

**Departamento de  
Engenharia Química**  
Escola de Engenharia  
UFMG

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JORGE FERREIRA DA SILVA FILHO**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SISTEMA  
AÇO AISI M2 RECOBERTO COM  $TiN/MoS_2$**

**ORIENTADORA: MARIA DAS MERCÊS REIS DE CASTRO**

**Belo Horizonte,  
2010**

**JORGE FERREIRA DA SILVA FILHO**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SISTEMA  
AÇO AISI M2 RECOBERTO COM TiN/MoS<sub>2</sub>**

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da UFMG

**ORIENTADORA: MARIA DAS MERCÊS REIS DE CASTRO**

**Belo Horizonte,  
2010**

# *Dedicatória*

*Às Meus Pais Cida e Jorge  
e aos meus irmãos Djair e Wagner  
Obrigado por tudo!*

*"Tive perdas e se multiplicam com o passar do tempo. Tive ganhos num saldo que não me faz sentir injustiçada. Especialmente não perdi essa obstinada confiança que me impede a prosseguir quando o próximo passo parece ser difícil demais."*

*Lya Luft.*

## *Agradecimentos*

A Deus, por sua misericórdia, bondade e providência,  
Por que Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.

A minha orientadora, Deia, por ter aceitado me orientar, enfrentar tantas dificuldades, sempre dedicada em tudo que faz. Foi mais que uma orientadora, foi uma amiga.

À Vanessa, por seus ensinamentos, disponibilidade e amizade nesse tempo em que estive aqui, nos incentivando sempre a buscar a Deus.

Ao Prof. Eduardo Tertardinni, pela atenção, pela oportunidade da realização das deposições no Laboratório de Engenharia de Superfície e Tratamentos Térmicos da Universidade de Caxias do Sul.

À Gilmara Strapasson, por sua dedicação, e ao IC dedicado Paulo César Badin, os dois nunca mediram esforços no desenvolvimento desse trabalho. A Gil não existe.

Ao meu amigo Báden, xdb, parceiro, por todo companheirismo e apoio, pela ajuda na tese, por nossa amizade.

*“Gee, Brain. What are we going to do tonight? The same thing we do every night Pinkey: Try to take over the world.”*

Ao amigo Roberto Lois, por todo seu apoio, pela ajuda nas análises, pelos bons papos, e ao Daniel Galvão (amigo da globo !!!!!), pela amizade, convivência, risadas. *Why so serious?!*

Ao professor Dagoberto Brandão, por ter disponibilizado o laboratório para a preparação das amostras.

Ao Laboratório de Corrosão do CDTN em nome de Célia de Araújo Figueiredo e Mônica Maria de Abreu Schwartzman, e a todos os ICs que me ajudaram nas medidas eletroquímicas, principalmente ao Raphael, Stephano e Tiago.

Aos ICs que trabalharam comigo no doutorado, Henrique (Joseph), Marina Maciel, Camila Matos, Rodrigol, Matheus (Sorín), pela contribuição e bons momentos de amizade. Ao IC Felipe Cristelli pelas suas contribuições na preparação das amostras.

As minhas amigas, Mariana Acioli e Clariane Correa, apesar da distância durante esses anos, nossa amizade cresceu ainda mais.

Aos irmãos dos GCOIs que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando, orando por mim, especialmente, as minhas amigas, Cecília Terror e Cristina Paixão.

A BRASIMET BODYCOAT por ter realizado o tratamento térmico das amostras.

À USIMINAS, na pessoa do Engenheiro Evandro Alvarenga, pela realização dos testes de corrosão atmosférica.

À V & M do Brasil pela realização da análise de a composição química do substrato.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Às secretárias do PPGEQ Cláudia Márcia e Alessandra Meira, por todo o apoio.

A todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram no desenvolvimento desse trabalho, meu sincero agradecimento.

## RESUMO

A busca por materiais que possuam resistência elevada a solicitações mecânicas, ao desgaste, à corrosão e oxidação em ambientes agressivos é constante. Nitretos de metais de transição, como o TiN, são materiais tecnológicos extremamente importantes devido as suas excepcionais propriedades físicas e químicas, incluindo dureza e temperatura de fusão elevadas e boa estabilidade química. Portanto, esses filmes têm sido bastante empregados como recobrimentos em ferramentas de corte e moldagem, com o objetivo de aumentar o tempo de vida de componentes mecânicos e melhorar seus desempenhos. Com o intuito de se reduzir o coeficiente de atrito de recobrimentos duros, o lubrificante sólido MoS<sub>2</sub> tem sido depositado juntamente com o TiN para formar um novo sistema que possa apresentar uma combinação de propriedades. O efeito da adição do MoS<sub>2</sub> a recobrimentos duros não está totalmente elucidado, principalmente em relação à resistência química do sistema. Por essa razão, esse trabalho tem como principal objetivo avaliar a resistência à corrosão atmosférica e à oxidação em temperaturas elevadas de sistemas formados pelo Aço AISI M2 recoberto com filmes que combinem o TiN e o MoS<sub>2</sub>. Para isso, foram depositados filmes por *Magnetron Sputtering*, obtendo-se quatro sistemas formados pelo próprio substrato e três sistemas com recobrimento, Aço/TiN, Aço/MoS<sub>2</sub> e Aço/TiN/MoS<sub>2</sub>. Os resultados demonstraram baixo desempenho na presença de umidade para todos os sistemas, fato que pode estar associado à baixa adesão dos recobrimentos ao substrato e a espessura insuficiente dos filmes. Nos ensaios de oxidação em temperaturas elevadas, verificou-se que o melhor desempenho foi obtido para o sistema aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub>. O bom desempenho nos testes de resistência à oxidação cíclica do sistema TiN/MoS<sub>2</sub> foi associado à presença de 'clusters' de MoS<sub>2</sub> inseridos na estrutura colunar do filme de TiN, o que retardaria o acesso do oxigênio à superfície do substrato.

Palavras-chave: TiN/MoS<sub>2</sub>, oxidação, corrosão.

## ABSTRACT

The searching for new materials that may combine high resistance to mechanical stress, wear, corrosion, and oxidation proprieties, has been continuous pursued. Transition metals nitrides, such as TiN, are very important technological materials due to their excellent physical and chemical properties, such as high hardness and melt temperature, and also a good chemical stability. Therefore, TiN films have been applied as coatings in cutting and casting tools in order to improve mechanical devices lifetime and performance. Additionally, in order to achieve a new system presenting combined properties, solid lubricant MoS<sub>2</sub> has been co-deposited with TiN. Even though it is known that the MoS<sub>2</sub> incorporation reduces the friction coefficient of these systems, the MoS<sub>2</sub> effect in the chemical resistance has not been completely elucidated yet. Hence, the main aim of this work was to evaluate the atmospheric corrosion and high temperature oxidation resistance of AISI M2 steel, as the substrate, coated with TiN and MoS<sub>2</sub>. For this purpose, four systems were obtained, using Magnetron Sputtering deposition technique: the uncoated M2 steel, and M2/TiN, M2/MoS<sub>2</sub>, and M2/TiN/MoS<sub>2</sub> steel-coated systems. The results show that, when submitted to wet corrosion conditions, all the systems showed poor performance. This fact was associated with the films low adhesion and thickness. Steel M2 coated with TiN/MoS<sub>2</sub> system presented best results in high temperature cyclical oxidation tests. This can be associated with the fact that MoS<sub>2</sub> particles are inserted on TiN film columnar structure as clusters, which could retain the oxygen access to the substrate surface, delaying the oxidation effects.

Keywords: TiN/MoS<sub>2</sub>, oxidation, corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Propriedades dos sistemas compósitos recobrimento-substrato que podem ser controladas para um desempenho ótimo para uma dada aplicação (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).	15
<b>Figura 2:</b> Classificação geral das técnicas de engenharia de superfície (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).	17
<b>Figura 3:</b> Íons incidentes e as partículas ejetadas por sputtering (WASA & HAYAKAWA, 1992).	19
<b>Figura 4:</b> Três maneiras para o processo de crescimento de um filme fino (WASA & HAYAKAWA, 1992).	20
<b>Figura 5:</b> Catodo esquemático de um <i>magnetron</i> planar circular, ilustrando o confinamento magnético e as trajetórias resultantes dos elétrons (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).	21
<b>Figura 6:</b> Possibilidades de disposição de um lubrificante quando aplicado entre uma junção (RABINOWICZ, 1995).	25
<b>Figura 7:</b> Estrutura molecular do dissulfeto de molibidênio ( $\text{MoS}_2$ ) (HUTCHINGS, 1992).	27
<b>Figura 8:</b> Esquema de produção do aço a partir do óxido de ferro e o retorno ao óxido de ferro através da corrosão (GNECO et al., 2006).	33
<b>Figura 9:</b> Esquemáticação de alguns tipos de reações de eletrodo encontradas na eletroquímica fundamental e aplicada (GREEF et al., 1985).	36
<b>Figura 10:</b> O princípio de funcionamento de um potenciostato (GREEF et al., 1985).	38
<b>Figura 11:</b> Diagrama de polarização de metais que apresentam passivação (GENTIL, 2007).	40
<b>Figura 12:</b> Esquema do mecanismo da reação de oxidação (FONTANA, 1986).	53

<b>Figura 13:</b> Energia livre de formação de óxidos selecionados em função da temperatura (BIRKS, 1983).	59
<b>Figura 14:</b> Representação esquemática da co-deposição.	63
<b>Figura 15:</b> Micrografias do substrato, Aço M2; <b>(A)</b> aumento de 1000 vezes e <b>(B)</b> aumento de 5000 vezes.	69
<b>Figura 16:</b> Espectro de raios X obtido para o Aço M2.	70
<b>Figura 17:</b> Micrografias dos recobrimentos obtidos: (A) Aço M2 recoberto com TiN; (B) Aço M2 recoberto com MoS <sub>2</sub> ; (C) Aço M2 recoberto com TiN/MoS <sub>2</sub> e (D) detalhe de uma imperfeição no filme TiN/MoS <sub>2</sub> .	72
<b>Figura 18:</b> Espectro de raios X obtido para o Aço M2 recoberto com TiN..	73
<b>Figura 19:</b> Medidas de nanodureza para os quatro sistemas estudados.	74
<b>Figura 20:</b> Microestrutura transversal dos filmes - <b>(A)</b> Filme de TiN e <b>(B)</b> Filme de TiN com adição de MoS <sub>2</sub> .	75
<b>Figura 21:</b> Potencial de circuito aberto para os quatro sistemas, Aço M2, Aço M2/TiN, Aço M2/MoS <sub>2</sub> e Aço M2/TiN/MoS <sub>2</sub> .	75
<b>Figura 22:</b> Comparação entre as medidas de polarização potenciodinâmica para os quatro sistemas.	77
<b>Figura 23:</b> Micrografias dos recobrimentos obtidos: <b>(A)</b> Aço M2 recoberto com TiN/MoS <sub>2</sub> , antes do ensaios. Detalhe de uma falha no recobrimento para um aumento de 1000 vezes; <b>(B)</b> Aço M2 recoberto com TiN após ensaios não destrutivos, aumento de 5000 vezes.	79
<b>Figura 24:</b> Micrografias do aço M2 após as medidas de polarização: <b>(A)</b> Aumento de 200 vezes; mostrando a interface entre o aço intacto e a área corroída e <b>(B)</b> Aumento de 1000 vezes da área corroída.	80
<b>Figura 25:</b> Circuito Equivalente utilizados no ajuste dos valores medidos.	81
<b>Figura 26:</b> <b>(A)</b> Diagrama de Nyquist e <b>(B)</b> Diagrama de Bode, obtidos para o Aço M2.	82
<b>Figura 27:</b> <b>(A)</b> Diagrama de Nyquist e <b>(B)</b> Diagrama de Bode, obtidos para o sistema Aço M2/TiN.	82
<b>Figura 28:</b> <b>(A)</b> Diagrama de Nyquist e <b>(B)</b> Diagrama de Bode, obtidos para o sistema Aço M2/MoS <sub>2</sub> .	83

- Figura 29:** (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode, obtidos para o sistema Aço M2/TiN/MoS<sub>2</sub>. 83
- Figura 30:** Amostras submetidas ao teste de corrosão atmosférica: (A) antes do teste e (b) depois do teste. Identificação dos sistemas: **S** – Aço M2, **1** – M2/TiN, **4** – M2/MoS<sub>2</sub>, **6** - M2/TiN/MoS<sub>2</sub> 85
- Figura 31:** Variação da massa das amostras expostas a nove ciclos de oxidação – (A) em gramas e (B) em porcentagem. 87
- Figura 32:** Ganho de massa das amostras ao final dos ciclos de oxidação. 88
- Figura 33:** Imagem das amostras: (A) sistema Aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub> antes do teste de oxidação. Amostras após o teste de oxidação – (B) Aço M2, (C) Aço/MoS<sub>2</sub>, (D) Aço/TiN e (E) Aço/TiN/MoS<sub>2</sub>. 89
- Figura 34:** Micrografias do sistema aço M2/MoS<sub>2</sub>, após os testes de oxidação: (A) Imagem gerada com aumento de 500 vezes e (B) Detalhe do cristal de óxido de tungstênio com aumento de 3500 vezes. 90
- Figura 35:** Micrografias após o teste de oxidação: (A) substrato (B) do sistema aço M2/TiN/MoS<sub>2</sub>. 92

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Classificação dos Aços Ferramenta (HEAT TECH, 2007).	10
<b>Tabela 2:</b> Limites de composição do Aço M2.	13
<b>Tabela 3:</b> Técnicas de medição de dureza	31
<b>Tabela 4:</b> Circuitos equivalentes e seus respectivos Diagramas de Nyquist e expressões para a impedância.	46
<b>Tabela 5:</b> Propriedades físicas de alguns óxidos.	60
<b>Tabela 6:</b> Sistemas obtidos após as deposições.	63
<b>Tabela 7:</b> Resultados da análise química do substrato.	68
<b>Tabela 8:</b> Resultados de composição obtidos através do EDS para as duas áreas observadas no Aço AISI M2.	69
<b>Tabela 9:</b> Resultados de composição obtidos através do EDS para os filmes depositados sobre o Aço AISI M2.	73
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros obtidos para a curva de Tafel, juntamente com os valores de $R_p$ e porosidade calculados para os três filmes.	77
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros obtidos da simulação dos circuitos equivalentes.	83
<b>Tabela 12:</b> Massas das amostras, em gramas, inicial e após cada ciclo.	86
<b>Tabela 13:</b> Resultados de composição obtidos através do EDS para o Aço AISI M2 recoberto com $MoS_2$ .	91
<b>Tabela 14:</b> Resultados de composição obtidos através do EDS para o Aço AISI M2 e sistema com recoberto $TiN/MoS_2$ .	92

## NOMENCLATURA

$v_M$	coeficiente estequiométrico do metal para formação de um mol de óxido
$\sigma$	tensão
$\varepsilon$	deformação
$\eta$	sobrepotencial
$\beta_a$	inclinação do ramo anódico da curva de Tafel
$\Delta E$	diferença entre os potenciais de circuito aberto do substrato e do filme
$\Delta G$	mudança de energia livre
$\Delta G^0$	energia livre padrão
$a$	atividade das espécies
$a_{\text{Oxi}}$	atividade do estado oxidado do eletrodo.
$a_{\text{Red}}$	atividade do estado reduzido do eletrodo
$C_{\text{dc}}$	capacitância de dupla camada
$E$	módulo de elasticidade, ou módulo de Young.
$E$	potencial observado
$E^0$	potencial padrão
$F$	constante de Faraday
$H'$	entalpia
$i_{\text{corr}}$	densidade de corrente
$K$	constante de equilíbrio
$L$	indutância
$V_{\text{oxd}}$	volume molar de um óxido
$V_M$	volume molar de um metal
$N$	número de elétrons envolvidos
$P$	porosidade em %
$p_i$	pressão parcial de uma espécie gasosa
$R$	constante dos gases ideais
$R_e$	resistência da solução eletrólito entre os dois eletrodos
$R_p$	resistência à polarização do filme

$R_{PS}$	resistência à polarização do substrato
$R_S$	resistência do eletrólito
$R_{tc}$	resistência à transferência de carga
$S$	entropia do sistema
$T$	temperatura em Kelvin
$V$	potencial total no eletrodo
$W$	impedância de Warburg

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....	4
1.2 OBJETIVOS.....	7
1.2.1 Objetivos Específicos.....	7
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	7
<b>Capítulo 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>9</b>
2.1 AÇOS FERRAMENTA.....	9
2.1.1 Aços Rápidos.....	10
2.1.2 Aço AISI M2.....	11
2.2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE.....	14
2.2.1 Técnicas de Recobrimento.....	16
2.2.2 Deposição Física em Fase Vapor.....	17
2.2.3 Sputtering.....	18
2.2.4 Magnetron Sputtering.....	21
2.3 O RECOBRIMENTO TIN E OS LUBRIFICANTES SÓLIDOS.....	23
2.3.1 O Recobrimento TiN.....	23
2.3.2 Lubrificantes Sólidos.....	24
2.3.3 Uso do MoS <sub>2</sub> como lubrificante sólido.....	26
2.4 PROPRIEDADES E FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE.....	29
2.4.1 Dureza.....	29
2.5. CORROSÃO.....	32
2.5.1 Aspectos Eletroquímicos.....	34
2.5.1.1 Reações no eletrodo e célula eletroquímica.....	34
2.5.1.2 Cinética de Corrosão.....	37
2.5.1.3 Polarização.....	39
2.5.1.4 Passividade.....	39

2.5.2 Corrosão Aquosa.....	40
2.5.3 Corrosão Atmosférica.....	42
2.5.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	43
2.5.5 Corrosão em Recobrimentos TiN.....	47
2.6 OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS.....	51
2.6.1 Mecanismo de Crescimento da Película de Oxidação.....	53
2.6.2 Termodinâmica de Oxidação.....	55
2.6.2.1 Princípios Básicos.....	55
2.6.2.2 Diagramas de energia livre padrão de formação em função da temperatura.....	58
2.6.3 Razão de Pilling-Bedworth.....	59
2.6.4 Oxidação dos filmes TIN.....	61
<b>Capítulo 3: METODOLOGIA.....</b>	<b>62</b>
3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	62
3.1.1 Análise de Composição do Substrato.....	62
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	63
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES.....	64
3.3.1 Difractometria de raios X.....	64
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	65
3.3.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.....	65
3.3.5 Medidas de nanodureza.....	65
3.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	65
3.5 TESTE ACELERADO DE CORROSÃO CICLADO I.....	66
3.6 TESTE DE OXIDAÇÃO CÍCLICA.....	67
<b>Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>68</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO.....	68
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	71
4.3 ENSAIOS NÃO-DESTRUTIVOS.....	75
4.4 MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	76
4.5 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES APÓS OS TESTES.....	78
4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	81

4.7 TESTE ACELERADO DE CORROSÃO.....	84
4.8 TESTE DE OXIDAÇÃO CÍCLICA.....	86
<b>Capítulo 5: CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>Capítulo 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>104</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

Os materiais utilizados na fabricação de ferramentas de corte estão sujeitos a diversos tipos de solicitações mecânicas e, muitas vezes, à ação da temperatura elevada, o que leva à diminuição do tempo de vida de equipamentos devido ao desgaste e à oxidação, podendo até mesmo provocar falhas durante a operação do equipamento. A busca por recobrimentos que venham retardar o desgaste do material e aumentar o tempo de vida dos equipamentos é constante.

Os aços ferramenta representam importante segmento da produção siderúrgica de aços especiais. Os aços rápidos são produzidos e processados para atingir um padrão de qualidade elevado e são utilizados principalmente em matrizes, moldes, ferramentas de corte intermitente e contínuo, ferramentas de conformação de chapas, corte a frio, componentes de máquinas, etc. Os aços rápidos ao molibdênio, dentre os quais está o aço AISI M2, objeto de estudo deste trabalho, são aços tenazes, de dureza e resistência mecânica elevadas e boa resistência ao desgaste. Eles são amplamente utilizados em ferramentas de corte como brocas e fresas. (HEAT TECH, 2007).

O desenvolvimento de materiais ferramenta a partir de aço carbono, aços rápidos, carbonetos, cerâmicos e nitretos, juntamente com técnicas de aplicação de recobrimentos resistentes ao desgaste, produzem ferramentas ou componentes para serem usados com o intuito de se elevar a velocidade de corte e moldagem, assim como o tempo de vida útil dos equipamentos (RENEVIER et al., 2000).

Mesmo possuindo as propriedades apresentadas acima, os aços ferramenta estão sujeitos à ação do desgaste e da corrosão. Nesse sentido,

recobrimentos obtidos a partir de metais de transição têm sido aplicados com o intuito de se obter um sistema substrato/recobrimento de dureza elevada e que possam, ao mesmo tempo, proteger o substrato da ação da corrosão e/ou da oxidação causada, por exemplo, pela elevação da temperatura devido à ação cíclica da operação de corte.

Apesar de tais recobrimentos terem se mostrado eficientes para melhorar o desempenho de ferramentas de corte e conformação, eles foram menos efetivos para proteger componentes expostos à ação do desgaste. O recobrimento de nitreto de titânio, TiN, por ser duro e com elevado coeficiente de atrito, pode realçar o efeito do desgaste por abrasão da superfície. Se o recobrimento falha por adesão, ou seja, é removido, ele se tornará uma fonte de partículas abrasivas (FOX et al., 2000, REVENIER et al., 2001, TEER, 2001).

A prática mais convencional de lidar com o problema do desgaste gerado pelo contato na operação de corte é o emprego de lubrificantes líquidos. Durante muito tempo, lubrificantes líquidos foram utilizados para limitar a pressão de contato e, com isso, facilitar o deslizamento. Uma vez que o contato é inevitável, os lubrificantes são utilizados para reduzir a elevação de temperatura causada pelo atrito. No entanto, em muitos casos, a presença dos lubrificantes líquidos não é recomendada ou até mesmo proibida, pelo fato deles poderem causar contaminação no produto final. Um problema adicional com os lubrificantes líquidos é a eficiência de distribuição do lubrificante sobre a superfície (RENEVIER et al., 2000).

