

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 210

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS AISI 430 RECOBERTOS
POR FILMES FINOS DE ZrSiN

AUTOR: CHARLIANE PEREIRA FERREIRA

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. MARIA DAS MERCÊS REIS DE CASTRO

ANO 2016

CHARLIANE PEREIRA FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS AISI 430
RECOBERTOS POR FILMES FINOS DE ZrSiN**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito à obtenção de título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria das Mercês Reis de Castro

Belo Horizonte
Fevereiro/2016

Charliane Pereira Ferreira

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS AISI 430
RECOBERTOS POR FILMES FINOS DE ZrSiN**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito à obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.

Belo Horizonte, 29 de fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria das Mercês Reis de Castro

Prof^a. Dr^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Dr^a. Dalila Chaves Sicupira

Este trabalho é dedicado à memória da minha tia Isabel Etelvina Pereira, que mesmo nos momentos difíceis, me orientou e aconselhou a finalizá-lo, independente do quanto eram doloridos certos momentos. Dedico, em especial, pelo amor que sinto por ela!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por mais esta oportunidade de crescimento e aprendizado.

Agradeço aos meus pais, por sempre me apoiarem e terem me mostrado, desde pequena, que o melhor legado que poderão me deixar é o estudo. Estou seguindo à risca seus conselhos!!!

Ao meu amado marido Tiago Fernandes, meu obrigado por estar ao meu lado e entender o tempo que deixei de estar ao seu lado para poder concretizar o presente trabalho.

Aos meus irmãos, de sangue e coração, Viviane, Arthur e Raquel Aparecida, meu sincero agradecimento por fazerem parte da minha vida e por estarem ao meu lado, incondicionalmente, em todos os momentos, sempre me mostrando o lado bom da vida e ajudando nas superações.

Às minhas tias Celeste e Isabel, que desde cedo, contribuírem para meu crescimento na vida acadêmica, abrindo suas casas e corações para me receberem!

À minha orientadora e amiga, Prof^a. Dr^a. Maria Mercês, meu sincero agradecimento pelo companheirismo, pelo conhecimento compartilhado e por ter acreditado em mim para a realização deste projeto.

Aos amigos da Polícia Civil/MG, em especial à Luciana Mara, Tatiana Augusta e Vicente Guilherme, obrigado por terem tornado mais leve essa trajetória (quase que incompatível), de trabalho árduo e formação acadêmica.

À Prof^a. Dr^a. Vanessa Lins, meu obrigado pelo compartilhamento de idéias e soluções, que foram essenciais para a conclusão dessa dissertação.

Às meninas do Laboratório de Corrosão/DEQ/UFMG, em especial à Cíntia Gonçalves, Dalila Sicupira, Luíza Esteves e Renata Braga, pelas orientações, soluções e amizade compartilhadas, que permitiram a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço de coração, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram e contribuíram para a realização desse trabalho.

“Os homens esqueceram essa verdade, disse a raposa. Mas tu não a deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas. Tu és responsável pela rosa.”

“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa que a fez tão importante.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Os dutos flexíveis são usados na chamada extração de petróleo dos reservatórios do pré-sal e a estrutura mais interna desses dutos, denominada de carcaça interna, é a única camada metálica em contato direto com o petróleo produzido, e, portanto, está sujeita aos componentes do fluido com ação corrosiva, especialmente está sujeita à ação corrosiva das soluções salinas. Uma das alternativas viáveis para combater a corrosão nestas linhas flexíveis é a utilização de filmes finos de nitretos de metais de transição, individualmente ou depositados em camadas de dois ou mais materiais alternadamente um sobre o outro. O presente estudo objetivou analisar o comportamento frente à corrosão dos filmes finos de ZrN e destes recobrimentos acrescidos de Si em diversas porcentagens, depositados em aço AISI 430 pela técnica de *magnetron sputtering*. A resistência à corrosão foi avaliada usando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), em solução de NaCl 3,5% (m/v). As superfícies das amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS). Os resultados mostraram que a preparação das amostras e os parâmetros de deposição são determinantes para a estrutura e propriedades dos recobrimentos. Foi também observado que o acréscimo do Si ao filme fino ZrN, nas diversas porcentagens analisadas, proporcionou melhor desempenho frente à corrosão em meio salino do que os sistemas ZrN.

Palavras-Chave: Filme Fino; recobrimento de ZrSiN; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS); Aço AISI 430.

ABSTRACT

Flexible ducts are used in the so-called pre-salt oil extraction and the innermost structure of these ducts, called casing, is the only metal part in direct contact with the produced oil, and, therefore, it is subject to the fluid components corrosive action, especially to the corrosive action of saline solutions. One of the feasible alternatives to reduce corrosion effects in these flexible lines is the use of transition metal nitrides thin films, individually or deposited in layers of two or more materials alternately one over the other. This study aims to analyze the corrosion behavior of ZrN thin films, and these coatings with Si addition in different percentage, all of them deposited on AISI 430 steel by the magnetron sputtering technique. Corrosion resistance was evaluated using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique, in 3.5% (w/v) NaCl solution. The samples surface characterization was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. The results showed that the sample preparation and the deposition parameters are essential to the coatings structure and properties. It was also observed that Si addition enhance the ZrN-steel system corrosion performance, insaline medium.

Keywords: Thin film; ZrSiN coatings; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); AISI 430 Steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Propriedades dos sistemas compósitos recobrimento-substrato a serem controladas para um desempenho ótimo para uma dada aplicação (RICKERBY <i>et al.</i> , 1991).....	5
Figura 3.2 -	Classificação geral das técnicas de engenharia de superfície (RICKERBY <i>et al.</i> , 1991).....	7
Figura 3.3-	Circuito RLC adaptado (RICCO, 2012).....	13
Figura 3.4 -	Arranjo experimental para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).....	14
Figura 3.5 -	Representação esquemática da interface metal/eletrólito em um processo corrosivo – (R_e) resistência do eletrólito, (R_p) resistência à polarização e (C_{dc}) capacitância da dupla camada ou elétrica (ARAÚJO <i>et al.</i> , 2005).....	14
Figura 3.6 -	Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003).....	15
Figura 3.7 -	Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.6 (WOLYNEC, 2003).....	16
Figura 3.8 -	Representação de Bode, de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.6 (WOLYNEC, 2003).....	18
Figura 3.9 -	Representação de Bode, de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.6 (WOLYNEC, 2003).....	18
Figura 3.10 -	Fotomicrografias de ouro em carbono observadas no MEV utilizando (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados (MANSUR, 2014).....	22
Figura 4.1 -	Amostra de aço inox 304L sem recobrimento.....	30
Figura 4.2 -	Amostra de aço AISI 304L recoberta com filme fino de ZrSiN com 3% de Si.....	30
Figura 4.3 -	Amostra de aço AISI 304L recoberta com filme fino de ZrSiN com 3% de Si, embutida com cera de abelha.....	31
Figura 4.4 -	Célula eletroquímica, juntamente com o contra-eletrodo de platina (nº 1), o eletrodo de referência (nº 2) e o eletrodo de trabalho (nº 3).....	31
Figura 4.5 -	Amostra de aço inox 430 sem recobrimento.....	33

Figura 4.6 -	Amostra ZrSiN 75W.....	34
Figura 4.7-	Célula eletroquímica, juntamente com o contra-eletrodo de platina (n° 1), o eletrodo de referência (n°2) e o eletrodo de trabalho (n° 3).....	34
Figura 5.1 -	Solução de NaCl 3,5% (m/v) com coloração dourada, após ensaio de OCP com a amostra de aço AISI 304L recoberta com ZrSiN com 3% de Si.....	37
Figura 5.2 -	Fotografias, após imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v) das amostras de aço AISI 304L recobertas com filme fino ZrN (a), ZrSiN com 1% de Si embutida com cera de abelha (b), e ZrSiN com 3% de Si embutida com cera de abelha (c), todas apresentando descamação do filme fino..	38
Figura 5.3 -	Potencial de circuito aberto da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	39
Figura 5.4 -	Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	40
Figura 5.5 -	Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	40
Figura 5.6 -	Circuito equivalente para a amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	41
Figura 5.7 -	Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	42
Figura 5.8 -	Micrografia eletrônica de varredura da superfície da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	42
Figura 5.9 -	Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	43
Figura 5.10 -	Potencial de circuito aberto da amostra ZrN.....	44
Figura 5.11 -	Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrN.....	45
Figura 5.12 -	Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrN..	45
Figura 5.13 -	Circuito equivalente para a amostra ZrN.....	45
Figura 5.14 -	Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrN.....	46
Figura 5.15 -	Micrografia eletrônica de varredura da superfície da amostra ZrN.....	47

Figura 5.16 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da superfície da amostra de ZrN.....	47
Figura 5.17 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 10W.....	49
Figura 5.18 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 10W.....	50
Figura 5.19 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 10W.....	50
Figura 5.20 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 10W.....	50
Figura 5.21 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 10W.....	52
Figura 5.22 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados da superfície da amostra ZrSiN 10W.....	52
Figura 5.23 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 10..	53
Figura 5.24 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 25W.....	55
Figura 5.25 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 25W.....	55
Figura 5.26 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 25W.....	56
Figura 5.27 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 25W.....	56
Figura 5.28 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 25W.....	57
Figura 5.29 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados da superfície da amostra ZrSiN 25W.....	58
Figura 5.30 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 25W.	58
Figura 5.31 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 45W.....	60
Figura 5.32 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 45W.....	61
Figura 5.33 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 45W.....	61
Figura 5.34 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 45W.....	61

Figura 5.35 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 45W.....	62
Figura 5.36 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários da superfície da amostra ZrSiN 45W.....	63
Figura 5.37 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 45W	63
Figura 5.38 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 75W.....	65
Figura 5.39 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 75W.....	66
Figura 5.40 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 75W.....	66
Figura 5.41 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 75W.....	66
Figura 5.42 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 75W.....	68
Figura 5.43 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários da superfície da amostra ZrSiN 75W.....	68
Figura 5.44 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 75W	69
Figura 5.45 - Gráfico apresentando as porcentagens semi quantitativas, em massa, de Si em cada tipo de amostra de aço AISI 430 com recobrimentos ZrSiN	73
Figura 5.46 - Gráficos de Nyquist apresentando os maiores valores obtidos de cada amostra testada.....	73
Figura 5.47 - Diagrama de Bode, para uma triplicata de cada uma das amostras.....	74
Figura 5.48 - Valores médios de Rp das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v)...	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais elementos utilizados em circuitos elétricos equivalentes (AMIRUDIN, <i>et al.</i> , 1995; RAMMELT, <i>et al.</i> , 1992).....	19
Tabela 3.2 - Efeito dos elementos nas propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos (XIANG-MI <i>et al.</i> , 2007).....	24
Tabela 3.3 - Faixa de composição química (%) do aço AISI 430 (padrão) (LACOMBE, 2000).....	25
Tabela 4.1 - Potência aplicada nos alvos de Zr e Si em cada amostra.....	32
Tabela 4.2 - Descrição e denominação das amostras.....	33
Tabela 5.1 - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	41
Tabela 5.2 - Elementos detectados por EDS na superfície da amostra do aço AISI 430 sem recobrimento e as porcentagens semi quantitativas, em massa	43
Tabela 5.3 - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra ZrN.....	46
Tabela 5.4 - Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrN e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referentes às áreas 1 e 2 da Figura 5.15.....	48
Tabela 5.5 - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do terceiro experimento da amostra ZrSiN 10W.....	51
Tabela 5.6 - Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 10W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referente às áreas de coloração escura e de coloração clara identificadas visualmente na Figura 5.22.....	54
Tabela 5.7 - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra ZrSiN 25W.....	57
Tabela 5.8 - Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 25W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referente às áreas de coloração escura e de coloração clara identificadas visualmente na Figura 5.29.....	59
Tabela 5.9 - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra ZrSiN 45W.....	62

Tabela 5.10 - Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 45W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referentes às áreas nº 1 (coloração escura) e nº 2 (coloração clara) da Figura 5.36.....	64
Tabela 5.11 - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra ZrSiN 75W.....	67
Tabela 5.12 - Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 75W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referentes às áreas 1 e 2 identificadas na Figura 5.43.....	69
Tabela 5.13 - Resultados obtidos dos valores do potencial de circuito aberto individual e médio das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).....	71
Tabela 5.14 - Resultados obtidos dos valores obtidos de Rp das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).....	75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°	Graus
°C	Graus Celsius
f	Frequência (expressa em Hertz)
Φ	Fase
φ	Ângulo de fase
ω	Frequência angular (expressa em radianos/segundo)
χ^2	<i>Chi-quadrado</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
BSE	Elétrons retroespalhados
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
CO ₂	Gás carbônico
CPE	Elemento de constante de fase
Cr	Cromo
CVD	Deposição física de vapor
DC	Corrente contínua
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia Dispersiva em Energia
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EP	Elétrons primários
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
Fe	Ferro
Ge	Germânio
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
HIP	Prensagem isostática à quente
$i(t)$	Corrente
I_m	Amplitude
IA	Implantação atômica
II	Implantação iônica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Nitrogênio
OCP	Potencial de Circuito Aberto
Pa	Pascoal

PVD	Deposição física de vapor
R_1	Resistência à solução
R_e	Resistência do eletrólito
RF	Rádio frequência
R_p	Resistência à polarização
SE	Elétrons secundários
Si	Silício
TTDF	Temperatura de transição dúctil-frágil
Z	Impedância
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
Z_{re}	Componente real da impedância
Z_{im}	Componente imaginária da impedância
Zr	Zircônio
ZrSiN	Nitreto de zircônio com silício
Z_w	Impedância de Warburg
W_s	Impedância de Warburg
Y	Admintância

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE.....	4
3.1.1 Técnicas de Engenharia de Superfície	6
3.2 CORROSÃO.....	9
3.2.1 Tipos de Corrosão	10
3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	11
3.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)	11
3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	12
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	20
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
3.4.2 Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS).....	22
3.5 AÇO INOXIDÁVEL	23
3.5.1 Aço AISI 430	25
3.6 RECOBRIMENTOS ZrN E ZrSiN.....	26
3.6.1 Recobrimentos ZrN.....	26
3.6.2 Recobrimentos ZrSiN	27
4 METODOLOGIA	28
4.1 PARTE I.....	28
4.2 PARTE II	30
4.3 PARTE III.....	31
4.3.1 Amostras	31

4.3.2	Ensaio de Corrosão.....	33
4.3.3	Ensaio de Caracterização.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	PARTE I.....	36
5.2	PARTE II.....	37
5.3	PARTE III.....	38
5.3.1	Análises dos Resultados Individuais.....	38
5.3.1.1	Amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.....	38
5.3.1.2	Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrN.	43
5.3.1.3	Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN 10W.....	48
5.3.1.4	Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN 25W.....	54
5.3.1.5	Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN 45W.....	59
5.3.1.6	Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN 75W.....	64
5.3.2	Comparação entre os Resultados das Amostras.....	69
5.3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.3.2.2	Potencial de Circuito Aberto.....	70
5.3.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletrônica.....	71
6	CONCLUSÕES.....	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	79
	ANEXO.....	85

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o Brasil vem se destacando mundialmente no setor energético como um grande produtor de petróleo. Isto em parte é devido a uma forte campanha exploratória coordenada pela Petrobras, que culminou, em 2006, com a descoberta de jazidas de petróleo localizadas abaixo de uma camada de sal de dois mil metros. Estas acumulações foram denominadas de pré-sal, estendendo-se desde o litoral do Espírito Santo até o litoral de Santa Catarina, sendo o óleo destes reservatórios caracterizado como tipo leve (28° na escala API) (TENDARDINI, 2012).

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, e, a principal marca do óleo do pré-salé a elevada concentração de dióxido de carbono. Esses teores de CO₂ estão na faixa de 8 a 12%, mas podem atingir até 30% dependendo do reservatório (TENDARDINI, 2012).

O gás carbônico em contato com a água produzida forma o ácido carbônico (H₂CO₃), um composto extremamente corrosivo para os materiais metálicos. O processo de corrosão em ambientes com a presença de CO₂ é complexo e susceptível a um grande número de variáveis. Pode-se citar, entre estas, o teor de cloretos (salinidade da água produzida), temperatura, pressão, velocidade do fluxo, entre outros (TENTARDINI, 2012).

É fato que um obstáculo para produzir os reservatórios do pré-sal é esta característica extremamente corrosiva do petróleo. O sistema marítimo de produção, sistema composto por todos os equipamentos e facilidades responsáveis pela elevação e escoamento do petróleo desde o reservatório até a plataforma, deverá ser projetado tendo como premissa estas condições extremamente agressivas dos fluidos do pré-sal (TENTARDINI, 2012).

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, cuja principal propriedade é a sua flexibilidade (de onde vem a origem de seu nome), pois combina a flexibilidade do polímero com a resistência mecânica dos metais. A estrutura mais interna de um duto flexível é denominada de carcaça interna. Esta é a única 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 do tipo austenítico como

AISI 304L e AISI 316/L, que comprovadamente não irão suportar a corrosão do óleo proveniente das jazidas de pré-sal (TENTARDINI, 2012).

Uma das alternativas viáveis para combater a corrosão nestas linhas flexíveis é a utilização de filmes finos de óxidos e nitretos de metais de transição, individualmente ou depositados em camadas de dois ou mais materiais alternadamente um sobre outro. Estes revestimentos podem apresentar características bastante interessantes, como inibir a propagação de trincas e melhorar as propriedades de superfície do material, tais como proteção à corrosão, proteção ao desgaste, e funcionar como barreira de difusão (TENTARDINI, 2012).

Este trabalho é parte de um projeto maior no qual filmes finos de ZrN e de ZrSiN (individualmente e na forma de multicamadas) foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering* caracterizados através de técnicas com resolução nanométrica e por ensaios de corrosão que simulem as condições reais da exploração do petróleo do pré-sal. Para tanto, diversas instituições reconhecidas nacionalmente pelos seus históricos em pesquisa estão envolvidas neste projeto: Universidade Federal de Sergipe (UFS), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS) e Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Na UFS foram depositados os filmes finos utilizando o equipamento *Orion 5-HV Sputtering Systems* da empresa AJA, sendo este um dos equipamentos mais poderosos e modernos do mundo para deposição de filmes finos, e o único deste estilo na região nordeste e um dos poucos existentes no Brasil. Este equipamento tem a possibilidade de depositar simultaneamente vários materiais diferentes, pois possui dois alvos (expansível até cinco) conectados a uma fonte de potência por corrente contínua (DC) e uma fonte de rádio frequência (RF), além de uma fonte de evaporação térmica com um cadinho de molibdênio (TENTARDINI, 2012).

Na UFMG, avaliou-se a reatividade química das amostras através de testes eletroquímicos, como potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As superfícies das amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A presente proposta tem como objetivo auxiliar no desenvolvimento de revestimentos protetores de nitreto de zircônio, com adição de silício, e suas multicamadas, que resistam a situações extremas de corrosão e desgaste como as que serão encontradas na exploração de petróleo do pré-sal.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Caracterizar os referidos revestimentos frente à corrosão em meios salinos, utilizando a seguinte técnica eletroquímica de avaliação da resistência à corrosão: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) com Potencial de Circuito Aberto (OCP).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

Em várias áreas da engenharia de materiais, é amplamente reconhecido que, para se obter um melhor desempenho de um componente, é necessária a aplicação de tratamento de superfície ou de revestimento. A engenharia de superfície surgiu, então, como uma ciência que possui, entre outros, o objetivo de estudar e otimizar a eficiência de tais tratamentos de superfície ou revestimentos. A engenharia de superfície pode ser definida como o projeto de sistemas compostos (ou compósitos), isto é, substrato e revestimento, os quais possuem um desempenho que não poderia ser alcançado nem pelo substrato nem pelo revestimento isoladamente (RICKERBY *et al.*, 1991).

Dessa forma, a engenharia de superfície é uma atividade multidisciplinar que desenvolve modificações nas propriedades da superfície dos componentes de engenharia, de tal forma que seu desempenho possa ser melhorado. Pode também, ser definida como o tratamento da superfície e de regiões próximas a ela, de modo a permitir que a superfície desempenhe funções distintas das exigidas do material base (DAVIS, 2001).

As propriedades requeridas para as superfícies podem ser alcançadas por meios metalúrgicos, mecânicos, químicos ou pela adição de um revestimento, e incluem (DAVIS, 2001):

- Melhor resistência à corrosão;
- Melhor resistência à oxidação e/ou sulfidização;
- Melhor resistência ao desgaste;
- Redução das perdas de energia por fricção;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Melhores propriedades eletrônicas e elétricas;
- Melhor isolamento térmico;
- Melhor aparência estética.

A Figura 3.1 (RICKERBY *et al.*, 1991) apresenta propriedades dos sistemas compostos as quais podem ser controladas, nos limites específicos, a fim de assegurar que requisitos globais de

engenharia de um sistema sejam satisfeitos. Essa diversidade de propriedades ilustra o caráter interdisciplinar da engenharia de superfície.

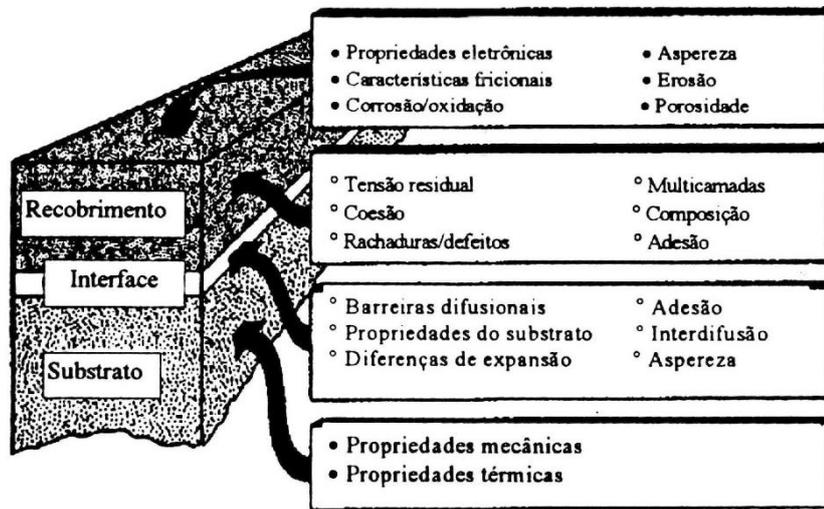


Figura 3.1 - Propriedades dos sistemas compostos revestimento-substrato a serem controladas para um desempenho ótimo para uma dada aplicação (adaptada de RICKERBY *et al.*, 1991).

A superfície apresenta ainda vários atributos funcionais, não restritos às propriedades químicas e mecânicas, tais como características eletrônicas, magnéticas e óticas. O grande crescimento da engenharia de superfície nos últimos anos deve-se principalmente a dois fatores. O primeiro tem sido o desenvolvimento de novos revestimentos e métodos de tratamento, que fornecem aos revestimentos características e propriedades não alcançadas anteriormente. A segunda razão para o crescimento desta área é o reconhecimento por parte dos engenheiros e cientistas de materiais que a superfície é a parte mais importante de vários componentes de engenharia e é na superfície que ocorre a maioria das falhas, seja por desgaste, fadiga ou corrosão. Atualmente, a demanda por componentes mais resistentes ao desgaste e à corrosão tem promovido um interesse crescente pela engenharia de superfície (HOLMBERG *et al.*, 1994).

Os tratamentos de superfície buscam alterações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, tribológicas e triboquímicas. A quantidade e a variedade de tratamentos de superfície disponíveis para modificar as propriedades de um componente são imensas. O critério de seleção na escolha da técnica de revestimento ou tratamento é complexo. No entanto, alguns pontos devem ser observados, tais como (RICKERBY *et al.*, 1991):

- O revestimento e/ou tratamento de superfície não deve prejudicar as propriedades do material inicial;

- O processo de recobrimento deve ser capaz de recobrir o componente tanto em termos de forma quanto de tamanho;
- Algumas modificações nas especificações do material inicial podem ser necessárias para acomodação do recobrimento;
- Além de viabilidade técnica, o processo deve ser viável economicamente e essa viabilidade deve ser analisada globalmente, ou seja, deve se levar em consideração não só o custo do recobrimento, mas todos os efeitos, tais como melhoria do produto final e diminuição do tempo de parada.

Na seleção do material para o recobrimento, outros fatores são também importantes, tais como: as propriedades intrínsecas do material, a resistência do material de recobrimento ao ataque esperado, a compatibilidade do recobrimento com o substrato nas condições de uso, o custo e a disponibilidade do material (STERN, 1996).

3.1.1 Técnicas de Engenharia de Superfície

Novos métodos de aplicação de recobrimentos, melhoria e aperfeiçoamento das técnicas de deposição existentes e novas aplicações para os recobrimentos vêm se proliferando nos últimos anos, impulsionados pelas necessidades tecnológicas.

O critério de seleção para escolha da técnica de engenharia de superfície adequada é complexo e trabalhoso. Muitas vezes as propriedades do substrato são prejudicadas pelo recobrimento ou tratamento de superfície. A eliminação progressiva das soluções viáveis, embora mais trabalhosa, é preferível por várias razões. O estudo deste procedimento encoraja a aquisição de informações, ao invés da suposição de conhecimento, e a investigação de maneiras alternativas de se resolver pequenos problemas que obstruem soluções altamente desejáveis (HOLMBERG *et al.*, 1994).

A Figura 3.2 (RICKERBY *et al.*, 1991) mostra uma representação esquemática das principais técnicas de engenharia de superfície disponíveis atualmente. Muitos desses processos são originários de indústrias eletrônicas e de semicondutores, onde o controle de composição e taxas de crescimento são requisitos altamente necessários. Subsequentemente, a versatilidade desses métodos e sua habilidade de produzir recobrimentos não alcançáveis pelas técnicas tradicionais

de tratamento de superfície levaram à sua utilização na maioria das áreas da engenharia de revestimento.

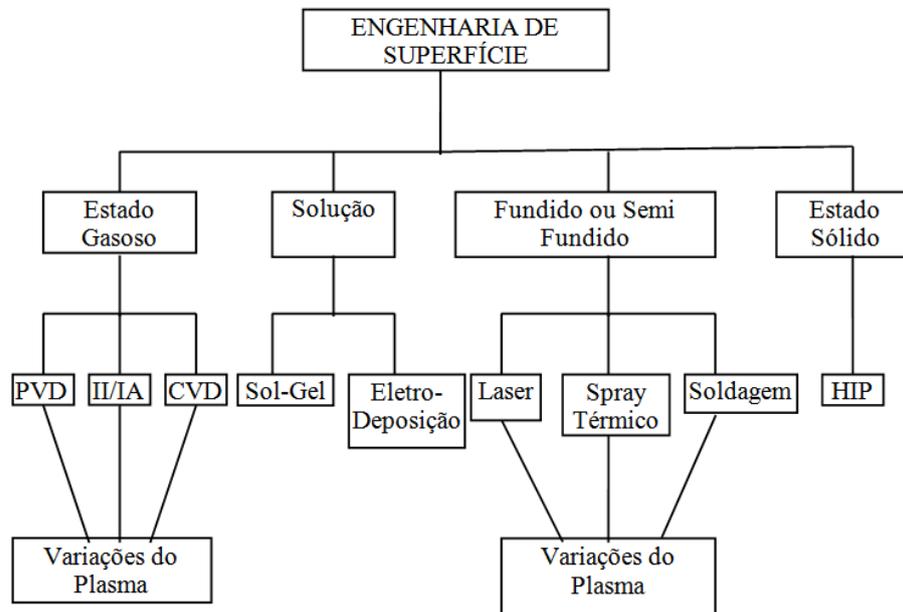


Figura 3.2 - Classificação geral das técnicas de engenharia de superfície (adaptada de RICKERBY *et al.*, 1991).

