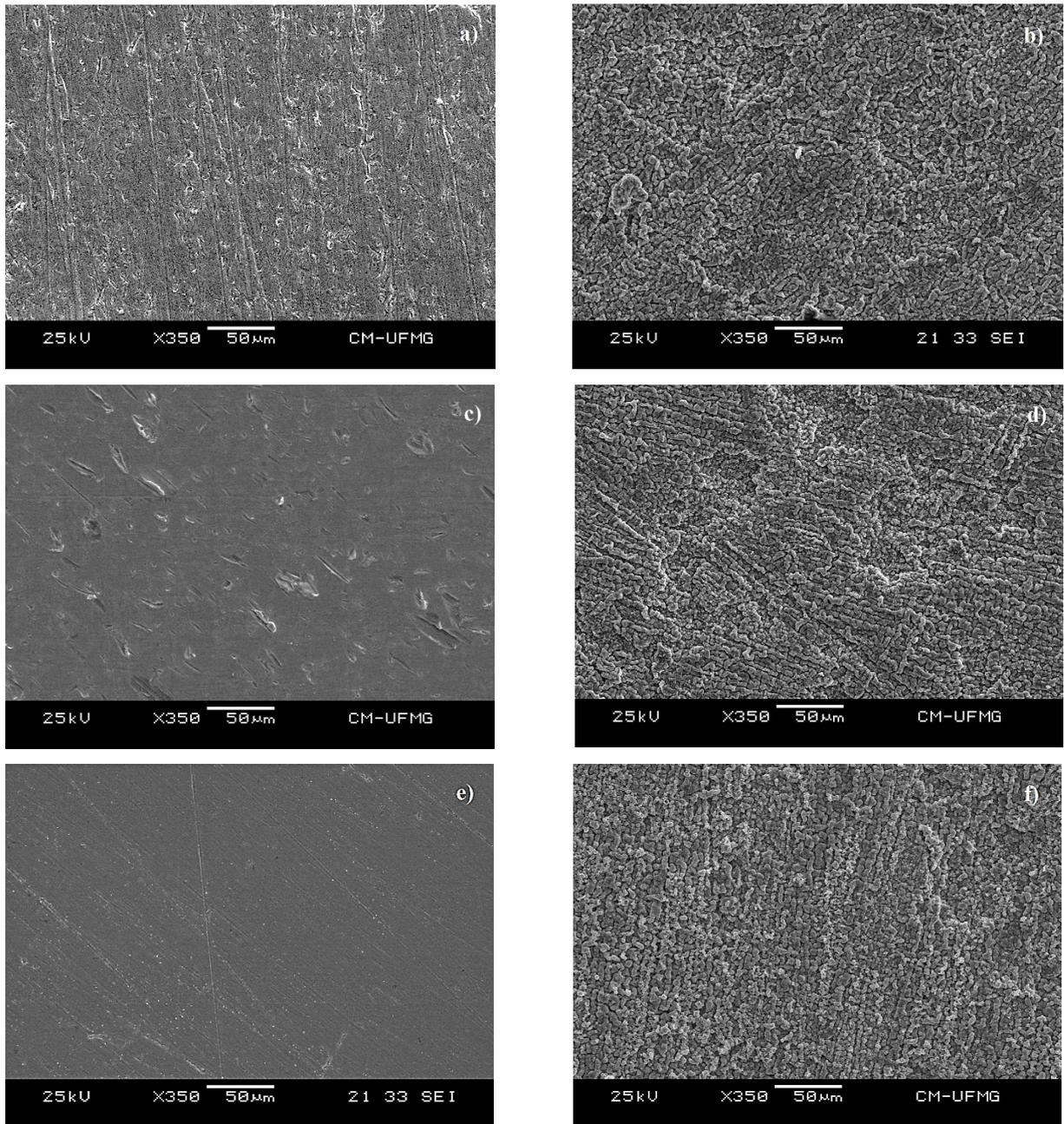
Na figura 57 é possível notar que as intensidades de  $MnCr_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$  e  $Cr_2O_3$  aumentam com o aumento da temperatura. Os picos de óxidos compreenderam principalmente  $MnCr_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$  e  $Cr_2O_3$  devido ao alto teor de Cr e Mn, que foram capazes de se combinar com o oxigênio durante o processo de oxidação. Nota-se também que o pico de austenita diminui com o aumento da temperatura, o que é explicado pela conversão da fase austenita para ferrita (AN et al., 2017). A 700°C, observa-se que a intensidade dos picos dos óxidos foi menor do que as fases austenita e ferrita. Esse cenário é invertido a 1000°C.