Como alternativa, materiais sólidos que possuem coeficiente de atrito baixo podem ser empregados como lubrificantes, preferencialmente a filmes líquidos ou gasosos por vários motivos. Um componente de um rolamento, por exemplo, pode ser composto de, ou recoberto com, um lubrificante sólido, ou feito de um componente que o contém, com o intuito de produzir um sistema 'auto-lubrificante' que não necessite de fontes externas para lubrificação durante a vida útil do equipamento. Em temperaturas elevadas, nas quais os lubrificantes líquidos se decompõem ou oxidam, lubrificantes sólidos

apropriados podem ampliar a temperatura de operação de sistemas deslizantes para além de 1000°C e ainda assim manterem coeficientes de atrito relativamente baixos (HUTCHINGS, 1992).

Recobrimentos obtidos pela combinação de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e o titânio são capazes de combinar propriedades como atrito baixo, dureza elevada e desgaste excepcionalmente baixos. O lubrificante sólido  $\text{MoS}_2$  proporciona proteção da superfície recoberta e, por isso, tem sido aplicado com o objetivo de melhorar o desempenho de ferramentas de corte e de conformação. Porém, este tipo de recobrimento não é apropriado para muitos tipos de aplicações, já que o  $\text{MoS}_2$  possui propriedades mecânicas pobres em atmosferas úmidas. Ainda, os filmes de dissulfeto de molibdênio isoladamente não são apropriados para aplicações que envolvam cargas elevadas, pois esses recobrimentos possuem pouca adesão, resultando em uma resistência baixa ao desgaste. Contudo, as propriedades dos recobrimentos  $\text{MoS}_2$  podem ser melhoradas pela co-deposição de pequenas quantidades de titânio (FOX et al., 2000, RENEVIER et al., 2000, RENEVIER et al., 2001).

Dentre uma vasta quantidade de técnicas para obtenção de filmes, a deposição por *magnetron sputtering* oferece algumas vantagens, tais como: filmes de densidade elevada e boa adesão entre o recobrimento e o substrato, quando se estabelece parâmetros adequados de deposição. Essa técnica permite que o sistema opere em pressões baixas. Com a diminuição da pressão de trabalho do gás, aumenta-se a probabilidade de um átomo do alvo, ou um íon positivo, atingir o substrato sem colidir com as paredes da câmara de deposição. Como resultado, diminui-se a perda de energia cinética, que pode ser transferida ao substrato e, portanto, aumenta-se a densidade do filme (FRANCO et al., 1998).

## 1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Nitreto de metais de transição são materiais tecnológicos extremamente importantes devido a suas excepcionais propriedades físicas e químicas, incluindo dureza e temperatura de fusão elevadas e estabilidade química (MILOSEV et al., 1995, HOLMBERG, 2000). Portanto, esses filmes têm sido bastante empregados como recobrimentos em ferramentas de corte e moldagem, com objetivo de aumentar o tempo de vida útil dos componentes mecânicos e melhorar o desempenho dos mesmos. O tempo de vida útil de um recobrimento TiN não depende apenas das propriedades mecânicas, como por exemplo, dureza, adesão e desgaste, mas também da resistência à oxidação do filme já que, em temperaturas elevadas, acima de 500°C, ocorre a oxidação rápida do filme TiN devido à formação do TiO<sub>2</sub> (WITTMER et al., 1981, KIM & KIM, 1997).

Sabe-se que a degradação de recobrimentos a base de titânio está associada à formação do óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e às suas superfícies, devido a ocorrência de delaminação. Além disso, foi mostrado que o oxigênio pode penetrar no recobrimento TiN, através de poros, e enfraquecer as propriedades mecânicas desses filmes. (MILOSEV et al., 1995, HSIEH et al., 2006). Uma maneira de reduzir esses problemas é a aplicação de recobrimentos que possibilitam a redução do coeficiente de atrito e mantêm, ao mesmo tempo, as propriedades de resistência ao desgaste do sistema (RENEVIER et al., 2003). Em operações de corte a seco em alta velocidade, as condições de usinagem podem elevar a temperatura para acima de 700°C. Testes cíclicos para esse sistema não foram descritos na literatura até o momento. No trabalho realizado por RENEVIER et al. (2003) foram apresentadas as limitações do recobrimento Ti/MoS<sub>2</sub> em operações de usinagem em altas velocidades, para o caso em que pequenas quantidades de Ti foram adicionadas a um filme de MoS<sub>2</sub>. A proposta do trabalho descrito nesse documento foi bem diferente, pois, os filmes obtidos foram depositados com a combinação de MoS<sub>2</sub> e TiN, com predominância de TiN e pequenas quantidades de MoS<sub>2</sub>. Sem a adição de

MoS<sub>2</sub>, o revestimento de TiN sofre degradação a partir de 600 °C (MISOLEV et al., 1995).

Um sistema recobrimento/substrato também pode estar sujeito a ação corrosiva de vários meios, como a corrosão atmosférica, por exemplo. Recobrimentos nitretados melhoram significativamente o desempenho de aços frente à corrosão. Entretanto, eles estão sujeitos ao ataque corrosivo devido à presença de defeitos, como falhas e poros, presentes em sua microestrutura. A corrosão galvânica entre os recobrimentos e o substrato resulta em um ataque expressivo do substrato em consequência da penetração do meio corrosivo até a sua superfície (IBRAHIM et al., 2002). O comportamento global de corrosão de aços recobertos depende não apenas das propriedades eletroquímicas do recobrimento, mas principalmente da porosidade, trincas e ranhuras (FRANCO et al., 1998).

Em muitas aplicações, peças que possuem recobrimento estão frequentemente expostas a um ambiente de trabalho agressivo como, por exemplo, meio corrosivo contendo íons cloreto, particularmente em regiões litorâneas. Cloretos promovem a corrosão localizada e podem induzir corrosão acelerada, quando são precipitados nas superfícies de materiais metálicos, ou corrosão aquosa na temperatura ambiente, quando um filme fino aquoso possui formas de cloreto na superfície do material. Nesses casos, deseja-se que o recobrimento possa oferecer uma proteção adicional ao substrato. (LI et al., 2003, DING et al., 2008, LIU et al., 2001).

Existem poucos estudos relacionados ao comportamento eletroquímico e da corrosão dos aços rápidos (BRETT & MELO, 1997, ALVES et al., 2001). Seu estudo é de fundamental importância, pois, os mesmos podem estar sujeitos a diferentes ambientes corrosivos. O estudo do comportamento eletroquímico do substrato permite a obtenção de informações que serão relevantes na análise da corrosão que por ventura se desenvolve em sistemas recobertos, quando ocorre a falha do recobrimento. Como os recobrimentos TiN/MoS<sub>2</sub> não apresentam bom desempenho em aplicações úmidas, eles são adequados para usinagem a seco (RENEVIER 2003).

Entretanto, mesmo que alguns trabalhos realizados estudaram a corrosão aquosa, não se tem informação do efeito da corrosão atmosférica no próprio substrato e, conseqüentemente, do sistema aço/recobrimento. O aço M2, por sua composição, está sujeito à corrosão acelerada quando exposto a condições atmosféricas úmidas (RENEVIER et al., 2000, RENEVIER et al., 2001,. RENEVIER et al., 2003, FOX et al., 2008, TEER et al., 2001)

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a resistência à corrosão e oxidação dos sistemas formados pelo aço AISI M2 recoberto por TiN com e sem a adição de MoS<sub>2</sub>. Sendo assim, foram quatro os sistemas de estudo: o substrato, aço M2 sem recobrimento, e os três sistemas compostos pelo aço recoberto: M2/TiN, M2/MoS<sub>2</sub> e M2/TiN/MoS<sub>2</sub>. Ou seja, os sistemas obtidos serão analisados e comparados no intuito de verificar qual é o mais apropriado e quais as limitações apresentadas por eles, para o emprego em ferramentas de corte e de moldagem, quando expostos a condições de degradação química.

### 1.2.1 Objetivos Específicos

- Depositar por *magnetron sputtering* filmes finos de nitreto de titânio, TiN, com e sem adição de MoS<sub>2</sub>, sobre aços AISI M2;
- Caracterizar os sistemas obtidos por técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Realizar medidas de polarização potenciodinâmica, potencial de circuito aberto, corrosão atmosférica e espectroscopia de impedância eletroquímica, com o intuito de avaliar a resistência à corrosão desses sistemas.
- Avaliar a resistência à oxidação dos sistemas submetidos a temperaturas elevadas sob condição cíclica.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este documento está dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1, que corresponde a esse item, fez-se uma apresentação geral de cada assunto a ser explorado e da relevância da pesquisa, juntamente com os objetivos do

trabalho. No Capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica referente aos principais assuntos relacionados aos experimentos realizados. A revisão consta, principalmente, da apresentação do sistema em estudo, os conceitos relacionados à área de engenharia de materiais e superfícies, corrosão e oxidação. No Capítulo 3 descreve-se a metodologia empregada na obtenção dos recobrimentos e das técnicas utilizadas para avaliar as propriedades estruturais e a resistência química do sistema. No Capítulo 4 são apresentados todos os resultados obtidos e as discussões acerca de cada um deles. Finalmente, o Capítulo 5 traz as conclusões e o Capítulo 6 as sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 AÇOS FERRAMENTA

Os aços ferramenta representam um importante segmento da produção siderúrgica de aços especiais. Estes aços são produzidos e processados para atingir padrão de qualidade elevado e são utilizados principalmente em matrizes, moldes, ferramentas de corte intermitente e contínuo, ferramentas de conformação de chapas, corte a frio, componentes de máquina, etc. Apesar de existirem mais de 100 tipos de aços ferramenta internacionalmente normatizados, procurando atingir as mais diversas aplicações e solicitações, a indústria de ferramentas trabalha com uma gama reduzida de aços que possuem propriedades e desempenhos consagrados ao longo do tempo.

Os aços ferramenta são classificados de acordo com suas características metalúrgicas principais ou de acordo com o seu nicho de aplicação. A classificação da '*American Iron and Steel Institute*', AISI, é a mais utilizada pela indústria de ferramentas e tem se mostrado útil para a seleção de aços ferramenta. A tabela 1 (HEAT TECH, 2009) mostra resumidamente a classificação desses aços.

**Tabela 1:** Classificação de Aços Ferramenta (HEAT TECH, 2009).

Nome	Símbolo
Aços ferramenta temperáveis em água	W
Aços ferramenta resistentes ao choque	S
Aços ferramenta para trabalho a frio temperáveis em óleo	O
Aços ferramenta para trabalho a frio	D
Aços ferramenta para trabalho a quente	H
Aços ferramenta para moldes	P
Aços rápidos ao Tungstênio	T
Aços rápidos ao Molibdênio	M

### 2.1.1 Aços Rápidos

Os aços rápidos encontram sua principal aplicação na fabricação de ferramentas de corte, para aplicações em que o corte deve ser realizado em velocidades elevadas. Apesar da diversidade de composição química que pode ser encontrada dentro dessa classe de aços, esses aços possuem muitas características metalúrgicas importantes que são comuns entre eles. Entre elas, pode-se citar a capacidade de manterem a dureza em temperaturas elevadas, com valores de dureza na ordem de 55 HRC a 58 HRC (*Hardness Rockwell C*) para um intervalo de temperatura de 550°C a 600°C (COSTA E SILVA & MEI, 2006).

Existem duas classificações para aços rápidos: aços rápidos ao molibdênio, ou grupo M, e aços rápidos ao tungstênio, ou grupo T. Os aços do grupo M constituem mais do que 95% de todos os aços rápidos produzidos nos Estados Unidos. Essa preferência vem do fato que nos aços do grupo T adiciona-se o cobalto e, devido à sua escassez no mercado mundial, a aplicação de aços rápidos que possuem esse elemento em sua composição tem se tornado restrita. Também existe um subgrupo que consiste de aços

rápidos intermediários no grupo M (KRAUSS, 2005, COSTA E SILVA & MEI, 2006).

A composição de aços rápidos varia numa faixa muito ampla, podendo possuir teores mais altos de elementos de liga: molibdênio, vanádio, tungstênio e cobalto. O teor elevado de carbono e de elementos de liga presentes faz com que durante a solidificação ocorram reações eutéticas que levam à formação de carbonetos. Tais carbonetos são conhecidos como carbonetos primários e suas distribuições na matriz ferrítica não são uniformes. Os três tipos de carbonetos primários que são encontrados com mais frequência são: MC,  $M_2C$  e  $M_6C$ , sendo 'M' um dos elementos de liga. Os elementos vanádio, carbono e nitrogênio são associados à formação do carboneto MC, que se forma quando o teor de vanádio no aço rápido é maior que 1%. O molibdênio favorece a formação do carboneto  $M_2C$ , que é, em geral, para os aços rápidos, metaestável, só ocorrendo em determinadas condições específicas de solidificação. O carboneto  $M_6C$  é formado pela presença dos elementos tungstênio e silício, sendo que o vanádio também se dissolve nesse tipo de carboneto. Esses carbonetos são responsáveis pela ocorrência de endurecimento por precipitação, que dá origem ao endurecimento secundário observado no revenimento (COSTA e SILVA & MEI, 2006). A presença dessas espécies de carbonetos promove o endurecimento sem comprometer a ductilidade (BRETT & MELO, 1996).

### **2.1.2 Aço AISI M2**

Os aços rápidos ao molibdênio AISI M2 possuem o molibdênio, tungstênio, cromo, vanádio, cobalto e carbono como principais elementos de liga. Os aços do grupo M possuem rigidez um pouco maior que os aços do grupo T, com durezas iguais. Por outro lado, as propriedades mecânicas dos dois são similares. Os dois aços são equivalentes em desempenho; a principal vantagem dos aços do grupo M é o custo inicial reduzido (aproximadamente 40% menor que os aços T equivalentes). Essa diferença no custo resulta do fato de que o átomo de molibdênio possui massa atômica menor que o átomo

de tungstênio, aproximadamente a metade. Tendo-se como base a porcentagem em massa, apenas metade da massa de molibdênio é necessária para se ter a mesma razão atômica que se obteria com o tungstênio (KRAUSS, 2005, COSTA E SILVA & MEI, 2006).

A dureza máxima que pode ser obtida para os aços rápidos do grupo M varia com a composição. Para aqueles com quantidades baixas de carbono, isto é, os do tipo M1, M2 e M10, a dureza máxima é usualmente 65 HRC (*Hardness Rockwell C*). Os aços rápidos ao molibdênio, dentre os quais se encontra o aço AISI M2, são aços de dureza elevada, resistência ao desgaste e tenacidade elevada. Após tratamento térmico adequado esses aços apresentam durezas superiores a 62 HRC. Particularmente, o aço M2 é submetido a tratamento térmico para se obter uma dureza entre 64 HRC e 65 HRC. Os limites de composição para o Aço AISI M2 estão listados na tabela 2 (HEAT TECH, 2009). Esses aços são frequentemente temperados em banhos de sais. A têmpera a vácuo exige equipamentos especiais (KRAUSS, 2005, HEAT TECH, 2009).

**Tabela 2:** Limites de composição do aço M2 (HEAT TECH, 2009).

Designação		Composição (%)								
* AISI	M2	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
‡ UNS	T11302	0,78–0,88; 0,95–1,05	0.15–0.40	0,20–0,45	3,75–4,50	0,30 max	4,50–5,50	5,50–6,75	1,75–2,20	...

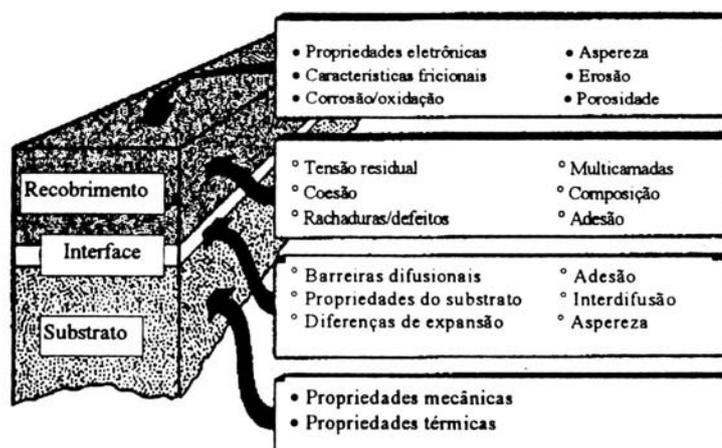
\*American Iron and Steel Institute,  
‡Unified Numbering System.

## 2.2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

A Engenharia de Superfície é uma atividade multidisciplinar que tem como propósito realçar as propriedades das superfícies de componentes de engenharia de tal forma que suas funções e a maneira como tais sistemas podem ser empregados possam ser melhoradas. Tais propriedades necessárias para as superfícies podem ser alcançadas por meios metalúrgicos, mecânicos, químicos ou pela adição de um revestimento e são capazes de proporcionar:

- ✓ Melhor resistência à corrosão;
- ✓ Melhor resistência à oxidação e/ou sulfidização;
- ✓ Melhor resistência ao desgaste;
- ✓ Redução de perdas de energia por atrito;
- ✓ Melhores propriedades mecânicas;
- ✓ Melhores propriedades eletrônicas e elétricas;
- ✓ Melhor isolamento térmico;
- ✓ Melhor aparência estética (DAVIS, 2001).

Outra definição para engenharia de superfície afirma que essa se trata do projeto de um sistema composto, isto é, revestimento mais substrato, que juntos possuem um desempenho que não poderia ser obtido ou pelo revestimento ou pelo substrato separadamente. A figura 1 (RICKERBY & MATTHEWS, 1991) apresenta as propriedades do sistema que podem ser controladas dentro de limites específicos para assegurar que os requerimentos globais de engenharia do sistema sejam satisfeitos (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).



**Figura 1:** Propriedades dos sistemas compostos recobrimento-substrato que podem ser controladas para um desempenho ótimo para uma dada aplicação (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).

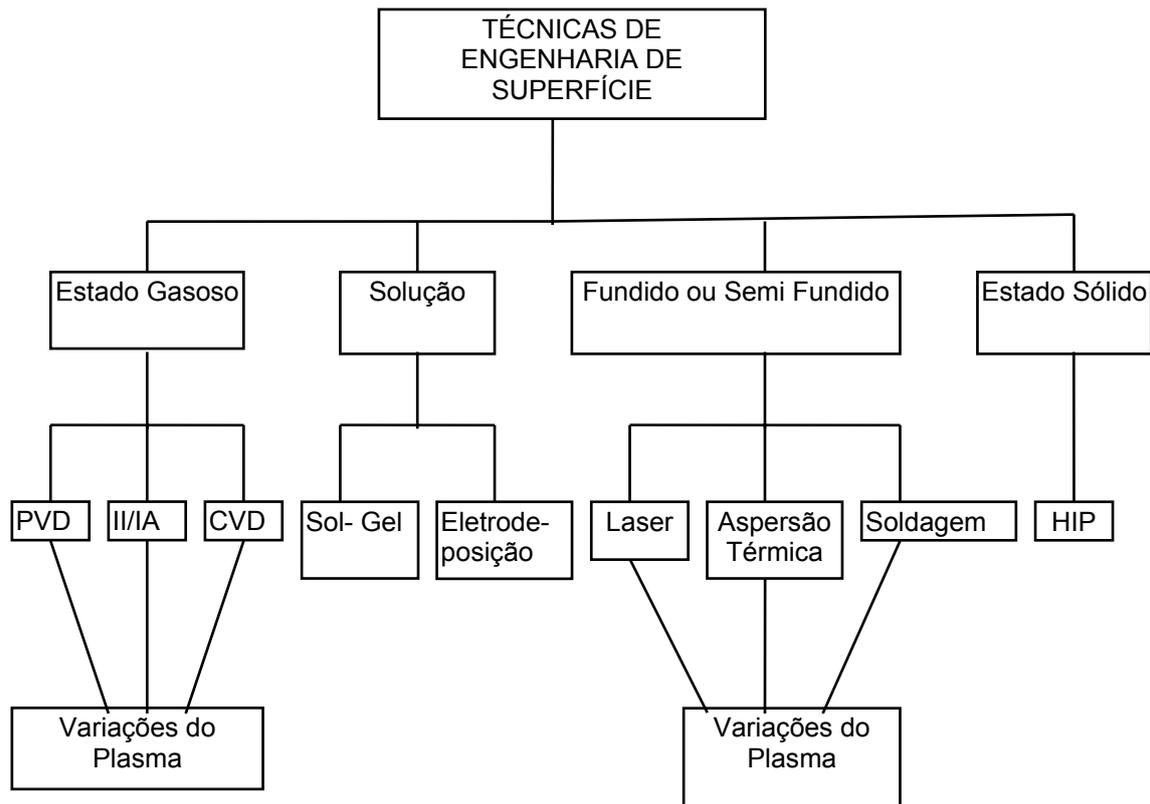
A diversidade de propriedades apresentada na figura 1 serve para ilustrar a natureza interdisciplinar da engenharia de superfície, que utiliza as habilidades da engenharia mecânica, ciência dos materiais e outras disciplinas com o propósito de obter compósitos otimizados para componentes de engenharia (RICKERBY & MATTHEWS, 1991). O interior do material, ou seja, o substrato, não pode ser considerado totalmente independente do tratamento ao qual sua superfície é submetida. Muitos dos processos de superfície não são limitados à região imediata da superfície, mais do que isso, eles podem envolver o substrato devido à exposição do sistema a um ciclo térmico ou uma tensão mecânica (DAVIS, 2001). As variáveis envolvidas na obtenção de um recobrimento afetam diretamente as propriedades finais dele e, conseqüentemente, do sistema. A obtenção de um recobrimento envolve a variação de diversas variáveis ligadas ao ambiente e à técnica utilizada. No item a seguir apresenta-se uma descrição das principais técnicas, bem como as vantagens de aplicá-las de acordo com as propriedades e características desejáveis para um dado sistema.

### 2.2.1 Técnicas de Recobrimento

Como pode ser visto na figura 2 (RICKERBY & MATTHEWS, 1991), existe uma grande variedade de tratamentos de superfície disponíveis para modificar as propriedades de um componente. Sendo assim, é importante ressaltar que o critério de seleção para a escolha de uma técnica de superfície em lugar de outra é uma tarefa complexa, sendo necessário observar alguns pontos relevantes. Alguns deles são:

- O tratamento da superfície e/ou o recobrimento não devem prejudicar as propriedades do substrato.
- O processo de deposição deve ser capaz de revestir o componente, independente do tamanho e do formato.
- Algumas mudanças na especificação do material podem ser necessárias com o intuito de acomodar o recobrimento.
- O tratamento superficial deve representar uma relação custo benefício que justifique sua aplicação (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).