Onde:

- PVD: Deposição física de vapor;
- II/IA: Implantação Iônica, Implantação Atômica;
- CVD: Deposição química de vapor;
- HIP: Prensagem isostática à quente.

Dentro das técnicas de engenharia de superfície, podem ser identificados dois grandes grupos: o de tratamentos de superfície e o de revestimentos. Em cada um desses grupos existe uma gama imensa de técnicas de modificação de superfícies.

3.1.1.1 Deposição Física de Vapor

A Deposição Física de Vapor ou PVD (Physical Vapour Deposition) é o nome genérico utilizado para a designação de processos de deposição, que envolvem a atomização ou vaporização de um material de uma fonte sólida, e a deposição deste sobre um substrato de forma a se obter um revestimento (RICKERBY *et al.*, 1991). O processo consiste na remoção

de átomos ou moléculas de uma fonte sólida, que são transportados até o substrato, local em que ocorre a nucleação, coalescência e formação do filme fino. Estas técnicas são executadas em câmaras de vácuo que possuem pressões baixas gasosas parcialmente ionizadas (plasma) (MATTOX, 1998).

O uso do vácuo é essencial porque aumenta o livre caminho médio das moléculas e átomos, permitindo que a maioria dos átomos que saem do material fonte possam ser depositados na superfície do substrato, além de facilitar a limpeza do sistema, que se traduz, principalmente, na redução da pressão parcial de O₂ e CO₂ dentro da câmara (AUCIELLO *et al.*, 1992).

Os processos de PVD baseados em processos de recobrimentos são divididos em dois tipos de técnicas: as por evaporação e as por *sputtering*. As técnicas de PVD por evaporação englobam os processos resistivos, indutivos, por feixe de elétrons e arco. Já as técnicas por *sputtering* incluem os processos de diodo, *magnetron*, RF e triodo (HOLMBERG *et al.*, 2009).

Magnetron Sputtering

Dentre diversas técnicas de PVD, destaca-se o processo de *magnetron sputtering*, que consiste no emprego de um campo magnético por meio de ímãs permanentes. Esses ímãs geram linhas de campo magnético, que se fecham em frente ao alvo, atuando como armadilhas de elétrons. Este método aumenta a taxa de bombardeamento do alvo, gerando um maior número de átomos ejetados. (WASA *et al.*, 2004).

Uma limitação das técnicas *sputtering* são suas baixas taxas de deposição, tornando-as, comercialmente, menos competitivas do que outros processos PVD. Entretanto, os processos de *sputtering* fornecem um bom número de vantagens em relação a outras técnicas comercialmente competitivas (RICKERBY *et al.*, 1991):

- Uniformidade na espessura do recobrimento;
- Deposição de materiais refratários;
- Deposição de recobrimentos isolantes;
- Os alvos podem apresentar grandes áreas;
- Não há formação de respingo;
- Não há formação de gotas.

Existem dois modos primários de formação dos recobrimentos depositados por *sputtering*: “não reativo” e “reativo”. No modo “não reativo”, o *sputtering* é obtido por meio de um plasma de um gás inerte, geralmente argônio, que não participa diretamente da formação de compostos com o material do alvo ou com o material do substrato. Mesmo que os íons do gás inerte não sejam incorporados no alvo ou no recobrimento como constituintes primários, eles o são em pequenas proporções, gerando efeitos prejudiciais nas propriedades dos recobrimentos. Em recobrimentos duros, a incorporação de átomos de argônio causa uma expansão na rede do mesmo, aumentando sua tensão interna. Ainda existe a probabilidade de incorporação de íons do gás inerte mediante o bombardeamento destes no sistema substrato/recobrimento, dando origem a variações no modo de crescimento, na estequiometria e nas propriedades do recobrimento (RICKERBY *et al.*, 1991)

Uma alternativa para aumentar a eficiência do *sputtering* é utilizar uma substância pura no alvo e colocar o elemento químico faltante junto aos gases do plasma, por exemplo, um alvo de zircônio puro pode formar filmes de substâncias como nitreto ou dióxido de zircônio. Para isso, é necessário que seja introduzido na atmosfera da câmara, respectivamente, nitrogênio ou oxigênio. Como o composto depende de uma reação para se formar, a técnica é denominada *sputtering* “reativo” (MATTOX, 1998).

3.2 CORROSÃO

Corrosão, de uma forma genérica, pode ser entendida como toda a forma de deterioração de qualquer material causado pela ação do meio, sendo ele metálico, cerâmico, plástico, etc. Em se tratando de materiais metálicos, temos a chamada corrosão metálica, ou seja, a transformação do metal ou liga metálica por sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando em produtos de corrosão com liberação de energia (GENTIL, 2011). O termo corrosão está relacionado com a oxidação de um metal para a formação de um composto termodinamicamente mais estável nas condições a que está submetido (ASM, 2003).

Em geral, a corrosão é um processo espontâneo e, não fora o emprego de mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e

obedecem a princípios bem estabelecidos. Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo, se o meio for suficientemente agressivo (GENTIL, 2011).

3.2.1 Tipos de Corrosão

Os tipos (ou formas) de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou a forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos, assim, pode-se ter corrosão segundo: a morfologia, as causas ou mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. A caracterização segundo a morfologia auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção, assim, temos as seguintes formas de corrosão (GENTIL, 2011):

- Uniforme: a corrosão se processa em toda a sua extensão da superfície;
- Por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações;
- Alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;
- Puntiforme ou por pite: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro;
- Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico;
- Transgranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico;
- Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam;
- Esfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica, ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados;
- Corrosão gráfitica: a corrosão se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta;
- Dezincificação: é a corrosão que ocorre em ligas de cobre-zinco (latões), observando-se o aparecimento de regiões com coloração avermelhada contrastando com a característica coloração amarela dos latões;

- Empolamento pelo hidrogênio: penetração do hidrogênio atômico no material metálico, com rápida difusão, transformando-se em regiões com descontinuidade, em hidrogênio molecular, exercendo pressão e formando bolhas;
- Em torno do cordão de solda: forma de corrosão que se observa em torno de cordão de solda.

3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão, quando nem potencial e nem corrente são aplicados (MARINO, 2001). Esse potencial é dado pela interseção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003). Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial de um eletrodo em relação ao tempo, até que nenhuma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo pode-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização (MARINO, 2001)

O metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET), que tem uma de suas extremidades e a do eletrodo de referência (ER) conectados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, permitindo medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Nos casos em que o metal não sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal (WOLYNEC, 2003).

3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Uma das técnicas mais recentes aplicadas ao monitoramento e avaliação de processos de corrosão eletroquímica é a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), cujo nome foi proposto por Mansfeld (1988). Essa técnica é também conhecida como método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC. É um método que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, aplica-se um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003).

A impedância eletroquímica é uma ferramenta poderosa para a avaliação, o estudo e controle dos processos de corrosão, bem como na determinação e identificação do mecanismo controlador deste processo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, os dados podem ser representados através de circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos de sistema em análise. Esses ensaios podem ser realizados para avaliar a eficiência de sistemas substratos/revestimentos em diversos meios corrosivos (GABE, 1999; BESSEYRIAS, 1997).

O objetivo do método é determinar aspectos do processo corrosivo através da comparação analógica entre o comportamento de um circuito de impedância elétrica e um sistema de corrosão eletroquímica (ARAÚJO, 2002).

A Espectroscopia de Impedância é uma técnica de grande utilidade que abrange diversas áreas, como física, físico-química ou ciência dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico ou eletroquímico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos (CHINAGLIA *et al.*, 2008), e é, particularmente, aplicada para estudos de propriedades de junções, interfaces, contatos, etc. (KUMAR *et al.*, 2009).

Quando um circuito RLC (resistor, indutor e capacitor) é submetido a uma perturbação de tensão alternada, sua descrição matemática gera uma equação diferencial linear que possui uma resolução complicada. A Figura 3.3 (RICCO, 2012) demonstra um exemplo simples de um circuito RLC e sua equação diferencial (equação 3.1) (GUSSO, 2008).

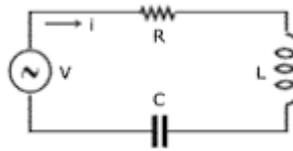


Figura 3.3 - Circuito RLC adaptado (RICCO, 2012).

$$Ri(t) + \frac{1}{C} \int_0^t i dt + L \frac{di}{dt} = v(t) \quad (3.1)$$

A impedância, que é simbolizada por Z , é descrita em função apenas dos elementos do circuito elétrico, conforme equação 3.2 (GUSSO, 2008), onde $I(s)$ refere-se à resposta ou saída, e $V(s)$ ao sinal de entrada:

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad (3.2)$$

A impedância ainda pode ser escrita como uma função de parte real e parte imaginária, descrita pela equação 3.3 (GUSSO, 2008):

$$Z(\omega) = |Z|(\cos \phi + i \sin \phi) \quad Z(\omega) = |Z| \cos \phi + |Z|i \sin \phi \quad (3.3)$$

Onde i é a raiz quadrada de (-1) , ω é a frequência angular, em radianos/segundo (GUSSO, 2008) e ϕ representa a diferença de fase entre a tensão e a corrente, como já mencionado anteriormente.

A impedância também pode ser representada por um vetor no plano complexo e representada em coordenadas retangulares pela equação 3.4 (GUSSO, 2008).

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (3.4)$$

Onde Z' se refere a parte real e Z'' a parte imaginária da função.

De forma resumida, geralmente a interpretação dos dados de uma impedância eletroquímica envolve três processos. Primeiramente, um modelo de circuito equivalente para o sistema examinado é construído com base da medida de impedância de espectroscopia eletroquímica e de algum conhecimento eletroquímico relevante. Depois, os valores de parâmetros de todos os componentes contidos no circuito são determinados usando algum método de ajuste de curvas. Finalmente, alguns parâmetros não fixos relacionados com a reação eletrônica são calculados de acordo com a estrutura do circuito e os parâmetros (CHA, 2002).

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 3.4. A aplicação de corrente alternada, com uma dada frequência, à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato, sendo programada pelo *microcomputador*. Essa corrente é aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento através do potenciostato (WOLYNEC, 2003).

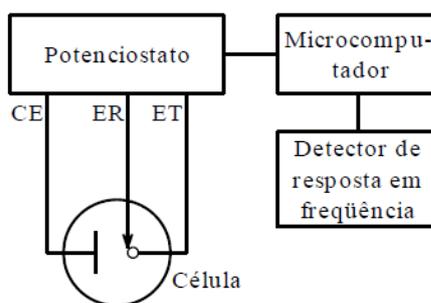


Figura 3.4 - Arranjo experimental para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (adaptado de WOLYNEC, 2003).

Na técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), uma pequena amplitude de sinal, usualmente uma voltagem na faixa de 5 a 50 mV, é aplicada sobre uma amostra, em uma faixa de frequência específica. Normalmente, para sistemas em corrosão, a faixa de frequência é de 1 mHz a 0,1 MHz, já que a informação mais relevante, considerando-se a reação de corrosão, ocorre acima desta faixa. Uma parte importante da análise de EIE é a geração de um “circuito elétrico equivalente” ao sistema em processo corrosivo, usando resistores e capacitores em série e/ou em paralelo (GABRIELLI, 1998), como esquematiza a Figura 3.5 (ARAÚJO, 2002), a seguir, onde a dupla camada elétrica é representada, tendo incluído o seu circuito elétrico equivalente, em uma estrutura mais simples.

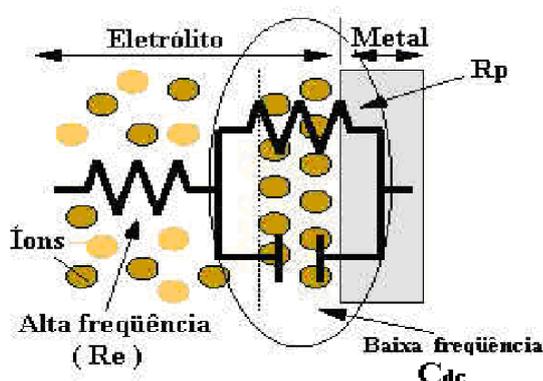


Figura 3.5 - Representação esquemática da interface metal/eletrólito em um processo corrosivo – (R_e) resistência do eletrólito, (R_p) resistência à polarização e (C_{dc}) capacitância da dupla camada ou elétrica (adaptada de ARAÚJO *et al.*, 2005).

Em baixas frequências de perturbação, o circuito elétrico considerado é puramente capacitivo, definindo-se assim o módulo máximo de impedância. Supõe-se, neste caso, que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática (Figura 3.6) (WOLYNEC, 2003).

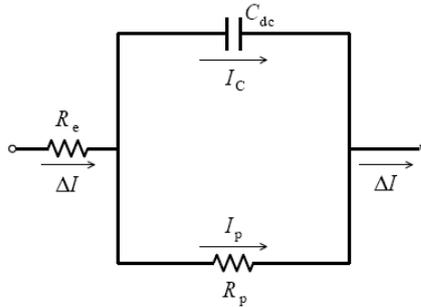


Figura 3.6 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (adaptado de WOLYNEC, 2003).

As vantagens e desvantagens do uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica podem ser resumidas como se segue (WOLYNEC, 2003).

Vantagens:

- Ensaios, geralmente, não destrutivos;
- Fornece informação sobre o mecanismo de reação;
- É aplicável a sistemas pouco condutores (tintas, concreto, anodizados);
- Utiliza sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudo das reações de corrosão e medição das taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- Determinação da resistência de polarização e da capacitância da dupla camada numa mesma medida.

Desvantagens:

- Elevado preço do equipamento;
- O mecanismo de reação é de difícil interpretação;
- Determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método.

3.3.2.1 Representações Gráficas

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais pode ser conseguida através de representações gráficas. Existem quatro tipos de representações: Representação de Nyquist, Linear, Monologarítmica e de Bode. As mais utilizadas são as Representações de Nyquist e de Bode (WOLYNEC, 2003), que serão as descritas no presente trabalho.

a) Representação de Nyquist

A representação de Nyquist é também conhecida como representação de Argand ou Cole-Cole. Nesta representação, os valores experimentais da impedância real (Z_r) e imaginária (Z_i) são representadas diretamente em um gráfico, como mostra a Figura 3.7, para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da Figura 3.6. Verifica-se, então, que esta representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. No lado direito do semicírculo, estão situados os pontos correspondentes aos baixos valores de frequência (ω), sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e (GIRAULT, 2004; WOLYNEC, 2003).

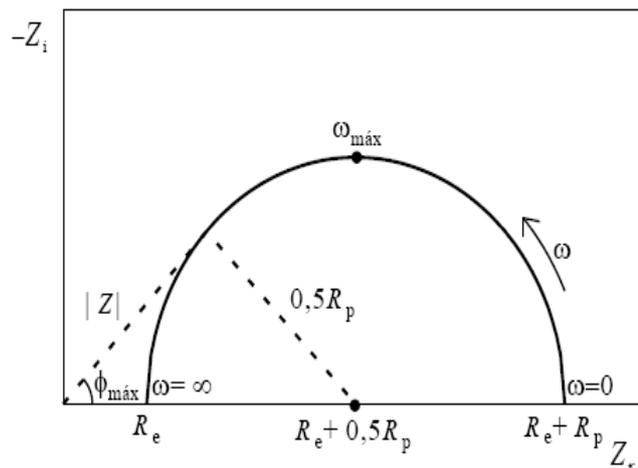


Figura 3.7 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.6 (adaptada de WOLYNEC, 2003).

A partir desta representação, podemos determinar os valores de R_e , R_p , e C_{dc} , desde que uma faixa de frequência suficiente tenha sido investigada, através da equação 3.5 (WOLYNEC, 2003):

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{C_{\text{dc}}R_p} \quad (3.5)$$

Nesta representação, o eixo das abcissas corresponde à componente resistiva do sistema, enquanto que, no eixo das ordenadas é representada sua componente capacitiva e/ou indutiva.

O diagrama de Nyquist permite que o valor de impedância (Z), a uma determinada frequência, possa ser extraído diretamente do diagrama, utilizando a equação 3.6 (WOLYNEC, 2003).

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.6)$$

Para se obter os valores do ângulo de fase (φ), a uma determinada frequência, diretamente do diagrama de Nyquist, utiliza-se a equação 3.7 (WOLYNEC, 2003).

$$\varphi = \text{art tg} = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.7)$$

b) Representação de Bode

A representação gráfica da impedância pode ser feita de várias formas, cada formato apresenta uma vantagem específica que revela as características intrínsecas de um sistema metal-cobertura/meio corrosivo.

A representação de Bode consiste no diagrama, de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\varphi$ versus $\log \omega$, resultando nas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente (WOLYNEC, 2003).

Essa representação mostra que tanto para baixas como para altas frequências, o valor do $|Z|$ independe de ω . Logo, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir de patamares horizontais da Figura 3.9. Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais da Figura 3.8, uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois pode-se provar que neste caso $|Z| = 1/C_{\text{dc}}$ (WOLYNEC, 2003).

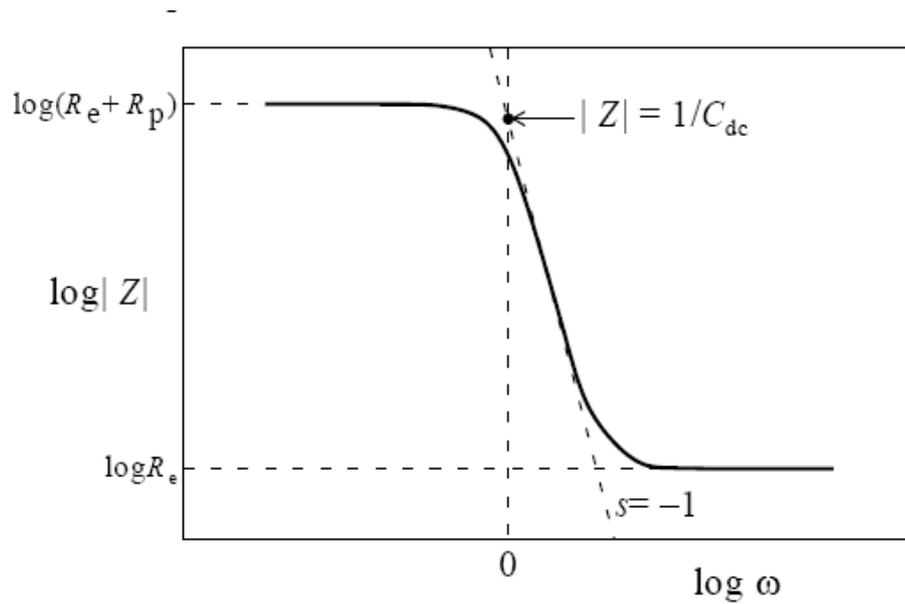


Figura 3.8 - Representação de Bode, de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.6 (WOLYNEC, 2003).

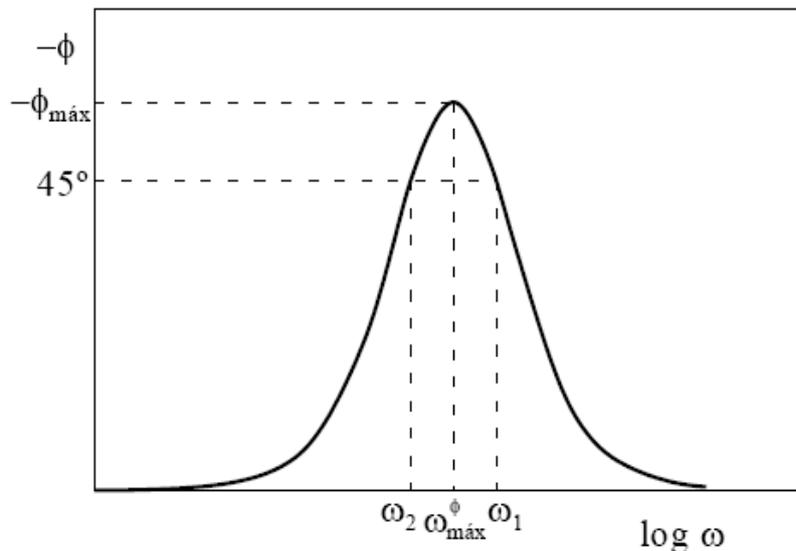


Figura 3.9 - Representação de Bode, de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 3.6 (WOLYNEC, 2003).

3.3.2.2 Circuitos Equivalentes

Para avaliar as variações de impedância, muitos pesquisadores consideram um circuito equivalente, isto é, uma combinação de um circuito elétrico, para tentar se aproximar do sistema corrosivo em estudo. Um circuito elétrico contém elementos simples, tais como resistores e

capacitores. O circuito elétrico equivalente é representativo dos processos físicos que ocorrem no sistema em estudo (AMIRUDIN, *et al.*, 1995)

O maior problema em se utilizar circuitos equivalentes é decidir qual circuito específico de um número infinito de possibilidades deve ser o escolhido. Um circuito equivalente envolvendo três ou mais elementos de circuito pode ser rearranjado de vários modos e ainda produzir a mesma impedância (AMIRUDIN, *et al.*, 1995).

Os elementos mais importantes que podem ser utilizados em circuitos elétricos equivalentes estão resumidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 -Principais elementos utilizados em circuitos elétricos equivalentes (AMIRUDIN, *et al.*, 1995; RAMMELT, *et al.*, 1992).

Elemento	Símbolo
Resistência	R
Capacitância	C
Indutância	L
Warburg	Z _w ou W
Elemento de fase constante	CPE

Quando é feita a análise de sistemas reais para encontrar seus circuitos equivalentes, é possível notar que o comportamento não corresponde ao de uma capacitância pura, havendo um certo desvio de comportamento. A correção utiliza-se do elemento de fase constante (CPE), que possui a impedância conforme equação 3.8 (BARRERA *et al.*, 2006).

$$Z = \frac{Z_0}{(i\omega)^n} \quad (3.8)$$

Quando $n=1$, $Z_0 = 1/C$, este elemento se comporta como um capacitor ideal e, quando $n=0$, $Z_0 = R$, ele se comporta como um resistor. Para a maioria dos sólidos, o número n está entre 0,9 e 1, isto é, o comportamento do CPE se assemelha a um capacitor, mas com um certo desvio (BARRERA *et al.*, 2006). Existem várias explicações para o comportamento do CPE, sendo a principal delas referente à compensação da rugosidade da superfície ou do filme depositado, que muitas vezes modifica a distribuição de cargas, alterando a impedância (ORAZEM, 1990).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas do conhecimento, tais como eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, que podem ser observadas no MEV. Além disso, o uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos substanciais.

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *Auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência. Os sinais emitidos são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal (MANSUR, 2014). Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados.

Na microscopia eletrônica de varredura, para a obtenção da imagem são captados elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. A imagem eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Elétrons Primários (EP – *Primary Beam*) são os elétrons gerados pelo próprio Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e que incidem sobre a amostra. Eles são gerados por um filamento aquecido, acelerados por um forte campo elétrico e colimados (focalizados) na superfície do material a ser analisado (MANSUR, 2014).

Os elétrons secundários (SE – *Secondary electrons*) são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Nestas colisões inelásticas, os elétrons do feixe perdem energia que é transferida para os elétrons da amostra que, em se tratando de elétrons das últimas camadas (fracamente ligados ao núcleo), podem ser removidos do átomo e passarem a se movimentar através do material. A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do mineral orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do mineral. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo (MANSUR, 2014; DUARTE *et al.*, 2003). Normalmente, estes elétrons possuem baixa energia e, por causa disso, a sua origem está próxima à superfície (de modo geral, menor que 10nm de profundidade). A consequência direta disto é que, em se tratando dos SE, o contraste nas imagens resulta da topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros (MANSUR, 2014).

Os elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattered electrons*) são elétrons do feixe primário que, após choques aproximadamente elásticos (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia) com o núcleo dos átomos da amostra, escaparam do material. Estes elétrons de alta energia (por convenção 50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário) resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menor resolução que a originada pelo SE. O contraste nas imagens obtidas por BSE decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Desta forma, a imagem virtual resultante dá ideia da heterogeneidade da composição da amostra (MANSUR, 2014).

Nas Figuras 3.10 (a) e (b) são mostradas micrografias de um mesmo material analisado no microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários e com elétrons retroespalhados, respectivamente.

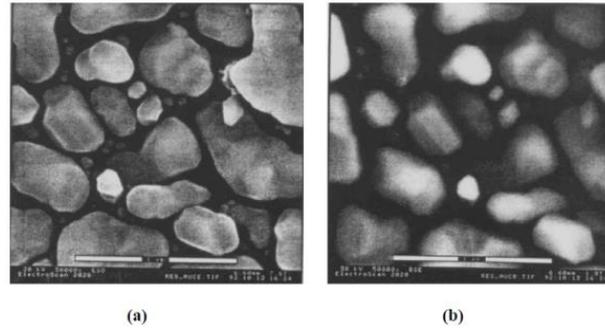


Figura 3.10 - Fotomicrografias adaptadas de ouro em carbono observadas no MEV utilizando (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados (MANSUR, 2014).

3.4.2 Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS ou EDX) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou a caracterização química de uma amostra. É uma das variantes de raios X de espectroscopia de fluorescência, que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e a matéria. Seus recursos de caracterização são, em grande parte, devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica que é característica da estrutura atômica de um elemento a ser identificado individualmente uns dos outros. Através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra (MALISKA, 2014).

Uma outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia ótica ou eletrônica com informações microcomposicionais detalhadas (MALISKA, 2014).

Os raios X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não-homogênea. Quando um elétron, geralmente do feixe primário, interage inelasticamente com a amostra, removendo um elétron de uma camada interna (K, L, M, N), deixa o átomo em um estado excitado de energia permitindo que um elétron de uma camada mais energética decaia para preencher o vazio. Este decaimento ocorre com emissão de energia na forma de um fóton de raio X. Como as diferenças de energia são bem definidas e específicas dos elementos, estes fótons são denominados raios X característicos e permitem identificar o elemento que está emitindo a radiação. Nesta aplicação, um determinado elemento

é inicialmente selecionado para ser detectado e ter sua posição identificada. Quando o elemento é detectado, enquanto o feixe primário varre a área em análise, um ponto brilhante é mostrado na tela do CRT e a sua localização está relacionada com o local de detecção na amostra. Após várias passagens do feixe de elétrons sobre a área, é gerado um mapa de regiões brilhantes que representa a distribuição relativa do elemento previamente selecionado (MANSUR, 2014).

A principal desvantagem do EDS é a impossibilidade de distinção entre espécies iônicas, não-iônicas e isotrópicas, bem como a detecção de elementos de baixo número atômico (MANSUR, 2014).

3.5 AÇO INOXIDÁVEL

O desenvolvimento tecnológico e científico dos aços inoxidáveis ao longo das últimas décadas possibilita, atualmente, uma ampla utilização destes nas mais diferentes áreas, desde, de simples utilizações, como utensílios de cozinha, a utilizações mais sofisticadas como em veículo espacial (LO *et al.*, 2009). Essa gama de aplicabilidade é consequência da combinação das propriedades mecânicas e da excelente resistência à corrosão.