Os difratogramas para o aço recoberto com os filmes de ZrN e ZrSiN são exibidos nas figuras 58 e 59. Para ambos os filmes de ZrN e ZrSiN, à 700°C, já se nota considerável presença das fases de zircônia monoclinica e tetragonal. Segundo os autores Saladukhin et al. (2017), o filme de ZrN possui temperatura de oxidação de aproximadamente 550°C e o filme de ZrSiN entre 700-780°C. Observa-se, para essas amostras, que a fase m-ZrO<sub>2</sub> diminui com o aumento da temperatura. Já a fase t-ZrO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura. Segundo Neto et al. 2018, a forma tetragonal de ZrO<sub>2</sub> só é estável em temperaturas acima de 1393K, porém, quando os cristais são muito pequenos, a zircônia tetragonal é estabilizada na tentativa de minimizar a energia superficial, uma vez que a energia superficial da t-ZrO<sub>2</sub> é menor que a da m-ZrO<sub>2</sub>. Comparando-se as figuras 58 e 59, conclui-se que o filme de ZrSiN possui maior resistência à

oxidação que o filme de ZrN, uma vez que a intensidade dos picos dos óxidos da amostra recoberta com ZrSiN é menor em relação aos picos do que a recoberta com ZrN.

A superfície das amostras de aço duplex 2304 sem revestimento e revestidas por ZrN e ZrSiN, após serem oxidadas em ar a 700 e 1000°C, também foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura. A 700°C, as amostras foram oxidadas por 6h, já a 1000°C, as amostras foram oxidadas por 4h. As imagens de MEV são apresentadas na figura 60. Ao se comparar as amostras oxidadas a 700°C, figura 60 (a), (c) e (e) com as amostras oxidadas a 1000°C, figura 60 (b), (d) e (f), nota-se um aumento na heterogeneidade da camada de óxido, sugerindo o crescimento da espessura de óxidos com o aumento da temperatura. Ainda em relação as amostras oxidadas à 700°C, percebe-se um aumento na homogeneidade da superfície ao se comparar o substrato sem revestimento, figura 60 (a), com o revestido, figura 60 (c) e (e). A amostra com adição de silício ao filme de ZrN também apresentou uma superfície de óxidos com menos defeitos, figura 60 (e).

Observa-se que as amostras oxidadas à 1000°C, figuras 60 (b), (d) e (f), possuem o mesmo perfil de rugosidade. Aparentemente os óxidos do substrato se sobrepõem aos óxidos dos filmes de ZrN e ZrSiN devido à alta temperatura e ao longo tempo de oxidação. Essa afirmação pode ser confirmada pelas figuras 58 e 59, onde os picos de DRX das amostras recobertas por ZrN e ZrSiN incluem a maioria dos picos presentes no padrão de DRX para o aço 2304 sem revestimento, presente na figura 57. Os autores JIN et al. (2010) estudaram a oxidação do aço duplex 2304, a 1050°C em ar por 120 min, e obtiveram imagens semelhantes da superfície oxidada, corroborando com os resultados presentes nesse trabalho.



**Figura 59** - Micrografias: aço duplex 2304 sem revestimento oxidado em ar a 700°C (a) e aço duplex 2304 sem revestimento oxidado em ar a 1000°C (b). Aço duplex 2304 revestido com ZrN oxidado em ar a 700°C (c) e aço duplex 2304 revestido com ZrN oxidado em ar a 1000°C (d). Aço duplex 2304 revestido com ZrSiN oxidado em ar a 700°C (e) e aço duplex 2304 revestido com ZrSiN oxidado em ar a 1000°C (f). A 700°C todas as amostras foram oxidadas por 6h, já a 1000°C todas as amostras foram oxidadas por 4h.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com o objetivo geral desse trabalho, foi estudada a resistência à corrosão dos revestimentos de ZrN e ZrSiN depositados no aço inoxidável 316L e duplex 2304, durante um curto e longo tempo de imersão em solução de 3,0 % m/v de NaCl, na temperatura ambiente. Além disso, teve-se o objetivo de avaliar a influência da concentração de silício e do substrato na resistência eletroquímica do filme. Avaliou-se também a resistência à oxidação em altas temperaturas dos filmes ZrN e ZrSiN. Diante dos resultados expostos nesse trabalho, pôde-se concluir que:

- 1) O aumento da concentração de silício nos filmes os tornou menos cristalinos, uma vez que a razão da intensidade de difração (200/111) aumentou com a quantidade de silício.
- 2) A resistência à corrosão aumentou com a deposição dos filmes citados, para ambos os substratos revestidos, AISI 316L e SAF 2304. Os sistemas 2304/filmes tiveram valores de  $R_p$  pelo menos dez vezes maiores ( $R_{p-2304/ZrN}/R_{p-2304}$ ) que o aço duplex 2304 sem revestimento. Também foi confirmado que o sistema 2304/ZrSiN\_5,6% apresentou o maior valor  $R_p$ , e este valor significa um aumento na resistência à corrosão em 47 vezes em relação ao sistema 2304/ZrN. Para o sistema 316L/filmes, observou-se que houve um aumento da resistência à corrosão de pelo menos treze vezes ( $R_{p-316L/ZrSiN_2,5\%}/R_{p-316L}$ ) em relação ao aço inoxidável 316L sem revestimento. No entanto, a adição de silício aos filmes depositados no aço inoxidável 316L não melhorou significativamente a resistência à corrosão do sistema. Além disso, através dos valores de densidade de corrente de corrosão encontrados nos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, pôde-se concluir que as reações químicas na interface superfície/solução apresentaram maiores taxas de corrosão para os substratos não recobertos do que para os sistemas revestidos, na solução estudada.
- 3) O sistema 2304/ZrSiN\_5,6% apresentou a maior resistência de transferência de carga, a menor porosidade e a maior resistência à corrosão de todos os sistemas estudados nesse trabalho.

- 4) O substrato influenciou as propriedades de corrosão do sistema filme/ substrato. O aço duplex 2304, revestido por ZrN e ZrSiN, apresentou melhores propriedades de corrosão e menor porosidade que o aço inoxidável 316L revestido, no meio estudado. Este fato pode ser explicado por um bloqueio mais eficiente dos poros dos filmes pelos produtos de corrosão do aço duplex 2304, atuando como uma proteção para o material.
- 5) Após 1000h de imersão em solução de NaCl 3,0 % m/v, houve um aumento da resistência à corrosão do aço inoxidável 316L sem revestimento e revestido pelos filmes de ZrN e ZrSiN, com 2,5 % at. de Si. O mesmo comportamento foi observado para o aço duplex 2304 sem revestimento e revestido pelos filmes ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si.
- 6) A fase austenita se converte em ferrita com o aumento da temperatura dos ensaios de oxidação para as amostras de aço duplex 2304. Nota-se, também, um aumento na intensidade dos picos de óxidos de cromo, responsável pela resistência à oxidação do aço duplex.
- 7) Para as amostras recobertas com ZrN e ZrSiN, com 5,6 % at. de Si, houve uma predominância da fase m-ZrO<sub>2</sub>, a 700 e 800°C, e t-ZrO<sub>2</sub>, a 1000°C. Observa-se que a intensidade dos picos da fase m-ZrO<sub>2</sub> diminui com o aumento da temperatura. Já a intensidade da fase t-ZrO<sub>2</sub> aumentou com o aumento da temperatura.
- 8) A adição de silício ao filme de ZrN depositado no aço duplex 2304 aumentou a resistência a oxidação. Nota-se que a intensidade dos picos dos óxidos do filme de ZrSiN é menor em relação aos picos do filme de ZrN.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIT-DJAFER, A. Z. Et al. **Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering**. Applied Surface Science, v. 350, p. 6-8, 2015.

ALAT, E. et al. **Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding**. Surface & Coatings Technology, v. 281, p. 133–143, 2015.

ALVES, L. A. RONCONI, C. M. GALEMBECK, A. **Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos**. Química Nova. v. 25, n. 1, p. 69-77, 2002.