A classificação apresentada na figura 2 inclui as técnicas de superfície chamadas de técnicas molhadas, devido à presença de uma solução no processo, por exemplo, a técnica de sol-gel; e as secas, que inclui técnicas como o PVD, CVD, plasma, entre outras. As técnicas secas se destacam, pois causam menor impacto ambiental devido à ausência de solventes no processo. A versatilidade desses métodos e sua habilidade de produzir sempre revestimentos que não podem ser obtidos por outras técnicas de superfície mais tradicionais fazem com que essas técnicas sejam empregadas de uma forma bem ampla na engenharia de recobrimentos (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).



**Figura 2:** Classificação geral das técnicas de engenharia de superfície (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).

- HIP: Prensagem isostática à quente
- PVD: Deposição física na fase vapor
- CVD: Deposição química na fase vapor
- II: Implantação Iônica
- IA: Implantação Atômica

### 2.2.2 Deposição Física em Fase Vapor

O processo de Deposição Física em Fase Vapor, *Physical Vapor Deposition* (PVD), envolve a formação de um revestimento sobre um substrato pela deposição física de átomos, íons ou moléculas das espécies do revestimento. As etapas neste processo de deposição são as seguintes:

1. Síntese do material depositado (transição do estado condensado, sólido ou líquido, para a fase vapor, ou, por deposição de compostos, reação entre os componentes do composto, alguns dos quais podem ser introduzidos dentro da câmara como gás ou vapor;

2. Transporte do vapor da fonte para o substrato;
3. Condensação dos vapores seguida pela nucleação e crescimento do filme (DAVIS, 2001).

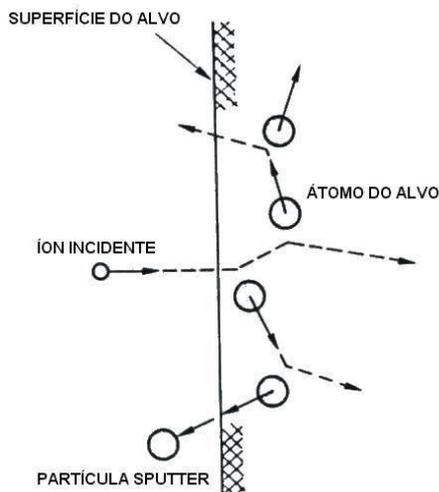
O processo de PVD produz revestimentos para várias aplicações que incluem as eletrônicas, ópticas, decorativas e prevenção da corrosão e do desgaste. Os revestimentos utilizados para aplicações em desgaste geralmente são materiais duros, podendo resultar em uma dureza muito maior do que qualquer metal e, por isso, são empregados em sistemas que não podem tolerar qualquer tipo de perda por desgaste, ou seja, nem mesmo as que ocorrem em escala microscópica (DAVIS, 2001).

Existem três técnicas principais para se obter recobrimentos por PVD: evaporação térmica, *sputtering* e *ion-plating*. A evaporação térmica envolve o aquecimento de um material até que ele forme um vapor que condense sobre um substrato e, assim, forme um recobrimento. O *sputtering* envolve a geração elétrica de um plasma entre as espécies do recobrimento e o substrato. O *ion-plating* é essencialmente a combinação desses dois processos. Nesse último caso, uma porção das espécies do recobrimento em forma iônica colide no substrato (DAVIS, 2001). O próximo item detalha o processo de PVD por *sputtering*.

### **2.2.3 Sputtering**

*Sputtering* por definição é um processo pelo qual uma superfície é bombardeada com íons positivos com velocidade elevada, de modo a causar a ejeção de átomos da superfície. Os átomos ejetados podem condensar em um substrato e formar um filme (GEORGE, 1992). Um evento de *sputtering* é iniciado pela primeira colisão entre os íons incidentes e os átomos da superfície do alvo, seguida pela segunda e terceira colisões entre os átomos da superfície do alvo. O deslocamento dos átomos da superfície do alvo será eventualmente

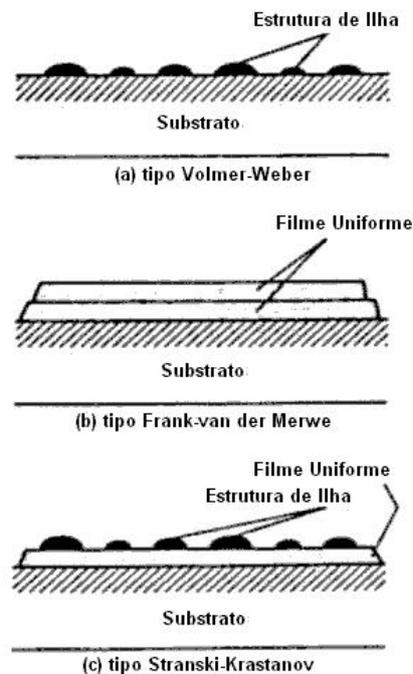
mais isotrópico devido às colisões sucessivas e os átomos podem finalmente se desprenderem da superfície. A figura 3 (WASA & HAYAKAWA, 1992) mostra um esquema da colisão do *sputtering* na superfície do alvo.



**Figura 3:** Íons incidentes e as partículas ejetadas por *sputtering* (WASA & HAYAKAWA, 1992).

Como mencionado anteriormente, os processos de deposição em fase vapor envolvem três etapas: (1) ejeção da espécie atômica, molecular ou iônica apropriada, (2) o transporte dessas espécies para o substrato através de um meio e (3) condensação no substrato, ou diretamente ou via reação química e/ou eletroquímica, para formar um depósito sólido. A formação de um filme fino ocorre via nucleação e processo de crescimento. Esse processo pode ser resumido como consistindo de um processo estatístico de nucleação, crescimento controlado por difusão na superfície dos núcleos tridimensionais e formação de uma estrutura em rede e seu subsequente preenchimento para que se obtenha um filme contínuo. Dependendo dos parâmetros termodinâmicos do filme depositado e da superfície do substrato, a nucleação inicial e os estágios do crescimento podem ser descritos como: (a) tipo ilha (chamado de tipo Volmer-Weber), (b) tipo camada (chamado de Frank-van der Merwe), e (c) tipo misto (chamado de tipo Stranski-Krastanov). Os três tipos são mostrados na figura 4 (WASA & HAYAKAWA, 1992). Na maioria dos

casos, o crescimento acontece pela formação de ilha (WASA & HAYAKAWA, 1992).

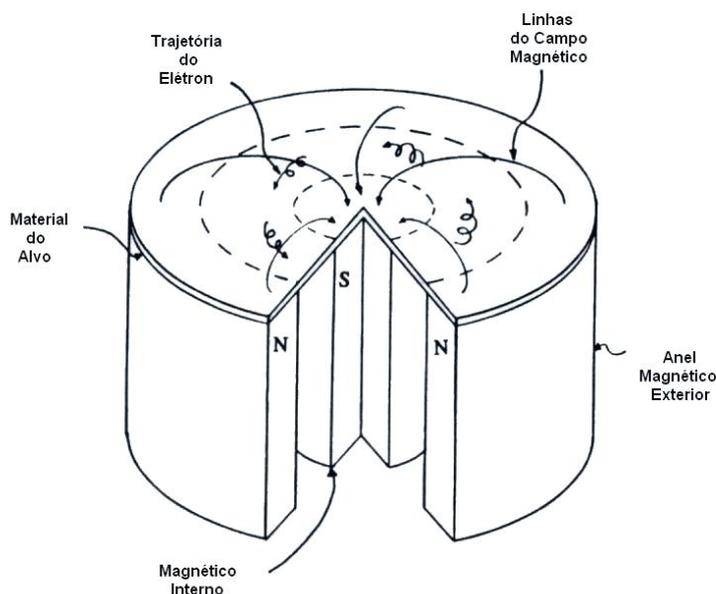


**Figura 4:** Três maneiras para o processo de crescimento de um filme fino (WASA & HAYAKAWA, 1992).

Desde o surgimento, no século dezanove, um grande número de técnicas de deposição *sputtering* foi desenvolvido para depositar filmes finos de vários materiais. *Diode Sputtering*, *RF Sputtering*, *Triode Sputtering*, *Magnetron Sputtering* são exemplos das variações dessa técnica. O processo *sputtering* possui diversas vantagens quando comparado a outros processos, entre elas: (1) uniformidade da espessura; (2) deposição de materiais refratários; (3) deposição de filmes isolantes; (4) alvos com áreas grandes; (5) ausência de respingos, como, por exemplo, no caso de evaporação térmica e (6) não há formação de gotas, como no caso da deposição em arco (RICKERBY & MATTHEWS, 1991). Em razão da técnica escolhida para o desenvolvimento desse trabalho ser o *Magnetron Sputtering*, essa técnica será detalhada no item a seguir.

### 2.2.4 Magnetron Sputtering

O *sputtering* de baixa pressão é uma das técnicas mais promissoras para a produção de filmes finos. Uma grande variedade de filmes finos pode ser produzida com contaminações pequenas e uma velocidade de deposição elevada (WASA & HAYAKAWA, 1992). O *magnetron sputtering* difere das outras técnicas de *sputtering* no sentido de que, a maior parte do plasma é confinada a uma região próxima da superfície do alvo pelo uso de um campo magnético forte, que induz a curvatura das trajetórias dos elétrons secundários ejetados da superfície do alvo em padrões bem circulares na forma de espirais através da superfície do alvo, como mostrado no esquema da figura 5 (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).



**Figura 5:** Catodo esquemático de um *magnetron* planar circular, ilustrando o confinamento magnético e as trajetórias resultantes dos elétrons (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).

O efeito *magnetron* pode ser descrito como uma etapa similar a um afastamento de campos elétricos e magnéticos cruzados por elétrons em uma descarga a plasma. Para um catodo *magnetron* planar simples (o

comportamento de vários catodos é similar), o arranjo consiste de um catodo planar (o alvo) suportado por imãs permanentes que fornecem um campo toroidal, com linhas de campo formando um caminho fechado na superfície do alvo (GEORGE, 1992).

Utilizando-se do arranjo mostrado na figura 5, um plasma bem confinado pode ser mantido numa região muito próxima da superfície do alvo, aumentando a probabilidade de ionização em mais do que uma ordem de grandeza de aumento na densidade do plasma na região adjacente ao alvo. Existem várias vantagens em se confinar o plasma, que incluem: (1) aumento da velocidade de deposição (maior velocidade de *sputtering*); (2) redução do *sputtering* do substrato e paredes da câmara; (3) redução do aquecimento durante a deposição; e (4) redução do ‘trabalho’ de pressão de gás necessário (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).

A deposição de filmes por *magnetron sputtering* oferece algumas vantagens especiais sobre outros processos, tais como a possibilidade de obtenção de filmes de densidade elevada e boa adesão entre o recobrimento e o substrato, sempre que se utiliza de condições de deposição adequadas. Essa técnica permite que o sistema opere em pressões muito baixas. Diminuindo-se a pressão e aumentando-se a temperatura do substrato, a estrutura do filme resultante será mais compacta e, como consequência, a adesão ao sistema é melhorada. O aumento da temperatura aumenta a mobilidade dos átomos, produzindo filmes com densidade elevada e melhores propriedades físico-químicas. Com a diminuição da pressão de trabalho do gás, aumenta-se a probabilidade de um átomo do alvo, ou um íon positivo da descarga luminescente, atingir o substrato sem colidir. Como resultado, diminui-se a perda de energia cinética, que pode ser transferida ao substrato e, portanto, aumenta-se a densidade do filme (FRANCO et al., 1998).

## 2.3 O RECOBRIMENTO TiN E OS LUBRIFICANTES SÓLIDOS

### 2.3.1 O Recobrimento TiN

Dentre as várias possibilidades de aplicação de revestimentos duros, o TiN é, sem dúvida, o mais popular. A obtenção de recobrimentos de TiN nos últimos anos, por diferentes técnicas de PVD, tem mostrado que esse filme aumenta a vida útil de ferramentas de forma efetiva (ZHANG et al., 2000). O principal interesse na obtenção de recobrimentos de TiN está associado às propriedades que esse filme possui e que podem ser combinadas em um sistema recobrimento/substrato. Filmes de TiN possuem dureza elevada e boa resistência química. A aplicação principal desses filmes visa melhorar a resistência ao desgaste de ferramentas de corte e conformação a frio (TZANEVA et al., 1997, ROCHA et al., 2004, AHN et al., 2007)

Apesar de tais recobrimentos terem se mostrado eficientes para melhorar o desempenho de ferramentas de corte e conformação, eles foram menos efetivos para proteger componentes expostos à ação do desgaste. O recobrimento de nitreto de titânio, por ser duro com coeficiente de atrito elevado, pode realçar o efeito do desgaste por abrasão da superfície. Se o recobrimento falha por adesão, ou seja, é removido, ele se tornará uma fonte de partículas abrasivas (FOX et al., 2000, REVENIER et al., 2001, TEER, 2001).

Em relação à resistência térmica de revestimentos de TiN, foi demonstrado que em temperaturas acima de 500°C, causadas pelas lâminas de corte, ocorre a oxidação rápida do filme TiN, constatando-se a formação do TiO<sub>2</sub> (WITTMER et al., 1981, KIM & KIM, 1997). Mais detalhes sobre a resistência química dos filmes de nitreto de titânio serão apresentados dentro dos itens Corrosão e Oxidação em Temperaturas Elevadas.

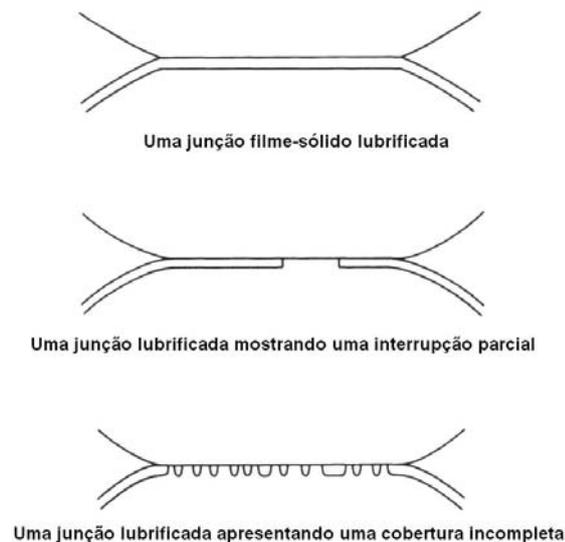
### 2.3.2 Lubrificantes Sólidos

Uma ampla variedade de materiais, gases, líquidos ou sólidos, podem ser usados como lubrificantes. Entretanto, é importante ressaltar a distinção existente entre os vários tipos de lubrificação. Na lubrificação hidrodinâmica as superfícies são separadas por um filme fluido, que é usualmente espesso em relação às alturas das asperezas nas superfícies de um maquinário. A pressão hidrostática no filme provoca apenas distorções elásticas pequenas das superfícies que, de maneira aproximada, podem ser tratadas como rígidas. A lubrificação elasto-hidrodinâmica se refere ao caso em que as pressões locais são tão elevadas e o filme lubrificante é tão fino, que a deformação elástica das superfícies não pode mais ser desprezada; ou seja, ela é um fator vital neste regime de lubrificação. Na lubrificação limite, as superfícies são separadas por filmes moleculares adsorvidos, usualmente provenientes de um óleo ou graxa, contendo um lubrificante limite adequado. No entanto, podem ocorrer consideráveis formações de asperezas de contato e junção. Os lubrificantes sólidos funcionam produzindo um filme interfacial sólido de força cisalhante baixa (HUTCHINGS, 1992).

Muitos lubrificantes são introduzidos em um sistema de deslizamento com o intuito de se reduzir a quantidade de interação entre as superfícies em contato. Portanto, um lubrificante pode ser utilizado para reduzir a força de atrito, a quantidade de desgaste, ou o grau de adesão da superfície. Todavia, algumas vezes o primeiro objetivo de um lubrificante é reduzir a temperatura interfacial que, dependendo do seu aumento, pode produzir mudanças danosas como, por exemplo, a fusão em um dos materiais em contato. Em algumas aplicações especiais, como em ferramentas de corte, o lubrificante pode influenciar na natureza da superfície final, entre outros aspectos (RABINOWICZ, 1995).

A maneira pela qual os lubrificantes agem pode ser mais bem entendida considerando-se a aparência de uma junção típica, como é mostrado na figura 6 (RABINOWICZ, 1995). Quando um lubrificante é aplicado, pode ocorrer a

formação de uma camada superficial que separa completamente as superfícies, ou então, pode ser que ele atue apenas sobre uma parte da junção e não em outra, ou ainda, que ela esteja presente como uma camada incompleta sobre toda a superfície (RABINOWICZ, 1995).



**Figura 6:** Possibilidades de disposição de um lubrificante quando aplicado entre uma junção (RABINOWICZ, 1995).

A separação completa das superfícies é uma característica de filmes lubrificantes sólidos eficientes, mas isso raramente ocorre durante a lubrificação limite. Na lubrificação limite, uma camada incompleta, como a mostrada na figura 6, provavelmente, ocorre com mais frequência (RABINOWICZ, 1995).

Materiais sólidos que possuem coeficiente de atrito baixo podem ser usados como lubrificantes preferencialmente a filmes líquidos ou gasosos por vários motivos. Um componente de um rolamento pode ser composto de, ou recoberto com, o lubrificante sólido, ou feito de um componente que o contém, com o intuito de produzir um sistema 'auto-lubrificante' que não precise de fontes externas para lubrificação durante sua vida útil. Tais maquinários proporcionam uma economia nos custos de manutenção e lubrificação. Ainda,

sob certas condições, o lubrificante sólido pode ser o único sistema possível, por exemplo, no maquinário de processamento de alimentos no qual a contaminação do produto por um líquido lubrificante deve ser evitada, ou nos casos em que um lubrificante líquido pode evaporar. Em temperaturas elevadas, nas quais os lubrificantes líquidos se decompõem ou oxidam; lubrificantes sólidos apropriados podem ampliar a temperatura de operação de sistemas deslizantes para além de 1000°C, e ainda manterem coeficientes de atrito relativamente baixos (HUTCHINGS, 1992).

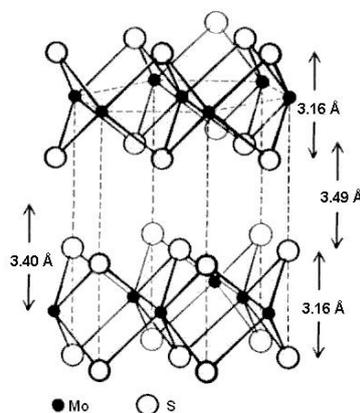
As propriedades de um lubrificante sólido podem ser divididas em duas partes, aquelas atribuídas às suas interações com a superfície e aquelas provenientes de suas propriedades mecânicas, ou seja, a atração de suas moléculas umas pelas outras. Como regra geral, filmes lubrificantes sólidos são expressivamente superiores quando comparados a filmes líquidos no sentido de que os lubrificantes sólidos proporcionam um recobrimento mais efetivo da superfície e, portanto, menores valores de  $\alpha$  (fração de contato). Porém, eles são susceptíveis a falhas graves quando tendem a serem desgastados e, posteriormente, a proteção que eles fornecem é perdida (RABINOWICZ, 1995).

O grafite, o dissulfeto de molibidênio MoS<sub>2</sub> e politetrafluoretileno (PTFE) sob condições apropriadas possuem valores de coeficiente de atrito baixos. Esses três materiais são utilizados na maioria das aplicações para as quais se faz necessário o uso de lubrificantes sólidos. Eles podem ser aplicados como recobrimentos finos, incorporados dentro de materiais compósitos ou, como no caso do grafite e do PTFE, usados como materiais do próprio substrato. O grafite e o MoS<sub>2</sub> podem ser aplicados como lubrificantes de re-preenchimento na forma de pó seco (HUTCHINGS, 1992).

### **2.3.3 Uso do MoS<sub>2</sub> como lubrificante sólido**

Muitos materiais com estrutura lamelar possuem valores baixos de coeficiente de atrito sob certas condições e, portanto, são de interesse para uso como lubrificantes sólidos. Entre esses materiais está o dissulfeto de

molibidênio ( $\text{MoS}_2$ ), cuja estrutura molecular é mostrada na figura 7 (HUTCHINGS, 1992).



**Figura 7:** Estrutura molecular do dissulfeto de molibidênio ( $\text{MoS}_2$ ) (HUTCHINGS, 1992).

Para casos como esse mostrado na figura 7, as ligações entre os átomos dentro das camadas da estrutura é covalente e forte, enquanto que a ligação entre as camadas é consideravelmente fraca. No  $\text{MoS}_2$  a ligação entre as camadas de átomos de enxofre é proveniente apenas das forças de van der Waals. Esse é um material fortemente anisotrópico em suas propriedades físicas e mecânicas. Em particular, ele é muito menos resistente à deformação cisalhante no plano 'basal', isto é, paralelo aos planos atômicos, do que em outras direções (HUTCHINGS, 1992). Essa ligação entre as redes de  $\text{MoS}_2$  resulta em uma força de cisalhamento baixa e, portanto, atrito baixo na direção do deslizamento. Isto implica em dizer que, para uma boa lubrificação, a base plana dos cristais nos filmes policristalinos, deve se posicionar paralelamente à direção do deslizamento (TEER et al., 1997, REVENIER et al., 2001).

Em deposições do  $\text{MoS}_2$  sobre substratos, acredita-se que a adesão filme-substrato ocorre principalmente em sítios nas arestas dos planos do  $\text{MoS}_2$  e pode influenciar fortemente o comportamento frente ao desgaste do filme: quanto mais forte é a adesão, maior o tempo de vida útil (em relação ao desgaste). Como já foi citado, a orientação do filme  $\text{MoS}_2$  pode afetar o coeficiente de atrito (TEER et al., 1997).

Alguns trabalhos têm mostrado que as propriedades dos recobrimentos MoS<sub>2</sub> podem ser melhoradas pela co-deposição de pequenas quantidades de titânio. Quando se combina o MoS<sub>2</sub> com compostos de metais de transição, os filmes formados a partir dessa combinação são capazes de apresentar propriedades como atrito baixo e dureza elevada, capacidade de cargas elevadas e desgaste excepcionalmente baixo. No entanto, filmes obtidos com grandes teores de MoS<sub>2</sub> não se mostraram apropriados para muitos tipos de aplicações, já que esses filmes possuem propriedades mecânicas pobres em atmosferas úmidas. Devido ao fato de que estes recobrimentos possuem pouca adesão e serem maleáveis, resultando em uma resistência baixa ao desgaste, eles não são apropriados para aplicações submetidas à cargas elevadas. (FOX et al., 2000, RENEVIER et al., 2000, RENEVIER et al., 2001).