A composição química dos aços inoxidáveis é baseada nos sistemas ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, com o teor de Cr na faixa de 11 a 30% em massa. Outros elementos também são adicionados com objetivo de prover propriedades específicas, incluindo molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio (DAVIS, 1996). A Tabela 3.2 apresenta os efeitos dos elementos nas propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos (XIANG-MI *et al.*, 2007).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, em meios nos quais os aços convencionalmente ditos comuns são susceptíveis, está relacionada ao teor de cromo. Adições de cromo em quantidades maiores que 11% em peso asseguram a formação de uma camada contínua e aderente de óxido de cromo que promove a proteção (LO *et al.*, 2009; DAVIS, 1996; CÂNDIDO, 2003).

As propriedades e a estrutura cristalográfica dos aços inoxidáveis são determinadas pela composição química. Atualmente estes aços são classificados em quatro classes principais, conforme a microestrutura/estrutura cristalográfica: aços inoxidáveis martensíticos, aços

inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos e aços inoxidáveis duplex (ferrítico e austenítico) (DAVIS, 1996).

Tabela 3.2 - Efeito dos elementos nas propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos (XIANG-MI *et al.*, 2007).

Elemento	Efeito na estrutura	Efeito nas propriedades	
		Positivo	Negativo
Cr	Formador da fase α e promove a precipitação da fase α .	Aumenta a resistência à corrosão.	Reduz a tenacidade e aumenta a TTDF (temperatura de transição dúctil-frágil).
Mo	Formador da fase α	Aumenta a dureza e resistência à corrosão por pite e por frestas.	Reduz a tenacidade e aumenta a TTDF e a resistência ao impacto.
C/N	Fortes formadores da fase γ , baixa solubilidade na ferrita e precipitam nos contornos de grão.	Aumentam a resistência mecânica.	Reduzem a resistência à corrosão e ao impacto e aumentam a TTDF.
Ni	Estabilizador da fase γ .	Melhora as propriedades mecânicas, especialmente produz aumento do limite de escoamento e da tenacidade. Reduz a TTDF e aumenta a resistência à corrosão por pite e por frestas.	Decresce a resistência à corrosão sob tensão em cloretos.
Ti/Nb	Formadores da fase α , formam carbonetos e nitretos e refinam os grãos.	Evitam a formação de nitretos e carbonetos de cromo, aumentando a resistência à corrosão intergranular.	Aumentam a TTDF e decrescem a tenacidade.
Cu	Formador da fase γ .	Aumenta a resistência à corrosão e a trabalhabilidade à frio.	Aumenta a susceptibilidade à corrosão sob tensão.
Si, Al, Mn	Si e Al são formadores da fase α e o Mn aumenta a densidade da camada de óxido.	Aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas (Si), desoxidante (Al) e estabiliza o enxofre (Mn).	Aumentam a TTDF.

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas de Fe-Cr (11 a 26% em peso de Cr) e teor de carbono em geral abaixo de 0,1% (LACOMBE *et al.*, 2000). Na temperatura ambiente, eles são

formados basicamente por uma matriz de ferrita (α), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Outros metais atuam como elementos de liga nos aços inoxidáveis, mas o cromo é o mais importante e a sua presença é indispensável para assegurar as propriedades de resistência à corrosão, pois é devido a este elemento que a passivação é conferida a esta classe de metais. O estado passivo é devido à formação de um filme protetor de óxido de cromo, de espessura da ordem de 3 a 5 nm, na superfície dos aços inoxidáveis (COMPANHIA AÇO ESPECIAIS ACESITA). Também são mais resistentes à fadiga térmica devido a seu baixo coeficiente de expansão (GIOSA, 2003). Uma limitação dos aços ferríticos acontece nas aplicações criogênicas, devido à existência de transição dúctil-frágil (LACOMBE, 2000).

Os aços inoxidáveis ferríticos são materiais de grande interesse em diversas áreas devido à combinação da boa soldabilidade, resistência à corrosão, desempenho na fadiga térmica e ao seu baixo custo em relação aos austeníticos (WEI *et al.*, 2010). Estes aços são utilizados em aquecedores, tanques para água quente, equipamentos para ácido nítrico, sistema de exaustão de automóveis e utensílios domésticos (SIQUEIRA, 2008).

3.5.1 Aço AISI 430

Dentre os aços inoxidáveis ferríticos o aço AISI 430 é o mais usado no mercado. Trata-se de um aço com 16 a 18% de Cr e um máximo de 0,12% de carbono (Tabela 3.3), cujas principais aplicações são: talheres, baixelas, eletrodomésticos, indústria alimentícia, etc. (LACOMBE, 2000).

Tabela 3.3 - Faixa de composição química (%) do aço AISI 430 (padrão) (LACOMBE, 2000).

C	Mn	Si	P	S	Cr	N
0,12 máx.	1,00 máx.	1,00 máx.	0,04 máx.	0,030 máx.	16,00 à 18,00	0,12 máx.

O aço ferrítico do tipo 430, quando submetido à soldagem, apresenta a formação de martensita na região próxima ao cordão de solda. Consequentemente, esta região torna-se frágil, sendo indesejável onde haja esforços mecânicos ou mesmo em presença de meios corrosivos. Uma maneira de evitar a formação de martensita na liga Fe-Cr é estabilizar a ferrita adicionando, por exemplo, titânio (BAROUX, 1993).

No caso do aço 430, as porcentagens de Cr e Mn são baixas para promover a formação de compostos como Mn_2CrO_4 . Por isso, o aço 430 apresenta boa resistência à corrosão a $800^\circ C$, em atmosfera de ar, para tempos curtos (em torno de 400 horas). Para tempos mais longos esta resistência à corrosão diminui drasticamente e isto pode ser atribuído ao deslocamento do filme de óxido deixando a superfície novamente exposta ao gás oxidante (XIAOHUA et al., 2006).

3.6 RECOBRIMENTOS ZrN E ZrSiN

3.6.1 Recobrimentos ZrN

Nitreto de zircônio (ZrN) é um material interessante devido suas boas propriedades químicas e físicas, como baixo coeficiente de atrito, boa adesão ao substrato, alta condutividade térmica e elétrica (MILOSEV *et al.*, 1997), resistência à corrosão e ao desgaste, alta dureza. Uma de suas aplicações é o uso como barreira de difusão na indústria microeletrônica (ZHOU *et al.*, 2004; RIZZO *et al.*, 2006; AUGER *et al.*, 2007).

O ZrN é um material cerâmico, composto de átomos que formam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). O filme de ZrN possui uma cor predominante dourada (ROMAN, 2010).

Devido a sua grande afinidade por oxigênio (DELACHAUX, 2003; CARUSO, 2004), o ZrN adere muito bem à maioria dos substratos, devido à formação de óxidos ou oxinitretos de zircônio, ZrN_xO_y , na interface. O compósito formado pela deposição de filmes finos de ZrN, ou pela formação de ZrN na superfície da zircônia por nitretação tem muitas aplicações, como revestimento protetor de ferramentas de corte e em moldes, como barreira à difusão, como contatos elétricos e, não menos importante, como revestimento decorativo (JIANXIN, 2008; MOHAMED, 2007; NIYOMSOAN, 2002; VAZ, 2004).

O ZrN pode ser obtido através da deposição física de vapor, técnica que tem sido muito utilizada na melhoria do desempenho de ferramentas de corte e componentes industriais, o que proporciona um aumento na vida útil dos mesmos (TJONG, 2004).

3.6.2 Recobrimentos ZrSiN

Recentemente, os revestimentos ternários ou quaternários têm atraído um interesse crescente, devido à combinação de alta dureza e alta resistência à oxidação. Estas propriedades são explicadas, principalmente, pela estrutura de nanocompósito dos filmes: uma ou duas fases nanocristalizadas incorporadas em um amorfo constituindo um dos seus limites dos grãos (HAUERT *et al.*, 2000; MUSIL *et al.*, 2001). A durabilidade de recobrimentos de proteção é determinada não apenas pelas propriedades mecânicas, como resistência à dureza, adesão e ao desgaste, mas também pela resistência à oxidação para estas aplicações. Aditivos, tais como Al, Cr e Si, têm sido frequentemente relatados na literatura, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos revestimentos de nitreto, e também a resistência à oxidação de algumas composições (IKEDA *et al.*, 1991; OHTANI *et al.*, 1996).

Filmes de nitreto de trans-metálicos são geralmente compostos de ligação covalente e ligação metálica, apresentando cristal metálico e cristal covalente. Assim, eles costumam ter as características de alto ponto de fusão, alta dureza e excelente estabilidade térmica e química (HAYASHI, 2006). Portanto, este tipo de filme é aplicado tanto para ferramentas de corte (SUNDAR *et al.*, 2009), componentes mecânicos (WENG *et al.*, 2008), e modificação da superfície de materiais biomédicos (WANG *et al.*, 2009).

Há relatos na literatura que a adição de pequenas quantidades de Si aumenta consideravelmente a resistência à oxidação e a dureza do filme fino ZrN. A dureza atinge o máximo de 25 GPa para filmes com 10% de Si ($Zr_{0,40}Si_{0,10}N_{0,50}$), em seguida, cai gradualmente, com a posterior adição de Si (VEPREK *et al.*, 1998; BENDAVID *et al.*, 2005; 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/nano-cristalinas (NOSE *et al.*, 2000). Além disso, Si é altamente eficaz para o refinamento de grão, e é responsável pela melhoria na resistência à oxidação dos filmes ZrSiN (NOSE *et al.*, 2000). A dureza de superfície elevada, a excelente capacidade de ligação e resistência à corrosão dos filmes Me-Si-N estão intimamente relacionadas com as suas microestruturas (VEPREK *et al.*, 2005).

4 METODOLOGIA

Este trabalho é fruto de uma parceria do Departamento de Engenharia Química/UFMG com o Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/UFS. Este tem por finalidade a deposição e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis recobertos por filmes finos de ZrSiN, com diferentes concentrações de Si, depositados pela técnica de *magnetron sputtering*.

O equipamento utilizado para essas deposições foi o *Orion 5-HV Sputtering Systems* da empresa AJA, no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/UFS, com variação da potência aplicada no alvo de Si, para garantir que a quantidade do mesmo fosse alterada nos filmes. Este equipamento tem a possibilidade de depositar simultaneamente vários materiais diferentes, pois possui dois alvos (expansível até cinco) conectados a uma fonte de potência por corrente contínua (DC) e uma fonte de rádio frequência (RF), além de uma fonte de evaporação térmica com um cadinho de molibdênio. O equipamento ainda possui um cristal de quartzo para medição de espessura, sistema de vácuo que permite pressões de base tão baixas quanto 10^{-10} mbar, sistema *load-lock* que evita contaminações dos revestimentos, porta-amostra que suporta amostras de até quatro polegadas de diâmetro, aquecimento das amostras até 850°C, entre outros (TENDARDINI, 2012).

Para avaliação da resistência à corrosão, foram realizados ensaios eletroquímicos utilizando o potenciostato VersaSTAT 3 da Princeton Applied Research acoplado a um computador com o *software* VersaSTUDIO. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl, o eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho utilizado foi a própria amostra a ser analisada.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl 3,5% (m/v), preparada no laboratório, com reagente de grau analítico e água deionizada.

4.1 PARTE I

Na primeira parte, amostras do aço AISI 304L medindo aproximadamente 1,4cm x 0,9cm, foram recobertas por filmes finos de ZrSiN depositados pela técnica de *magnetron sputtering*, tendo sido mantidos constantes os seguintes parâmetros de deposição: 120W de potência no alvo de Zr, razão Ar/N₂ de 19/2, o substrato à temperatura ambiente e pressão de trabalho a 3

mTorr. A potência aplicada no alvo de Si variando de 10W, 30W, 45W e 75W, correspondendo, respectivamente, conforme resultados fornecidos pelo EDS, a uma quantidade de Si em relação ao Zr de 1%, 3%, 5% e 10% em massa (TENDARDINI, 2013).

São apresentadas fotografias das amostras, medindo aproximadamente 1,4cm x 0,9cm, de aço AISI 304L sem recobrimento e a recoberta com o filme fino de ZrSiN com 3% (m) de Si, respectivamente, nas Figuras 4.1 e 4.2. Todas as amostras com recobrimento são, visualmente, semelhantes entre elas.

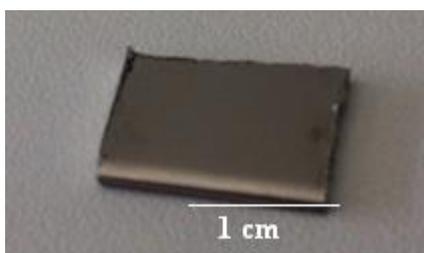


Figura 4.1: Amostra de aço inox 304L sem recobrimento.

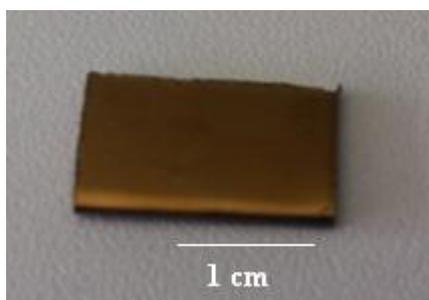


Figura 4.2: Amostra de aço AISI 304L recoberta com filme fino de ZrSiN com 3% de Si.

Para que as amostras fossem imersas em solução e tivessem somente a superfície de interesse exposta, no caso, a área com recobrimento, as amostras tiveram um fio elétrico soldado na parte posterior delas para realizar o contato da amostra com o potenciostato, e em seguida, foram embutidas com cera de abelha pura, reagente analítico, da marca Synth. O embutimento foi realizado para que não houvesse frestas. A amostra embutida é mostrada na Figura 4.3.

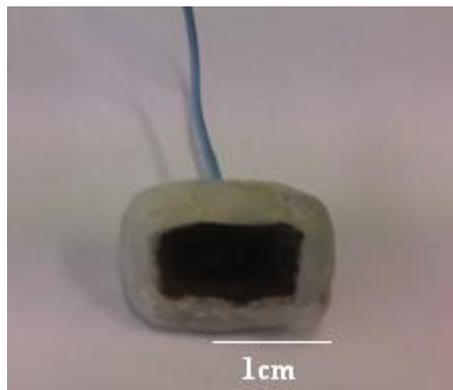


Figura 4.3: Amostra de aço AISI 304L recoberta com filme fino de ZrSiN com 3% de Si, embutida com cera de abelha.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada a montagem apresentada na Figura 4.4, onde consta a célula eletroquímica, juntamente com os eletrodos de referência, o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho.

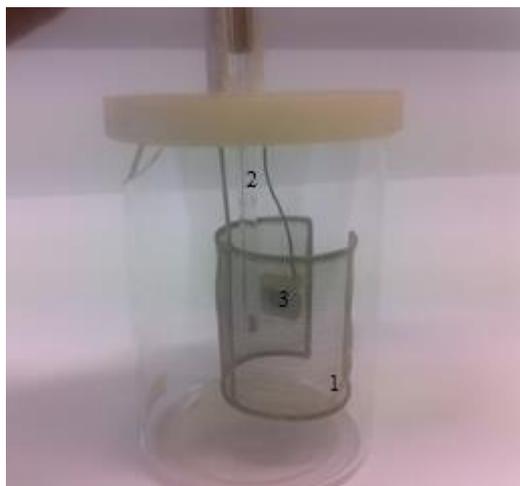


Figura 4.4: Célula eletroquímica, juntamente com o contra-eletrodo de platina (n° 1), o eletrodo de referência (n° 2) e o eletrodo de trabalho (n° 3).

4.2 PARTE II

Conforme discussão apresentada no item 5.1 deste trabalho, foi necessário um segundo ciclo de ensaios eletroquímicos em virtude de problemas com a deposição dos diferentes filmes finos.

Na segunda parte, as amostras utilizadas foram as do aço AISI 304L utilizadas na Parte I, que após a retirada do embutimento e dos fios elétricos soldados, foram lixadas e, em seguida, foram novamente recobertas por filmes finos de ZrSiN depositados pela técnica de *Magnetron Sputtering*, tendo sido mantidos constantes os seguintes parâmetros de deposição: razão Ar/N₂ de 19/2, pressão de trabalho a 3 mTorr, tempo de exposição do Zr de 3 minutos e tempo de deposição do ZrSiN de 30 minutos. Foram variados os parâmetros da potência aplicada conforme a amostra, a fim de variar a porcentagem de Si presente no filme fino (Tabela 4.1) (TENDARDINI, 2014).

Tabela 4.1: Potência aplicada nos alvos de Zr e Si em cada amostra.

Amostra n°	Potência aplicada no alvo de Zr	Potência aplicada no alvo de Si
1	120W	-
2	150W	10W
3	120W	10W
4	120W	25W
5	120W	45W

As amostras foram, então, novamente embutidas em cera de abelha e tiveram um fio elétrico soldado na parte posterior, assim como na primeira parte.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos também foi utilizada a montagem apresentada na Figura 4.4.

4.3 PARTE III

Conforme apresentado na discussão do item 5.2 deste trabalho, os filmes depositados pela técnica de *magnetron sputtering* também apresentaram problemas na Parte II, tendo sido necessário a realização de um terceiro ciclo de ensaios eletroquímicos.

4.3.1 Amostras

Na terceira parte do experimento, o substrato foi substituído por amostras do aço AISI 430, cortadas com dimensões 5 cm x 5 cm. As amostras foram lixadas com lixa 600 mesh, limpas

com acetona PA, água destilada e colocadas em ambiente de vácuo, para garantir uma boa adesão dos filmes de recobrimento (TENDARDINI, 2014).

Durante o processo de recobrimento foram mantidos constantes os seguintes parâmetros de deposição do filme fino, 120W de potência no alvo de Zr, a razão de Ar/N₂ de 19/2, o substrato à temperatura de 400°C, pressão de trabalho de 3mTorr, sendo que somente a potência do alvo Si foi variada (TENDARDINI, 2014).

As amostras foram denominadas em virtude da potência aplicada no alvo de Si a fim de facilitar a identificação das mesmas, conforme consta na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Descrição das amostras.

Amostra	Substrato	Filme de recobrimento	Potência aplicada no alvo	Denominação da amostra
1	Aço AISI 340	Sem recobrimento	-	Aço
2	Aço AISI 340	ZrN	0	ZrN
3	Aço AISI 340	ZrSiN	10W	ZrSiN 10W
4	Aço AISI 340	ZrSiN	25W	ZrSiN 25W
5	Aço AISI 340	ZrSiN	45W	ZrSiN 45W
6	Aço AISI 340	ZrSiN	75W	ZrSiN 75W

São apresentadas fotografias das amostras de aço AISI 430 sem recobrimento e a amostra ZrSiN 75W, respectivamente, nas Figuras 4.5 e 4.6. Todas as amostras com recobrimento são, visualmente, semelhantes entre elas.

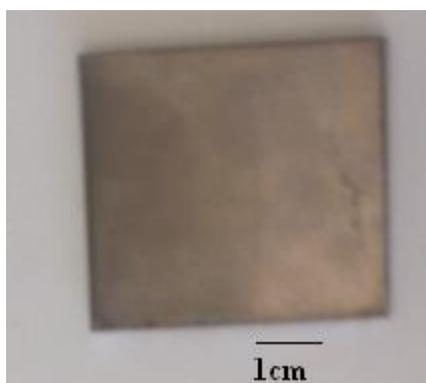


Figura 4.5: Amostra de aço inox 430 sem recobrimento.

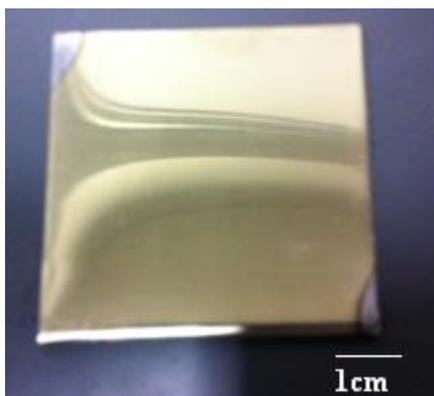


Figura 4.6: Amostra ZrSiN 75W.

4.3.2 Ensaio de Corrosão

Os ensaios de OCP e EIE foram realizados em triplicata para cada tipo de amostra, tendo sido tomado o cuidado de selecionar diferentes regiões da amostra para cada triplicata. Para a realização dos ensaios de OCP e EIE foi utilizada a montagem apresentada na Figura 4.7, na qual consta a célula eletroquímica, juntamente com os eletrodos de referência, o contra-eletródo e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência (Ag/AgCl) foi colocado próximo ao eletrodo de trabalho a fim de minimizar a diferença de potencial devida à alta contribuição da resistência à queda ôhmica.

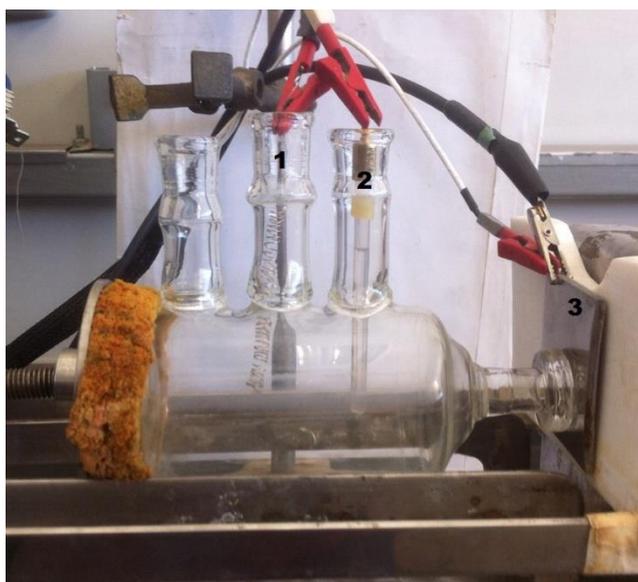


Figura 4.7: Célula eletroquímica, juntamente com o contra-eletródo de platina (nº 1), o eletrodo de referência (nº2) e o eletrodo de trabalho (nº 3).

A análise dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica foi feita utilizando o software ZSimpwin da EchemSoftware. Os diagramas foram construídos com o auxílio do *software* Origin 8.

A medida do potencial de circuito aberto foi realizada até a estabilização do potencial, por um período mínimo de uma hora e foram gerados gráficos de OCP em função do tempo. O procedimento consistiu em deixar o eletrodo de trabalho em contato com o eletrólito e medir mudanças do potencial do mesmo em relação ao eletrodo de referência, sem que fosse aplicado qualquer tipo de potencial, sendo o OCP encontrado utilizado como referência na impedância.

Após a realização dos ensaios de OCP, foram realizados testes de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão com amplitude de potencial de 10mV e faixa de frequência de 100 kHz a 1mHz, em solução padrão de NaCl 3,5% (m/v). As amostras foram analisadas em triplicata e os diagramas gerados analisados.

4.3.3 Ensaios de Caracterização

As análises por MEV e EDS foram realizados após os ensaios de OCP e EIE.

Os ensaios de caracterização MEV e EDS foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil (<http://www.microscopia.ufmg.br>).

Para a realização dos ensaios de MEV e EDS, foram cortadas pequenas áreas das amostras com medidas aproximadas de 0,5 cm x 1 cm, e foram afixadas em “stubs”.

Para análise da espessura dos filmes finos depositados, novas áreas das amostras foram cortadas e embutidas em resinas de forma que a lateral das amostras ficou exposta para análise, tendo sido necessário o lixamento destas laterais para a retirada de rebarba do substrato provocada pelo corte das amostras.

Foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360LV, acoplado com detector de elétrons secundários para alto vácuo, detector de elétrons retroespalhados para alto e baixo vácuo, detector de EDS (espectrômetro de raios X de energia dispersiva) e detector de EBSD (difração de elétrons retroespalhados), e o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG

Quanta 200 FEI, acoplado com detector de elétrons secundários, detector de elétrons retroespalhados, detector de elétrons transmitidos (STEM), detector integrado Pegasus: EDS (espectrômetro de raios X de energia dispersiva) e EBSD (difração de elétrons retroespalhados).

Foram obtidas imagens da superfície e perfil das amostras utilizando-se os Microscópios Eletrônicos de Varredura JEOL e Quanta para análise dos filmes finos depositados, além da análise dos recobrimentos por EDS para conhecimento da composição semi quantitativa dos elementos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PARTE I

Inicialmente, foram realizados os ensaios de potencial de circuito aberto em triplicata com as amostras de aço AISI 304L sem recobrimento e com recobrimento. Contudo, durante os ensaios em solução de NaCl 3,5% (m/v), o recobrimento ZrN soltou-se da amostra, bem como a segunda amostra recoberta com ZrSiN com 3% de Si teve parte do recobrimento dissolvido na solução após 48h de imersão, deixando o substrato exposto e a solução com coloração dourada. Somente após 48h de ensaio de OCP, o teste com a segunda amostra recoberta com ZrSiN com 3% de Si se estabilizou, contudo, não foi possível a realização da EIE por causa da deterioração do recobrimento da amostra. Todas as amostras recobertas apresentaram algum problema de aderência com o desprendimento do filme fino depositado sobre o substrato.

Na Figura 5.1 é apresentada a fotografia da solução de NaCl 3,5% (m/v) com coloração dourada após ensaio com a amostra de aço AISI 304L recoberta com ZrSiN com 3% de Si. Na Figura 5.2 são apresentadas fotografias das amostras de aço AISI 304L recobertas pelos filmes finos ZrN, ZrSiN com 1% de Si e ZrSiN com 3% de Si, após imersão na solução de NaCl 3,5% (m/v) e que apresentaram falhas no filme fino depositado.



Figura 5.1 - Solução de NaCl 3,5% (m/v) com coloração dourada, após ensaio de OCP com a amostra de aço AISI 304L recoberta com ZrSiN com 3% de Si.

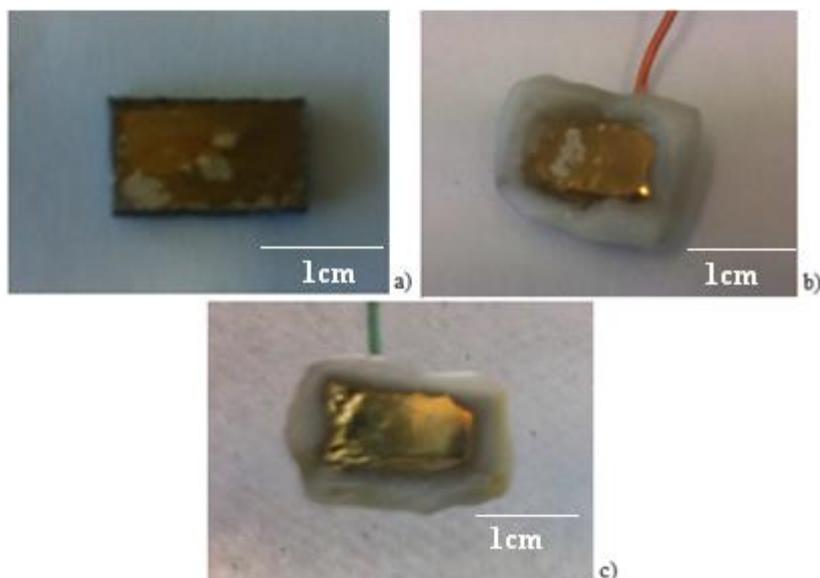


Figura 5.2 -Fotografias, após imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v) das amostras de aço AISI 304L recobertas com filme fino ZrN (a), ZrSiN com 1% de Si embutida com cera de abelha (b), e ZrSiN com 3% de Si embutida com cera de abelha (c), todas apresentando descamação do filme fino.