AN, L. C. Et al. **Cr diffusion and continuous repairing behavior during high-temperature oxidation of duplex stainless steel**. Material and Corrosion, v. 68, p. 1116-1122, 2017.

ASM INTERNATIONAL. Chapter 1: **Introduction to Stainless Steel**. Materials Park, Ohio, USA, 2000. Disponível em <[www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)>. Acesso em 14/05/2019.

BAI, X. et al. **Corrosion performance of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold sprayed coatings on mild carbon steel pipe under thermal insulation**. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 25, p. 533–539, 2017.

BAKRACHEVSKA, E. **Analysis of Corrosion Resistance Property of Cold Bended 316L and 6Mo Stainless Steel Pipes**. Dissertação de mestrado. University of Stavanger, Faculty of Science and Technology, Stavanger, p. 1-95, 2010.

BALDAN, E. L.; MACHADO, K. C. **Condicionamento e comissionamento de dutos flexíveis: da fabricação à montagem em campo**. Trabalho final de conclusão de curso, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

BOYLESTAD, R. L.; NASHELSKY, L. **Electronic Devices and Circuit Theory**. Editora Cloth, 8ª edição, 2002.

BULL, S. J. Et al. **The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition**. Material Science and Engineering, v.139, p. 71–78, 1991.

BUNSHAH, R. F.; DESHPANDEY, C. V. **Plasma assisted physical vapor deposition processes: A review**. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 3, p. 553-560, 1985.

CAILLET, M.; AYEDI, H. F.; BESSON, J. **Etude de la corrosion de revêtements refractaires sur le zirconium i. oxydation par l'oxygene de revêtements de nitrure de zirconium**. Journal of the Less Common Metals, v. 51 [2], p. 305–22, 1977.

CARUSO, R. Et al. **Ion nitriding of zirconia coated on stainless steel: structure and mechanical properties**. Thin solid films, v. 468, p. 142 – 148, 2004.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. **Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels.** *Materials*, v. 7, p. 5268-5304, 2014.

CHEN, Y. I. CHANG, S. C. CHANG, L. C. **Oxidation resistance and mechanical properties of Zr-Si-N coatings with cyclic gradient concentration.** *Surface & Coatings Technology*, v. 320, p. 168-173, 2017.

CREUS, J.; MAZILLE, H.; IDRISSE, H. **Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques.** *Surface and Coatings Technology*, v. 130, p. 224-232, 2000.

CUBBILOS, M. M. Et al. **The influence of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/ZrO<sub>2</sub> coatings deposited using RF sputtering.** *Applied Surface Science*, v. 309, p. 181-187, 2014.

CUBILLOS, G. I.; ROMERO, E.; ALFONSO, J. E. **Influence of corrosion on the morphology and structure of ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>ZrN coatings deposited on stainless steel.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 176, p. 167-178, 2016.

CUI, X. Et al. **The influences of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr-Si-N films.** *Surface and Coatings Technology*, v. 228, p. S524-S528, 2013.

C'URKOVIC', L. et al. **Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films.** *Corrosion Science*, v. 77, p. 176-184, 2013.

DANIEL, R. Et al. **Thermal stability of magnetron sputtered Zr-Si-N films.** *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 3368-3376, 2006.

DELACHAUX, T. Et al. **Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source.** *Thin solid films*, v. 425, p. 113 - 116, 2003.

DURDU, S.; AYTAÇ, A.; USTA, M. **Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 8601- 8606, 2011.

FEDEL, M.; DEFLORIAN, F. **Electrochemical characterization of atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on AISI 316L stainless steel.** *Electrochimica Acta*, v. 203, p. 404-415, 2016.

FREITAS, F. G. R. **Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering.** *Materials Research*, v. 18, p. 30-34, 2015.

GOUVEIA, F. **Tecnologia Nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal.** *Conhecimento & Inovação*, v.6, n.1, Campinas, 2010.

GRIGORENKO, V. B. **Applications of corrosion-resistant steel.** *Steel in Translation*, v. 44, n. 1, p. 80-85, 2014.

GUPTA, R. K.; BIRBILIS, N. **The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review.** *Corrosion Science*, v.92, p. 1-15, 2015.