Recobrimentos patenteados e registrados como MoST foram obtidos pela combinação do MoS<sub>2</sub> com alvos de titânio, na forma de um compósito, utilizando-se da técnica *magnetron sputtering ion plating system*. Para esse sistema, observou-se um aumento substancial na dureza do sistema e, a partir de observações das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, foi possível verificar evidências de que o titânio estava presente em uma solução dentro da rede do MoS<sub>2</sub>, o que sugere que a deformação produzida dentro da rede foi responsável pelo aumento na dureza. A estrutura era amorfa e constituída de cristalitos muito pequenos. A adesão foi excepcional a tal ponto de ser impossível de se produzir qualquer falha no teste de ranhura padrão de adesão até uma carga de 140 N (TEER et al., 1997, FOX et al., 2000, TEER, 2001).

## 2.4 PROPRIEDADES E FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE

Ao se investigar a viabilidade de um recobrimento, o substrato e o sistema formado por ambos, torna-se indispensável que se investigue as propriedades e os fenômenos diretamente relacionados com a superfície do material. Essas propriedades devem servir de parâmetro na avaliação da qualidade do sistema para o fim a que se destina. Em relação aos materiais que são utilizados em máquinas de corte, destacam-se a dureza, o atrito, o desgaste e a aderência.

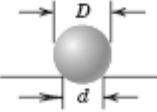
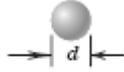
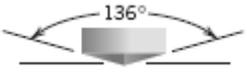
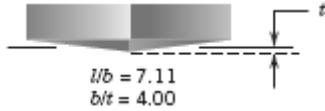
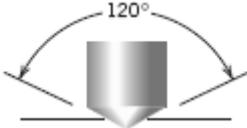
### 2.4.1 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica que representa uma medida de resistência do material a uma deformação plástica localizada (CALLISTER, 2007). A dureza é frequentemente utilizada como um indicativo inicial da sustentabilidade do recobrimento para qualquer aplicação que exija um grau elevado de resistência ao desgaste abrasivo (RICKERBY & MATTHEWS, 1991). Várias técnicas quantitativas foram desenvolvidas para medir a dureza. Nessas técnicas um pequeno penetrador é forçado em uma superfície de um material a ser testado sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. A profundidade ou tamanho da penetração resultante é medida e convertida em um número de dureza; quanto mais macio é o material, maior e mais profunda será a penetração e menor será o índice numérico de dureza. A medida de dureza é apenas um número relativo e, portanto, deve-se ter muita atenção ao se comparar valores obtidos por técnicas diferentes (CALLISTER, 2007).

Uma prática comum entre aqueles que trabalham na área de recobrimentos é a minimização do tamanho da penetração na tentativa de assegurar que apenas a dureza do recobrimento está sendo medida, isto é,

que não há contribuição da medida de dureza do material do substrato (RICKERBY & MATTHEWS, 1991). A medida de dureza é diferenciada pelo formato do penetrador. A tabela 3 (CALLISTER, 2007) mostra detalhes das principais técnicas utilizadas para a medição da dureza.

**Tabela 3:** Técnicas de medição de dureza (CALLISTER, 2007).

Formato da indentação					
Medida	Indentador	Vista lateral	Vista superior	Carga	Fórmula para o número de dureza
<b>Brinnell</b>	Esfera de 10 mm de aço ou carboneto de tungstênio			$P$	$HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
<b>Microdureza Vickers</b>	Pirâmide de diamante			$P$	$HV = 1,854P/d_1^2$
<b>Microdureza Knoop</b>	Pirâmide de diamante			$P$	$HK = 14,2P/l^2$
<b>Rockwell e Rockwell Superficial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cones de diamante :</li> <li>1/16, 1/8, 1/4 in de diâmetro.</li> <li>Esferas de aço</li> </ul>	  	  	<ul style="list-style-type: none"> <li>60 kg</li> <li>100 kg</li> <li>150 kg</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>} Rockwell</li> <li>} Rockwell Superficial</li> </ul>

## 2.5. CORROSÃO

A corrosão se apresenta sob diversas formas em grande parte dos materiais metálicos utilizados nos tanques, tubulações, equipamentos industriais. Em países desenvolvidos como Japão, Reino Unido e EUA, as perdas na economia nacional devido à corrosão são estimadas em cerca de 5% do PIB (BIEZMA, 2005). Um estudo conduzido pela *CC Technologies Laboratories Inc.*, com o apoio da FHWA (*USA Federal Highway Administration*) e da NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), mostrou que nos Estados Unidos, os custos relacionados à corrosão chegam a US\$ 276 bilhões, aproximadamente 3,1% do PIB do país (NACE, 2002).

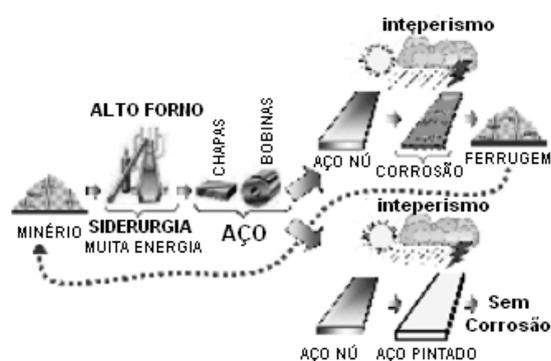
Torna-se necessário, então, a busca de formas de prevenção e proteção contra a corrosão. Dentre as formas de proteção anti-corrosiva destacam-se a proteção catódica e anódica, a utilização de inibidores, a aplicação de revestimentos inorgânicos como os fosfatos, orgânicos como as tintas, e a aplicação de recobrimentos poliméricos e blendas (ROBERGE, 1999, GENTIL, 2001).

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2007).

A deterioração de materiais não-metálicos, como por exemplo o concreto, borracha, polímeros e madeira, devido à ação do meio ambiente, também é considerada por alguns autores como corrosão. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os

materiais metálicos de modo que sua durabilidade e o desempenho deixem de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 2007).

Especificamente, a corrosão de metais pode ser considerada como um processo reverso da metalurgia extrativa como mostrado na figura 8 (GNECO et al., 2006). No processo siderúrgico, muita energia é gasta para transformar o óxido de ferro em aço, o produto final. O minério de ferro entra no alto forno tanto na forma sinterizada quanto pelletizada, e em conjunto com o coque metalúrgico, fundentes e ar insuflado, forma uma liga impura que é conhecida como ferro-gusa. O ferro-gusa é processado em seguida, na aciaria, onde os teores de certos elementos químicos são reduzidos (como carbono, o silício, o fósforo e o enxofre) e outros elementos são adicionados para conferir certas propriedades ao aço. Por fim, a liga é conformada em chapas, perfis, etc. A corrosão é o processo inverso ao da siderurgia, ou seja, o ferro retorna de forma espontânea aos óxidos que lhe dão origem (GNECO et al., 2006).



**Figura 8:** Esquema de produção do aço a partir do óxido de ferro e o retorno ao óxido de ferro através da corrosão (GNECO et al., 2006).

Muitos dos minérios de ferro possuem óxidos de ferro e a corrosão do ferro pela água e oxigênio, denominada ferrugem, produz um óxido hidratado de ferro. Ferrugem é um termo reservado para a corrosão do ferro e do aço, embora outros metais quando corroídos também formem seus óxidos. A corrosão de equipamentos e estruturas representa enorme perda econômica

para um país e muito pode ser feito para que ela seja reduzida. (FONTANA, 1986).

Uma oxidação ou reação anódica é indicada pelo aumento da valência ou uma produção de elétrons. Um decréscimo na carga de valência ou o consumo de elétrons significa uma redução ou reação catódica. Ambas as reações ocorrem simultaneamente e na mesma velocidade na superfície do metal. Isto leva a um dos princípios básicos mais importantes da corrosão: durante a corrosão metálica, a velocidade de oxidação é igual à velocidade de redução (em termos de produção e consumo de elétrons) (FONTANA, 1886).

### 2.5.1 Aspectos Eletroquímicos

Reações eletroquímicas envolvem a transferência de elétrons entre uma fase eletronicamente condutora e níveis localizados de energia em moléculas ou íons numa fase adjacente. Em muitos casos, as espécies químicas em reação estão presentes em uma solução eletrolítica, porém, as reações interfaciais de transferência de carga podem envolver fases sólidas iônicas e covalentes bem como líquidas iônicas (sais fundidos) (GREEF et al., 1985). O próximo item apresenta uma revisão acerca das reações que podem ocorrer no processo eletroquímico em um eletrodo.

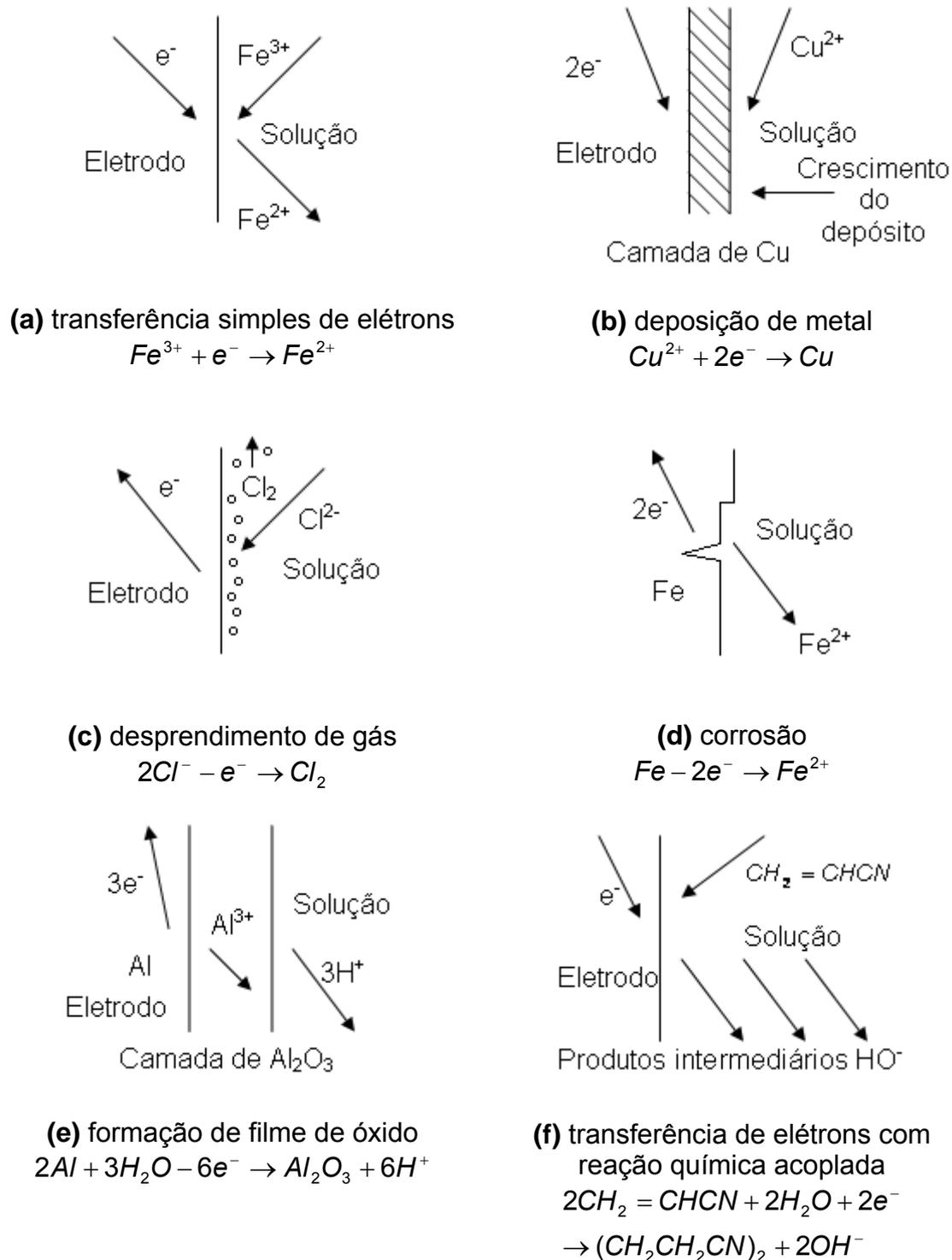
#### 2.5.1.1 Reações no eletrodo e célula eletroquímica

Na corrosão eletroquímica os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra formando, então, o que é chamado de pilha de corrosão. Esse processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais:

- **Processo anódico:** passagem de íons para a solução;

- **Deslocamento dos elétrons e íons:** transferência de elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e difusão de ânions e cátions na solução;
- **Processo catódico:** recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução (GENTIL, 2007).

Uma reação no eletrodo é um processo químico heterogêneo envolvendo a transferência de elétrons para/ou da superfície, geralmente um metal ou um semicondutor. A reação no eletrodo pode ser um processo anódico pelo qual uma espécie é oxidada pela perda de elétrons para o eletrodo. Por convenção, a densidade de corrente,  $i_{corr}$ , para um processo anódico, é uma quantidade positiva. Inversamente, a transferência de carga pode ser uma reação catódica em que a espécie é reduzida pelo ganho de elétrons do eletrodo. Portanto, a densidade de corrente para um processo catódico é uma quantidade negativa. A diversidade de reações em um eletrodo está ilustrada na figura 9 (GREEF et al., 1985).



**Figura 9:** Esquematização de alguns tipos de reações de eletrodo encontradas na eletroquímica fundamental e aplicada (GREEF et al., 1985).

Quando os dois eletrodos de uma célula são interconectados por um circuito externo, a reação na célula apenas irá ocorrer espontaneamente se a mudança de energia livre associada com a reação de rede da célula é negativa. Esse não é o caso para uma célula em que se precisa de fornecimento de energia por meio de um potencial aplicado entre os dois eletrodos para que a reação ocorra. Esse potencial certamente deve ser maior do que a diferença entre os potenciais reversíveis do catodo e do anodo na célula,  $(E_e^C - E_e^A)$ , que é calculado a partir de

$$\Delta G = -nF(E_e^C - E_e^A) \quad (1)$$

na qual  $\Delta G$  é a mudança de energia livre associada com a reação global da célula sob condições de eletrólise (GREEF et al., 1985).

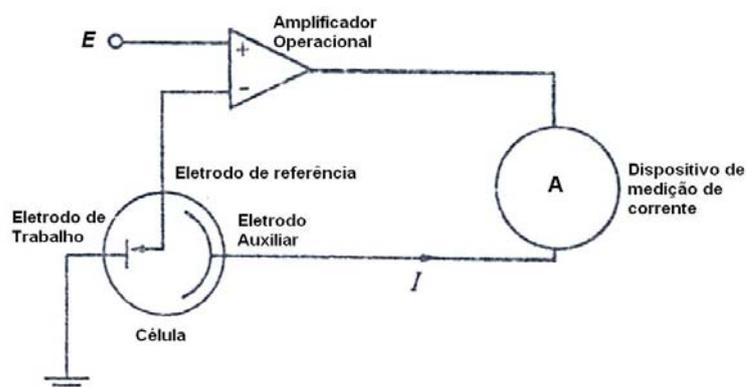
### 2.5.1.2 Cinética de Corrosão

Mesmo se as condições são tais que a reação é termodinamicamente favorável (ou a reação global da célula tem uma energia livre negativa ou se aplica a força termodinâmica motriz por meio de um potencial aplicado externamente), a taxa de reação, isto é, a densidade de corrente  $i_{corr}$ , irá depender da cinética das reações nos eletrodos. Portanto, o potencial total no eletrodo,  $V$ , necessário para provocar uma mudança química por meio de uma eletrolise é

$$V = E_e^C - E_e^A - |n_A| - |n_C| - iR_e \quad (2)$$

na qual  $R_e$  é a resistência da solução eletrólito entre os dois eletrodos. Esta equação é a base da eletroquímica aplicada, já que, em todas as células, os sobrepotenciais e o termo  $iR$  representam as ineficiências de energia que devem ser minimizadas (Op. cit., 1985).

O termo referente à queda de potencial,  $iR$ , também explica a maneira pela qual as investigações de laboratório são realizadas. Se dois eletrodos são usados, o gráfico de corrente em função da diferença de potencial fornecerá informações sobre o processo de transferência de carga na célula, já que ambos sobrepotenciais e o termo  $iR$  variam com a corrente e de maneiras totalmente diferentes. Portanto, é comum projetar-se células de tal forma que a resposta  $I-E$  é uma característica do processo em apenas um dos eletrodos. Isto pode ser obtido introduzindo-se um terceiro eletrodo dentro da célula, o eletrodo de referência. Esse eletrodo é colocado dentro de um capilar Luggin, cuja extremidade é posicionada muito próxima da superfície do eletrodo de trabalho. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado de acordo com o eletrodo de referência, utilizando-se para isso um circuito de retroalimentação ou um potenciostato. O princípio de um potenciostato é mostrado na figura 10 (GREEF et al., 1985).



**Figura 10:** O princípio de funcionamento de um potenciostato (GREEF et al., 1985).

O amplificador operacional é o componente chave do potenciostato, e o circuito de retroalimentação conduz a corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, ao passo que, assegura que nenhuma corrente passe através do circuito do eletrodo de referência. Logo, a contribuição do termo de queda  $iR$  para o potencial medido é minimizado, permanecendo uma queda  $iR$  relativamente pequena (geralmente desprezível) devido a extremidade do capilar *Luggin* não poder ser posicionado diretamente na superfície do eletrodo de trabalho. Ainda, o eletrodo de trabalho poderia ser muito menor do que o

contra-eletrodo de tal forma que nenhuma polarização mais efetiva desse último possa ocorrer e, portanto, as características das reações do contra-eletrodo não contribuam para a resposta da célula (Op. cit., 1985).

Em relação à cinética envolvida em processos corrosivos, dois comportamentos merecem destaque: a Polarização e a Passividade, que são descritas nos itens a seguir.

### 2.5.1.3 Polarização

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial  $E$  dado pela Equação de Nernst (GENTL, 2007):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Oxi}}} \quad (3)$$

na qual  $E$  é o potencial observado,  $E^0$  é o potencial padrão,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $F$  é a constante de Faraday,  $a_{\text{Red}}$  é a atividade do estado reduzido do eletrodo e  $a_{\text{Oxi}}$  é a atividade do estado oxidado do eletrodo.

Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará, e o novo valor de  $E'$  dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial  $\eta$ :

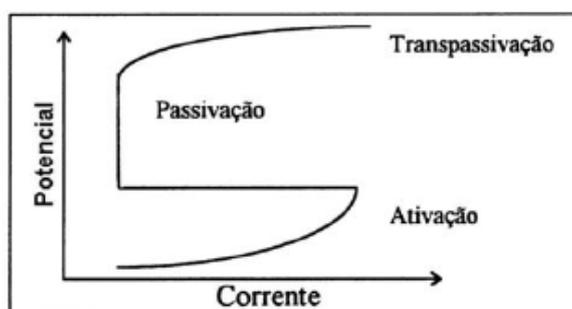
$$\eta = E' - E \quad (4)$$

### 2.5.1.4 Passividade

Essencialmente, passividade refere-se à perda da reatividade química que certos metais e ligas experimentam sob certas condições do ambiente. Ou seja, certos metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e

agem como se eles fossem metais nobres, tais como platina e ouro (FONTANA, 1986).

A figura 11 (GENTIL, 2007) mostra um comportamento típico de um metal que apresenta os efeitos da passividade. Este comportamento pode ser dividido em três regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na região ativa o comportamento deste material é idêntico ao de um metal que não apresenta os efeitos da passividade. Um pequeno aumento na capacidade de oxidação da solução provoca um aumento rápido correspondente na taxa de corrosão. Porém, se um agente mais oxidante é adicionado, a taxa de corrosão apresenta um decréscimo brusco. Isto corresponde ao início da região passiva.



**Figura 11:** Diagrama de polarização de metais que apresentam passivação (GENTIL, 2007).

Um aumento ainda maior dos agentes oxidantes produz uma pequena mudança, se houver, na taxa de corrosão do material. Finalmente, em concentrações muito elevadas de oxidantes ou na presença de oxidantes muito fortes, a taxa de corrosão aumenta novamente com o aumento da capacidade do oxidante. Essa região é denominada de transpassiva (GENTIL, 2007).

### 2.5.2 Corrosão Aquosa

A água, quimicamente pura, é constituída de moléculas, que se apresentam associadas devido às ligações por ponte de hidrogênio. Todas as outras substâncias presentes, dissolvidas ou em suspensão, podem ser

consideradas impurezas. São exemplos: sais, ácidos, bases e gases dissolvidos, material em suspensão e microrganismos. Em águas deve-se considerar a possibilidade da ação combinada de solicitações mecânicas e meio corrosivo. Nesses casos, os materiais metálicos em contato com líquidos em movimento podem apresentar corrosão acelerada pela ação conjunta de fatores químicos e mecânicos como erosão (impingimento e cavitação) (GENTL, 2007).

As impurezas podem ocasionar deterioração do equipamento e tubulações em que há circulação de água, por isso, convém estabelecer algumas considerações sobre os fatores que mais frequentemente influenciam a ação corrosiva da água. Entre os mais frequentes contaminantes ou impurezas têm-se:

- Sais dissolvidos como, por exemplo, cloretos de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonato de cálcio, de magnésio e ferro;
- Gases dissolvidos – oxigênio, nitrogênio, gás sulfídrico, óxidos de enxofre, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, amônia, cloro e gás carbônico;
- Matéria orgânica;
- Sólidos suspensos;
- Bactérias – crescimento biológico (GENTL, 2007).

Na presença da ação corrosiva da água devem ser consideradas, ainda, as variáveis influentes como pH, temperatura, velocidade e ação mecânica. Considerando-se o caso do ferro imerso em solução aquosa de cloreto de sódio como eletrólito, podem-se admitir as reações (GENTL, 2007):

- Reação anódica (oxidação):



- Redução catódica (redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, na presença de umidade e com deficiência de oxigênio)



Quando a ferrugem seca, ela é permeada pelo oxigênio, havendo reoxidação da magnetita,  $Fe_3O_4$ ,



### 2.5.3 Corrosão Atmosférica

O termo corrosão atmosférica se refere às reações do metal com o oxigênio atmosférico quando um eletrólito é formado na superfície, pela presença de umidade e poluentes. É caracterizada pela formação de produtos de corrosão que não são compactos e não conseguem proteger o metal do avanço da corrosão. (LANDOLT, 2007).