Em virtude do desprendimento dos filmes finos de ZrN e ZrSiN depositados sobre o aço AISI 304L, os dados obtidos nos ensaios de OCP e EIE foram inconclusivos e por esse motivo, os substratos foram reaproveitados para novas deposições de filmes finos, conforme descrito no item 4.2.

5.2 PARTE II

Assim, como na primeira parte, neste estágio do trabalho, os filmes finos depositados pela técnica de *magnetron sputtering* sobre a superfície do aço AISI 304L se soltaram após algumas horas de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/v), deixando a solução com coloração dourada, como na Figura 5.1. Os filmes finos de ZrN e ZrSiN, nas diferentes porcentagens de Si, também apresentaram desprendimento do substrato, conforme visto na Figura 5.2.

Da mesma forma que na parte I, os dados obtidos nos ensaios de OCP e EIE foram inconclusivos e os resultados díspares.

5.3 PARTE III

5.3.1 Análises dos Resultados Individuais

Para todos os procedimentos, cujos resultados são apresentados a seguir, primeiramente, foram realizadas, em triplicatas, as medidas de OCP por, no mínimo uma hora, para determinação do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e construção do diagrama dos potenciais de corrosão em função do tempo.

Em seguida, para todas as amostras, também em triplicatas, foram obtidas medidas de EIE, realizadas no OCP previamente estabelecido, e construídos diagramas de Nyquist e de Bode e dos respectivos circuitos equivalentes utilizados para a realização do ajuste visando a obtenção dos parâmetros de R_s (resistência da solução), R_p (resistência à polarização) e outros.

5.3.1.1 Amostra de aço AISI 430 sem recobrimento

Na Figura 5.3 estão relacionados os valores do potencial de corrosão em função do tempo, para os ensaios de OCP, aos quais foram submetidos a amostra de aço AISI 430 sem recobrimento, podendo observar que os valores do OCP, nas três medidas, sofreram decréscimo até a estabilização. Os valores do potencial foram de aproximadamente -0,36V, -0,339V e -0,368V, o potencial médio igual a $(-0,356 \pm 0,015)$ V.

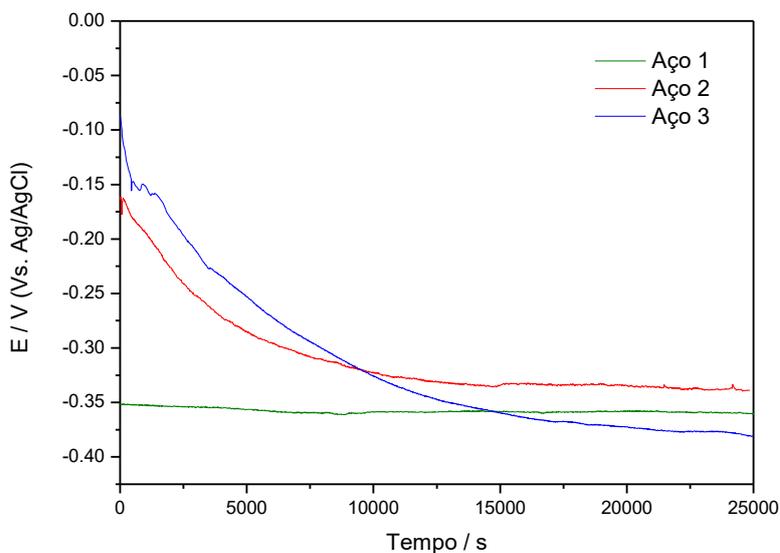


Figura 5.3 - Potencial de circuito aberto da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

No diagrama de Nyquist (Figura 5.4), observa-se um semicírculo característico, possivelmente, referente ao processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

A Figura 5.5 apresenta o diagrama de Bode, no qual é notada a presença de um ponto de inflexão do módulo da impedância na faixa de 1 a 1000 Hz, confirmando a existência de um arco capacitivo.

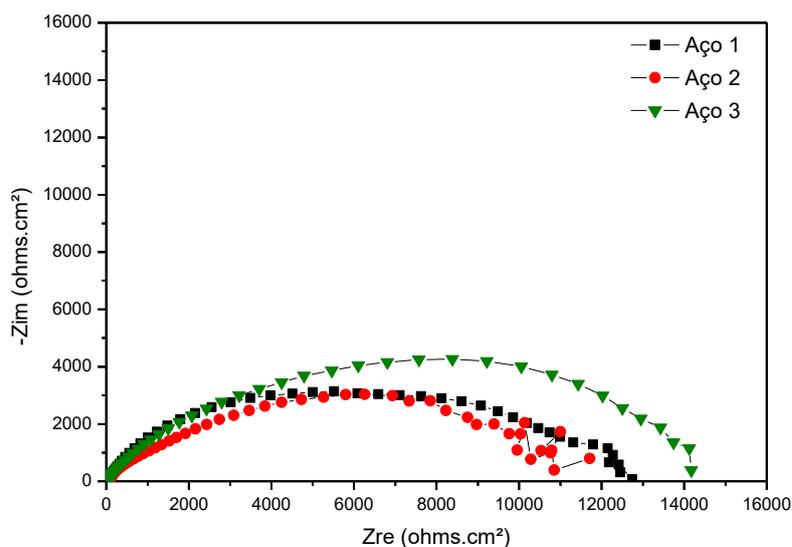


Figura 5.4 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

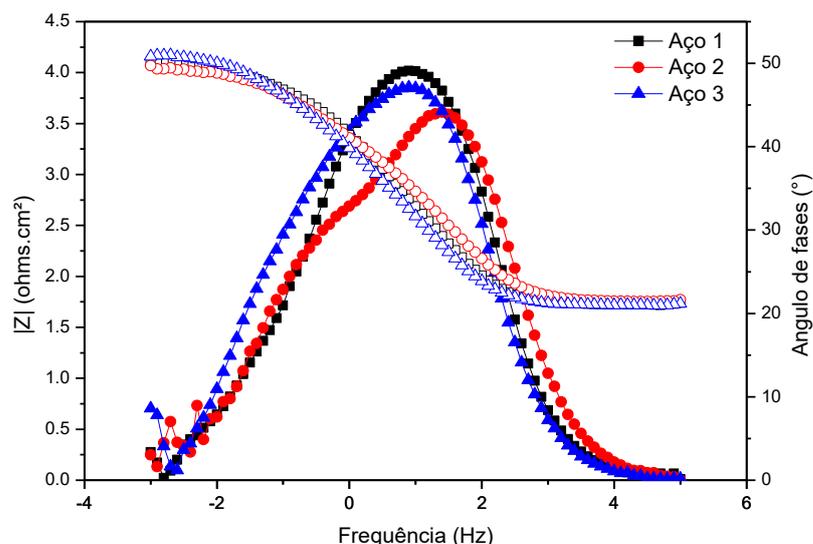


Figura 5.5 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

A partir dos resultados obtidos nos diagramas de Nyquist e Bode, foi proposto, o circuito equivalente apresentado na Figura 5.6 (FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2015).

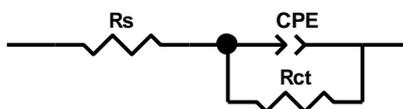


Figura 5.6 - Circuito equivalente para a amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para os experimentos do aço AISI 430 sem recobrimento, de acordo com o circuito equivalente apresentado na qual o elemento R_s é a resistência da solução, R_{ct} é a resistência à polarização (R_p) e CPE é um elemento de constante de fase, com o objetivo de considerar o comportamento eletroquímico de sistemas que não corresponde exatamente a uma pura capacitância, devido às heterogeneidades superficiais provenientes da superfície, da porosidade ou da distribuição não homogênea das propriedades de superfície do eletrodo de trabalho (XU *et al.*, 2015). Valores abaixo de 1 para o n indicam o afastamento do comportamento ideal de um capacitor, justificando o emprego do CPE no lugar de um capacitor ideal. As resistências da solução apresentaram valores próximos, em torno de $52,69 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $54,88 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $51,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, com valor médio de $(52,92 \pm 1,51) \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabela 5.1 – Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE dos experimentos da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

Elemento	Aço 1	Aço 2	Aço 3
	Valor		
R_s	52,69 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	54,88 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	51,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
CPE-T	$7,6607 \times 10^{-5}$ F.cm ²	$8,1041 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$ F.cm ²
N	0,80257	0,72254	0,77645
R_{ct}	7008 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	5271 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	6537 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

A Figura 5.7 representa os valores de resistência de polarização (R_{p}), obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão, e que apresentaram valores, assim como R_s , também próximos, quais sejam, 7008 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 5271 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ e 6537 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, com valor médio de $(6272 \pm 9 \times 10^3) \Omega \cdot \text{cm}^2$.

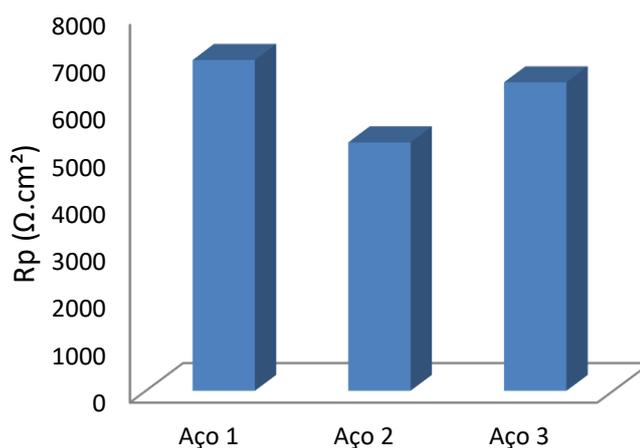


Figura 5.7 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

Para melhor compreensão a respeito da variação dos valores das resistências à corrosão do aço AISI 430 sem recobrimento, as Figuras 5.8 e 5.9 apresentam micrografias eletrônicas de varredura obtidas, respectivamente, da superfície e do perfil da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

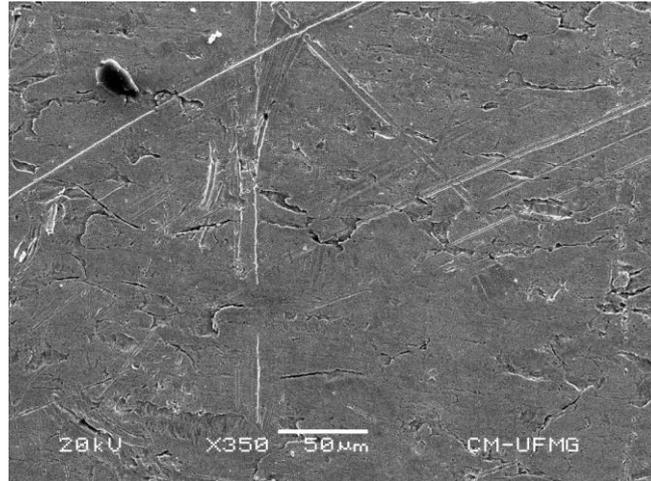


Figura 5.8 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

Pela Figura 5.8, observa-se algumas regiões da superfície da amostra de aço com um maior número de ranhuras e defeitos. O primeiro ensaio de EIE, por ter apresentado uma maior resistência à polarização, possivelmente foi realizado em uma área mais uniforme da amostra do aço, enquanto que o segundo ensaio, por ter apresentado um pequeno valor de resistência à polarização, foi realizado em uma área que apresentava um maior número de ranhuras e defeitos na superfície da amostra.

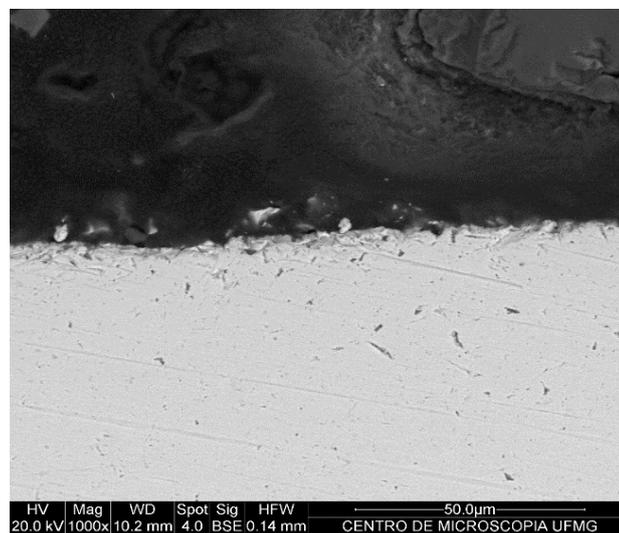


Figura 5.9 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento.

A Tabela 5.2 apresenta os elementos detectados, através da caracterização pela Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS), na superfície da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento e as porcentagens semi quantitativas, em massa, na área analisada. É apresentado, no Anexo, o espectro de EDS respectivo aos dados visualizados na referida tabela. A alta porcentagem semi

quantitativa, em massa, de carbono, provavelmente, se deu por contaminação de algum resíduo carbonoso na superfície do aço e resíduo da lixa.

Tabela 5.2 – Elementos detectados por EDS na superfície da amostra do aço AISI 430 sem recobrimento e as porcentagens semi quantitativas, em massa.

ELEMENTO	m%
C	25,73
Si	5,46
Cr	10,83
Fe	57,98
Total = 100	

5.3.1.2 Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrN

Os valores de OCP obtidos pelos ensaios com a amostra do aço AISI 430 recoberto pelo filme de ZrN, ora denominada ZrN, estão apresentados na Figura 5.10, onde é possível observar que para os dois primeiros ensaios, o potencial apresentou um decréscimo e posteriormente um acréscimo até se estabilizar aproximadamente a -0,255V e -0,263V. No terceiro ensaio, o potencial apresentou um acréscimo até estabilizar em torno de -0,104V. O valor médio de OCP apresentado pela amostra ZrN foi igual a $(-0,207 \pm 0,090)$ V.

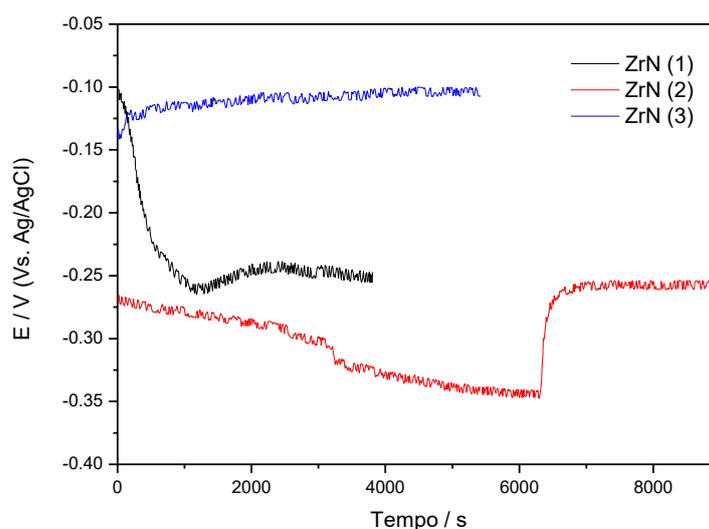


Figura 5.10 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrN.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 estão apresentados os diagramas de Nyquist e Bode com os resultados experimentais de EIE obtidos pela amostra ZrN. A partir destes resultados foi proposto o circuito equivalente apresentado na Figura 5.13, assim como também foi apresentado por XU *et al.* (2015). Através dos diagramas, foi possível identificar pelo menos duas interfaces eletroquímicas, possivelmente, características de processo difusivo. No Diagrama de Nyquist (Figura 5.11), observa-se um primeiro semicírculo em frequências mais elevadas característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface revestimento/solução eletrolítica. O segundo semicírculo, em regiões de frequências mais baixas, está relacionado com a reação transferência de carga entre o revestimento ZrN e o substrato. No diagrama de Bode (Figura 5.12) pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão no diagrama do módulo da impedância *versus* a frequência, e dois máximos no diagrama do ângulo de fase *versus* a frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos (BATISTA, 2013). É possível perceber, através dos diagramas que existe heterogeneidade no processo de revestimento.

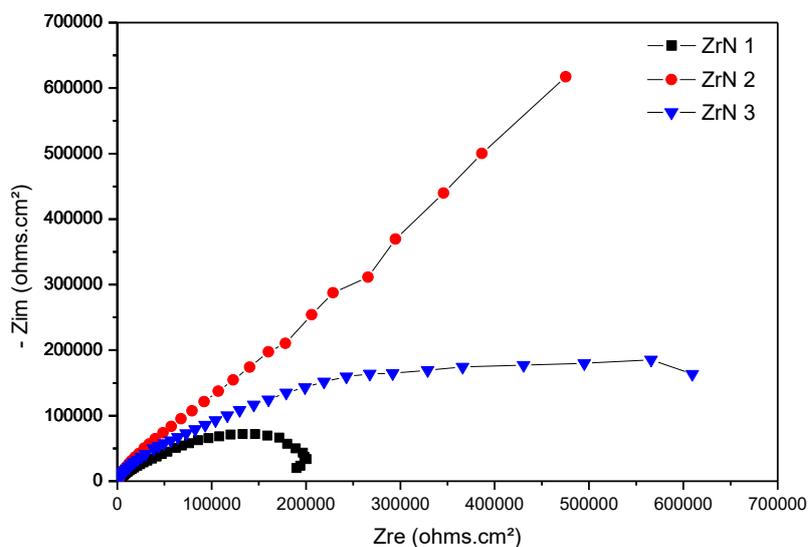


Figura 5.11 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrN.

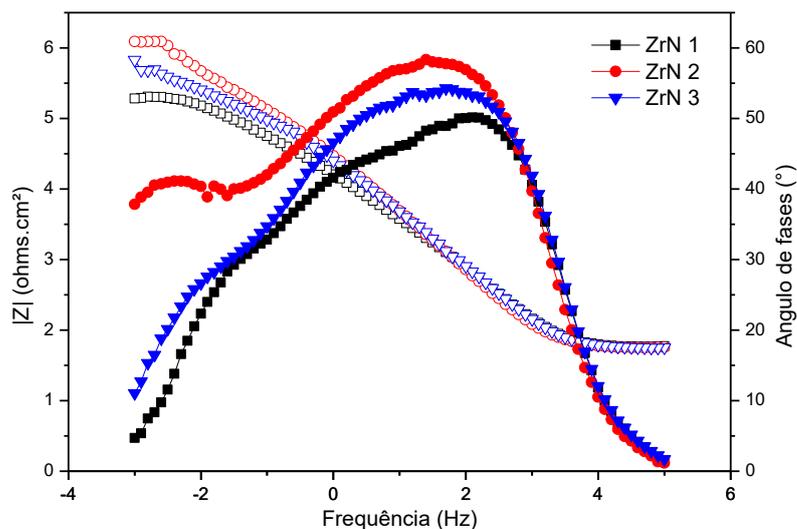


Figura 5.12 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrN.

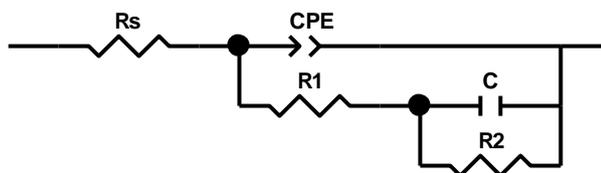


Figura 5.13 - Circuito equivalente para a amostra ZrN.

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos, onde o elemento R1 representa a resistência de transferência de carga, C a capacitância do revestimento ZrN, R2 a resistência à difusão dos íons no revestimento ZrN, e CPE o elemento de fase constante relacionada à dupla-camada (XU *et al.*, 2015). A resistência à polarização (Rp), neste caso, é a soma dos valores de R1 e R2.

Tabela 5.3 – Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE dos experimentos da amostra ZrN.

Elemento	ZrN 1	ZrN 2	ZrN 3
	Valor		
Rs	55,24 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	55,58 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	54,73 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
CPE	$8,3595 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$5,6416 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$6,3451 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$
N	0,79115	0,8584	0,82205
R1	13919 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	63470 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	36951 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
C	$6,3288 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$1,5219 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$2,632 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$
R2	45093 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	67207 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	74602 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Rp	$5,9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$1,3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$1,1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$

As resistências da solução (R_s) apresentaram valores próximos, em torno de $55,24 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $55,58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $54,73 \Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto que as resistências à polarização (R_p), referentes à amostra ZrN, apresentaram valores diferentes, quais sejam, $5,9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1,3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $1,1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e $R_{p\text{méd}} = (10,0 \times 10^4 \pm 3,7 \times 10^4) \Omega \cdot \text{cm}^2$. A Figura 5.14 representa os valores de R_p para o sistema em questão.

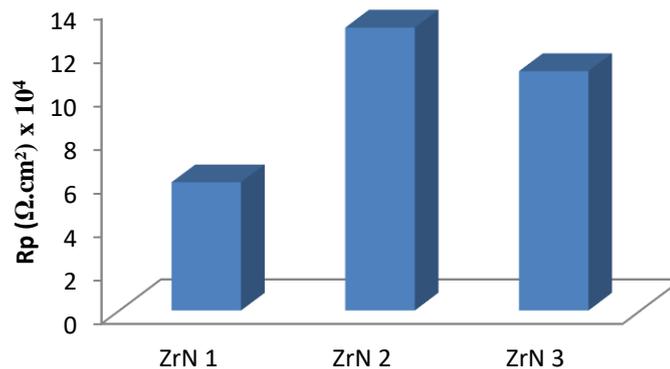


Figura 5.14 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrN.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam micrografias eletrônicas de varredura obtidas da amostra ZrN.

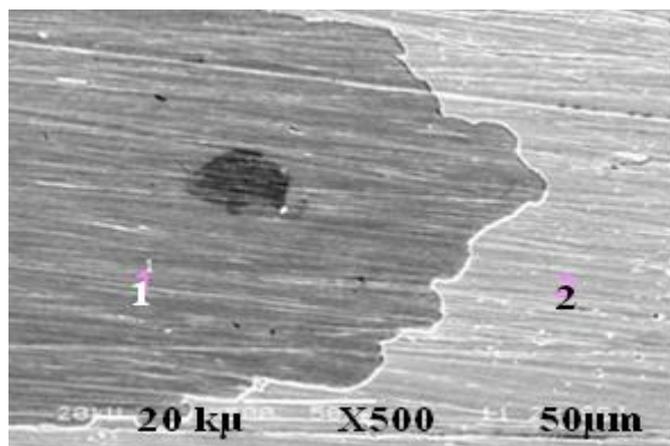


Figura 5.15 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície da amostra ZrN.

Na Figura 5.15, a superfície da amostra de ZrN foi analisada no microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários, tendo sido possível distinguir com clareza a existência de alterações topográficas na superfície. A região mais clara da micrografia representa a parte mais

alta, enquanto que a mais escura representa a área mais baixa da superfície analisada. A variação na topografia da amostra, possivelmente, indica que o filme fino de ZrN depositado sobre o substrato não apresenta uma espessura homogênea.

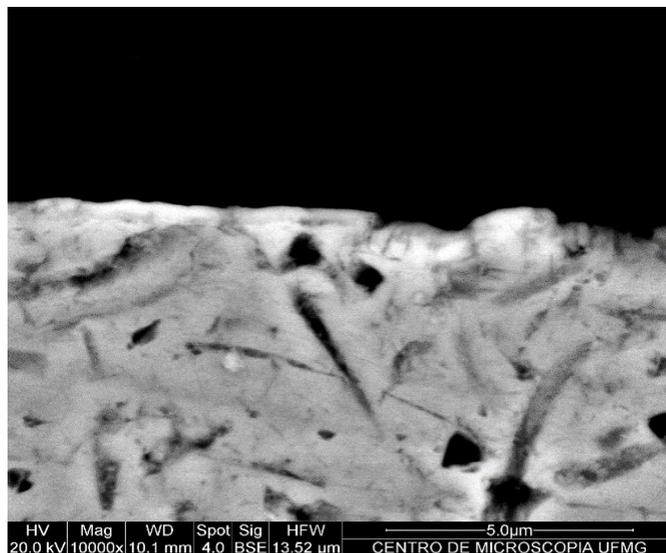


Figura 5.16 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da superfície da amostra de ZrN.

Na Figura 5.16, onde é mostrado o perfil da amostra de ZrN, percebe-se a dificuldade em identificar a presença do filme fino de ZrN e, conseqüentemente, a sua espessura. O perfil da superfície da amostra foi analisado com elétrons retroespalhados, o que permitiu distinguir a presença de áreas na superfície da amostra de acordo com a variação de composição da mesma (MALISKA, 2014), dessa maneira elementos com números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra (MANSUR, 2014). Assim, é possível observar o contraste entre a base da amostra, no caso o aço AISI 430, e o filme fino de ZrN, podendo-se ainda notar que o filme fino não se encontra depositado de forma homogênea.

As análises de MEV e EDS, apesar das várias tentativas dos técnicos responsáveis pela operação dos aparelhos, não conseguiram detectar a espessura das camadas de recobrimento de nenhuma das amostras nas quais foram depositados os filmes finos. A dificuldade na detecção, possivelmente, foi pela espessura muito pequena dos recobrimentos ou pelo arrancamento dos filmes finos depositados durante o lixamento das rebarbas do substrato provocadas pelo corte das amostras.

A Tabela 5.4 apresenta os elementos detectados através da caracterização por EDS na amostra de ZrN-aço e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, nas áreas determinadas pelos numerais 1 e 2 na Figura 5.15. São apresentados no Anexo os espectros de EDS referentes aos dados apresentados na Tabelas 5.4.

Tabela 5.4 – Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrN e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referentes às áreas 1 e 2 da Figura 5.15.

ELEMENTO	Área 1	Área 2
	m%	m%
B	64,83	-
C	-	41,55
Si	0,15	-
Cr	6,65	-
Fe	28,38	11,68
Zr	-	41,28
	Total = 100	Total = 100

Pelos resultados apresentados pelo EDS realizado nas duas áreas com topografia distintas da Figura 5.15, referente à superfície da amostra do recobrimento ZrN, verifica-se a existência de áreas com composições químicas diferentes, o que determina um comportamento eletroquímico também distinto para as duas áreas e que pode justificar os valores diferentes das resistências à polarização apresentadas pela amostra. Segundo os resultados do EDS, o filme fino de ZrN não é contínuo sobre a amostra, apresentando falhas. Na área 1 não foi detectada a presença de Zr e ainda assim foi detectada uma pequena porcentagem de Si, possivelmente, por contaminação.

5.3.1.3 Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN com potência aplicada no alvo de Si de 10W

Na Figura 5.17, são apresentados os valores de OCP para a amostra denominada ZrSiN 10W, podendo ser observado que, no primeiro ensaio, o potencial se estabilizou em torno de -0,291V. No caso do segundo e terceiro ensaios, o potencial apresentou um decréscimo até se estabilizar aproximadamente a -0,272V e -0,26V. O valor do potencial médio foi igual a $(-0,274 \pm 0,015)$ V.