HARRISON, R. W.; LEE, W. E. **Mechanism and Kinetics of Oxidation of ZrN**. Journal of the American Ceramic Society, v. 98, n.7, p. 2205–2213, 2015.

HUANG, J. H.; Kuo, K.L.; Yu, G. P. **Oxidation behavior and corrosion resistance of vacuum annealed ZrN-coated stainless steel**. Surface & Coatings Technology, v. 358, p. 308–319, 2019.

JIA, Z. J. Et al. **Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy**. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 18, n. 1, p. 48, 2011.

JIANXIN, D. Et al. **Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining process**. Wear, v. 264, p. 298 – 307, 2008.

JIN, Q. Et al. **High-temperature oxidation of duplex stainless steels S32101 and S32304 in air and simulated industrial reheating atmosphere**. Corrosion Science, v. 52, p. 2846–2854, 2010.

JIN, Z. H. Et al. **Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution**. Applied Surface Science, v. 322, p. 47–56, 2014.

JUNG, Y. S., LEE, D. W., JEON, D. Y. **Influence of dc magnetron sputtering parameters on surface morphology of indium tin oxide thin films**. Applied Surface Science, v. 221, p. 136-142, 2004.

LEE, J. Et al. **Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr-Zr-N and Cr-Zr-Si-N thin films**. Surface and Coatings Technology. v. 205, p. 1331–1338, 2010.

LEIA, Z. **Applied Surface Science Corrosion performance of ZrN / ZrO<sub>2</sub> multilayer coatings deposited on 304 stainless steel using multi-arc ion plating**. Applied Surface Science, v. 431, p. 170–176, 2018.

LI, D. G. Et al. **Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 272, p. 448-456, 2014.

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 and Coatings Technology. v. 204, p. 784-787, 2009.

LINS, V.F.C. Et al. **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. Et al. **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, n.6, p. 1257-1273, 2003.

LOPES, I.M.F.; LOUREIRO, C.R.O; JUNQUEIRA, R.M.R. **Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy.** *Mat-wiss. u. Werkstofftech.* N. 7, 619-627, 2014.

MACHUCA, L. Et al. **Evaluation of the effects of seawater ingress into 316L lined pipes on corrosion performance.** *Materials and Corrosion*, v. 65, n. 1, p. 8-17, 2014.

MAE, T. Et al. **The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method.** *Surface and Coatings Technology.* v. 142-144, p. 954-958, 2001.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion Science.** Springer, 2010.

MILANI, R. **Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada.** Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009.

MILOSEV, I., STREHBLOW, H. H., NAVINSEK, B. **Comparasion of TiN, ZrN and CrN hard nitrede coatings: Electrochemical and thermal oxidation.** *Thin solid films*, v. 303, p. 246 – 254, 1997.

MOHAMMADI ZHRANI, E., SAATCHI, A., ALFANTAZI, A. **Pitting of 316L stainless steel in flare piping of a petrochemical plant.** *Engineering Failure Analysis*, v. 17, n.4, p. 810–817, 2010.

MONTEMOR, M. F. SIMOES, A.M.P. FERREIRA, M.G.S. **Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques.** *Cement & Concrete Composites*, v. 25, p. 491-502, 2003.

MOORE, F. **Materials for flexible riser systems: problems and solutions.** *Engineering Structures*, v. 11, n. 4, p. 208-216, 1989.

MÜRI, P. **Avaliação crítica do ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica aplicado a aços inoxidáveis austeníticos.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MUSIL, J. Et al. **Reactive magnetron sputtering of thin films: Present status and trends.** *Thin Solid Films*, v. 475, p. 208–218, 2005.

NIU, W. Et al. **Properties of the Passive Film Formed on Interstitially Hardened AISI 316L Stainless Steel.** *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 410–419, 2015.

NOSE, M. Et al. **Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering.** *Surface and Coatings Technology*, v. 132, p. 163-168, 2000.

OLIVEIRA, I. P. G.; LUZ, T. S. **Estudo do processo de fabricação de tubos flexíveis de aço inoxidável duplex UNS 32304 utilizados na indústria de petróleo e gás.** *Soldagem Inspeção*, v.18, n.1, p. 002-011, São Paulo, 2013.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.

PANJAN, P. Et al. **Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature.** *Thin Solid Films*, v. 281–282, p. 298–301, 1996.