A corrosão atmosférica é um processo eletroquímico cuja velocidade de reação é governada pelas reações parciais anódica e catódica que ocorrem nas interfaces metal-eletrólito e óxido-eletrólito. O mecanismo eletroquímico que descreve este tipo de corrosão assemelha-se ao da corrosão aquosa, no entanto, possui duas diferenças importantes: primeiro, a probabilidade dos produtos de corrosão permanecerem na superfície é bem maior do que serem removidos pelo eletrólito; segundo, o eletrólito evapora com frequência durante períodos de atmosfera seca e se forma novamente em condições úmidas, quando o metal é exposto a condições de umidade elevada (LANDOLT, 2007).

A ocorrência desse tipo de corrosão está diretamente associada ao acesso do oxigênio. Como a atmosfera sempre possui umidade, reações gasosas, tais como a formação de camadas de óxido, e também o processo eletrolítico, são observados na interface recobrimento/atmosfera. A corrosão atmosférica ocorre dentro de um filme fino de umidade, que se forma a partir da condensação proveniente do ar, nos componentes da superfície ou dentro de poros ou falhas presentes no recobrimento. Portanto, o melhor desempenho para um recobrimento exposto as condições atmosféricas será atingido quanto

menor for a presença de poros e falhas no mesmo (PAJONK & STEFFENS, 1997).

A ação corrosiva da atmosfera está principalmente associada aos seguintes fatores:

- Umidade relativa;
- Substâncias poluentes – particulados e gases;
- Temperatura;
- Tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica (GENTIL, 2007).

Além desses fatores, também devem ser considerados os fatores relacionados ao clima, como intensidade e direção dos ventos, variações cíclicas de temperatura e umidade, chuvas e insolação (radiações ultravioleta). Para os metais que sofrem corrosão com facilidade quando exposto à ação da atmosfera, sabe-se que os efeitos são acentuados quando há a combinação da umidade com particulados e sais que formam eletrólitos fortes (GENTIL, 2007).

Para se avaliar a resistência de materiais à corrosão atmosférica alguns testes são aplicados. Entre eles podem-se destacar as câmaras de intemperismo e de nevoa salina. O teste de névoa salina é padronizado pela norma NBR-8094, sendo um teste realizado em laboratório, no qual as amostras a serem testadas, são dispostas dentro de uma câmara, com exposição contínua à solução de NaCl a 5,0%, pH=6,5-7,2 e temperatura de 35°C. As câmaras de intemperismo simulam as variações climáticas e, sendo assim, existe uma série de testes com parâmetros específicos para este fim, que incluem variações cíclicas de temperatura e umidade (GENTIL, 2007).

#### **2.5.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Uma maneira de se estudar as reações que ocorrem em eletrodos é aplicar uma perturbação de um sinal alternado, de magnitude pequena, e se

observar de que maneira o sistema responde a esta perturbação em regime permanente (BARD, 2001). Essa condição é atendida pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), na qual uma perturbação de pequena amplitude de potencial, geralmente de 5 mV a 20 mV, é aplicada, com o objetivo de se linearizar as respostas obtidas. Com isso, obtêm-se respostas de interface para um dado intervalo de frequência. Isto permite que haja diferenciação dos processos que estão ocorrendo em tempos característicos distintos, o que para a maioria das técnicas eletroquímicas tradicionais seriam lidas como contribuições simultâneas à resposta total (CARVALHO et al., 2006).

Para estudar a resistência eletroquímica de sistemas com recobrimento, técnicas de medidas eletroquímicas AC, o que inclui a EIE, têm-se mostrado bastante úteis para a avaliação do comportamento da corrosão em recobrimentos. Particularmente, uma interpretação apropriada dos dados de impedância com o uso de um 'circuito equivalente' pode fornecer informações detalhadas sobre o processo de corrosão na interface eletrólito/eletrodo, para sistemas de aço recobertos nos quais o desempenho frente à corrosão depende da composição e das características microestruturais. Essa técnica, que também tem a vantagem de ser considerada não destrutiva, é bastante sensível às mudanças em resistências de natureza capacitiva de interface eletroquímica e, portanto, mais efetiva para se estudar corrosão localizada relacionada com poros pequenos (LIU et al., 2001, LI et al., 2003).

A impedância é um parâmetro de circuito que corresponde a um resistor. Assim como a resistência, a impedância é uma medida da habilidade de um circuito em resistir ao fluxo de uma corrente elétrica. No entanto, o conceito de resistência se aplica a um elemento de um circuito cuja fonte de alimentação é um sinal contínuo e a impedância é um elemento de resistência para um circuito alimentado por um sinal alternado (GREEF et al., 1985).

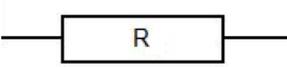
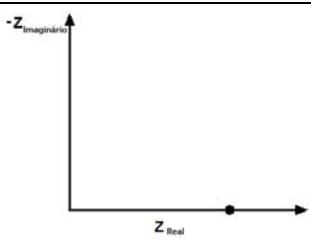
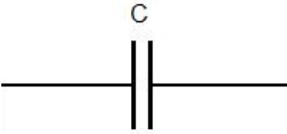
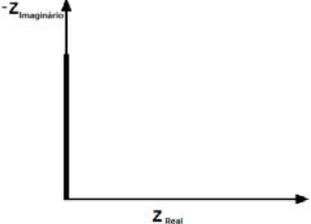
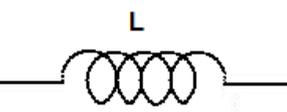
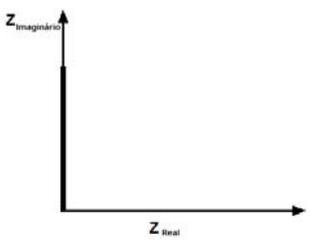
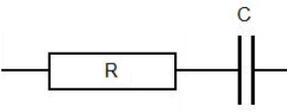
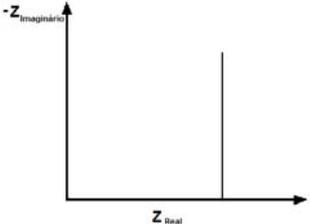
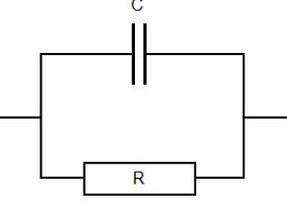
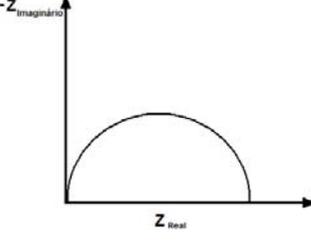
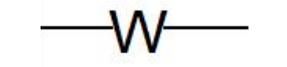
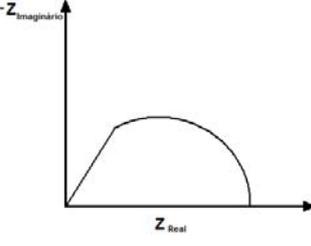
Um resistor ideal segue a lei de Ohm para todos os níveis de corrente e tensão. Além disso, o valor da resistência é independente da

frequência. E por fim, que os sinais de corrente e tensão AC estão em fase um com o outro. Ao contrário da resistência, a impedância não é limitada por essas propriedades que foram listadas para um resistor ideal. No entanto, ao se aplicar um sinal de excitação pequeno, faz-se com que a resposta da célula seja pseudo-linear (GREEF et al., 1985).

Circuitos equivalentes são utilizados para representar uma interface eletrificada simples, isto é, quando se assume que em uma interface existe uma analogia entre o comportamento elétrico correspondente à combinação de um resistor  $R_{tc}$  e um capacitor  $C_{dc}$ . Para esse circuito,  $R_{tc}$  corresponde à relação entre a corrente e potencial associada ao processo de transferência de carga, e  $C_{dc}$  à capacitância associada com a dupla camada elétrica (CARVALHO et al. 2006). Esse circuito está mostrado na tabela 4 (circuito de número 5) juntamente com outras possibilidades de representação da impedância por elementos de circuito elétrico. Circuitos equivalentes mais complexos podem ser obtidos pela combinação dos circuitos mais simples.

Na tabela 4, além dos elementos de circuito já citados,  $L$  corresponde ao efeito de indutância e  $W$  é denominado de impedância de Warburg, que é um elemento utilizado para descrever o comportamento associado a processos de difusão ocorrendo em uma superfície ou interface. Ao se obter as medidas de EIE, é comum se utilizar de um circuito com mais de um resistor para se interpretar os diversos processos que ocorrem na superfície de um eletrodo e, sendo assim, o menor valor de resistência encontrado em um circuito equivalente é associado à resistência do eletrólito que, em muitos casos é representada por  $R_S$ .

**Tabela 4:** Circuitos equivalentes e seus respectivos Diagramas de Nyquist e expressões para a impedância.

Circuito Equivalente	Impedância	Diagrama de Nyquist
 <p>(1)</p>	$Z(\omega) = R + 0j$	
 <p>(2)</p>	$Z(\omega) = 0 - (j/\omega C)$ $\omega = 2\pi f$	
 <p>(3)</p>	$Z(\omega) = 0 + \omega Lj$	
 <p>(4)</p>	$Z_{total} = Z_1 + Z_2$ $Z(\omega) = R - (j/\omega C)$	
 <p>(5)</p>	$1/Z_{total} = 1/Z_1 + 1/Z_2$ $Z(\omega) = R / (1 + \omega^2 C^2 R^2) - (j\omega C R^2 / (1 + \omega^2 C^2 R^2))$	
 <p>(6)</p>	$Z(\omega) = R \cdot \text{tg}[1/(j\omega D^{1/2})] / (4F^2 \cdot S \cdot \text{co}(j\omega D))$	

A interpretação das medidas de impedância é feita através do uso de diagramas e de programas computacionais que fornecem sugestões para circuitos equivalentes que possam descrever o sistema em estudo. Em relação aos diagramas, os mais utilizados para a interpretação de dados de impedância são o de Nyquist e o de Bode. O diagrama de Nyquist é um gráfico no qual os valores da impedância real são colocados no eixo das abscissas e os valores da impedância imaginária multiplicados por  $-1$  nas ordenadas. Exemplos de diagramas de Nyquist para alguns circuitos equivalentes são mostrados na Tabela 3. Para um circuito contendo apenas um resistor em paralelo com um capacitor, o formato do gráfico que se obtém corresponde a um semicírculo. Ao se adicionar a este arranjo um resistor em série, o gráfico corresponderá a um semicírculo deslocado da origem. Este último arranjo é conhecido como circuito de Randles. O diagrama de Bode é constituído do Log da frequência nos eixo das abscissas e o módulo da impedância nas ordenadas.

### **2.5.5 Corrosão em Recobrimentos TiN**

A ocorrência de corrosão em filmes TiN está principalmente associada ao fato de que a camada de recobrimento obtida por técnicas PVD, não é totalmente preenchida por TiN. Os filmes são predominantemente colunares com espaços microscópicos entre essas colunas. Portanto, pode ocorrer a corrosão do substrato na interface recobrimento/substrato induzida pela diferença de potencial entre o recobrimento e o substrato e a presença do eletrólito (PAJONK & STEFFENS, 1997).

A efetividade da capacidade de proteção contra a corrosão pelo recobrimento TiN também é determinada por sua continuidade e sua adesão ao substrato. Tais características dependem das condições de produção do recobrimento. Uma maneira de se contornar esse problema é a obtenção de uma boa adesão ao substrato, o que pode ser atingido pela utilização de técnica de deposição adequada, que possibilite a produção de camadas mais espessas e a melhoria da adesão ao substrato como resultado da formação de uma subcamada de transição (PAJONK & STEFFENS, 1997).

Além de afetar as propriedades mecânicas e estruturais de um recobrimento, os parâmetros de deposição podem influenciar, por exemplo, o comportamento eletroquímico do sistema obtido. Nesse caso, tal influência é uma consequência direta da estrutura, composição, espessura e porosidade obtida em decorrência dos parâmetros de deposição utilizados. Em geral, substratos recobertos com Ti possuem irregularidades superficiais, tais como *pinholes* e trincas, pontos locais mais ativos em relação à liga base. (FRANCO et al., 1998, ref. 32).

A influência das condições de formação do filme no comportamento eletroquímico foi estudado em recobrimentos TiN depositados pela técnica de evaporação de arco-plasma em aço inoxidável e aço carbono. Observou-se que, para esses sistemas, a corrosão ocorreu pelo mecanismo de formação de pites, suposição confirmada pela investigação visual das micrografias de MEV. Para os recobrimentos depositados em pressões de nitrogênio elevadas e corrente de arco baixa, o que levou a obtenção de filmes com espessuras inferiores a 6  $\mu\text{m}$ , observou-se um comportamento eletroquímico inferior ao do aço inoxidável, isto é, o potencial de corrosão para esse sistema foi menor que o do substrato sem recobrimento. Este resultado foi associado ao fato de que, os recobrimentos obtidos, sob essas condições, apresentaram uma porosidade elevada, causando heterogeneidade eletroquímica na superfície em contato com o eletrólito. Essa heterogeneidade é a razão para a instabilidade físico-química do sistema em um meio agressivo (TZANEVA et al., 1997).

No mesmo experimento, os melhores resultados foram obtidos para os sistemas produzidos com pressão de nitrogênio baixa, para todas as correntes testadas, o que levou a obtenção de filmes mais espessos, na ordem de 9  $\mu\text{m}$  -12  $\mu\text{m}$ . Após a realização das medidas de polarização, não se observou qualquer formação de pite na superfície, mas um escurecimento devido a oxidação do TiN na polarização acima de +0,9 V. Nesse caso, a resistência elevada à oxidação foi associada não apenas a maior espessura do filme. Para espessuras de recobrimentos maiores que 8  $\mu\text{m}$ , os poros agudos não são mais formados e, portanto, a habilidade protetora do recobrimento é

determinada por sua própria resistência à corrosão em um dado meio (TZANEVA et al., 1997).

Em outro trabalho, recobrimentos de Ti e TiN foram depositados por *magnetron sputtering* em aço AISI 4340, com o objetivo de se estudar as propriedades frente a corrosão. As espécies recobertas exibiram um comportamento ativo-passivo-transpassivo típico para o titânio. Em potenciais elevados, os filmes começaram a desintegrar (FRANCO et al., 1998).

Na presença de água, o titânio pode precipitar ao longo dos poros, formando um filme protetor que é ao mesmo tempo aderente e estável. Em solução aquosa, o óxido é tipicamente composto de  $TiO_2$ . Foi observado que o recobrimento Ti reduziu a densidade de corrente anódica sugerindo que, para o Ti depositado, a elevada resistência à corrosão do Ti convencional é mantida em sua contraparte depositada. O desempenho do nitreto de titânio sólido foi praticamente idêntico ao filme de Ti depositado no substrato. Como resultado da etapa de nitretação, a densidade de corrente para o filme de Ti depositado por *sputtering* foi duas ordens de magnitude maior que o nitreto de titânio sólido, e maior em até quatro ordens comparado ao titânio puro. O pior desempenho foi obtido para o método de deposição '*sputtering reativo*', pois, o comportamento eletroquímico dessas amostras foi próximo ao observado para o aço não recoberto (FRANCO et al., 1998).

O aumento da densidade de corrente na região passiva foi associado a um aumento substancial na porosidade do Ti não recoberto e da camada TiN, formando canais para a penetração do eletrólito e sítios para atividade eletroquímica. As amostras recobertas com Ti exibiram ataque corrosivo localizado. Este tipo de corrosão foi associado a defeitos *pinhole* e/ou trincas presentes nos filmes depositados. Os recobrimentos Ti reativos mostraram corrosão intergranular enquanto que os nitretos Ti a plasma mostraram corrosão intragranular (FRANCO et al., 1998).

Para recobrimentos de TiN depositados por PVD em aço inoxidável 304, o formato geral das curvas potenciodinâmicas, obtidos em solução aquosa

de cloreto de sódio, mostrou que a presença dos íons  $\text{Cl}^-$  na solução é responsável pela corrosão localizada e quebra da passividade. O exame microscópico da superfície, após a polarização potenciodinâmica, revelou que a presença dos íons  $\text{Cl}^-$  provoca danos severos causados pela sua penetração dentro dos poros para atingir o substrato, provocando o alargamento dos pites. De acordo com as medidas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e polarização potenciodinâmica cíclica, a resistência à corrosão em solução de NaCl decresce na seguinte ordem: TiAlN > TiN > aço inoxidável 304 (IBRAHIM et al., 2002).

## 2.6 OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS

O termo oxidação é geralmente aplicado para reações nas quais ocorre um aumento do número de oxidação com a produção de elétrons. No entanto, esse termo também pode ser aplicado para designar a reação entre o metal e o ar ou oxigênio na ausência de água ou em fase aquosa. Uma vez que todo metal e liga reage com o ar em temperaturas elevadas, a resistência à oxidação deve ser considerada em muitas das aplicações metalúrgicas (FONTANA, 1986).

A possibilidade de formação de um óxido, sulfeto ou outro composto, sobre certo material metálico, pode ser determinada termodinamicamente pelo cálculo da variação de energia livre do sistema, ou seja: metal mais oxigênio dando óxido, metal mais enxofre resultando em um sulfeto, ou metal mais outra substância produzindo um composto. A variação de energia livre na formação do óxido é da mesma ordem que a variação da entalpia (calor de reação à pressão constante) (GENTIL, 2007).

Para que um óxido apresente um efeito de proteção frente à reação de oxigênio, ele deve possuir boa aderência, um ponto de fusão elevado, pressão de vapor baixa, uma boa plasticidade em temperaturas elevadas para resistir à fratura e coeficiente de condutividade elétrica baixo ou coeficiente de difusão baixo para o metal e oxigênio. Para processos cíclicos de temperatura, o metal e o óxido devem possuir coeficientes de expansão térmica similares. Portanto, a resistência a oxidação de um metal ou liga depende de vários fatores complexos (FONTANA, 1986).

Óxidos obtidos por reações exotérmicas possuem maior tendência de formação. As reações presentes no processo de oxidação podem ser as seguintes (GENTIL, 2007):

- Reação de oxidação



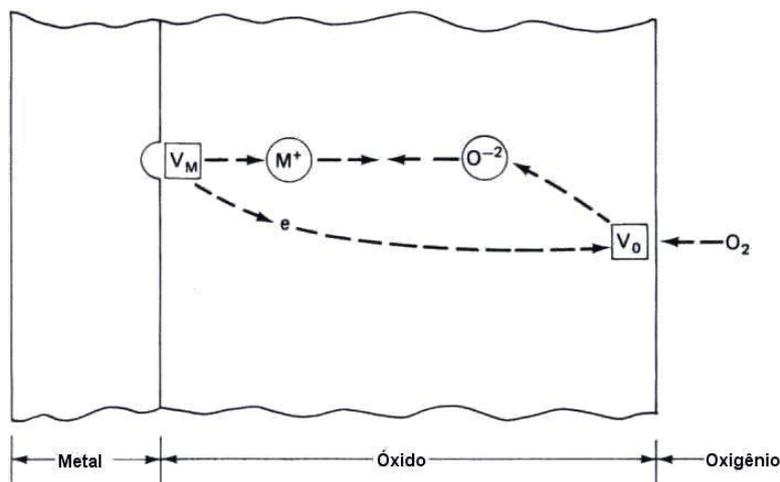
- Reação de redução



- Reação de oxirredução (resultante)



Na oxidação, os íons do metal são formados na interface metal-película e o oxigênio é reduzido a íons de oxigênio na interface película-gás. Devido ao fato de que todos os óxidos de metais conduzem ambos os íons e elétrons em alguma extensão, essa reação eletroquímica ocorre sem a necessidade de condutor eletrônico externo entre o anodo local e o catodo local. Além disso, a película pode proteger o metal de uma oxidação subsequente quando a película age como uma barreira para difusão iônica e/ou condução elétrica, já que muitos dos óxidos metálicos são isolantes elétricos (FONTANA, 1986, CALLISTER, 2007). Na figura 12 (FONTANA, 1986) observa-se que a camada de óxido funciona simultaneamente como: (1) condutor iônico (eletrólito), (2) condutor eletrônico, (3) eletrodo em que o oxigênio é reduzido e (4) barreira de difusão através da qual os elétrons passam e os íons devem migrar sobre sítios de redes defeituosas ( $V_M$  e  $V_O$ ) (FONTANA, 1986).



**Figura 12:** Esquema do mecanismo da reação de oxidação (FONTANA, 1986).

### 2.6.1 Mecanismo de Crescimento da Película de Oxidação

As características da película formada durante o processo de oxidação irão exercer um papel crucial na possibilidade do processo de oxidação prosseguir. Por essa razão, é fundamental estudar como essa película se forma e cresce de acordo com as variáveis do meio corrosivo e do tempo de exposição. Para o meio oxidante mais comum, a fixação do oxigênio à superfície de um metal, exposto a uma atmosfera de oxigênio molecular, pode ocorrer através de três processos competitivos distintos:

- Adsorção de um filme de oxigênio atômico sobre a superfície metalizada;
- Adsorção do oxigênio molecular sobre a face externa do filme anterior;
- Formação de película de óxido proveniente da reação de oxidação (FONTANA, 1986).

Os dois primeiros processos predominam em temperaturas baixas e o terceiro é mais acentuado em temperaturas elevadas, porém, também pode ocorrer em temperaturas baixas. Para que possa ocorrer o crescimento da

película em uma camada compacta de óxido, formada na superfície de um metal exposto a uma atmosfera oxidante, é necessário que ocorra um fenômeno de difusão através da película. A oxidação irá prosseguir com uma velocidade que será função da velocidade com a qual os reagentes se difundem através da película. O processo de oxidação envolvendo o transporte de íons e de elétrons através da película, ou seja, a corrosão depende das conduções: iônica (catiônica e aniônica) e eletrônica. A condução iônica pode ocorrer de acordo com os seguintes mecanismos:

- O ânion ( $O^{2-}$ ) difundindo-se pelo óxido no sentido do metal – como no caso do titânio e zircônio;
- O cátion metálico, por exemplo o  $Mn^+$ , difundindo-se pelo óxido no sentido do oxigênio – tais como cobre, zinco e ferro;
- Difusão simultânea do ânion e cátion – são exemplos o cobalto e níquel (Op. cit., 1986).

As zonas de crescimento das películas, segundo o sentido da difusão, aparecem da seguinte forma:

- ✓ Difusão simultânea – os íons se encontram em qualquer parte da massa da película;
- ✓ Difusão através do metal – a película cresce na superfície de separação metal-óxido;
- ✓ Difusão através da película – o crescimento da película se dá na interface óxido-ar (FONTANA, 1986).