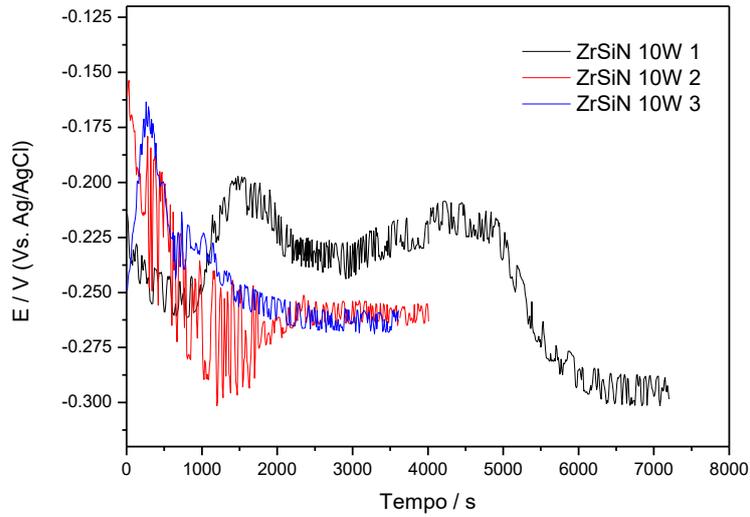


Figura 5.17 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 10W.

Os resultados experimentais de EIE estão apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figuras 5.18 e 5.19, respectivamente, e o circuito equivalente proposto está representado na Figura 5.20.

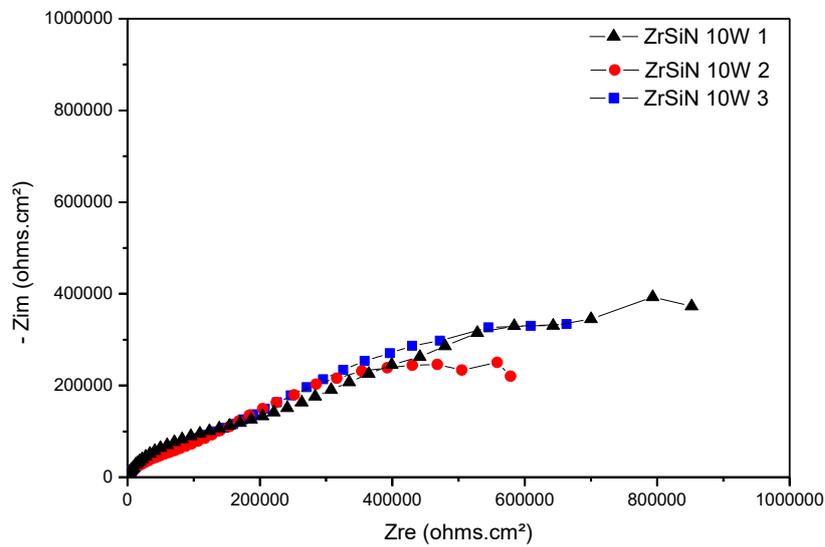


Figura 5.18 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 10W.

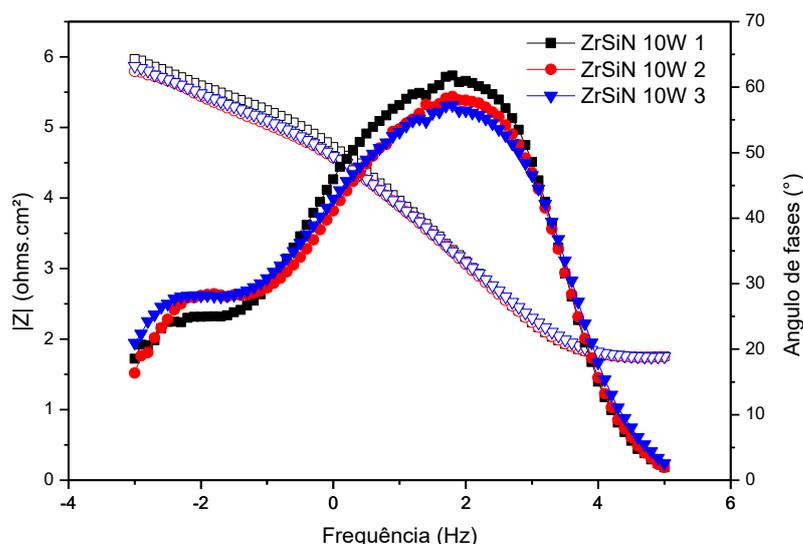


Figura 5.19 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 10W.

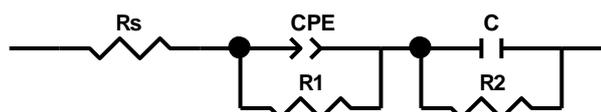


Figura 5.20 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 10W.

Através dos referidos diagramas, é possível identificar ao menos duas interfaces eletroquímicas, possivelmente, característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. No diagrama de Nyquist (Figura 5.18) é notado um primeiro semicírculo na região das frequências elevadas e que é característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface revestimento/solução eletrolítica. O segundo semicírculo, em regiões de frequências mais baixas, está relacionado com a reação transferência de carga entre o revestimento ZrSiN e o substrato. O diagrama de Bode (Figura 5.19) apresenta dois pontos de inflexão no diagrama do módulo da impedância *versus* a frequência, e dois máximos no diagrama do ângulo de fase *versus* a frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos (BATISTA, 2013). Dessa maneira, R1 seria uma resistência relacionada a uma possível transferência de cargas na interface existente entre o revestimento de ZrSiN com a solução e R2 é a resistência à difusão dos íons no revestimento ZrN. Novamente, Rp é a soma dos valores de R2 e R3.

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos nos três experimentos da amostra de ZrSiN 10W.

Tabela 5.5 – Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE dos experimentos da amostra ZrSiN 10W.

Elemento	ZrSiN 10W 1	ZrSiN 10W 2	ZrSiN 10W 3
	Valor		
R_s	55,13 $\Omega.cm^2$	53,38 $\Omega.cm^2$	54,08 $\Omega.cm^2$
CPE-T	$7,0392 \times 10^{-6}$ F.cm ²	$4,979 \times 10^{-6}$ F.cm ²	$5,412 \times 10^{-6}$ F.cm ²
N	0,8309	0,83438	0,80659
R_1	9561 $\Omega.cm^2$	29819 $\Omega.cm^2$	34136 $\Omega.cm^2$
C	$2,7292 \times 10^{-6}$ F.cm ²	$7,9526 \times 10^{-6}$	$7,7679 \times 10^{-6}$ F.cm ²
R_2	99998 $\Omega.cm^2$	90901 $\Omega.cm^2$	115700 $\Omega.cm^2$
R_p	$1,1 \times 10^5$ $\Omega.cm^2$	$1,2 \times 10^5$ $\Omega.cm^2$	$1,5 \times 10^5$ $\Omega.cm^2$

As resistências da solução (R_s) apresentaram valores próximos, iguais a 55,13 $\Omega.cm^2$, 53,38 $\Omega.cm^2$ e 54,08 $\Omega.cm^2$, e a $R_{s\text{média}}$ foi igual a $(54,20 \pm 0,88)$ V.

A Figura 5.21 representa os valores de R_p para a amostra de ZrSiN 10W, quais sejam, $1,1 \times 10^5$ $\Omega.cm^2$, $1,2 \times 10^5$ $\Omega.cm^2$ e $1,5 \times 10^5$ $\Omega.cm^2$, sendo o valor de $R_{p\text{média}}$ igual a $(1,3 \times 10^5 \pm 2,1 \times 10^4)$ $\Omega.cm^2$.

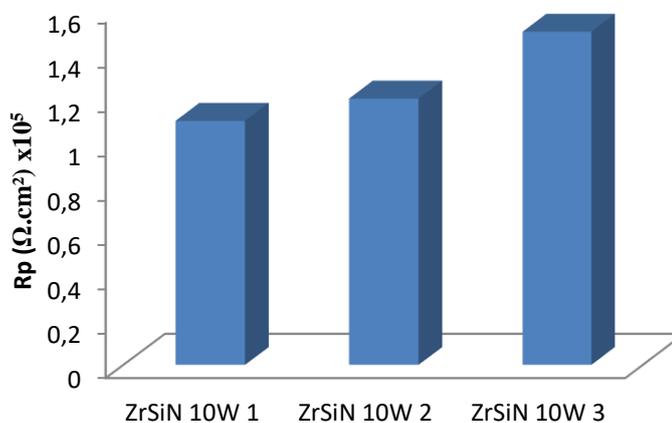


Figura 5.21 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 10W.

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam micrografias eletrônicas de varredura obtidas da superfície e perfil da amostra ZrSiN 10W.

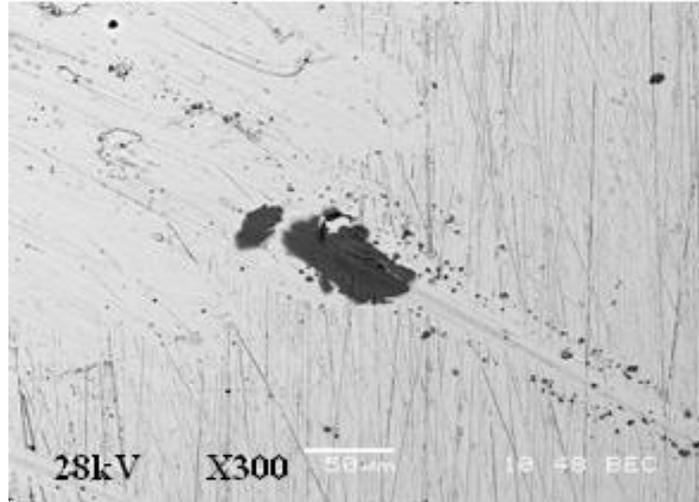


Figura 5.22 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados da superfície da amostra ZrSiN 10W.

Na Figura 5.22, a superfície da amostra de ZrSiN 10W foi analisada no microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados e a diferença de tonalidade nesta superfície indica uma heterogeneidade da composição do filme fino depositado.

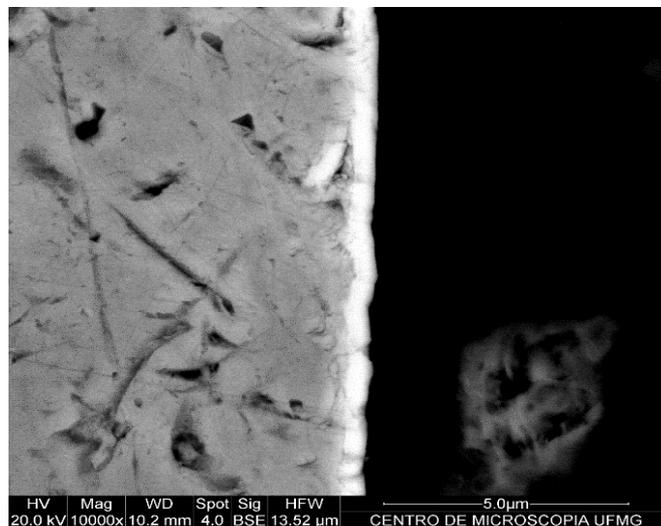


Figura 5.23 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 10W.

Na Figura 5.23, a imagem de perfil da amostra de ZrSiN 10W foi ampliada em 10.000 vezes e analisada por elétrons retroespalhados, percebendo-se a presença de um filme fino, homogêneo, na área analisada, corroborando com os valores próximos obtidos para as resistências à polarização através do circuito equivalente proposto.

A Tabela 5.6 apresenta os elementos detectados, através da caracterização por EDS, na amostra de ZrSiN 10W, e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, nas áreas de coloração escura e clara, identificadas visualmente na Figura 5.22. Os espectros de EDS referentes aos dados apresentados nas Tabelas 5.6 estão disponíveis no Anexo.

Os resultados apresentados pela análise de EDS realizada nas duas áreas com composição química distintas da Figura 5.22, referente à superfície da amostra de ZrSiN 10W, confirmam a existência do filme fino ZrSiN recobrimo a amostra de aço e demonstram a existência de áreas com composições diferentes, entretanto, a heterogeneidade nas áreas examinadas não comprometeu a homogeneidade geral da superfície da amostra, conforme é observado na Figura 5.23 e pelos resultados obtidos dos valores de Rp. Na área de coloração mais escura, a porcentagem em massa de Zr é muito pequena (0,49%), enquanto que na região de coloração mais clara, a porcentagem desse mesmo elemento é 48,38%. Os valores de Si também são diferentes para as duas áreas.

Tabela 5.6 – Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 10W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referente às áreas de coloração escura e clara identificadas visualmente na Figura 5.22.

ELEMENTO	Área escura	Área clara
	m%	m%
B	19,30	2,92
C	2,72	10,49
Al	0,08	0,18
Si	0,34	0,20
Ca	0,41	0,39
Cr	12,80	7,00
Mn	0,89	0,83
Fe	62,97	29,62
Zr	0,49	48,38
	Total = 100,00	Total = 100,00

5.3.1.4 Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN com potência aplicada no alvo de Si de 25W

A Figura 5.24 apresenta os valores de OCP para a amostra denominada ZrSiN 25W, observado que, no primeiro e segundo ensaios, o potencial aumentou até se estabilizar em torno de -0,065V e -0,062V, enquanto que no terceiro ensaio, o potencial apresentou um decréscimo até se estabilizar aproximadamente a -0,356V. O valor médio obtido do potencial foi igual a $(-0,161 \pm 0,169)$ V.

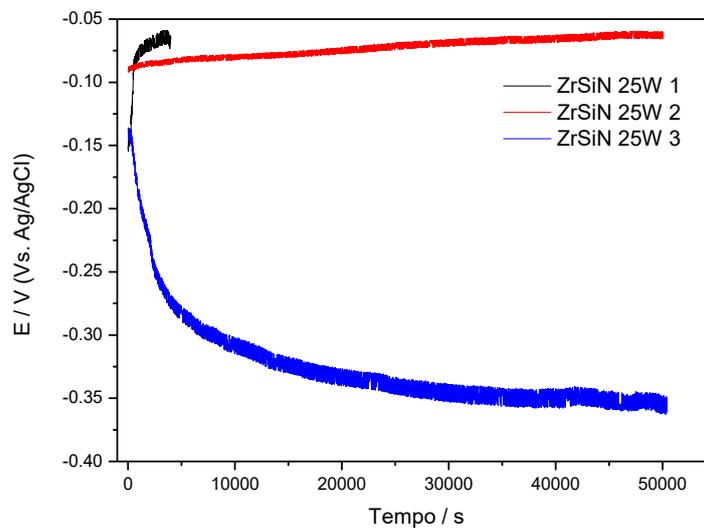


Figura 5.24 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 25W.

As Figuras 5.25 e 5.26, respectivamente, apresentam os diagramas de Nyquist e Bode obtidos através dos resultados experimentais da EIE para a amostra ZrSiN 25W e na Figura 5.27 é mostrado o circuito equivalente proposto.

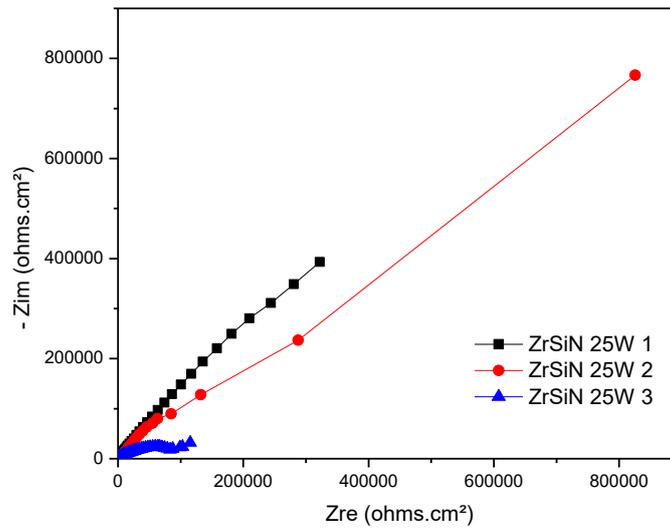


Figura 5.25 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 25W.

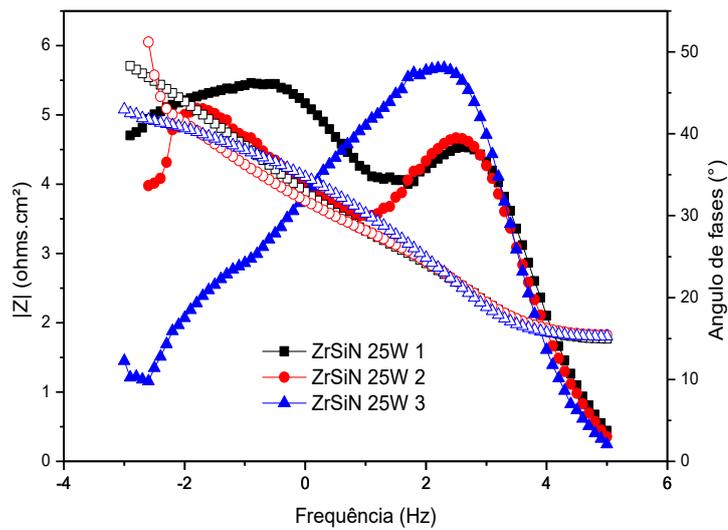


Figura 5.26 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 25W.

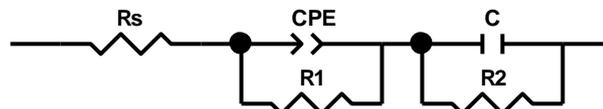


Figura 5.27 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 25W.

Assim como ocorreu nos diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir dos resultados de EIE para a amostra ZrSiN 10W, nos diagramas referentes à amostra ZrSiN 25W também é possível identificar, pelo menos, duas interfaces eletroquímicas, possivelmente, características de processo de cinética de reação por transferência de carga, através da análise dos diagramas. No

Diagrama de Nyquist (Figura 5.25), observa-se um primeiro semicírculo em frequências mais elevadas característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface revestimento/solução eletrolítica. O segundo semicírculo, em regiões de frequências mais baixas, está relacionado com a reação transferência de carga entre o revestimento ZrSiN e o substrato. No diagrama de Bode (Figura 5.26) pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão no diagrama do módulo da impedância *versus* a frequência, e dois máximos no diagrama do ângulo de fase *versus* a frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos (BATISTA, 2013).

A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos referentes aos experimentos da amostra ZrSiN 25W.

Tabela 5.7 – Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra ZrSiN 25W.

Elemento	ZrSiN 25W 1	ZrSiN 25W 2	ZrSiN 25W 3
	Valor		
Rs	53,38 Ω .cm ²	61,01 Ω .cm ²	53,2 Ω .cm ²
CPE	1,87x10 ⁻⁵ F.cm ²	9,31x10 ⁻⁶ F.cm ²	1,70x10 ⁻⁵ F.cm ²
N	0,66472	0,76562	0,67038
R1	2324 Ω .cm ²	6092 Ω .cm ²	12116 Ω .cm ²
C	2,09x10 ⁻⁵ F.cm ²	1,78x10 ⁻⁵ F.cm ²	1,60x10 ⁻⁵ F.cm ²
R2	17481 Ω .cm ²	18646 Ω .cm ²	27411 Ω .cm ²
Rp	2,0x10 ⁴ Ω .cm ²	2,5x10 ⁴ Ω .cm ²	4,0x10 ⁴ Ω .cm ²

Conforme dados constantes na Tabela 5.7, verifica-se que as resistências da solução apresentaram valores próximos e média igual a (55,9 ± 4,5) V.

As resistências à polarização da amostra ZrSiN 25W apresentaram valores com a mesma dimensão e valor médio igual a (2,8x10⁴ ± 1,0x10³) Ω .cm².

A Figura 5.28 representa os valores de Rp para a amostra de ZrSiN 25W obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão.

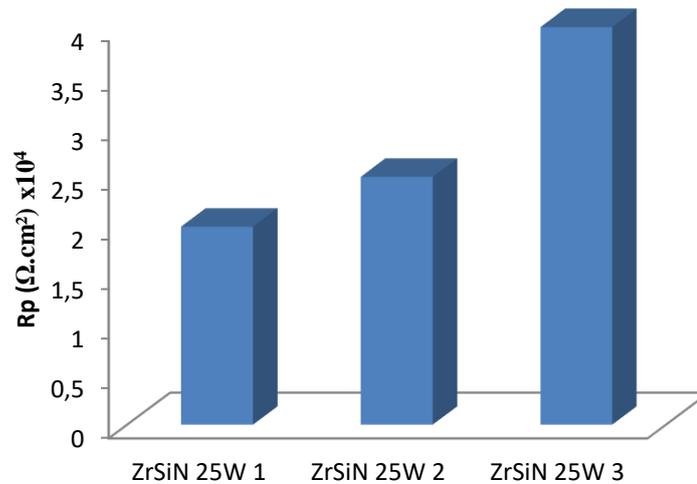


Figura 5.28 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 25W.

A Figura 5.29 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura obtida da amostra ZrSiN 25W através de elétrons retroespalhados, sendo possível analisar que na superfície da amostra em questão, devido à diferença de tonalidade na superfície, existe uma heterogeneidade da composição do filme fino depositado de ZrSiN.

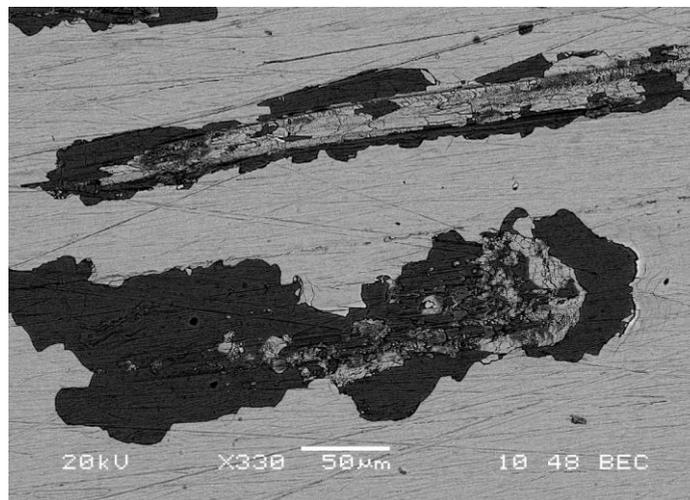


Figura 5.29 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados da superfície da amostra ZrSiN 25W.

A Figura 5.30 mostra uma micrografia do perfil da amostra de ZrSiN 25W e é possível identificar fragmentos do filme fino de ZrSiN, demonstrando falhas na deposição do filme fino sobre o substrato.

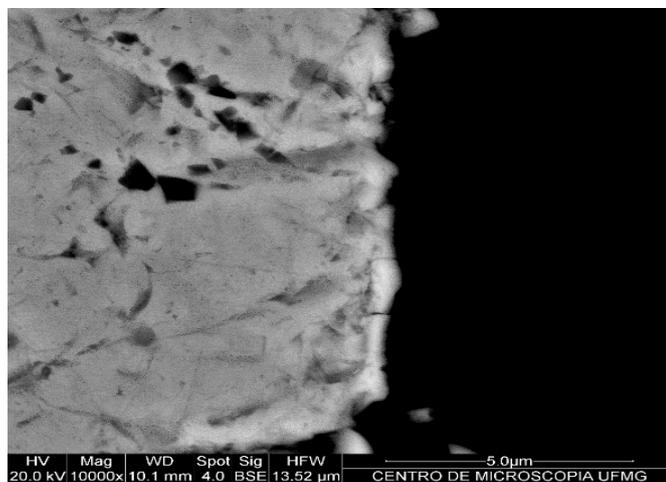


Figura 5.30 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 25W.

A Tabela 5.8 apresenta os elementos detectados através da caracterização pela EDS, na superfície da amostra de ZrSiN 25W, e suas respectivas porcentagens semi quantitativas, em massa, em duas áreas de coloração distintas identificadas visualmente na Figura 5.29, sendo que os espectros de EDS referentes aos dados apresentados encontram-se no Anexo.

Conforme dados da Tabela 5.8, verifica-se a existência de áreas com composições diferentes, conforme era esperado em virtude da diferença de coloração. Na área de coloração escura, a porcentagem em massa de Zr é 0,65% e de Fe é 78,57%, enquanto que na região de coloração clara, a porcentagem de Zr é 46,86% e de Fe é 29,00%. Além disso, a porcentagem de Si na região clara é quase o dobro da porcentagem desse elemento na outra área. Há evidências da existência do filme fino ZrSiN recobrindo a amostra, apesar de não apresentar espessura homogênea.

Embora tenham sido constatadas falhas no filme fino de ZrSiN depositado sobre o substrato, conforme Figuras 5.29 e 5.30 e dados da Tabela 5.8, estas parecem não terem alterado a capacidade de proteção do filme fino depositado, pois os valores das resistências à polarização encontradas foram bastante semelhantes.

Tabela 5.8 – Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 25W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referente às áreas de coloração escura e clara identificadas visualmente na Figura 5.29.

ELEMENTO	Área escura	Área clara
	m%	m%
C	3,86	14,39
Al	0,14	0,18
Si	0,52	0,94
Ca	0,56	0,36
Cr	14,69	7,59
Mn	1,01	0,68
Fe	78,57	29,00
Zr	0,65	46,86
	Total = 100,00	Total = 100,00

5.3.1.5 Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN com potência aplicada no alvo de Si de 45W

Estão apresentados na Figura 5.31 os valores de OCP para a amostra denominada ZrSiN 45W, podendo ser observado que, no primeiro e segundo ensaios, o potencial decresceu até se estabilizar em torno de -0,257V e -0,0825V, respectivamente. No terceiro ensaio, o potencial aumentou até se estabilizar aproximadamente a -0,09V. O valor médio do OCP para a amostra ZrSiN 45W foi igual a $(-0,143 \pm 0,099)$ V.

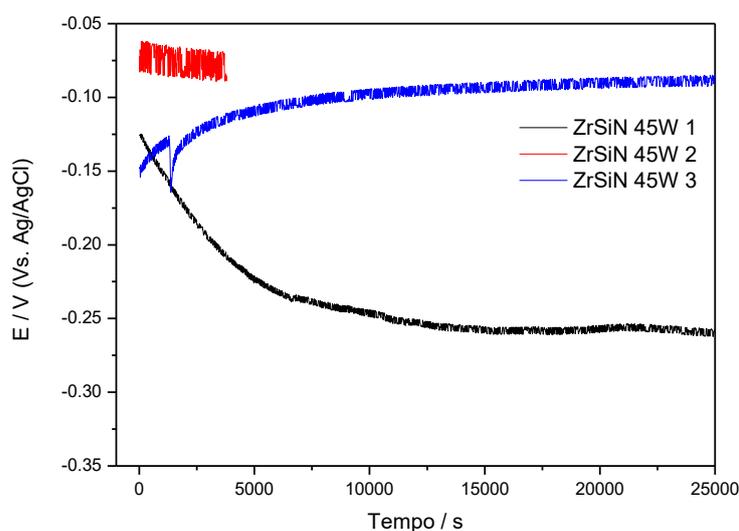


Figura 5.31 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 45W.

Os resultados experimentais da EIE estão apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figuras 5.32 e 5.33, respectivamente, e na Figura 5.34 encontra-se o modelo de circuito equivalente obtido.