PILLOUD, D. Et al. **Structural changes in Zr–Si–N films vs. their silicon content.** *Surface and Coatings Technology*, v. 180–181, p. 352–356, 2004.

POORRAEISI, M.; AFSHAR, A. **The study of electrodeposition of hydroxyapatite-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on 316 stainless steel.** *Surface and Coatings Technology*, v. 339, p. 199–207, 2018.

RODRIGUES, L. A. E SAUER, I. L. **Exploratory assessment of the economic gains of a pre-salt oil field in Brazil.** *Energy Policy*, v. 87, p. 486–495, 2015.

ROMAN, D. **Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais.** Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, p. 14, 2010.

SAFI, I. **Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review.** *Surface and Coatings Technology*, v. 127, p. 203-219, 2000.

Saladukhin, I. A. Et al. **Surface & Coatings Technology Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN / SiN x multilayered coatings: A comparative study.** *Surface and Coatings Technology*, v. 332, p. 428–439, 2017.

SANDU, C. S., SANJINÉS, R., MEDJANI, F. **Institute Control of morphology (ZrN crystallite size and SiN<sub>x</sub> layer thickness) in Zr-Si-N nanocomposite thin films.** *Surface and Coatings Technology*. v. 202, p. 2278–2281, 2008.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** *Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, p. 175-181, 2007.

SHAHAHMADI, S.A. Et al. **Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films.** *Thin Solid Films*, v. 638, p. 2013-2019, 2017.

SILVA NETO, P.C. Et al. **Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with different Si content.** *Surface and Coatings Technology*, v.353, p.355363, 2018.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, A. P. **Análise da influência da temperatura na rigidez à flexão de linhas flexíveis.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

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 de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SILVA, P. N. **Aços inoxidáveis.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. CCT- Centro de Ciência e Tecnologia. Campos dos Goytacazes, 20 de abril de 2010.

SINGHAL, L. K.; POOJARY, P. T.; KUMAR, A. **Comparative Evaluation of Low Nickel and Nickel Free Lean Duplex Stainless Steels with 316L in a Variety of Corrosive Media.** Transactions of the Indian Institute of Metals, v.66, n.1, p. 25-31, 2013.

SOW, L. Et al. **Influence of environmental parameters on corrosion mechanisms of steels used in oil field.** Materials and Corrosion, v. 66, n.11, p. 1245-1249, 2015.

TAHMASEBI1, S.; HOSSAIN, M. A.; JERKIEWICZ, G. **Corrosion Behavior of Platinum in Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution: Part 1-Influence of the Potential Scan Rate and the Dissolved Gas.** Electrocatalysis, v.9, p.172–181, 2018.

TANG, Q-L. **Mechanical property evaluation of ZrSiN films deposited by a hybrid superimposed high power impulse- medium frequency sputtering and RF sputtering system.** Surface and Coating Technology, 2018.

TAVARES, S. S. M. **Failure analysis of duplex stainless steel weld used in flexible pipes in off shore oil production.** Engineering Failure Analysis, v. 17, p. 1500–1506, 2010.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al) N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes.** 2004. 113 f. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

VAZ, M. A.; RIZZO, N. A. S. **A finite element model for flexible pipe armor wire instability.** Marine Structures, v. 24, p. 275–291, 2011.

VOEVODIN, A. A. Et al. **Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings.** NATO Science series, 2004.

WILTZ, J. **A case study in the cross-section analysis of flexible risers.** Marine Structures, v. 9, p. 885-904, 1996.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

WU, Z. T. Et al. **In fl uence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of ZrN coatings.** Thin Solid Films, v. 570, p. 256–261, 2014.

WU, Z. T. Et al. **Understanding hardness evolution of Zr–Si–N nanocomposite coatings via investigating their deformation behaviors.** Journal of the European Ceramic Society, v. 36, p. 3329–3339, 2016.

ZEMAN, P. MUSIL, J. **Difference in high-temperature oxidation resistance of amorphous Zr-Si-N and W-Si-N films with a high Si content.** *Applied Surface Science*. v. 252, p. 8319–8325, 2006.

ZHANG, H. Et al. **The effect of ZrSiN diffusion barrier on the bonding strength of titanium porcelain.** *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 5637–5640, 2007.