A difusão que ocorre com mais frequência é a catiônica, pois, o íon metálico geralmente é menor que o íon  $O^{2-}$ , e assim, pode atravessar com mais facilidade a rede cristalina do óxido. A difusão simultânea ocorre com menor frequência devido ao fato de que o valor da energia de ativação favorável para um tipo é desfavorável para o outro (Op. cit., 1986).

Para o caso em que o metal é oxidado por difusão catiônica, o metal sob forma catiônica é transportado através da camada de óxido, o que pode

levar a formação de vazios na interface metal e óxido. Esses espaços formados irão permitir que o metal esteja sempre exposto para ser oxidado, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato que, com o crescimento da película, essa tende a fraturar e, supondo que sob ela havia uma cavidade, o metal está livre para ser oxidado imediatamente. Entretanto, essas cavidades não se formam nos casos em que o óxido é suficientemente plástico (GENTIL, 2007).

### 2.6.2 Termodinâmica de Oxidação

Para se entender como ocorre uma reação de corrosão em temperaturas elevadas, é necessário saber se um dado componente em um metal ou liga pode ou não reagir com um componente da fase gasosa ou outra fase condensada e racionalizar os produtos de reação formados. Uma ferramenta importante neste tipo de análise é o equilíbrio termodinâmico, o qual permite prever quais produtos de reação são possíveis, as condições nas quais um dado produto pode reagir com um condensado depositado, etc (BIRKS, 1983). A complexidade do fenômeno de corrosão usualmente permite que a análise termodinâmica possa ser representada de forma gráfica. Os tipos de diagramas mais comuns são:

- ✓ Energia livre de Gibbs em função dos diagramas de composição e atividade, os quais são empregados para descrever a termodinâmica de soluções.
- ✓ Energia livre padrão de formação em função dos diagramas de temperatura que permitem que dados termodinâmicos para uma classe de compostos, como, por exemplo, óxidos, sulfetos, carbetos, etc., sejam apresentados em uma forma compacta.
- ✓ Diagramas de espécies vapor que possibilitam que pressões de vapor de componentes sejam apresentadas em função de uma variável conveniente, tal como a pressão de um componente gasoso.

- ✓ Diagramas bidimensionais de estabilidade isotérmica cujo mapa de fases estáveis em um sistema envolve um componente metálico e dois reativos não metálicos.
- ✓ Diagramas bidimensionais de estabilidade isotérmica cujo mapa de fases estáveis em um sistema envolve dois componentes metálicos e um reativo não metálico.
- ✓ Diagramas tridimensionais de estabilidade isotérmica cujo mapa de fases estáveis em um sistema envolve dois componentes metálicos e dois reativos não metálicos (BIRKS, 1983).

### 2.6.2.1 Princípios Básicos

A questão se uma reação irá ocorrer ou não é respondida pela segunda lei da termodinâmica. Já que as condições encontradas com mais frequência em reações, em temperaturas elevadas, são pressão e temperatura constante, a segunda lei é escrita de forma mais conveniente em termos da energia livre de Gibbs ( $G'$ ) (BIRKS, 1983):

$$G' = H' - TS \quad (11)$$

Na qual,  $H'$  é a entalpia,  $S$  a entropia do sistema e  $T$  é a temperatura. Sob essas condições, a segunda lei afirma que:

$\Delta G' < 0$  → reação espontânea;

$\Delta G' = 0$  → equilíbrio;

$\Delta G' > 0$  → reação não-espontânea.

Para uma reação química:



$\Delta G'$  é expresso como:

$$\Delta G' = \Delta G^0 + \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (13)$$

Na qual  $\Delta G^0$  é a mudança na energia livre quando todas as espécies estão presentes nos seus estados padrões e 'a' é a atividade das espécies que representa o desvio do estado padrão para uma dada espécie e pode ser expresso para uma única espécie como (BIRKS, 1983):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (14)$$

Na qual  $p_i$  é ou a pressão de vapor sob uma espécie condensada ou a pressão parcial de uma espécie gasosa e  $p_i^0$  é a mesma quantidade correspondente ao estado padrão de  $i$  (BIRKS, 1983). Expressar  $a_i$  pela equação 14 requer uma aproximação razoável do comportamento de gás ideal usualmente encontrado em temperaturas elevadas e pressões relativamente baixas. A mudança na energia livre padrão é expressa para uma reação, como a descrita pela equação 12, da seguinte forma:

$$\Delta G^0 = c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0 - a\Delta G_A^0 - b\Delta G_B^0 \quad (15)$$

na qual  $\Delta G_C^0$ , etc., são as energias livres de formação que podem ser obtidas de valores tabelados. No equilíbrio,  $\Delta G^0=0$ , a equação 13 se reduz a:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{eq} \quad (16)$$

O termo entre parênteses é chamado de constante de equilíbrio ( $K$ ) e é usado para descrever o estado de equilíbrio do sistema reagindo (BIRKS, 1983).

### 2.6.2.2 Diagramas de energia livre padrão de formação em função da temperatura

Frequentemente faz-se necessário a determinação das condições sob as quais um produto de reação é formado, como por exemplo, na oxidação seletiva de ligas. Sendo assim, diagramas de Ellingham, isto é, a energia livre padrão de formação ( $\Delta G^0$ ) em função da temperatura para dados compostos, óxidos, sulfetos, etc., são úteis, já que esses gráficos permitem a comparação das estabilidades relativas de cada composto. Dessa forma, as estabilidades de vários óxidos podem ser comparadas diretamente, ou seja, quanto menor a posição da linha no diagrama, mais estável é o óxido. Por outro lado, para uma dada reação,



Sendo que as atividades de  $M$  e  $MO_2$  são assumidas como unitárias. A equação 18 a seguir pode ser usada para expressar a pressão parcial do oxigênio, na qual metal e óxido coexistem, ou seja, a pressão de dissociação do óxido é dada como (BIRKS, 1983):

$$p_{O_2}^{M/MO_2} = \exp \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (18)$$

Naturalmente, considerando-se a oxidação de uma liga, as atividades do metal e do óxido devem ser contabilizadas, chegando-se a:

$$p_{O_2}^{eq} = \frac{a_{MO_2}}{a_M} \exp \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{a_{MO_2}}{a_M} p_{O_2}^{M/MO_2} \quad (19)$$

Os valores de  $p_{O_2}^{M/MO_2}$  podem ser obtidos diretamente do diagrama mostrado na figura 42, desenhando-se uma linha reta da origem (0) através da linha de energia livre na temperatura de interesse e lendo a pressão do

oxigênio da intersecção na escala no lado direito sinalizado por  $p_{O_2}$ . Valores para a razão de pressão  $H_2/H_2O$ , para o equilíbrio entre certo metal e o seu óxido, podem ser obtidos desenhando-se uma linha similar do ponto marcado com H da escala rotulada por  $H_2/H_2O$  e valores para o equilíbrio da razão  $CO/CO_2$  podem ser obtidos desenhando-se uma linha do ponto C para a escala  $CO/CO_2$ . A figura 13 apresenta esta relação para alguns óxidos selecionados (BIRKS, 1983).

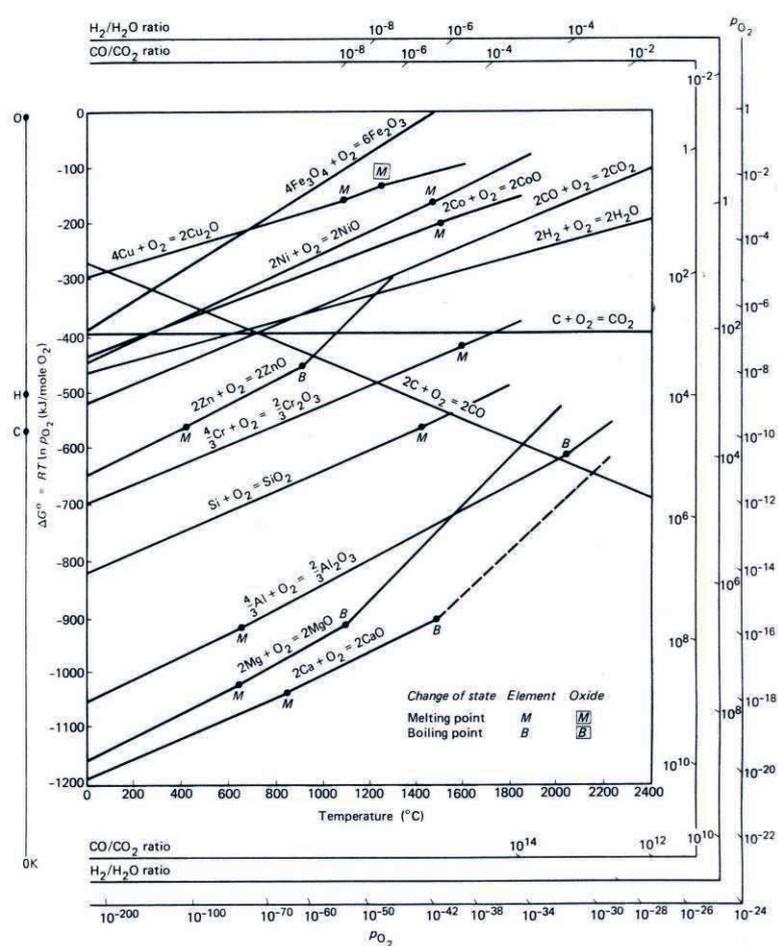


Figura 13: Energia livre de formação de óxidos selecionados em função da temperatura (BIRKS, 1983).

### 2.6.3 Razão de Pilling-Bedworth

A diferença entre o volume do óxido e o volume do metal é um dos parâmetros que se utiliza para explicar o crescimento de tensão associada à

formação de óxidos. Nesse caso, a causa da tensão se deve ao fato que o volume específico do óxido raramente é o mesmo que o do metal que é consumido para a formação desse óxido. Uma indicação de tensão no óxido pode ser relacionada pela razão de Pilling-Bedworth (RPB) (BIRKS, 1983, LANDOLT, 2007):

$$R_{PB} = \frac{V_{ox}}{\nu_M V_M} \quad (20)$$

na qual  $V_{oxd}$  e  $V_M$  representam os volumes molares do óxido e do metal, respectivamente, e  $\nu_M$  é o coeficiente estequiométrico do metal para formação de um mol de óxido.

Assim, a RPB é um indicativo da presença de tensão na estrutura e quanto maior seu valor, pela equação 20, verifica-se que maior é o volume do óxido formado que gerou essa tensão. Na tabela 5 apresentam-se propriedades físicas de alguns óxidos, incluindo a relação de Pilling-Bedworth.

**Tabela 5:** Propriedades físicas de alguns óxidos.

Óxido	Estrutura cristalina	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de ebulição ou decomposição (°C)	$R_{PB}$	Coeficiente de expansão $\times 10^6$
FeO	NaCl	1420	2588	1,78	12,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	2535	4415	2,02	7,3
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	1565	2849	2,15	14,9
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cúbica	1457	2655	2,22	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	octaédrica	-	-	2,10	-
TiO <sub>2</sub>	rutilo	1830	3326	1,76	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ortorrômbico	690	1274	3,25	-
MoO <sub>3</sub>	ortorrômbico	795	1463	3,27	-
WO <sub>3</sub>	ortorrômbico	1473	-	3,39	-

Os valores de RPB apresentados na tabela 5 sugerem que óxidos como o  $\text{WO}_3$  e o  $\text{MoO}_3$  causarão um aumento de volume maior quando formados do que seria observado para óxidos como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e o  $\text{FeO}$ . Isto implica em dizer que a RPB quando associada a outros parâmetros, como os difratogramas de raios X, pode ser utilizada na interpretação do mecanismo e na análise da estrutura formada após a oxidação de um sistema metálico.

#### 2.6.4 Oxidação dos filmes TiN

A oxidação térmica a  $450^\circ\text{C}$  de recobrimentos TiN depositados em aço, induz a formação de uma camada mista de óxido de nitreto. Certa quantidade do nitrogênio liberado na reação de oxidação permanece incorporada ou fixada dentro da camada formada. Após a oxidação a  $600^\circ\text{C}$ , o nitrogênio é completamente liberado na fase gasosa. Ao mesmo tempo, ocorre uma separação completa entre as fases TiN e  $\text{TiO}_2$  (MILOSEV, et al., 1995).

Testes de oxidação estática em um forno ao ar, no tempo de uma hora, nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , mostraram que recobrimentos a base de titânio, mantiveram sua morfologia superficial original, até a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ . Essa temperatura foi denominada de limite de resistência térmica para este filme. O desgaste (por degradação) de recobrimentos a base de titânio foi atribuída à formação do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e às suas superfícies, causando a delaminação. Além disso, foi constatado que o oxigênio pode penetrar através do recobrimento TiN o que pode gerar poros e enfraquecer as propriedades mecânicas. (MILOSEV et al., 1995, HSIEH et al., 2006).

Em temperaturas elevadas, o mecanismo de oxidação do nitreto ocorre pelo deslocamento progressivo do nitrogênio pelo oxigênio. Em temperaturas suficientemente elevadas observa-se uma tendência na direção da separação de fases entre o nitreto e óxido, resultando na formação da camada de  $\text{TiO}_2$  (MILOSEV et al., 1995).

# Capítulo 3

## METODOLOGIA

---

### 3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

O aço AISI M2 utilizado como substrato foi adquirido da empresa AçoMec, na forma de uma barra com dois metros de comprimento e transversal de 15,5 mm x 15,5 mm. Posteriormente essa barra foi cortada em partes de 20 cm e enviadas para o corte final das amostras, nas dimensões 15,5 mm x 15,5 mm x 5,0 mm. Após o corte, um lado das amostras recebeu um furo M3 (furo com diâmetro de 2,5 mm) para que pudessem ser fixadas no equipamento de deposição dos filmes. O passo seguinte foi submeter as amostras ao tratamento térmico. O tratamento foi realizado em forno a vácuo a 1200°C por 15 minutos com resfriamento por nitrogênio sob pressão de 6 bar e triplo revenido a 540°C por 2 horas cada. O tratamento foi feito pela empresa BODYCOAT BRASIMET.

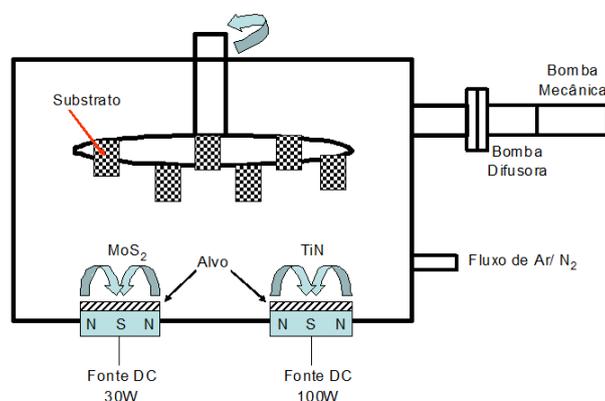
O substrato foi lixado com a seguinte série de lixas: 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200, sendo posteriormente polido com pasta de diamante com granulação de 3 µm em tecido para polimento. Antes da deposição, as amostras foram lavadas com acetona, colocadas em banho de acetona e submetidas a ultra-som por 30 minutos e posteriormente secas.

#### 3.1.1 Análise de Composição do Substrato

A composição química do substrato foi determinada em um espectrômetro óptico da ARL, no laboratório de pesquisa da Empresa V & M do Brasil.

### 3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Os filmes finos foram depositados usando um equipamento *magnetron sputtering* construído no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O equipamento utilizado para as deposições possui um porta-amostra giratório e duas posições para alvos, o que permite a co-deposição de filmes. Nesse trabalho utilizou-se os alvos de TiN e MoS<sub>2</sub>. Um esquema do funcionamento do *magnetron sputtering* é mostrado na figura 14 (STRAPASSON, 2010). O giro do porta-amostra pode ser programado em ciclos, que inclui paradas sobre cada alvo, permitindo, assim, a formação de filmes com proporções diferentes de TiN e MoS<sub>2</sub>. A potência do alvo de TiN foi ajustada para 100 W e a do alvo de MoS<sub>2</sub> para 15 W. A tabela 6 apresenta o tempo de deposição total e de permanência de cada alvo durante a deposição. No total, foram obtidas quatro sistemas diferentes contendo TiN, MoS<sub>2</sub> e TiN/MoS<sub>2</sub> depositados no aço M2.



**Figura 14:** Representação esquemática da co-deposição (STRAPASSON, 2010).

**Tabela 6:** Sistemas obtidos após as deposições.

Sistema	Tempo Alvo TiN (s)	Tempo Alvo MoS <sub>2</sub> (s)	Tempo de Deposição (min)
Aço M2	0	0	0
TiN/MoS <sub>2</sub>	40,0	4,0	90,0
MoS <sub>2</sub>	0	5400,0	90,0
TiN	5400,0	0	90,0

O tempo de deposição de 90 minutos foi escolhido em decorrência dos resultados das primeiras medidas realizadas para os filmes obtidos com 30 minutos de deposição. A medição do desgaste não foi possível, pois, os filmes não possuíam espessura suficiente para tal análise. As medições do desgaste para esses filmes não fazem parte do objetivo principal deste trabalho e foram incluídas em uma dissertação de mestrado defendida recentemente (STRAPASSON, 2010). Devido a esse histórico do sistema, concluiu-se que seria mais seguro, para o estudo da resistência à corrosão, partir do tempo de deposição que garantisse uma maior espessura de recobrimento.

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES**

#### **3.3.1 Difratomia de raios X**

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X, para amostras em pó, PHILIPS (PANALYTICAL), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00.

#### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para micro-análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se um equipamento da JEOL, modelo JSM 5410, com EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia em Energia Dispersiva) acoplado da NORAM, modelo 648C-1SSS, tensão de 15 kV.

### **3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A análise de morfologia e da microestrutura dos filmes foi feita em um microscópio eletrônico de transmissão FEI, Morgagni 268D, operando com tensão de aceleração de 80 kV. As amostras foram embutidas em resina epóxi e, posteriormente, curadas a temperatura de 50°C por 72 horas. Foram realizados cortes ultrafinos das amostras (70 nm) em um ultramicrotomo com lâmina de diamante em ângulo de 35°.

### **3.3.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford**

A composição química quantitativa elementar dos filmes foi analisada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS). O equipamento utilizado para estas análises foi um acelerador Tandem de 3 MV do Instituto de Física da UFRGS.

### **3.3.5 Medidas de nanodureza**

As medidas de nanodureza dos filmes finos foram obtidas em um equipamento Nano Material, com um penetrador do tipo Berkovich realizado no laboratório (LESTT) da UCS. Foi utilizada uma carga inicial de 0,1 mN, a uma taxa de 5,0 mN/s. O tempo de penetração foi de 10 s.

## **3.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS**

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma Flat Cell modelo K0235 e potenciostato modelo PGSTAT20 da Autolab, a temperatura ambiente. Como eletrólito foi utilizada solução de NaCl 0,3% (p/p),

o eletrodo auxiliar foi uma tela de platina e o eletrodo de referência foi o Ag|KCl 3M.

Para as medidas de potencial de circuito aberto (PCA), o potencial foi medido até que a variação fosse menor que 1 mV/min. As medidas de resistência à polarização foram realizadas com velocidade de varredura de  $0,167 \text{ mVs}^{-1}$  em um intervalo de  $\pm 10 \text{ mV}$  em relação ao potencial de circuito aberto. Para se obter as curvas de Tafel a varredura foi realizada no intervalo de  $\pm 250 \text{ mV}$  em relação ao potencial de circuito aberto. A polarização potenciodinâmica foi feita para uma velocidade de varredura de  $0,167 \text{ mVs}^{-1}$  desde  $-250 \text{ mV}$  em relação ao potencial de circuito aberto até  $1,5 \text{ V}$ . A área exposta das amostra em contato com o eletrólito foi de  $1,0 \text{ cm}^2$ .

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram feitas no potencial de circuito aberto. Inicialmente, houve a tentativa de se utilizar o intervalo de frequência desde  $100 \text{ kHz}$  até  $1 \text{ MHz}$ . No entanto, foi observado que, para frequências muito elevadas ou muito baixas a resposta era predominantemente composta de ruídos sem nenhum formato que pudesse ser analisado. Após vários testes, o intervalo de  $500 \text{ mHz}$  até  $10 \text{ mHz}$  foi definido como o mais adequado para se realizar as medidas. O software ZSimpWin 3.21 foi utilizado para a simulação dos circuitos equivalentes, sendo considerados somente os resultados cujo erro para cada parâmetro calculado fosse menor que 10%.

### **3.5 TESTE ACELERADO DE CORROSÃO CICLADO I**

Desenvolvido pela Usiminas, o teste Ciclado I procurou criar ciclos de umedecimento e secagem semelhantemente ao do teste de exposição ao intemperismo natural. O teste Ciclado I tem duração de 10 ciclos e cada ciclo 168 horas, contemplando as seguintes etapas: no primeiro dia, exposição dos

corpos-de-prova durante 24 horas em câmara de névoa salina (solução NaCl 5% p/v, à temperatura de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Do segundo ao quinto dia, os corpos-de-prova são expostos durante 8 horas em câmara úmida com umidade relativa de 100% e 16 horas nessa mesma câmara, porém desligada, aberta e à temperatura ambiente. No sexto e sétimo dias os corpos-de-prova permaneceram dentro da câmara úmida desligada, aberta e na temperatura ambiente. O período de superfície úmida do teste de corrosão Ciclado I é de 33%. Duas amostras de cada sistema foram utilizadas nos testes.