Assim como ocorreu nos resultados da EIE referentes às amostras ZrSiN 10W e ZrSiN 25W, através da análise dos diagramas, foram identificadas, pelo menos, duas interfaces eletroquímicas, possivelmente, características de processo de cinética de reação por transferência de carga. No Diagrama de Nyquist (Figura 5.32), observa-se um primeiro semicírculo em frequências mais elevadas característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface revestimento/solução eletrolítica. O segundo semicírculo, em regiões de frequências mais baixas, está relacionado com a reação transferência de carga entre o revestimento ZrSiN e o substrato. No diagrama de Bode (Figura 5.33), pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão no diagrama do módulo da impedância *versus* a frequência, e dois máximos no diagrama do ângulo de fase *versus* a frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos (BATISTA, 2013).

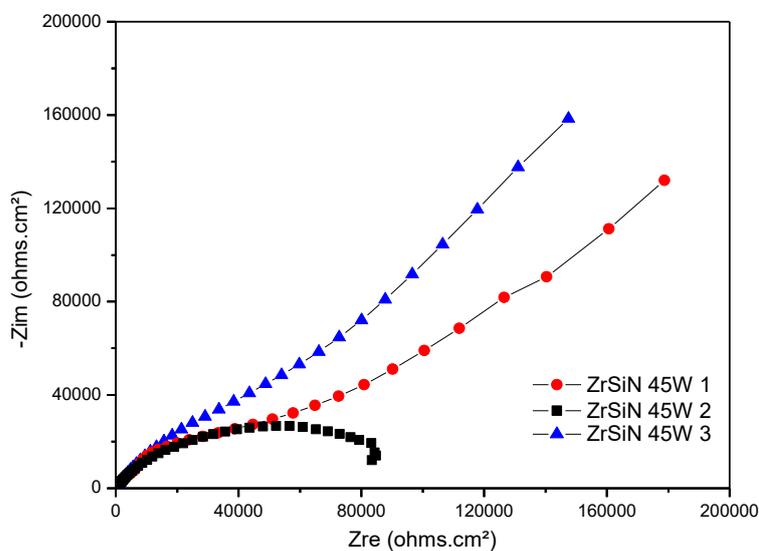


Figura 5.32 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 45W.

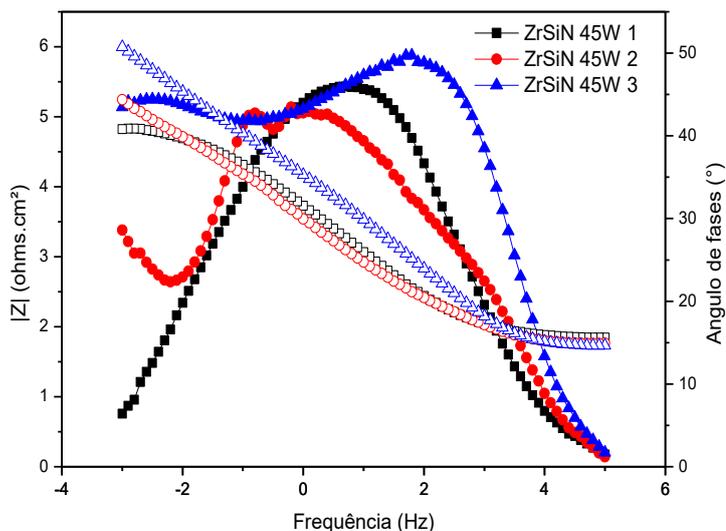


Figura 5.33 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 45W.

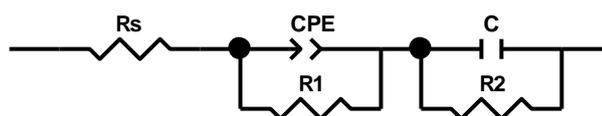


Figura 5.34 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 45W.

A Tabela 5.9 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos nos experimentos de EIE com amostra ZrSiN 45W.

Tabela 5.9 – Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE dos experimentos da amostra ZrSiN 45W.

Elemento	ZrSiN 45W 1	ZrSiN 45W 2	ZrSiN 45W 3
	Valor		
Rs	53,19 Ω .cm ²	61,42 Ω .cm ²	51,54 Ω .cm ²
CPE	9,6757x10 ⁻⁵ F.cm ²	4,0949x10 ⁻⁵ F.cm ²	1,5308x10 ⁻⁵ F.cm ²
N	0,58173	0,7048	0,73733
R1	886,6 Ω .cm ²	4582 Ω .cm ²	7086 Ω .cm ²
C	4,4389x10 ⁻⁵ F.cm ²	2,4831x10 ⁻⁵ F.cm ²	1,3328x10 ⁻⁵ F.cm ²
R2	6159 Ω .cm ²	23303 Ω .cm ²	39685 Ω .cm ²
Rp	7,0x10 ³ Ω .cm ²	2,8x10 ⁴ Ω .cm ²	4,7x10 ⁴ Ω .cm ²

As resistências da solução apresentaram valores próximos e valor médio igual a (55,4 ±5,3) Ω .cm².

A Figura 5.35 representa os valores de R_p para a amostra ZrSiN 45W, obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão. As resistências à polarização da amostra ZrSiN 45W apresentaram valores bastante diferentes e média igual a $(2,7 \times 10^4 \pm 2,0 \times 10^4) \Omega \cdot \text{cm}^2$.

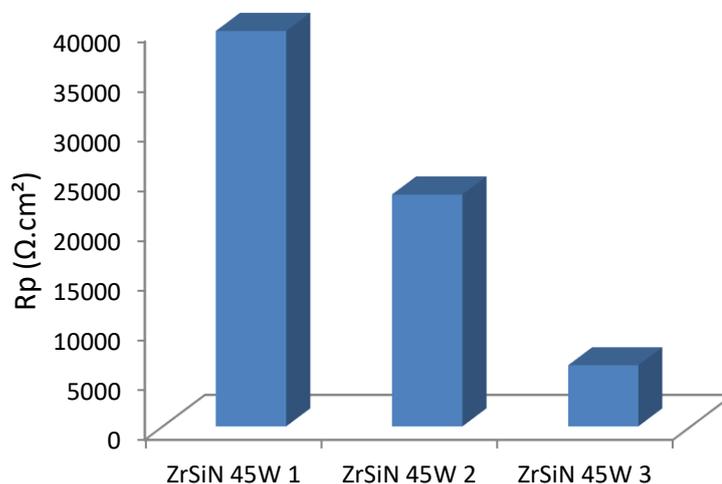


Figura 5.35 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 45W.

Na Figura 5.36 é apresentada a superfície da amostra de ZrSiN 45W analisada através do microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários, tendo sido observado alterações topográficas na superfície, o que leva a supor que a espessura do filme fino de ZrSiN 45W não é uniforme.

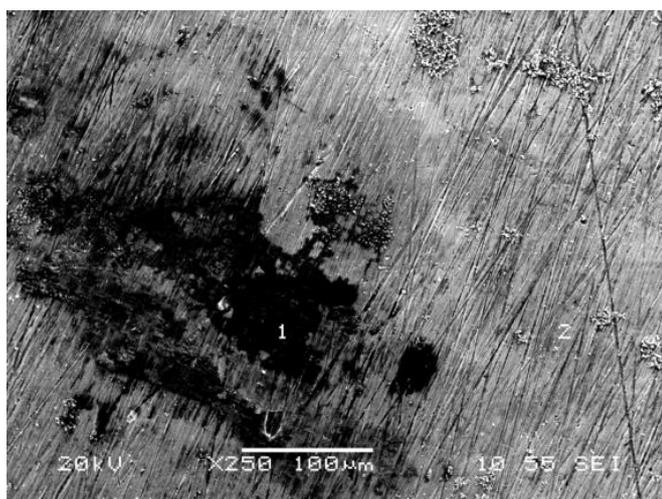


Figura 5.36 - Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários da superfície da amostra ZrSiN 45W.

O perfil da amostra ZrSiN 45W também foi analisado no MEV por elétrons secundários e a imagem obtida está apresentada na Figura 5.37. É possível observar a presença do filme fino de ZrSiN sobre o substrato, apesar de ver que o filme, provavelmente, não encontra depositado de maneira homogênea.

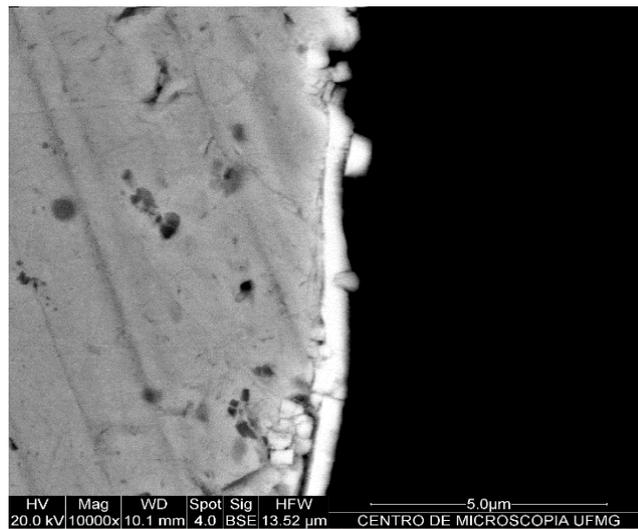


Figura 5.37 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 45W.

A Tabela 5.10 apresenta os elementos detectados, através da caracterização pela EDS, na superfície da amostra de ZrSiN 45W, e suas respectivas porcentagens semi quantitativas, em massa, nas áreas nº 1 (coloração escura) e nº 2 (coloração clara) da Figura 5.36. Os espectros do EDS referentes aos dados apresentados na Tabela 5.10 são apresentados no Anexo.

Tabela 5.10 – Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 45W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referente à área nº 1 (coloração escura) e à área nº 2 (coloração clara) da Figura 5.36.

ELEMENTO	Área 1 (coloração escura)	Área 2 (coloração clara)
	m%	m%
C	46,07	43,02
O	10,37	-
Si	0,75	1,07
Cr	2,48	3,66
Mn	0,16	0,21
Fe	10,02	15,57
Cu	2,32	-
Zr	27,82	36,47
	Total = 100,00	Total = 100,00

A variação na topografia da amostra de ZrSiN 45W, conforme Figura 5.36, possivelmente, indica que o filme fino de ZrSiN depositado sobre o substrato não apresenta uma espessura homogênea, conforme comprovado na análise de EDS que aponta que as porcentagens de Zr e Si na zona escura são inferiores à porcentagem dos mesmos elementos na zona clara da amostra. Segundo os dados da Tabela 5.10 há evidências de que o filme fino ZrSiN recobrindo a amostra não é homogêneo.

5.3.1.6 Amostra de aço AISI 430 recoberto pelo filme fino de ZrSiN com potência aplicada no alvo de Si de 75W

Os valores de OCP para a amostra denominada ZrSiN 75W estão apresentados na Figura 5.38, sendo observado que no segundo e no terceiro ensaios, o potencial aumentou até se estabilizar em torno de -0,018V e -0,086V. No primeiro ensaio, o potencial aumentou, decresceu rapidamente, mas retornou a aumentar até se estabilizar aproximadamente a -0,095V. O valor médio de OCP para esta amostra foi igual a $(-0,066 \pm 0,042)$ V.

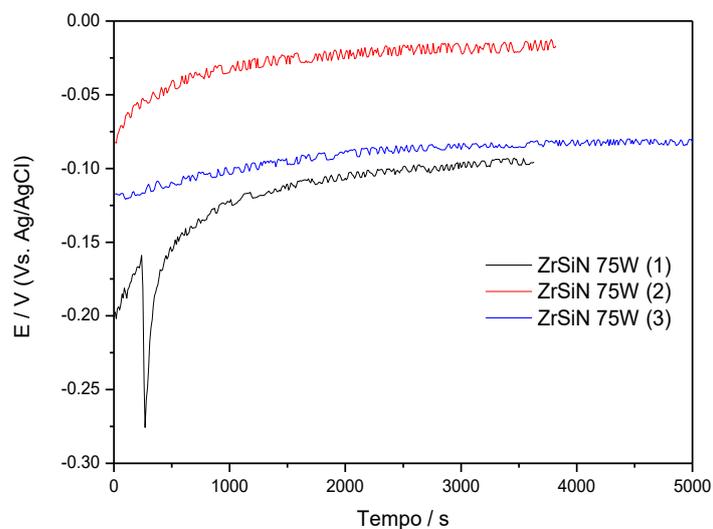


Figura 5.38 - Potencial de circuito aberto da amostra ZrSiN 75W.

Os resultados experimentais dos testes de EIE para a amostra de ZrSiN 75W estão apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figuras 5.39 e 5.40, respectivamente, e o circuito equivalente proposto na Figura 5.41, tendo sido possível identificar duas interfaces eletroquímicas, possivelmente, características de processo de cinética de reação por transferência de carga, através da análise dos diagramas, assim como ocorreu para as demais amostras recobertas com filme fino analisadas anteriormente.

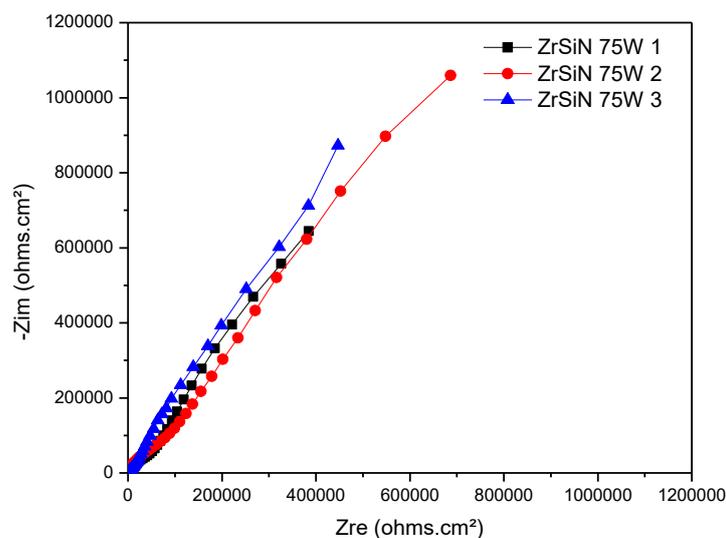


Figura 5.39 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 75W.

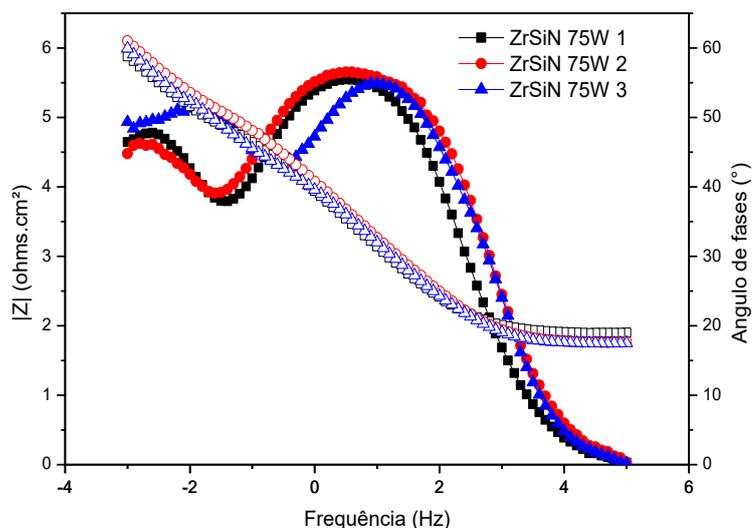


Figura 5.40 - Diagramas de Bode para os resultados experimentais da amostra ZrSiN 75W.

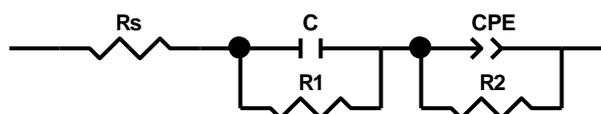


Figura 5.41 - Circuito equivalente para a amostra ZrSiN 75W.

Também foram observados no Diagrama de Nyquist (Figura 5.39) dois semicírculos, o primeiro em frequências mais elevadas, característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface revestimento/solução eletrolítica, e o segundo em regiões de frequências mais baixas, relacionado com a reação de transferência de carga entre o revestimento ZrSiN e o substrato.

No diagrama de Bode (Figura 5.40), pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão no diagrama do módulo da impedância *versus* a frequência, e dois máximos no diagrama do ângulo de fase *versus* a frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos (BATISTA, 2013).

A Tabela 5.11 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados experimentais da EIE para os experimentos com a amostra ZrSiN 75W. As resistências da solução apresentaram valores próximos e valor médio igual a $(64,01 \pm 12,84)$ V. As resistências à

polarização da amostra ZrSiN 75W apresentaram valores diferentes e média igual a $(1,7 \times 10^5 \pm 1,3 \times 10^5) \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabela 5.11 – Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE do segundo experimento da amostra ZrSiN 75W.

Elemento	ZrSiN 75W 1	ZrSiN 75W 2	ZrSiN 75W 3
	Valor		
Rs	78,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	57,48 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	55,75 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
C	$9,3762 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$1,3881 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$1,8254 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$
R1	14,22 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	6,94 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	19,35 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
CPE	$2,5492 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$1,8349 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$2,09 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$
N	0,80797	0,81358	0,82327
R2	$1,8003 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$2,8734 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$3,6954 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Rp	$1,8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$2,9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$3,7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$

A Figura 5.42 representa os valores de Rp para a amostra de ZrSiN 75W, obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão.

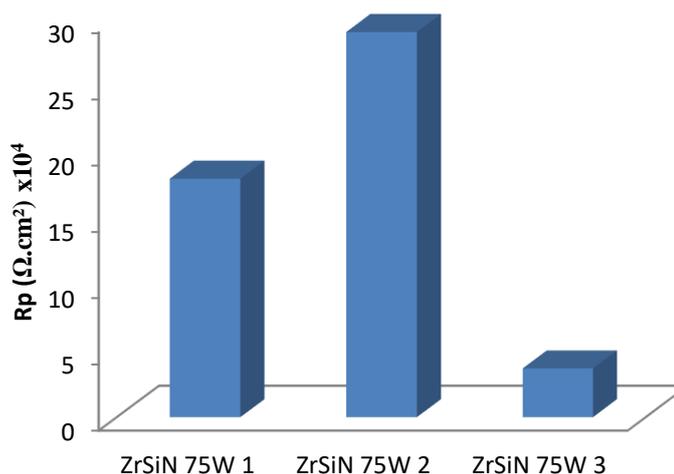


Figura 5.42 - Comparação dos valores de resistência à polarização para a triplicata da amostra ZrSiN 75W.

Na Figura 5.43 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura obtida da superfície da amostra de ZrSiN 75W analisada com elétrons secundários, o que permitiu distinguir com

clareza a existência de alterações topográficas na superfície e a suposição de que o filme fino de ZrSiN 75W, possivelmente, não foi depositado de forma uniforme.

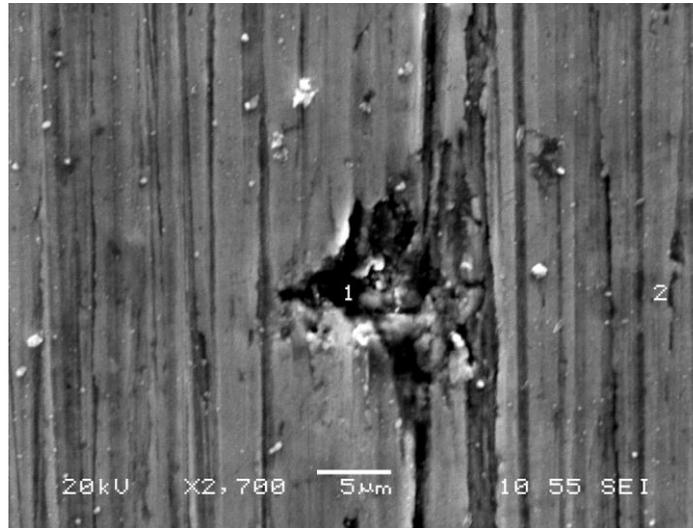


Figura 5.43- Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários da superfície da amostra ZrSiN 75W.

Na Figura 5.44, é apresentada a micrografia referente ao perfil da superfície da amostra ZrSiN 75W analisada com elétrons retroespalhados, sendo possível perceber a presença do filme fino de ZrSiN recobrindo, embora parcialmente, a superfície do substrato.

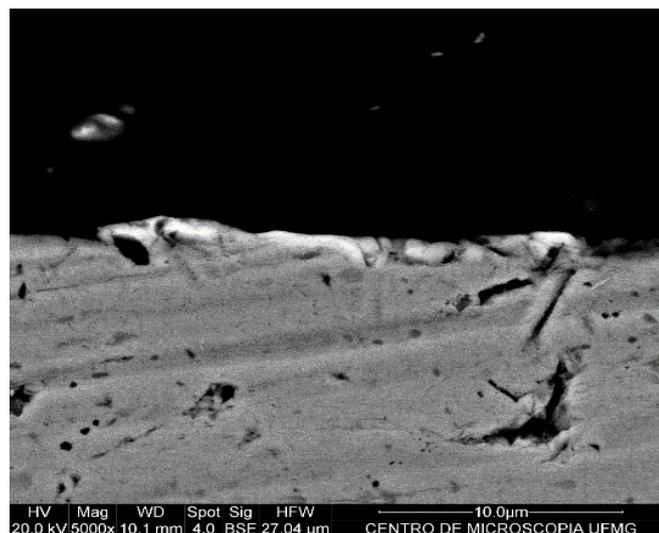


Figura 5.44 - Micrografia eletrônica de varredura do perfil da amostra de ZrSiN 75W.

A Tabela 5.12 apresenta os elementos detectados, através da caracterização pela EDS, na superfície da amostra de ZrSiN 75W, e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, na área

1 (parte escura) e na área 2 (parte clara) da Figura 5.43. Os espectros do EDS referentes aos dados apresentados na citada Tabela são apresentados no Anexo.

Tabela 5.12 – Elementos detectados por EDS na superfície da amostra ZrSiN 75W e suas porcentagens semi quantitativas, em massa, referente às áreas 1 e 2 identificadas na Figura 5.43.

ELEMENTO	Área 1 (coloração escura)	Área 2 (coloração clara)
	m%	m%
C	48,38	43,52
O	9,75	-
Al	0,36	-
Si	1,86	1,90
Ca	0,31	-
Cr	3,13	3,81
Fe	12,12	13,53
Zr	24,10	37,24
	Total = 100,00	Total = 100,00

Ressalta-se que a presença do elemento oxigênio no resultado de EDS sugere a oxidação parcial do filme.

Pelos resultados apresentados pelo EDS realizado nas duas áreas com topografias distintas na Figura 5.43, referente à superfície da amostra de ZrSiN 75W, verifica-se a existência em maior quantidade percentual de Zr na área 2, indicando que o filme fino de ZrSiN depositado sobre o substrato não apresentava uma espessura homogênea. Os dados da Tabela 5.12 confirmam a existência do filme fino ZrSiN recobrindo a amostra.

5.3.2 Comparação entre os Resultados das Amostras

Foram analisadas amostras de aço AISI 430 sem recobrimento e recobertas pelos filmes finos de ZrN e ZrSiN, com diferentes porcentagens de Si, através de análises de MEV, dos valores de OCP e pela técnica de EIE.

5.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios de caracterização foram realizados após o término dos ensaios de corrosão. De acordo com as análises de MEV, os revestimentos apresentaram descontinuidades nos filmes depositados. Nas imagens observa-se que as amostras com recobrimento apresentaram falhas, regiões oxidadas ou com depósitos significativos nas superfícies, constatadas pela visualização de colorações diferenciadas, confirmadas nas imagens apresentadas nas Figuras 5.8, 5.15, 5.22, 5.29, 5.36 e 5.43. Ainda, pela análise dos perfis das amostras com recobrimento, percebeu-se a presença de falhas nos filmes finos, conforme Figuras 5.16, 5.23, 5.30, 5.37 e 5.44. Comparando-se os resultados de EDS de todas as amostras, nota-se que a diferença na quantidade de Zr das amostras entre as partes escuras e claras diminuiu para as amostras de ZrN com adição de Si, quando comparadas com as de ZrN. Isso poderia significar que os filmes de ZrSiN, embora ainda não totalmente homogêneos, são mais contínuos e possuem espessura maior que o filme de ZrN.

Deve-se ressaltar aqui que os ensaios de EIE tem caráter não destrutivos, ou seja, as falhas e descontinuidades dos filmes observados foram devido a problemas no recobrimento e não ocorreram durante os ensaios.

5.3.2.2 Potencial de Circuito Aberto

A Tabela 5.13 apresenta os valores dos potenciais de circuito aberto individuais e médios das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).

A amostra de aço sem recobrimento apresenta os menores valores de potencial de corrosão, tanto individuais, quanto médio, o que indica uma maior tendência em corroer ou menor nobreza do que as demais amostras, sendo que a amostra de ZrSiN 75W apresentou maiores valores do potencial de corrosão, indicando, também no aspecto termodinâmico, que ela tem menor tendência de sofrer corrosão na solução de NaCl 3,5% (m/v).

Tabela 5.13 – Resultados obtido dos valores do potencial de circuito aberto individual e médio das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Amostra	E_{circuito aberto}/ V (Ag/AgCl_{sat})	E_{circuito aberto médio}/ V (Ag/AgCl_{sat})	Desvio padrão
Aço	-0,36	-0,356	0,015
	-0,339		
	-0,368		
ZrN	-0,255	-0,207	0,090
	-0,263		
	-0,104		
ZrSiN 10W	-0,291	-0,274	0,015
	-0,26		
	-0,272		
ZrSiN 25W	-0,065	-0,161	0,169
	-0,062		
	-0,356		
ZrSiN 45W	-0,257	-0,143	0,099
	-0,0825		
	-0,09		
ZrSiN 75W	-0,095	-0,066	0,042
	-0,018		
	-0,086		

5.3.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os resultados experimentais da EIE estão apresentados nos diagramas de Nyquist, conforme Figuras 5.4, 5.11, 5.18, 5.25, 5.32 e 5.39, e nos diagramas de Bode, conforme Figuras 5.5, 5.12, 5.19, 5.26, 5.33 e 5.40.

Foram propostos a partir destes resultados, um circuito equivalente para o aço (Figura 5.6), um segundo circuito equivalente para a amostra de ZrN (Figura 5.13), um terceiro para as amostras de ZrSiN 10W, ZrSiN 25W e ZrSiN 45W (Figuras 5.20, 5.27 e 5.34) e um quarto circuito para amostra de ZrSiN 75W (Figura 5.41). Nos quatro tipos de circuitos equivalentes propostos há a presença do CPE que é um elemento de constante de fase usado com o objetivo de considerar o comportamento eletroquímico de sistemas que não correspondem exatamente a uma pura capacitância (C), devido às heterogeneidades superficiais provenientes da superfície, da porosidade ou da distribuição não homogênea das propriedades de superfície do eletrodo de

trabalho (XU *et al.*, 2015). Valores abaixo de 1 para o n indicam o afastamento do comportamento ideal de um capacitor, justificando o emprego do CPE no lugar de um capacitor ideal, conforme foi verificado nos quatros tipos de circuitos equivalentes propostos. Em três tipos dos circuitos propostos (Figuras 5.13, 5.20, 5.27, 5.34 e 5.46), além da presença do CPE, também há a presença da capacitância pura (C). O circuito equivalente apresentado na Figura 5.46 e proposto para a amostra de ZrSiN 75W difere dos circuitos equivalentes propostos para as demais amostras de aço AISI 430 recobertas pelo filme fino de ZrSiN, nas diferentes porcentagens de Si, possivelmente em decorrência da concentração de Si nas amostras ZrSiN 75W. Através das porcentagens semi quantitativas em massa dos elementos detectados por EDS na superfície de todas as amostras e que foram apresentadas em tabelas ao longo deste capítulo, observa-se que a amostra de ZrSiN 75W apresenta a maior porcentagem para o Si, chegando quase ao dobro quando comparada com algumas outras amostras e, possivelmente, essa diferença é responsável pela formação das interfaces eletrólito/revestimento e revestimento/substrato diferentes desta amostra para as demais. Na Figura 5.45 são apresentadas as porcentagens semi quantitativas, em massa, de Si em cada amostra com recobrimento.