### 3.6 TESTE DE OXIDAÇÃO CÍCLICA

Antes de se iniciar o teste de oxidação, as amostras foram limpas em banho de acetona para remoção de matéria orgânica aderida na superfície das amostras. A temperatura de oxidação foi fixada em  $750^{\circ}\text{C}$ . Foi estabelecido um ciclo de oxidação, durante o qual as amostras foram pesadas antes e depois de cada ciclo, sendo que no total foram realizados nove ciclos. As oxidações foram executadas em um forno do tipo mufla da THOLZ, com um controlador de temperatura versátil MDM, com limite de medição para  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Em cada ciclo, amostras dos quatro sistemas eram mantidas à temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas e posteriormente guardadas em um dessecador por 14 horas, à temperatura ambiente, até o início de um novo ciclo. As massas foram registradas sempre após o resfriamento das amostras, depois de 30 minutos de sua retirada da mufla. Como o produto de corrosão permaneceu sobre as amostras, a oxidação foi quantificada pelo ganho de massa de cada amostra. Além do ganho de massa, fotografias das amostras e micrografias obtidas por MEV, também foram consideradas para avaliar a oxidação.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

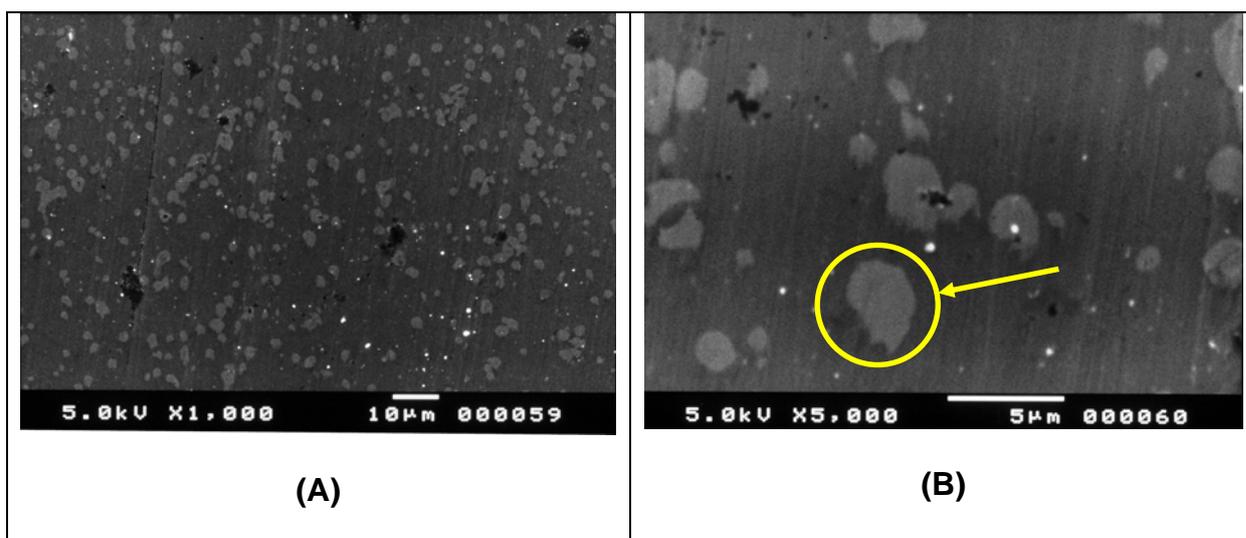
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Os resultados da análise química do substrato metálico são mostrados na tabela 7. Pode-se observar que cromo, molibdênio e tungstênio encontram-se em maior quantidade como elementos de liga. Todos esses valores de composição estão dentro das faixas citadas na composição nominal do aço M2.

**Tabela 7:** Resultados da análise química do substrato

<b>Elemento</b>	<b>Teor (%)</b>
<b>C</b>	0,84
<b>Mn</b>	0,33
<b>Ni</b>	0,30
<b>Cr</b>	3,77
<b>Mo</b>	4,70
<b>Cu</b>	0,145
<b>V</b>	1,75
<b>W</b>	5,66
<b>Co</b>	0,54

As micrografias obtidas por meio de MEV mostram a presença de inclusões e regiões com fases diferenciadas, figura 15. De acordo com a análise de EDS foi possível constatar que essas áreas se referem a uma fase contendo os carbonetos de Mo, W, V e Cr, que são os elementos dominantes desta fase (KWOK et al., 2007). Elas estão indicadas dentro do círculo mostrado na figura 15B. Essas fases representam heterogeneidades na superfície do metal, que propiciam a ocorrência de corrosão seletiva, o que realmente foi observado após as medidas de polarização potenciodinâmica.



**Figura 15:** Micrografias do substrato, Aço M2; **(A)** aumento de 1000 vezes e **(B)** aumento de 5000 vezes.

A tabela 8 apresenta a composição obtida por EDS para duas regiões distintas no Aço M2. A fase escura corresponde à matriz ferrítica, na qual a composição é essencialmente ferro, e a fase clara corresponde a região onde se concentram os elementos de liga do aço.

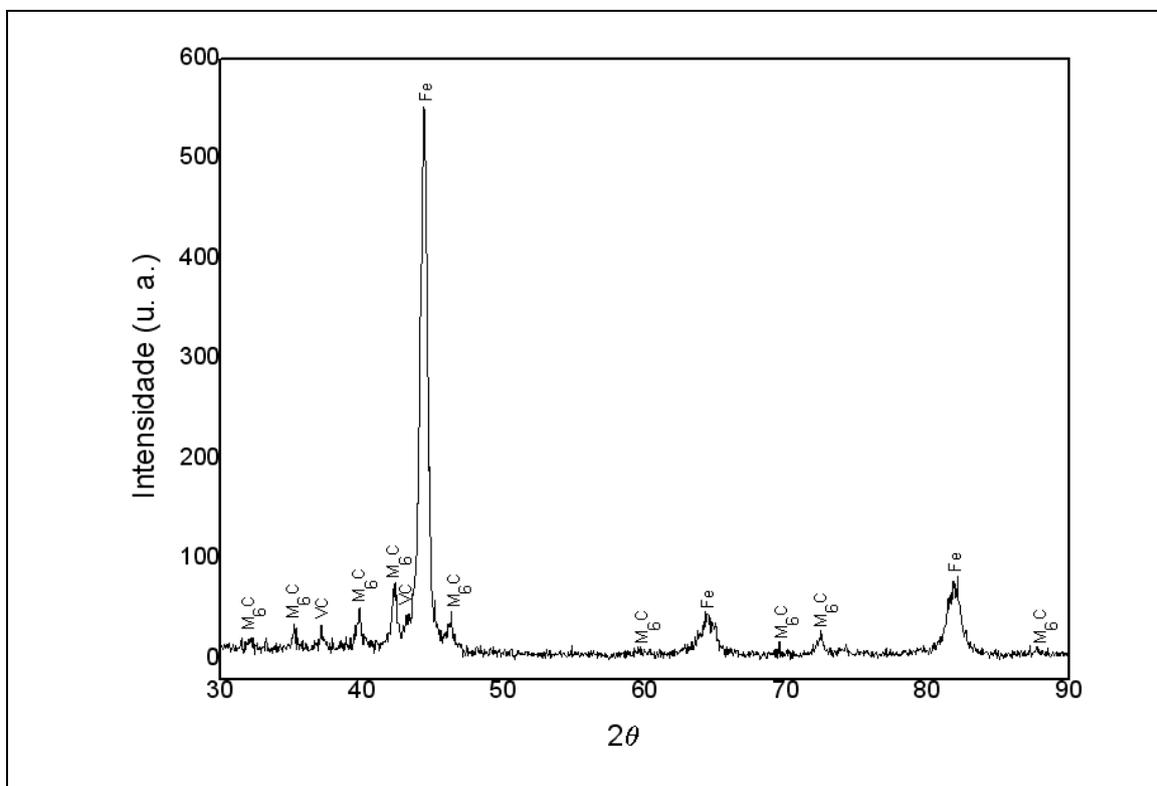
**Tabela 8:** Resultados de composição obtidos por microanálise de EDS para as duas áreas observadas no Aço AISI M2.

Elemento	Substrato Fase Clara		Substrato Fase Escura	
	%	Massa	%	Massa
<b>Mo</b>	33,10	36,91	2,68	4,45
<b>V</b>	4,50	2,66	1,16	1,02
<b>Cr</b>	3,83	2,31	4,40	3,95
<b>Fe</b>	45,06	29,25	90,87	87,74
<b>W</b>	13,51	28,86	0,89	2,84
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00

O espectro de raios X para o substrato é mostrado na figura 16. Nele foram identificadas as fases associadas à matriz ferrítica, o carboneto de vanádio, e o carboneto  $M_6C$  (AKBARI et al., 2010). M corresponde aos diferentes elementos de liga que podem ser encontrados na composição do aço, são eles, principalmente, o cromo, o vanádio, o tungstênio e o molibdênio.

O  $M_6C$  é uma mistura de carbonetos de ferro, molibdênio e tungstênio, contendo ainda o de vanádio presente em concentrações baixas (SERNA et al., 2009).

Os elementos W e Mo estão dissolvidos na mesma proporção em que eles estão presentes na composição do aço, o que não é o caso para o V, cujo baixo nível de dissolução é característico do carboneto  $M_6C$ . Com isso, pode-se afirmar que o aço M2 é constituído de uma matriz ferrítica de  $\alpha$ -Fe, com fases desses carbonetos dispersos nessa matriz (BOCCALINI et al., 2001).

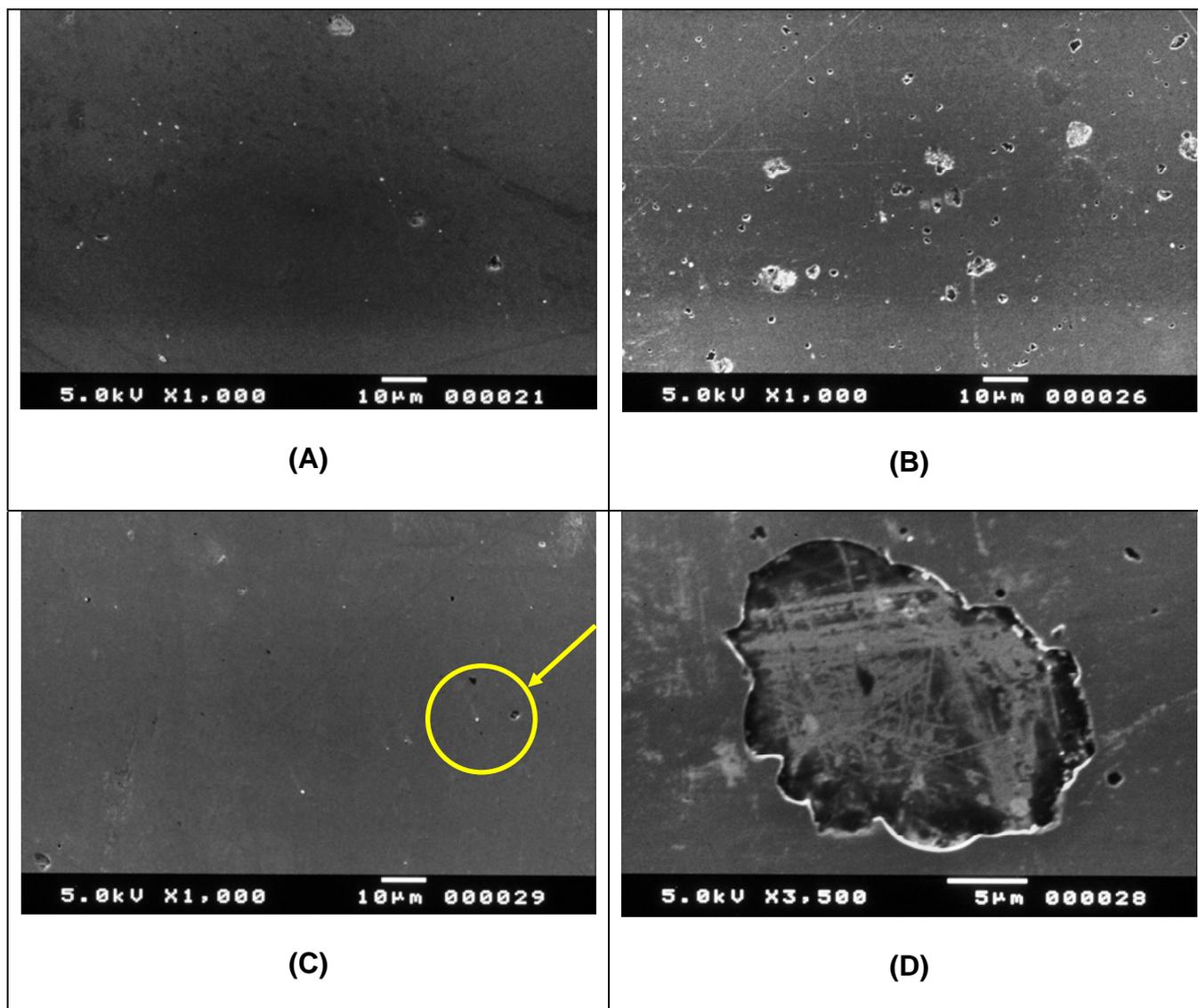


**Figura 16:** Espectro de raios X obtido para o Aço M2.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A composição dos filmes foi determinada pela análise de RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) (STRAPASSON, 2010). Verificou-se que para todas as amostras obtidas, a quantidade de titânio presente nos filmes ficou sempre entre o intervalo de 35% a 45%. Vale ressaltar que para os testes de corrosão e oxidação foram utilizados os filmes obtidos com tempo de deposição de 40 segundos para o alvo de TiN e, pelos resultados encontrados, os filmes obtidos possuem teor de Ti em torno de 40%.

Pelas micrografias obtidas por MEV, mostradas na figura 17, foi possível observar que os filmes à base de TiN, Figura 17A, possuíam imperfeições, que se mostraram em maior quantidade no filme formado por MoS<sub>2</sub>, figura 17B, e em quantidade bem menor no filme combinado, TiN/MoS<sub>2</sub>, figura 17C e figura 17D. Como os filmes foram depositados em temperatura ambiente, uma hipótese bem plausível é que esses filmes apresentem baixa adesão, o que ocasionou o desprendimento de pequenas partes do filme, formando as imperfeições que são observadas. A figura 17D mostra uma amplificação do círculo indicado na figura 17C. Nessa figura é possível verificar que essas imperfeições deixaram o substrato exposto.



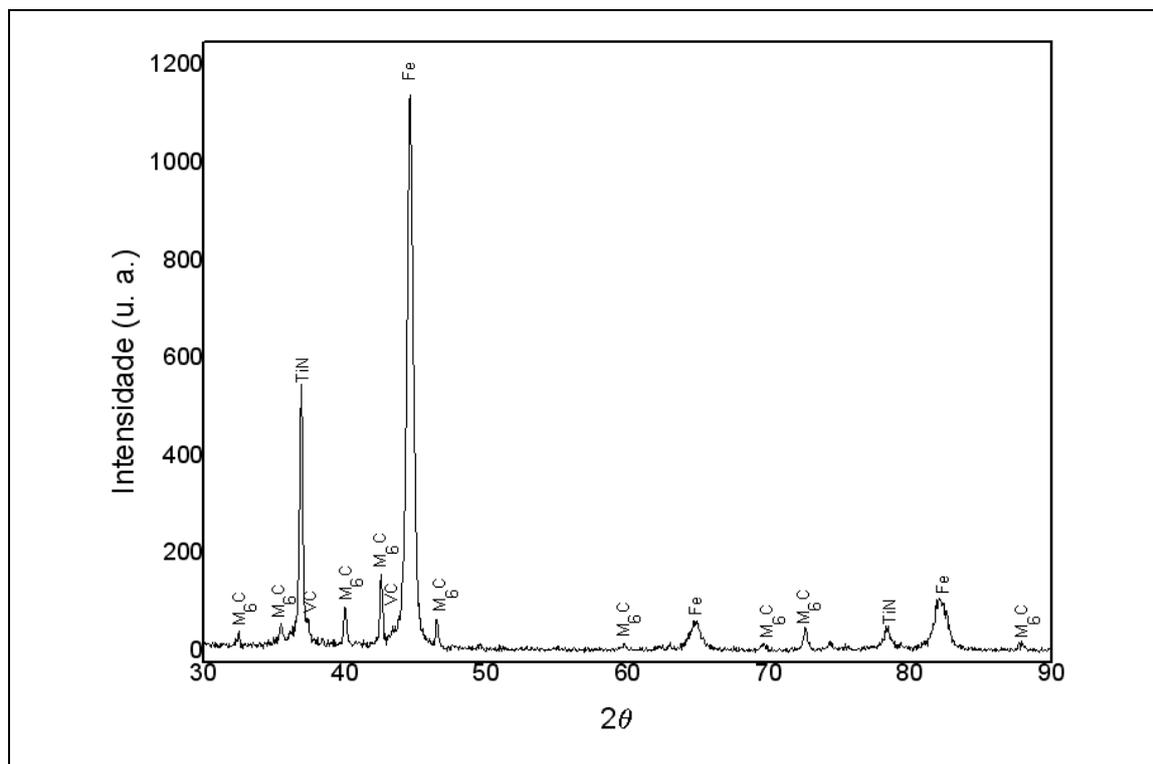
**Figura 17:** Micrografias dos recobrimentos obtidos: (A) Aço M2 recoberto com TiN; (B) Aço M2 recoberto com MoS<sub>2</sub>; (C) Aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub> e (D) detalhe de uma imperfeição no filme TiN/MoS<sub>2</sub>.

Para os resultados da análise de EDS, tabela 9, observa-se a maior relação de Ti para o filme em que apenas o TiN foi depositado, diferentemente para o filme de TiN/MoS<sub>2</sub> que também possui o dissulfeto de molibdênio em sua composição. Vale ressaltar que esses valores de composição são relativos, já que o carbono não é medido e, também, os elementos referentes à composição do próprio substrato certamente foram detectados na composição do filme.

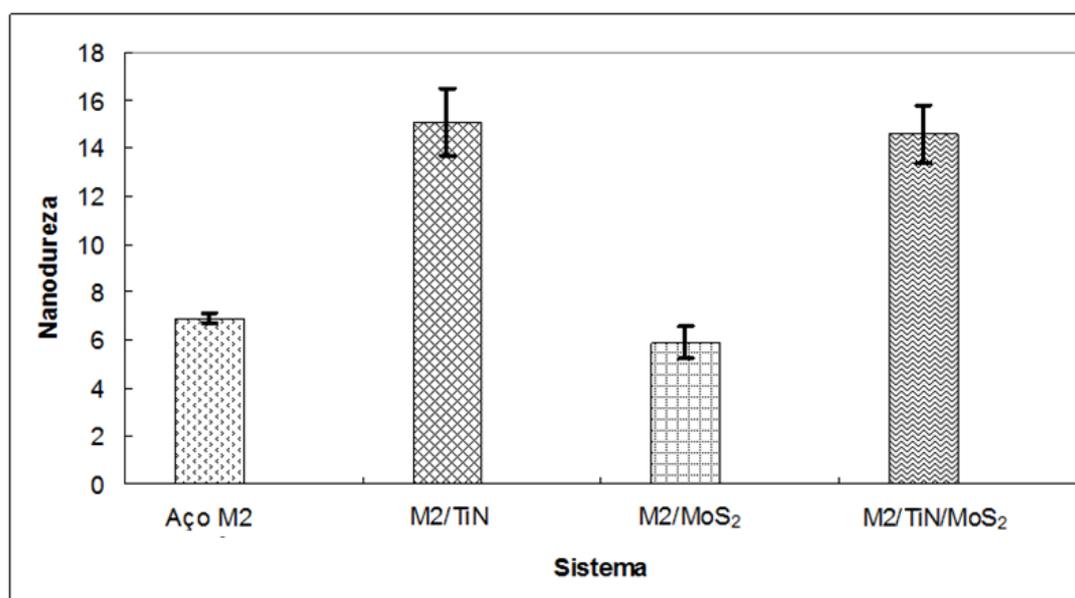
**Tabela 9:** Resultados de composição obtidos por EDS para os filmes depositados sobre o Aço AISI M2.

Elemento	Aço M2/TiN	Aço M2/MoS <sub>2</sub>	Aço M2/TiN/MoS <sub>2</sub>
	(%)	(%)	(%)
Mo	4,83	37,19	6,67
V	1,07	0,93	0,53
Cr	1,86	2,76	3,07
Ti	56,52	-	37,08
Fe	33,72	47,02	49,05
W	2,00	12,10	0,99
Total	100,00	100,00	100,00

Na figura 18 pode ser visto o espectro de raios X para o sistemas aço M2/TiN. Nele foram identificados os picos associados principalmente ao substrato e alguns da fase TiN. Os demais espectros para os outros sistemas foram similares, sempre com a predominância dos picos referentes ao substrato.

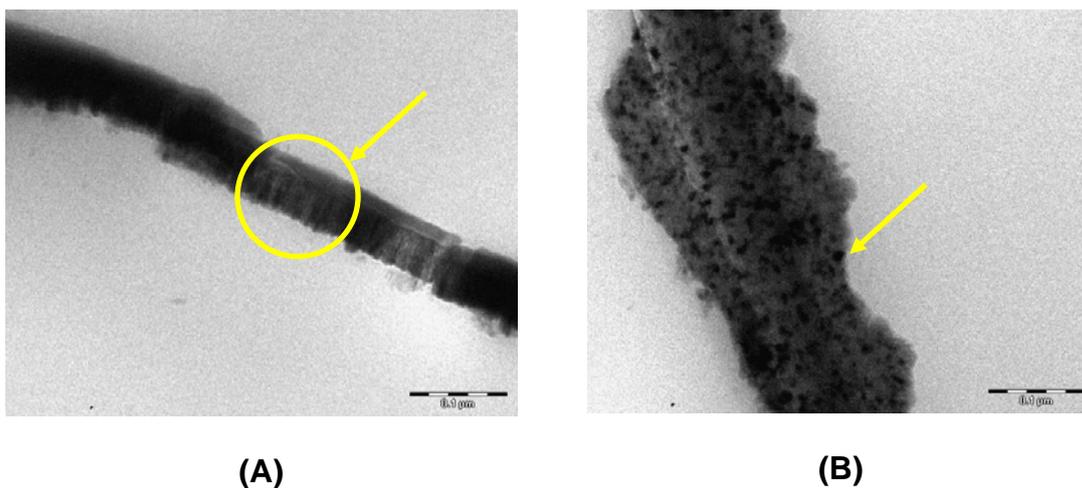
**Figura 18:** Espectro de raios X obtido para o Aço M2 recoberto com TiN.

Os valores de nanodureza obtidos são apresentados na figura 19. As medidas feitas para o filme de  $\text{MoS}_2$  mostraram que sua dureza é muito baixa quando comparada aos demais sistemas aqui estudados. O que foi visto para as medidas em que o TiN está presente, é que, o valor de nanodureza dos filmes é bem superior ao do substrato. Para o substrato o valor de nanodureza se encontra dentro da faixa esperada para o tratamento térmico que foi realizado (7,5-6,7 GPa) (ASTM 2005, GEORGE, 2007).