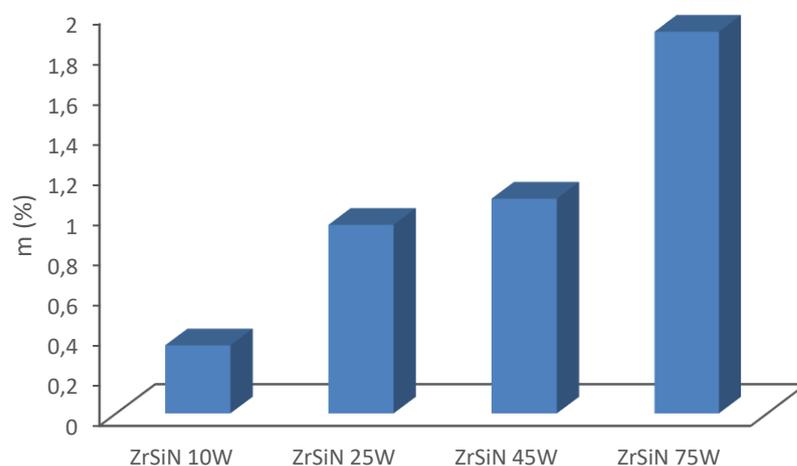


Figura 5.45 - Gráfico apresentando as porcentagens semi quantitativas, em massa, de Si em cada tipo de amostra de aço AISI 430 com recobrimentos ZrSiN.

Com exceção do diagrama de Nyquist apresentado na Figura 5.4, referente a amostra de aço sem recobrimento, a análise qualitativa dos espectros dos demais diagramas de Nyquist, revelou uma tendência altamente capacitiva dos sistemas avaliados, que pode ser constatada comparando os diagramas de Bode.

São apresentados, na Figura 5.46, diagramas de Nyquist constando os dados dos maiores valores dos parâmetros obtidos para cada tipo de amostra analisada, através do qual observamos uma tendência superior da amostra de ZrSiN 75W de resistir à corrosão na solução de NaCl 3,5% (m/v).

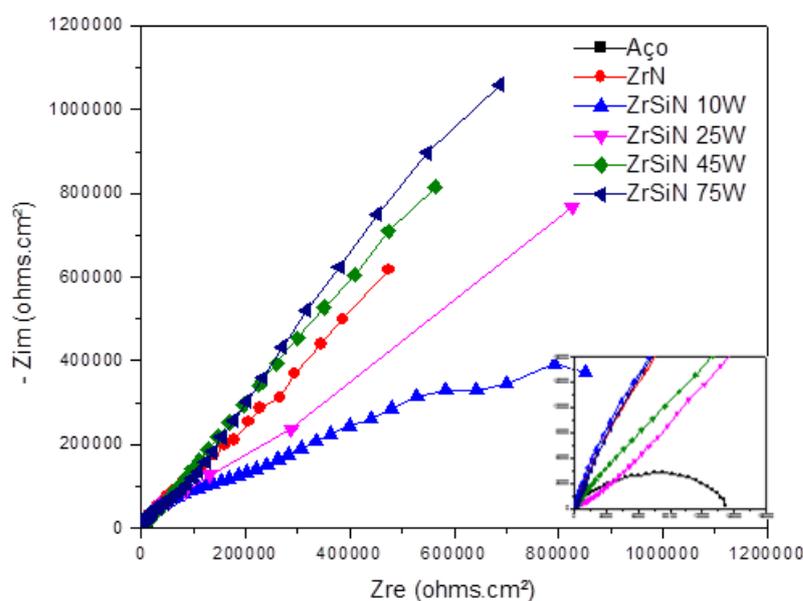


Figura 5.46 -Gráficos de Nyquist apresentando os maiores valores obtidos de cada amostra analisada.

A observação dos diagramas de Bode, conforme Figuras 5.5, 5.12, 5.19, 5.26, 5.33 e 5.40, demonstra que em todos os gráficos $\log |Z|$ versus $\log f$, nas regiões de altas frequências, há um patamar bem definido que, extrapolado ao eixo do $\log |Z|$, fornece o valor da resistência da solução do sistema, um comportamento puramente resistivo e, para todos eles, o valor da resistência da solução do sistema foi praticamente o mesmo, conforme o esperado, uma vez que a solução usada em todos os experimentos foi a mesma. Somente o diagrama de Bode, $\log |Z|$ versus $\log f$, do aço sem recobrimento, Figura 5.5, apresentou um patamar definido na região de baixa frequência, contudo, atingiu o menor valor entre as amostras.

Os diagramas de Bode, para uma triplicata de cada exemplar das amostras, estão apresentados em uma mesma figura, conforme visto na Figura 5.47. Os diagramas de Bode, para uma triplicata de cada exemplar das amostras, estão apresentados em uma mesma figura, conforme visto na Figura 5.47. Analisando-se os diagramas do ângulo de fase em função de $\log \omega$, verifica-se que as amostras ZrSiN 25W e ZrSiN 45W são os sistemas mais capacitivos no meio estudado, enquanto que a amostra ZrSiN 10W é a mais resistiva. Em relação ao diagrama do módulo da impedância em função de $\log \omega$, somente o aço sem recobrimento obteve um

patamar bem definido em baixas frequências, sendo que, entre todas as amostras, o aço não recoberto apresentou a menor impedância e o sistema ZrSiN 75W a maior.

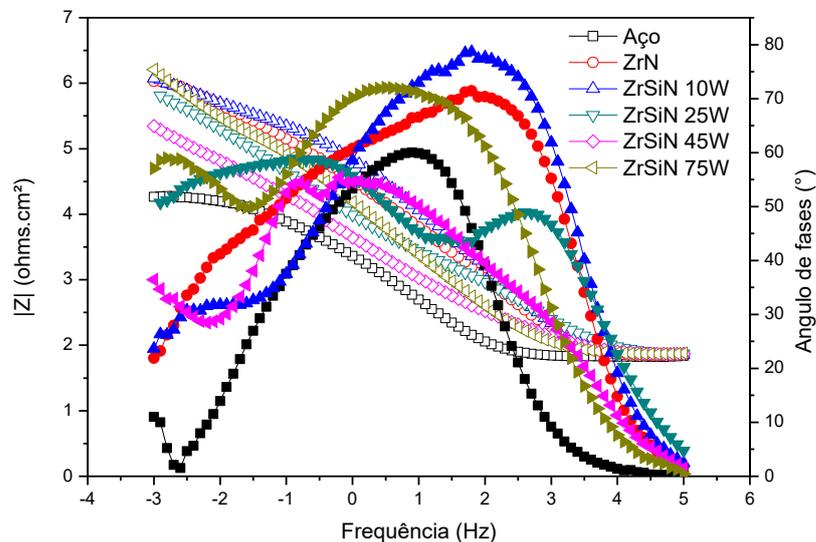


Figura 5.47 – Diagrama de Bode, para uma triplicata de cada uma das amostras.

Em relação aos circuitos equivalentes, observa-se que para a amostra de aço sem recobrimento, o circuito equivalente proposto, apresentado na Figura 5.4, apresenta apenas a resistência do eletrólito e apenas uma resistência à polarização, referente à interface entre o eletrólito e a camada de óxido do aço. As demais amostras recobertas pela deposição do filme fino de ZrN ou de ZrSiN com as diferentes porcentagens de Si, apresentaram os circuitos equivalentes propostos nas Figuras 5.6, 5.13, 5.20, 5.27, 5.34 e 5.41, onde constam, além do elemento R_s , outros dois elementos de resistência: R_2 , e R_3 , sendo que R_p é dada pela soma de R_2 e R_3 .

Os resultados dos valores da resistência à polarização (R_p) das medidas de impedância eletroquímica das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v), obtidas através da simulação dos circuitos equivalentes, são apresentados na Tabela 5.14. Deve-se notar que, provavelmente, devido ao fato das amostras não serem homogêneas, as medidas de R_p foram prejudicadas, dificultando a correlação estatística entre elas.

Tabela 5.14 – Resultados dos valores de Rp das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Amostra	Rp ($\Omega.cm^2$)	Média da Rp ($\Omega.cm^2$)	Desvio padrão
Aço	7008	$6,3 \times 10^3$	9×10^2
	5271		
	6537		
ZrN	$5,9 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	4×10^4
	$1,3 \times 10^5$		
	$1,1 \times 10^5$		
ZrSiN 10W	$1,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	2×10^4
	$1,2 \times 10^5$		
	$1,5 \times 10^5$		
ZrSiN 25W	$2,0 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	1×10^4
	$2,5 \times 10^4$		
	$4,0 \times 10^4$		
ZrSiN 45W	$7,0 \times 10^3$	$2,7 \times 10^4$	2×10^4
	$2,8 \times 10^4$		
	$4,7 \times 10^4$		
ZrSiN 75W	$1,8 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	1×10^5
	$2,9 \times 10^5$		
	$3,7 \times 10^4$		

A Figura 5.48 compara a média dos valores de Rp das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).

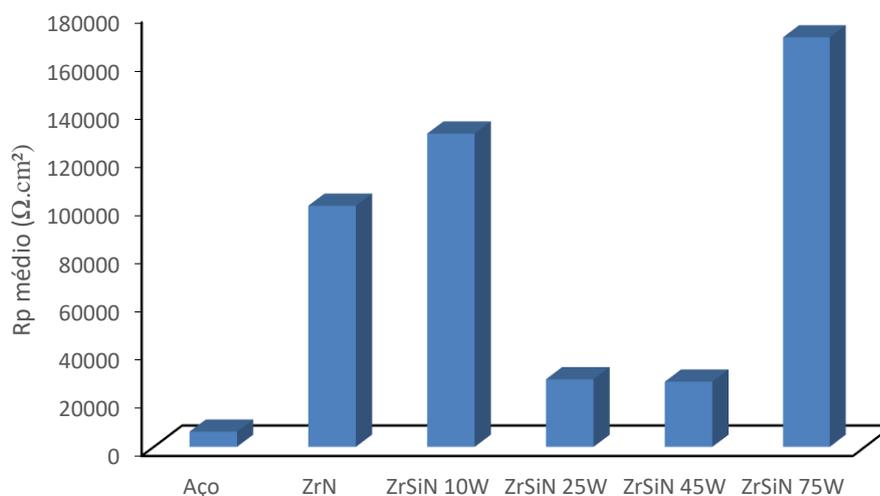


Figura 5.48 - Valores médios de Rp das amostras em solução de NaCl 3,5% (m/v).

A amostra de ZrSiN 75W apresentou a maior resistência à polarização no meio estudado, enquanto que a mostra de aço AISI 430 sem recobrimento apresentou a menor resistência à polarização no mesmo meio, demonstrando que a adição de um recobrimento de filme fino, seja ZrN ou ZrSiN, aumentou a resistência à corrosão do sistema. Dentre as amostras que foram recobertas, percebe-se que nem sempre a quantidade de adição de Si ao filme fino de ZrN não foi proporcional ao aumento da resistência do sistema, contudo, nos casos das amostras ZrSiN 10W e ZrSiN 75W, a adição de Si contribuiu muito bem para o aumento à resistência do sistema. No caso da amostra ZrSiN 75W, caso em que se espera que a porcentagem de Si no filme fino seja maior do que nos demais recobrimentos, em virtude da maior potência aplicada no alvo de Si, obteve resultado mais satisfatório quanto a proteção à corrosão.

6 CONCLUSÕES

A preparação de amostra e o controle dos parâmetros de deposição são determinantes para a melhor das propriedades dos recobrimentos. Os parâmetros de deposição, tais como, potência do plasma, tempo de recobrimento, pressões e escapamentos de gases, limpeza e lixamento das amostras, influenciam diretamente na homogeneidade do filme fino e na resistência à corrosão do sistema.

Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível avaliar o desempenho frente à corrosão em meio salino do filme fino de ZrSiN, com diferentes porcentagens de Si, depositado pela técnica de *magnetron sputtering*, sobre o aço AISI 430.

Os potenciais de corrosão das amostras de aço recobertos pelos filmes finos de ZrSiN, com as diferentes porcentagens de Si, foram superiores ao potencial do aço sem recobrimento, o qual apresentou a média de $-0,356\text{V}$ (Ag/AgCl), indicando uma maior suscetibilidade ao processo corrosivo que as demais amostras. Em contrapartida, a amostra recoberta pelo filme fino de ZrSiN e denominada ZrSiN 75W, apresentou o maior potencial de corrosão médio, no valor de $-0,066\text{V}$ (Ag/AgCl), o que indica menor suscetibilidade de sofrer corrosão no meio estudado.

A resistência à corrosão na solução de NaCl 3,5% (m/v) foi superior para a amostra ZrSiN 75W do que para as demais amostras, seguida pelas amostras ZrSiN 10W e ZrN, sendo que o aço sem recobrimento apresentou o pior desempenho frente à corrosão no meio estudado.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que a adição do filme fino de ZrSiN, com suas diferentes porcentagens de Si, aumenta a resistência à corrosão do aço AISI 430 em solução de NaCl 3,5% (m/v) e, em casos específicos, a adição de Si ao filme fino de ZrN torna esse recobrimento mais resistente no meio estudado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se que seja feita uma deposição mais uniforme de filmes de ZrN e ZrSiN, nas diversas proporções de Si, devendo os parâmetros de recobrimento, tais como potência e tempo, serem ajustados.

Também é necessária a determinação da porcentagem de Si no filme fino de ZrSiN que proporcionará a maior resistência do sistema à corrosão em meio salino.

Como o presente estudo somente analisou a resistência à corrosão dos filmes de ZrSiN em solução NaCl 3,5% (m/v), outra sugestão para trabalhos futuros seria testar a resistência à corrosão do recobrimento associada às solicitações de natureza tribológica, em soluções de elevada salinidade, com pressões e temperaturas elevadas, e em soluções extremamente corrosivas para os materiais metálicos, como, por exemplo, as soluções de ácido carbônico (H_2CO_3) formadas pelo contato do gás carbônico com a água. Desta maneira, espera-se uma melhor compreensão dos processos corrosivos e das informações obtidas por meio de EIE para o filme fino ZrSiN.

Ensaio eletroquímico realizado com uma grande quantidade de amostras, provavelmente, possibilitarão o tratamento estatístico dos dados obtidos, fornecendo informações mais confiáveis sobre os recobrimentos.

O emprego de outros tipos de aço como substrato, por exemplo, os aços inoxidáveis do tipo austenítico como AISI 304L e AISI 316L, permitirá determinar qual o tipo de aço é o mais indicado para o sistema substrato/filme fino ZrSiN resistir, por mais tempo, às condições severas do óleo do pré-sal.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, **ASM Handbook, V. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**, 2003.
- AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. **Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer coated metals**. Progress in Organic Coatings, v. 26, p. 1-28, 1995.
- ARAÚJO, C.; VILLEGAS, E. A. **Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo dos mecanismos de corrosão**. Review: In XIII Simpósio Minerometalúrgico da UFMG, Belo Horizonte, 2002.
- AUCIELLO, O.; ENGERMANN, J. **Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices**. Germany: Klumer Academic Publishers, p. 633, 1992.
- AUGER, M. A.; ARAIZA, J. J.; FALCONY, C.; SANCHEZ, O.; ALBELLA, J. M. **Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique**. Surface Engineering, Surface Instrumentation and Vacuum Technology, v. 81, p. 1462-1465, ago. 2007.
- BAROUX, B. **The 17% Cr Ferritic Stainless Steels**. In: LACOMBE, P.; BAROUX, B., BERANGER, G. **Stainless Steels**. 1. ed. Les Ulis, France: Les Éditions de Physique, cap.14, p.505-534, 1993.
- BARRERA, E. W.; FERNANDEZ, O.; VERA, E.; ORTIZ, C. A. **Simulación de funciones de transferência para espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)**. Revista Colombiana de Física, v. 38(3), p. 1331-1334, 2006.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2005.
- BATISTA, K. B. **Caracterização de Superfícies de Aços Galvanizados Utilizando a Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, p. 37, fev. 2013.
- BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; CAIRNEY, J.; HOFFMAN, M.; FISCHER-CRIPPS, A. C. **Deposition of nanocomposite TiN-Si₃N₄ thin films by hybrid cathodic arc and chemical vapor process**. Materials Science & Processing. Sydney, v. 81, p. 151-158, jun. 2005.
- BESSEYRIAS, A.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J.; BAUDIN, H. **Electrochemical Behaviour of Zinc-Iron Intermetallic Compounds in an Aqueous Solution Containing NaCl and ZnSO₄**. Corrosion Science, v. 39, n. 10-11, p. 1883-1896, 1997.
- CÂNDIDO, F. S. **Origens do estriamento de estampagem dos aços inoxidáveis ferríticos tipo AISI 430**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, p. 171, 2003.

CARUSO, R.; GÓMEZ, B. J.; SANCTIS, O. de; FEUGEAS, J.; DÍAS-PARRALEJO, A.; SÁNCHEZ-BAJO, F. **Ion nitriding of zirconia coated on stainless steel: structure and mechanical properties.** Thin Solid Films, v.468, p. 142-148, dez. 2004.

CHA, C. S. **Introduction to kinetics of electrode processes.** 3. ed. Beijing: Science Press, 2002.

CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.

CHOU, W.; YU, G.; HUANG, J. **Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate.** Surface and Coatings Technology, v. 167, p. 59-67, 2003.

COMPANHIA AÇOS ESPECIAIS ACESITA. **Manual Técnico de Aços Inoxidáveis, Características básicas e cuidados, Relatório interno.** In: FERREIRA, J.S. **Efeito da fração volumétrica de martensita, formada no resfriamento após recozimento intercrítico, no grau de estriamento, propriedades mecânicas e estampabilidade de um aço tipo AISI 430.** 2005. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Física) – CPGEM/UFMG, p. 17-18, Belo Horizonte, 2005.

DAVIS, J. R. **Stainless steels, ASM Specialty Handbook:** ASM International, p.576, 1996.

DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance.** 1.ed., Estados Unidos da América: ASM International, 2001.

DELACHAUX, T.; HOLLENSTEIN, C.; LÉVY, F.; VERDON, C. **Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source.** Thin Solid Films, v.425, p. 113–116, fev. 2003.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros.** Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, v. 30(2), p. 3-15, dez. 2003.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. **Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott-Schottky analysis and EIS measurements.** Journal of Alloys and Compounds, v. 639, p. 301-307, mar. 2015.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. **Passivation behavior of a ferritic stainless steel in concentrated alkaline solutions.** Journal of Materials Research and Technology, v. 4(4), p. 423-428, mar. 2015.

GABE, D. R. **Coulometric Techniques for Surface Coatings.** Transactions of the Institute of Metal Finishing, v. 77, n. 6, pp. 213-217, 1999.

GABRIELLI, C. **Identification of electrochemical processes by frequency response analysis.** Solartron Analytical, França, mar. 1998. Disponível em: <<http://www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Korozja/html/eis/technote04.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2014, 15:19.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.

GIOSA, J. A. **Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia/UFMG, Belo Horizonte, p. 158, 2003.

GIRAULT, H. H. **Analytical and Physical Electrochemistry**, 1st ed., EPFL Press, p. 340, 2004.

GUSSO, C. **Preparação, Caracterização e Propriedades Elétricas do Eletrólito Sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}**. Dissertação de Mestrado - Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

HAYASHI, Y. **Hydrogen effect on the optical and electrical properties of metal oxide and nitride thin films**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 307-308, fev. 2006.

HAUERT, R.; PATSCHEIDER, J. **From alloying to nanocomposites – Improved performance of hard coatings**. Advanced Engineering Materials, v. 2, p. 247-259, 2000.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. 2. ed., Elsevier Science, 2009.

IKEDA, T.; SATOH, H. **Phase formation and characterization of hard coatings in the TiAlN system prepared by the cathodic arc ion plating method**. Thin Solid Films, v. 195, p. 99-110, jan. 1991.

JIANXIN, D.; JIANHUA, L.; JINLON, Z.; WENLONG, S.; MING, N. **Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes**. Wear, v. 264, p. 298–307, fev. 2008.

KUMAR, S.; SINGH, P. K.; CHILANA, G. S. **Study of Silicon Sollar Cell at Different Intensities of Illumination and Wavelengths Using Impedance Spectroscopy**. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 93, p. 1881-1884, 2009.

LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. **Stainless Steels**. Ed. Les Éditions de Physique, França, p. 437-462, 2000.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. **Recent developments in stainless steels**. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 65, p. 39-104, maio 2009.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Apostila - Laboratório de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/microscopia-eletronica-de-varredura-pdf-a12783.html>> Acesso em: janeiro 2014.

MANSFELD, F. **Don't be Afraid of Electrochemical Techniques – But Use Them with Care**. Corrosion Science, v. 44, n. 12, p. 856-868, 1988.

MANSFELD, F.; XIAO, H.; HAN, L.T.; LEE, C.C. **Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites**. Progress in Organic Coatings, v. 30, p. 89-100, 1997.

MANSUR, H. S. **Capítulo 7 - Técnicas de Caracterização de Materiais**. Apostila - Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>> Acesso em: jan. 2014.

MARINO, C. E. B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti₆Al₄V**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal São Carlos, São Carlos, 2001.

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2. ed., New Mexico: William Andrew, 2010.

MILOSEV, I.; STREHBLow, H. H.; NAVINSEK, B. **Comparision of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation**. Thin Solid Films, v. 303, p. 246-254, jul. 1997.

MOHAMED, S. H.; EL-RAHMAN, A. M. A.; AHMED, M. R. **Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 40, n. 22, nov. 2007.

MUSIL, J.; VLCEK, J. **Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties**. Surface and Coatings Technology, v. 142-144, p. 557-566, jul. 2001.

NIYOMSOAN, S.; GRANT, W.; OLSON, D. L.; MISHRA, B. **Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films**. Thin Solid Films, v. 415, p. 187-194, ago. 2002.

NOSE, M.; ZHOU, M.; NAGAE, T.; MAE, T.; YOKOTA, M.; SAJI, S. **Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering**. Surface and Coatings Technology, v. 132, p. 163-168, out. 2000.

OHTANI, Y.; HOFMAN, S. **High temperature oxidation behaviour of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings**. Thin Solid Films, v.287, p. 188-192, out. 1996.

ONDA, K.; NAKAYAMA, M.; FUKUDA, K.; WAKAHARA, K.; ARAKI, T. **Cell Impedance Measurement by Laplace Transformation of Charge or Discharge Current-Voltage**, Journal of the Electrochemical Society, v. 153, n. 6, p. A1012-A1018, 2006.

ORAZEM, M. E. **The Impedance Response of Se miconductors: An Electrochemical Engineering Perspective**. Chemical Engineering Education, v. 24, p. 48-55, 1990.

RAMMELT, U.; REINHARD, G. **Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals**. Progress in Organic Coatings, v. 21, p. 205-226, 1992.

RICCO, R. A. **Identificação de Sistemas Utilizando Métodos de Subespaços**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, p. 31, 2012.

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: A Hand book of Surface Engineering**. 1. ed. New York: Springer Netherlands, 1991.

RIZZO, A.; SIGNORE, M. A.; MIRENGHI, L.; SERRA, E. **Properties of ZrN_x films with x>1 deposited by reactive radiofrequency magnetron sputtering.** Thin Solid Films, v. 515, p. 1307-1313, dez. 2006.

ROMAN, D. **Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais.** Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, p. 14, 2010.

SANTAGATA, D.M.; SERÉ, P.R.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A.R. **Evaluation of the surface treatment effect on the corrosion performance of paint coated carbon steel.** Progress in Organic Coatings, v. 33, p.44-54, 1998.

SILVA, L. M. **Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência.** Apostila, 108 f., PPGQ-UFVJM, versão 2013. Disponível em: <<http://sglab.com.br/sites/geqam/arquivos/apt1.pdf>>. Acesso em: dez. 2013.

SIQUEIRA, R. P.; SANDIM, H. R. Z.; OLIVEIRA, T. R. **Texture evolution in Nb-containing ferritic stainless steels during secondary recrystallization.** Materials Science and Engineering A, v. 497, p. 216-223, 2008.

STERN, H. K. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings.** 1. ed. London: Springer, 1996.

SUNDAR, M.; WHITEHEAD, D.; MATIVENGA, P. T.; LI, L.; COOKE, K. E. **Excimer laser decoating of chromium titanium aluminium nitride to facilitate re-use of cutting tools.** Optical & Laser Technology, v. 41, p. 938-944, nov. 2009.

TENDARDINI, E. K. **Deposição e caracterização de filmes finos resistentes a corrosão na exploração do petróleo do pré-sal.** Projeto de Pesquisa – Edital CAPES/FAPITEC/SE N° 06/2012, São Cristóvão/SE, jun. 2012.

TENDARDINI, E. Re: amostras. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por deia@deq.ufmg.br em 25 nov. 2013.

TENDARDINI, E. Amostras. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por deia@deq.ufmg.br em 9 maio 2014a.

TENDARDINI, E. Substrato. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por deia@deq.ufmg.br em 27 out. 2014b.

TENDARDINI, E. Re: Mestrado UFMG. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por charlianepf@yahoo.com.br em 19 out. 2015.

TJONG, S. C.; CHEN, H. **Nanocrystalline materials and coatings.** Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 45, p. 1-88, set. 2004.

VAZ, F.; CARVALHO, P.; CUNHA, L.; REBOUTA, L.; MOURA, C.; ALVES, E.; RAMOS, A. R.; CAVALEIRO, A.; GOUDEAU, Ph.; RIVIÈRE, J. P. **Property change in ZrN_xO_y thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage.** Thin Solid Films, v. 469-470, p. 11-17, dez. 2004.

VEPREK, S.; MARITZA, G. J.; VEPREK, H.; KARVNKOVA, P.; PROCHAZKA, J. **Different approaches to superhard coatings and nanocomposites.** Thin Solid Films, v. 476, p. 1-29, abr. 2005.

VEPREK, S.; NESLÁDEK, P.; NIEDERHOFER, A.; GLATZ, F.; JÍLEK, M.; SÍMA, M. **Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness.** Surface and Coatings Technology, v. 108-109, p. 138-147, out. 1998.

XU, J.; XU, S.; MUNROE, P.; XIE, Z. **A ZrN nanocrystalline coating for polymer electrolyte membrane fuel cell metallic bipolar plates prepared by reactive sputter deposition.** RSC Advances, v. 5, p. 67348-67356, 2015.

XIANG-MI, Y.; ZHOU-HUA, J.; HUA-BING, L. **Ultra-Pure Ferritic Stainless Steels-Grade Refining Operation and Application.** Journal of Iron and Steel Research, International, v. 14, n.4, p. 24s-30s, 2007.

ZHOU, Q. G.; BAI, X. D.; XUE, X. Y.; LING, Y. H.; CHEN, X. W.; XU, J.; WANG, D. R. **The influence of Y ion implantation on the oxidation behavior of ZrN coating.** Vacuum, v. 76, p. 517-521, nov. 2004.

WANG, J.; JIANG N. **Blood compatibilities of carbon nitride film deposited on biomedical NiTi alloy.** Diamond and Related Materials, v. 18, p. 1321-1325, out. 2009.

WASA, K.; ADACHI, H.; KITABATAKE, M. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials.** 1. ed. New York: Willian Andrew, 2004.

WEI, D.; LAI-ZHU, J.; QUAN-SHE, S.; ZHEN-YU, L.; XIN, Z. **Microstructure, Texture, and Formability of Nb+Ti Stabilized High Purity Ferritic Stainless Steel.**Journal of Iron and Steel Research, International, v. 17, n. 6, p. 47-52, 2010.

WENG, K. W.; LIN, T. N.; WANG, D. Y. **Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions.** Thin Solid Films, v.516, p. 1012-1019, jan. 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003.

ANEXO

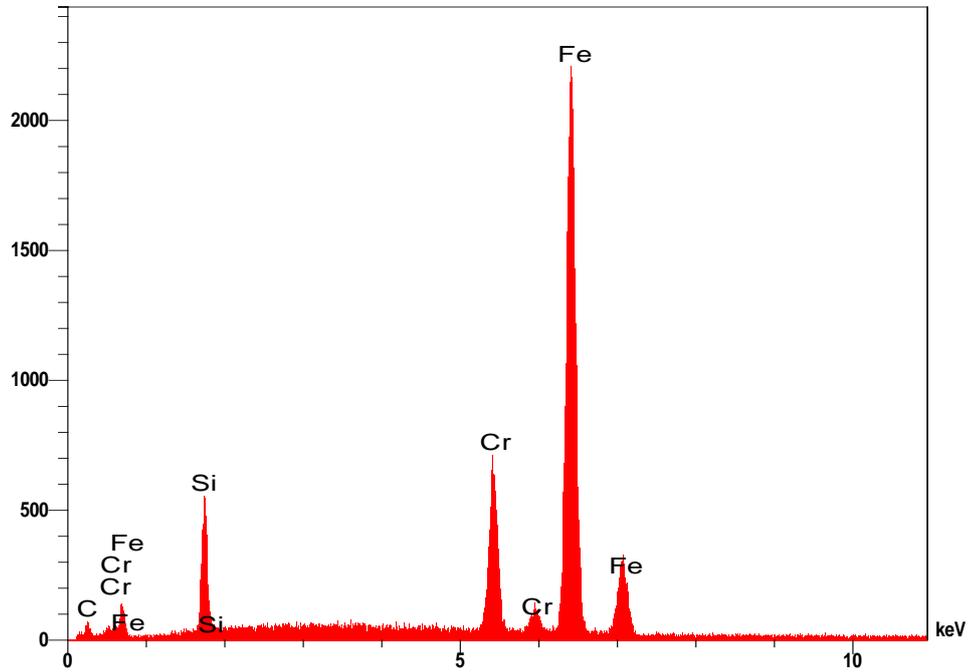


Figura 1 - Espectro obtido por análise de EDS da superfície do aço AISI 430 sem recobrimento, referente aos dados constantes na Tabela 5.2.

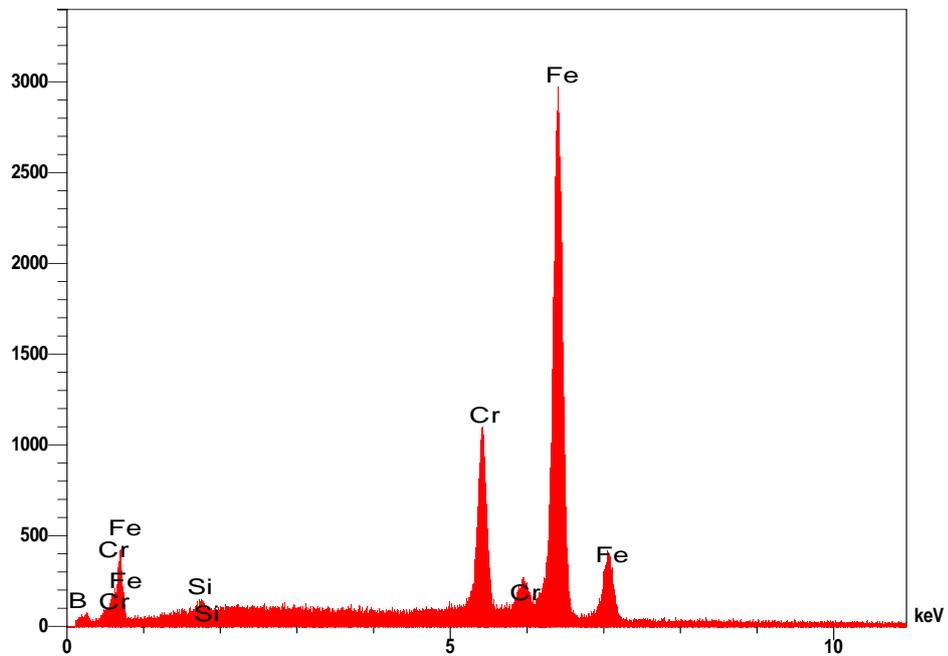


Figura 2 - Espectro obtido por análise de EDS na região identificada pelo numeral 1 na superfície da amostra ZrN, referente aos dados constantes na Tabela 5.4.

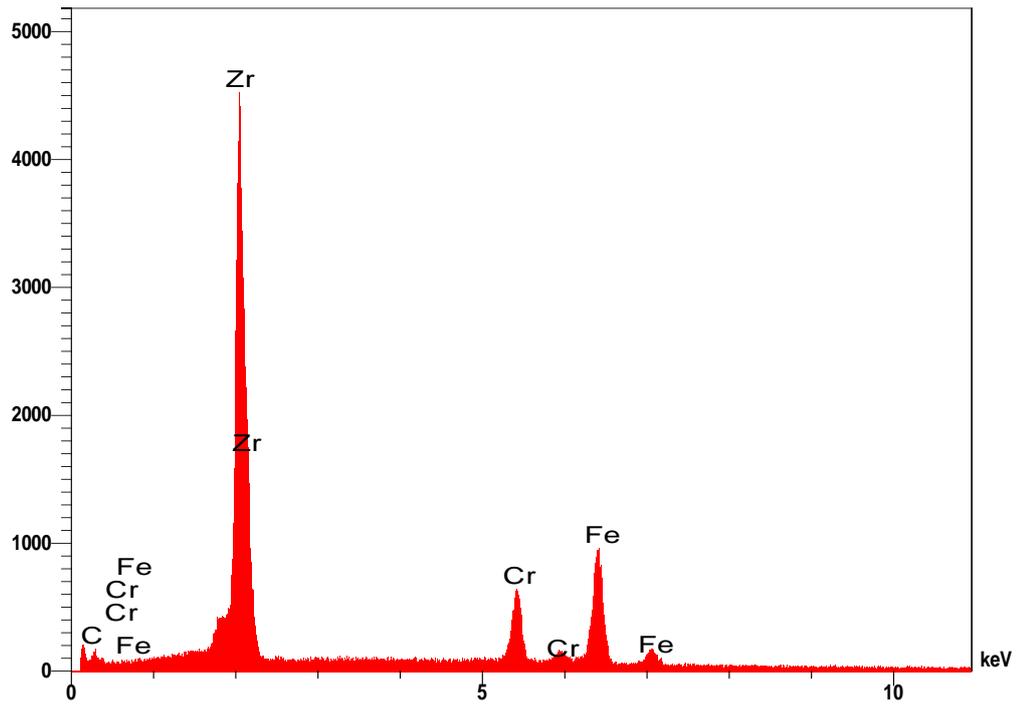


Figura 3 - Espectro obtido por análise de EDS na região identificada pelo numeral 2 da superfície da amostra ZrN, referente aos dados constantes na Tabela 5.4.

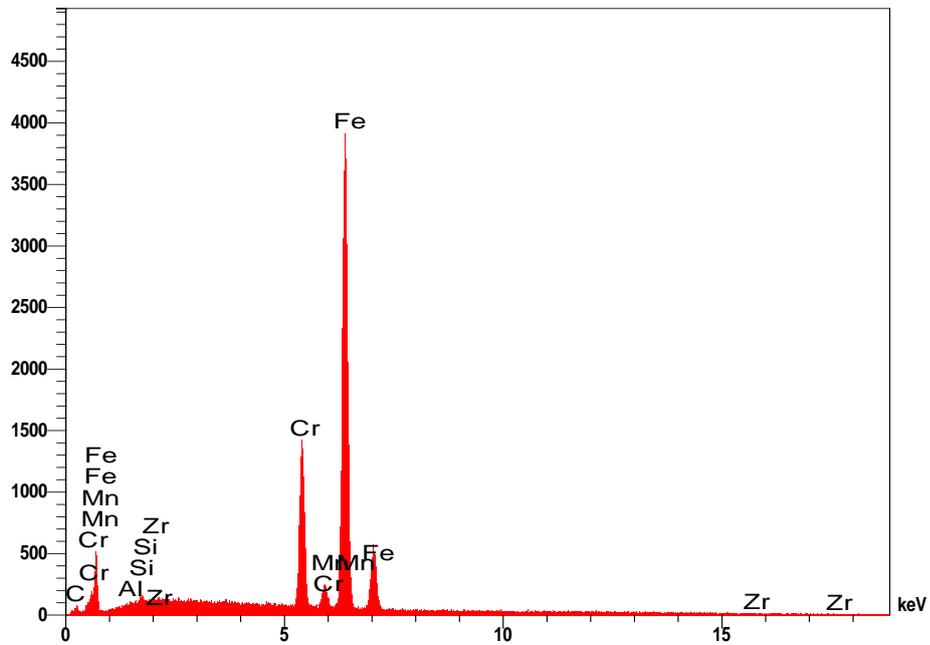


Figura 4 - Espectro obtido por análise de EDS na região de coloração escura da superfície da amostra ZrSiN 10W, referente aos dados constantes na Tabela 5.6.

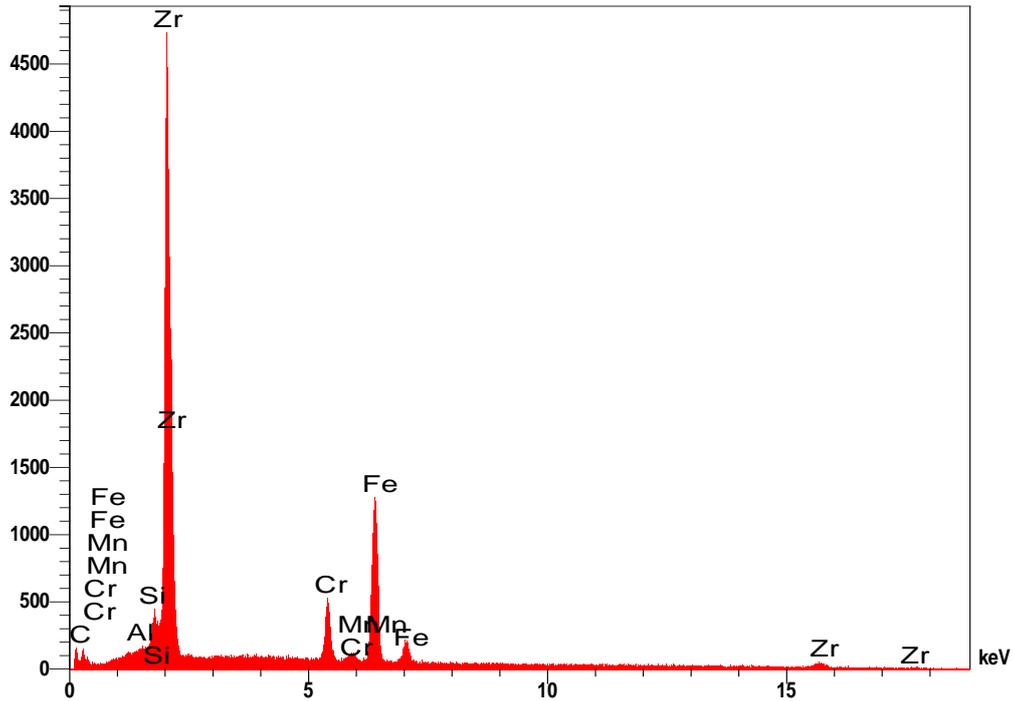


Figura 5 - Espectro obtido por análise de EDS na região de coloração clara da superfície da amostra ZrSiN 10W, referente aos dados constantes na Tabela 5.6.

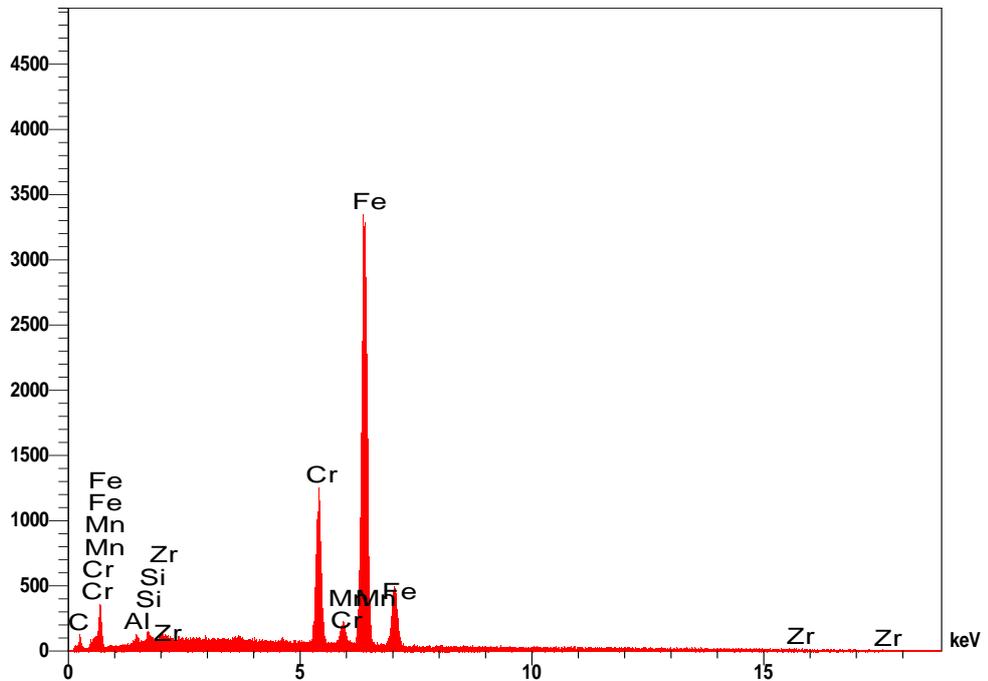


Figura 6 - Espectro obtido por análise de EDS na região de coloração escura da superfície da amostra ZrSiN 25W, referente aos dados constantes na Tabela 5.8.

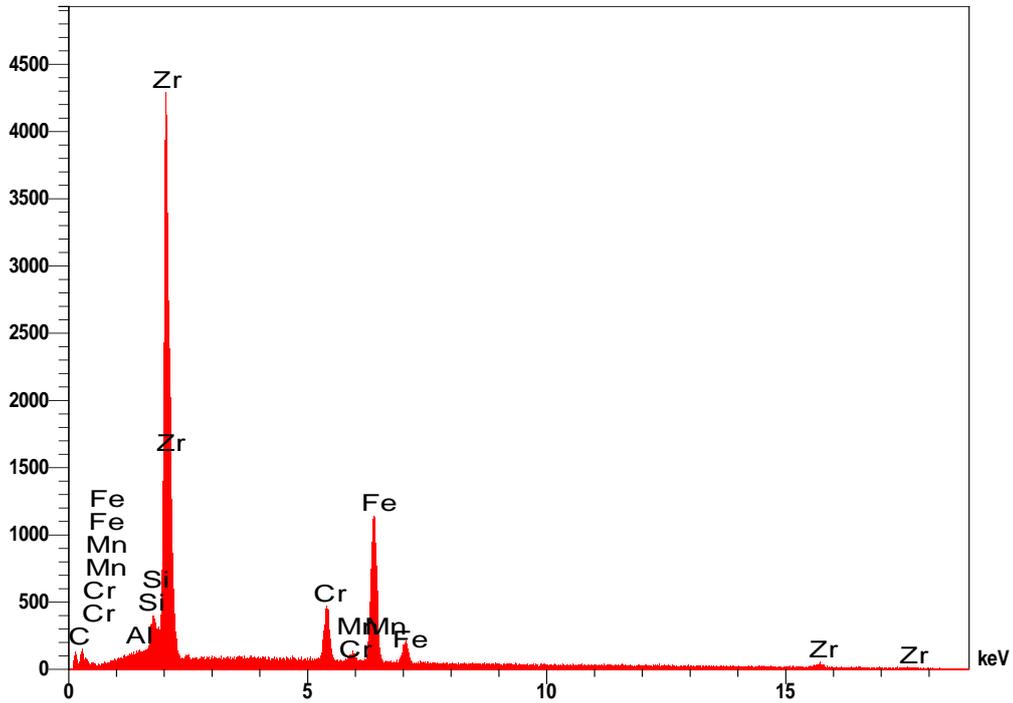


Figura 7 - Espectro obtido por análise de EDS na região de coloração clara da superfície da amostra ZrSiN 25W, referente aos dados constantes na Tabela 5.8.

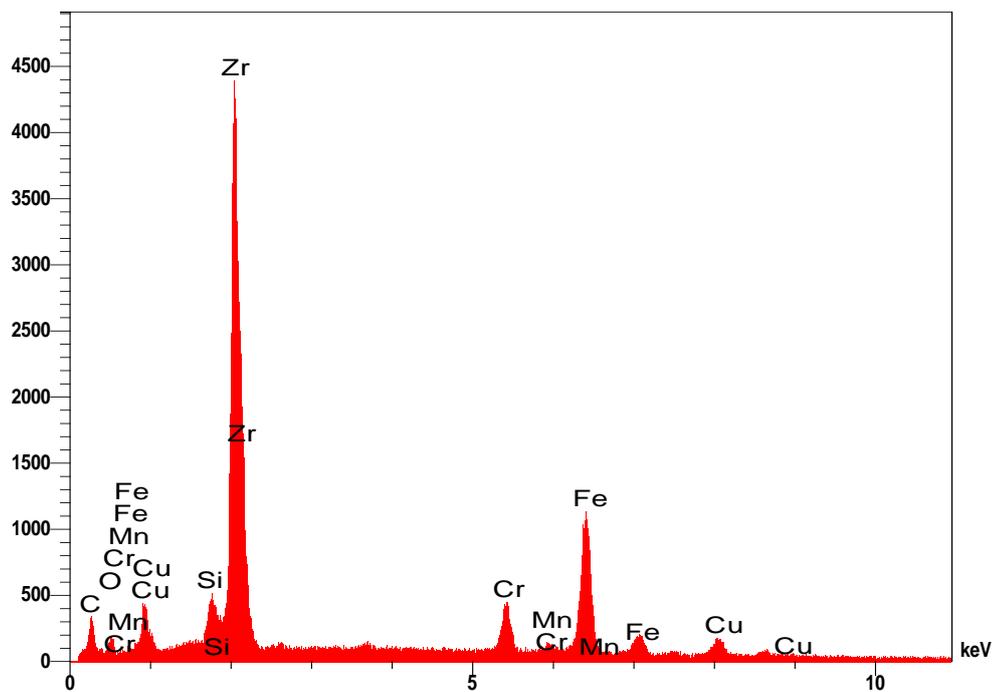


Figura 8 - Espectro obtido por análise de EDS na região identificada com o numeral 1 (região de coloração escura) da superfície da amostra ZrSiN 45W, referente aos dados constantes na Tabela 5.10.

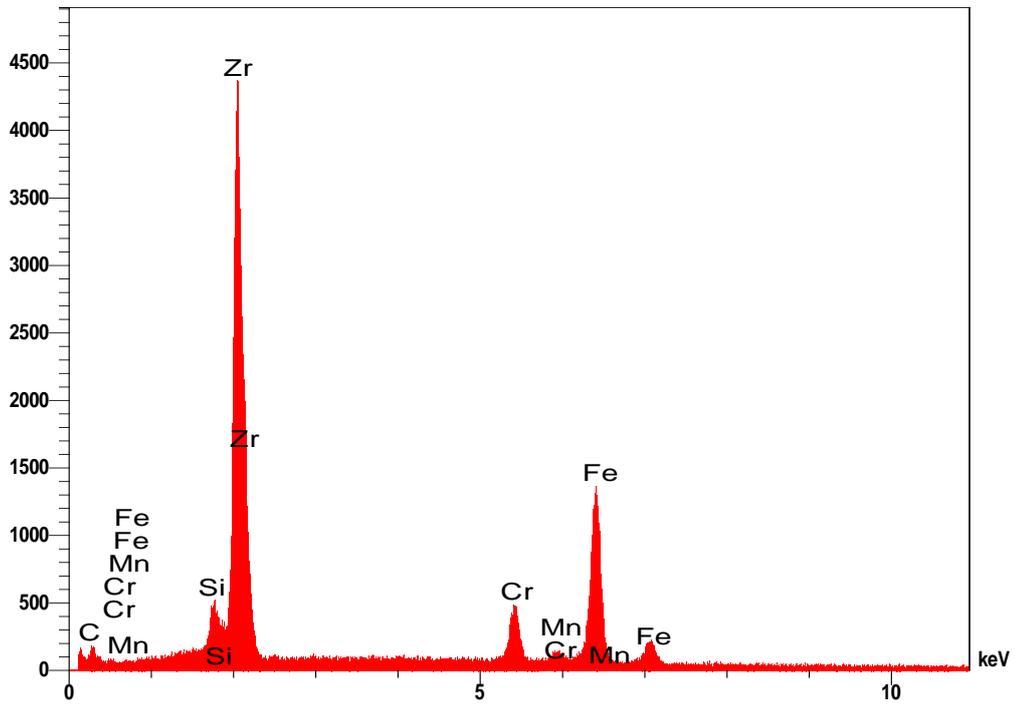


Figura 9 - Espectro obtido por análise de EDS na região identificada com o numeral 2 (região de coloração clara) da superfície da amostra ZrSiN 45W, referente aos dados constantes na Tabela 5.10.

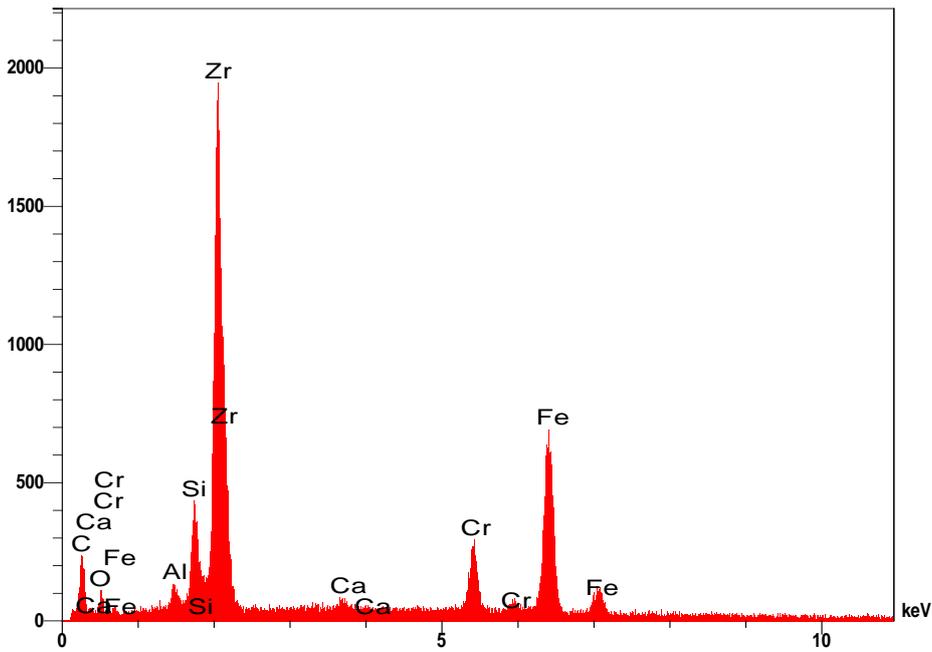


Figura 10 - Espectro obtido por análise de EDS na região identificada com o numeral 1 (região de coloração escura) da superfície da amostra ZrSiN 75W, referente aos dados constantes na Tabela 5.12.

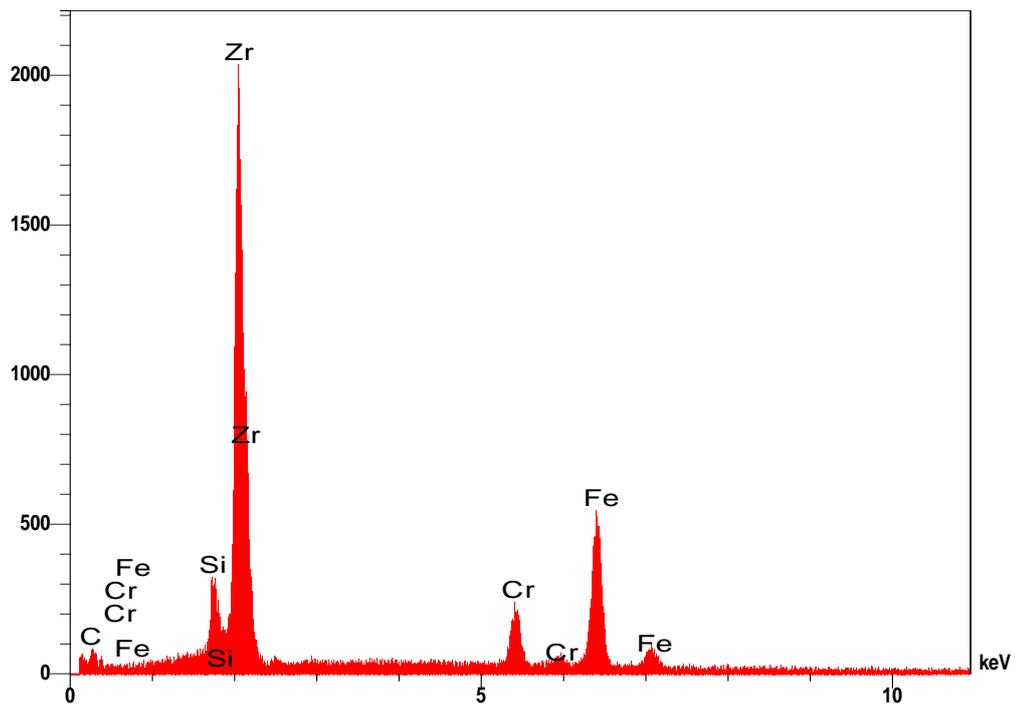


Figura 11 - Espectro obtido por análise de EDS na região identificada com o numeral 2 (região de coloração clara) da superfície da amostra ZrSiN 75W, referente aos dados constantes na Tabela 5.12.