**Figura 19:** Medidas de nanodureza para os quatro sistemas estudados.

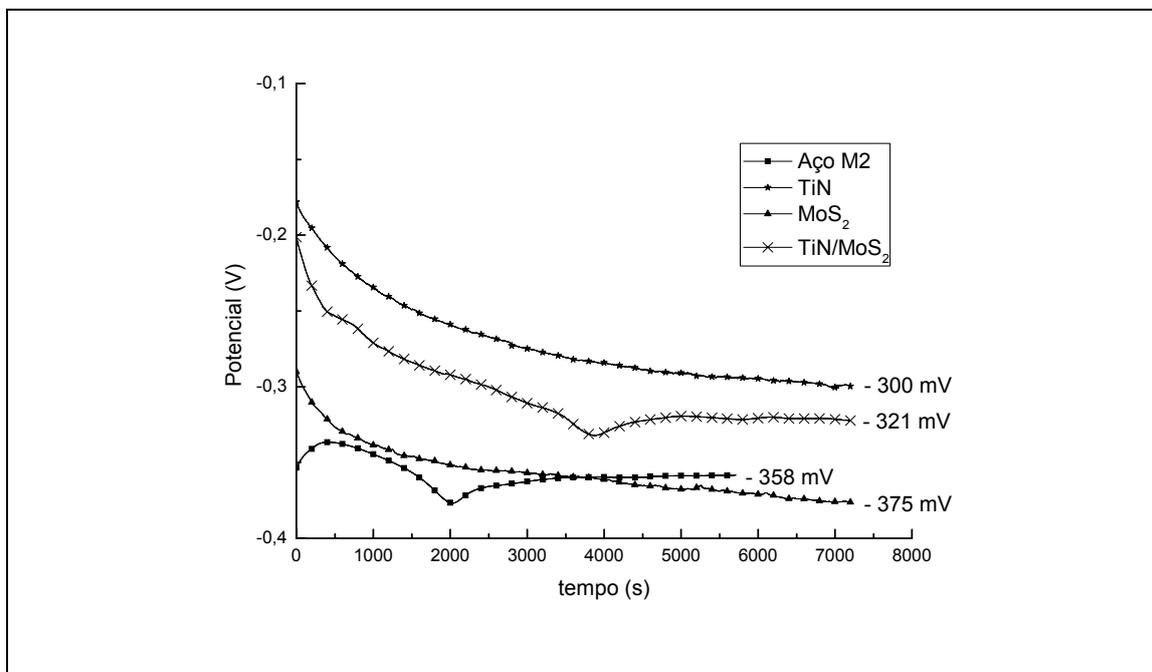
Pelas micrografias obtidas por MET, mostradas na figura 20, foi possível identificar dois aspectos importante das microestruturas dos filmes. Na figura 20A, onde está indicado pelo círculo, verifica-se a estrutura colunar do filme TiN, quando esse foi depositado sem a adição de dissulfeto de molibdênio. Já com a deposição combinada de TiN e  $\text{MoS}_2$ , filme mostrado na figura 20B, observa-se que o dissulfeto de molibdênio se posiciona como incrustações, 'cluster', ao que tudo indica localizadas entre as colunas do filme de TiN. Um desses clusters está indicado por uma seta na figura 20B.



**Figura 20:** Microestrutura transversal dos filmes - **(A)** Filme de TiN e **(B)** Filme de TiN com adição de MoS<sub>2</sub>.

### 4.3 ENSAIOS NÃO-DESTRUTIVOS

A figura 21 mostra o registro de potencial de circuito aberto para os quatro sistemas. A partir desses valores foram feitas as medições de  $R_p$  e de EIE.



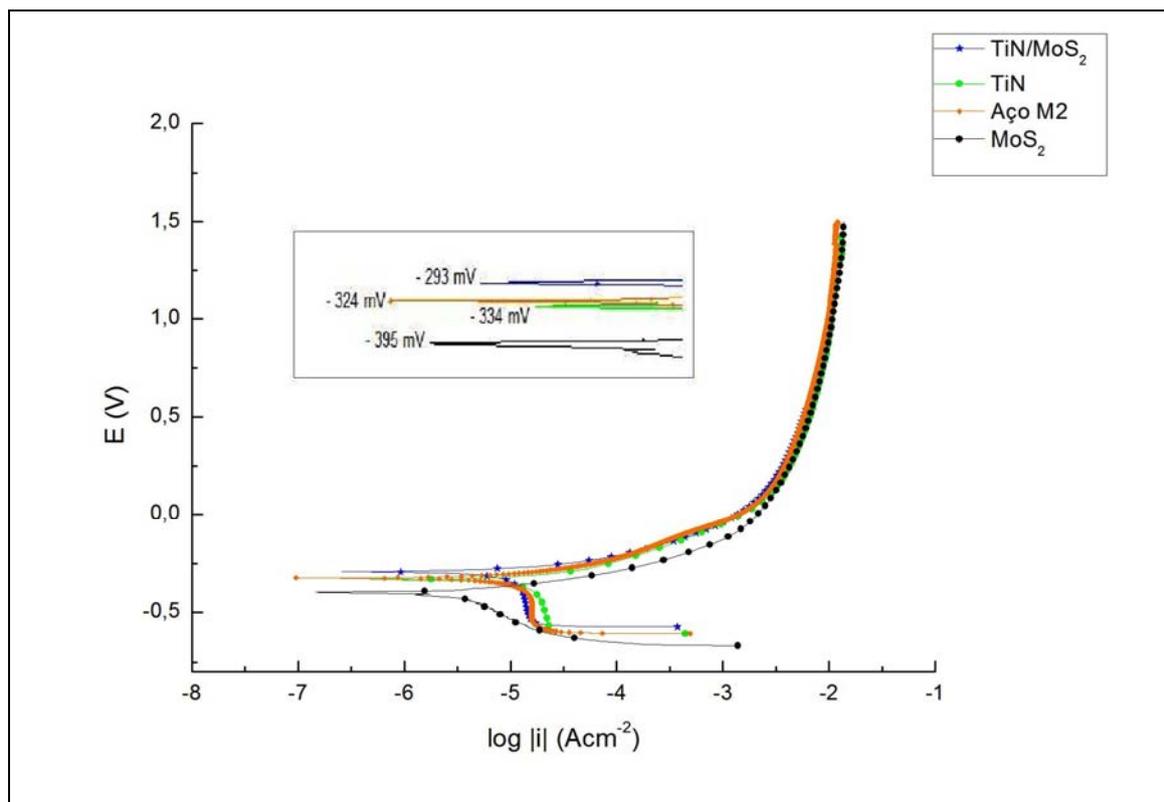
**Figura 21:** Potencial de circuito aberto para os quatro sistemas, Aço M2, Aço M2/TiN, Aço M2/MoS<sub>2</sub> e Aço M2/TiN/MoS<sub>2</sub>.

Pela figura 21 pode ser visto que o sistema com menor valor de resistência foi o próprio substrato e o de maior o aço M2 recoberto com TiN. Esse resultado pode ser interpretado de forma a se sugerir que o sistema aço M2/TiN apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão para o meio e intervalo de potencial em que as medidas foram realizadas. O sistema de potencial mais negativo e, portanto, com maior tendência à corrosão foi o recoberto com MoS<sub>2</sub>. Pelo potencial apresentado pelo sistema Aço/TiN/MoS<sub>2</sub>, pode-se sugerir que a presença do dissulfeto de molibdênio pode piorar a resistência à corrosão eletroquímica do filme TiN.

É importante ressaltar que esse potencial é um parâmetro termodinâmico e está relacionado à 'nobreza' ou tendência à corrosão do material no meio estudado, e não diz respeito a qualquer informação sobre a velocidade de corrosão

#### **4.4 MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA**

As curvas registradas obtidas pela técnica de polarização potenciodinâmica são mostradas na figura 22. Também foram obtidas as curvas de Tafel para os quatro sistemas. O formato das curvas é similar para os quatro sistemas, sendo diferente apenas no ramo catódico para o aço recoberto com MoS<sub>2</sub>. Para todos os sistemas sugere-se que não ocorreu passivação e, por isso, os sistemas não apresentaram grande resistência à corrosão. Entretanto, comparando-se os quatro sistemas, verifica-se que o sistema recoberto com MoS<sub>2</sub> foi o que apresentou maior susceptibilidade à corrosão, e o sistema recoberto com TiN foi o que demonstrou maior resistência à corrosão no meio estudado.



**Figura 22:** Comparação entre as medidas de polarização potenciodinâmica para os quatro sistemas.

A partir da obtenção das curvas de polarização foram obtidos os parâmetros da curva de Tafel, cujos valores estão listados na tabela 10. A partir desses valores pode-se verificar que o sistema Aço M2/MoS<sub>2</sub> possui o potencial mais negativo, ou seja, é o sistema com maior tendência à corrosão eletroquímica. Assim como nas medidas de potencial de circuito aberto, o potencial mais positivo foi medido para o sistema recoberto com TiN, sendo esse o sistema de melhor resultado.

**Tabela 10:** Parâmetros obtidos para a curva de Tafel, juntamente com os valores de  $R_p$  e porosidade calculados para os três filmes.

Parâmetros						
Sistemas	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\beta_c$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega cm^{-2}$ )	Porosidade (%)
Aço M2	- 375	14,40	2478,1	181,7	1503	-
TiN	- 313	17,35	1477,4	173,4	1288	0,60
MoS <sub>2</sub>	- 456	5,01	250,5	128,6	2180	0,47
TiN/MoS <sub>2</sub>	- 329	11,64	1546	126,7	2437	0,41

Os valores de porosidade para cada sistema, listados na Tabela 9, foram calculados a partir da equação 21 (CREUS et al., 1999):

$$P = \left( \frac{R_{PS}}{R_P} \right) \times 10^{-(\Delta E_{corr} / \beta_a)} \quad (21)$$

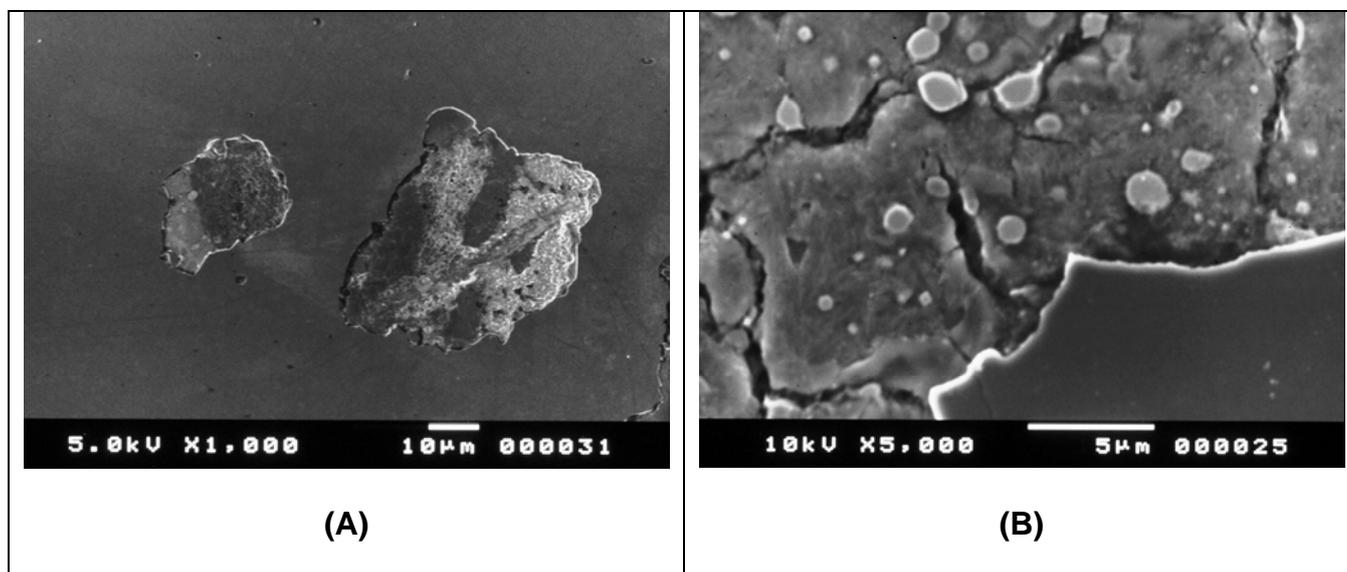
na qual,  $P$  é a porosidade em %,  $R_{PS}$  é a resistência à polarização do substrato,  $R_P$  é a resistência à polarização do filme,  $\Delta E$  é a diferença entre os potenciais de circuito aberto do substrato e do filme e  $\beta_a$  é a inclinação do ramo anódico da curva de Tafel (CREUS et al., 1999, LINS et al., 2006).

O sistema recoberto com  $\text{MoS}_2$  teve a menor constante de Tafel catódica, o que sugere que este possui a maior taxa de corrosão. O mecanismo para esse sistema é bem diferente dos demais, pois nos anteriores a reação catódica é controlada por difusão e neste último por ativação. Em relação aos valores de porosidade, é importante se dizer que foram calculados em relação ao substrato e que a maneira mais adequada de analisar esses dados é fazendo-se uma comparação entre os sistemas. Com isso, pode ser sugerido que o sistema aço M2 recoberto com  $\text{TiN}/\text{MoS}_2$  corresponde a um filme com estrutura mais compacta que os demais (BARDAL, 2004).

## 4.5 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DOS SISTEMAS

A partir das micrografias dos filmes pode-se propor que a principal causa da fragilidade desses filmes deve estar associada à presença de imperfeições, que deixam o substrato exposto ao meio corrosivo. A figura 23A mostra as micrografias para as falhas presentes no aço recoberto com  $\text{TiN}/\text{MoS}_2$  antes dos testes e figura 23B, para o aço recoberto com  $\text{TiN}$  após os ensaios não destrutivos. Fica evidente que tais imperfeições expõem o

substrato e que, mesmo nos ensaios não destrutivos, o substrato sofre ataque corrosivo devido a essa exposição.



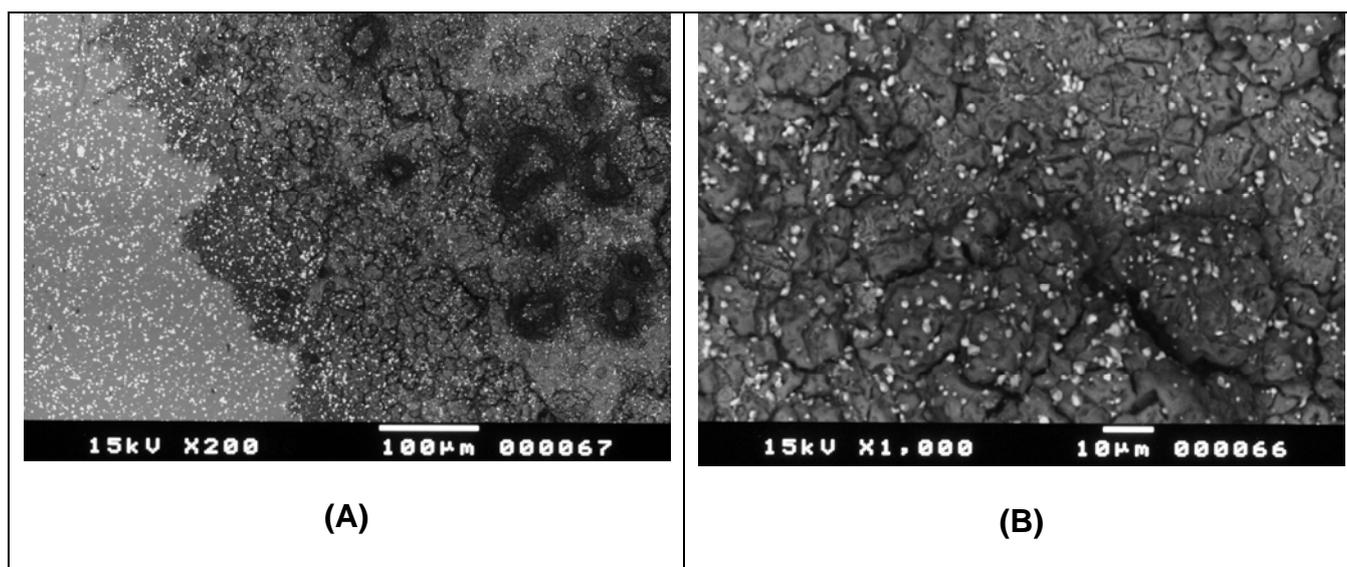
**Figura 23:** Micrografias dos recobrimentos obtidos: **(A)** Aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub>, antes das medidas eletroquímicas. Detalhe de uma falha no recobrimento para um aumento de 1000 vezes; **(B)** Aço M2 recoberto com TiN após ensaios não destrutivos, aumento de 5000 vezes.

Em relação ao substrato, verificou-se que a corrosão eletroquímica e atmosférica, causada pela presença de água e oxigênio, ocorre superficialmente de forma muito rápida. Esse comportamento pode ser previsto devido à própria composição do aço. O Aço M2 é de fato um aço de alto carbono com elementos de liga. No entanto, esses elementos de liga encontram-se numa quantidade muito pequena para possibilitar um efeito de passivação. O cromo está presente numa quantidade inferior a 5,0 % e, por isso, não propicia a passivação. Os elementos como o molibdênio e tungstênio, como já foi visto no Capítulo 2, na verdade estão presentes como carbonetos dispersos na matriz ferrítica, ou seja, os elementos de liga não possuem um teor suficiente para formarem um filme estável, na solução de NaCl em que as medidas foram realizadas (KWOK et al., 2007). Os íons cloretos propiciam as reações mostradas a seguir, não permitindo a formação de produtos estáveis numa solução neutra (LALVANI & ZHANG, 1995):





Essa disposição dos carbonetos na matriz ferrítica faz com que ocorra corrosão de forma localizada, sendo o ferro corroído e permanecendo os carbonetos. Após as medidas de polarização verificou-se ocorrência de corrosão seletiva, na forma de corrosão gráfitica. Essa corrosão foi identificada quando, ao se realizar a limpeza da superfície da amostra com uma folha de papel, a superfície riscou o papel, de modo semelhante como ocorre para o grafite. As micrografias da figura 24 mostram a área corroída após as medidas de polarização. Também pode ser visto na figura 24B, que a presença dos carbonetos levaram a ocorrência da corrosão localizada na forma intergranular, o que certamente leva ao empobrecimento de Cr nos contornos de grão. O ataque preferencial da matriz ferrítica também foi observado quando se utilizou o KCl como eletrólito (ALVES et al., 2001). O efeito da corrosão galvânica que se estabelece entre o recobrimento e o substrato causa danos apreciáveis ao substrato, intensificando o efeito global do ataque corrosivo, pela ocorrência da formação de pequenas cavidades que penetram no substrato (FRANCO et al., 1998).

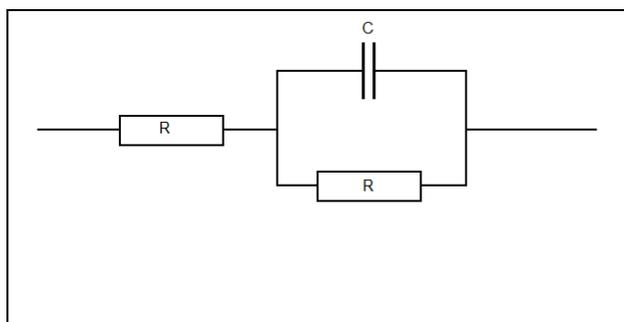


**Figura 24:** Micrografias do aço M2 após as medidas de polarização: **(A)** Aumento de 200 vezes; mostrando a interface entre o aço intacto e a área corroída e **(B)** Aumento de 1000 vezes da área corroída.

## 4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram efetuadas com o intuito de se obter mais parâmetros na análise dos mecanismos de corrosão. Como já foi dito na metodologia deste capítulo, inicialmente houve uma tentativa de se realizar as medidas no intervalo de frequência de 100 kHz até 1,0 mHz, todavia, em valores muito elevados de frequência não foi possível a obtenção de dados razoáveis, já que o ruído foi muito grande e os pontos se apresentavam de forma completamente dispersa. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado à instabilidade do filme em meio aquoso.

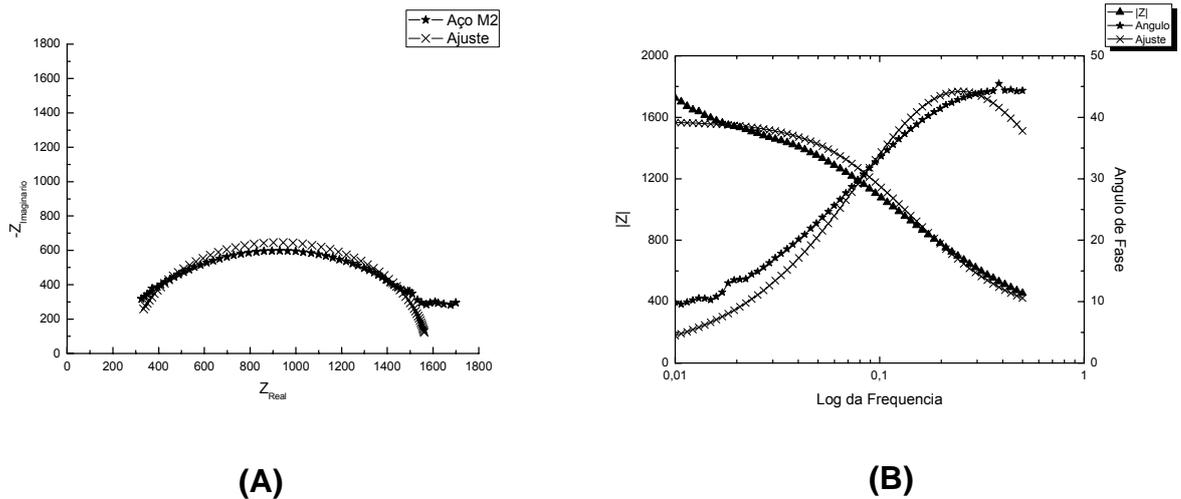
Após algumas medidas, o intervalo de 500 mHz até 10 mHz foi definido como sendo o mais adequado para a realização das medidas de impedância em todos os sistemas. Inicialmente foi feita uma tentativa de se utilizar o mesmo circuito equivalente para realizar o ajuste das curvas obtidas para todos os sistemas. Desta maneira, o circuito contendo um resistor em série com um capacitor em paralelo com outro resistor, apresentou o melhor ajuste entre as curvas medidas e as simuladas. A figura 25 mostra o circuito equivalente que foi utilizado no ajuste.



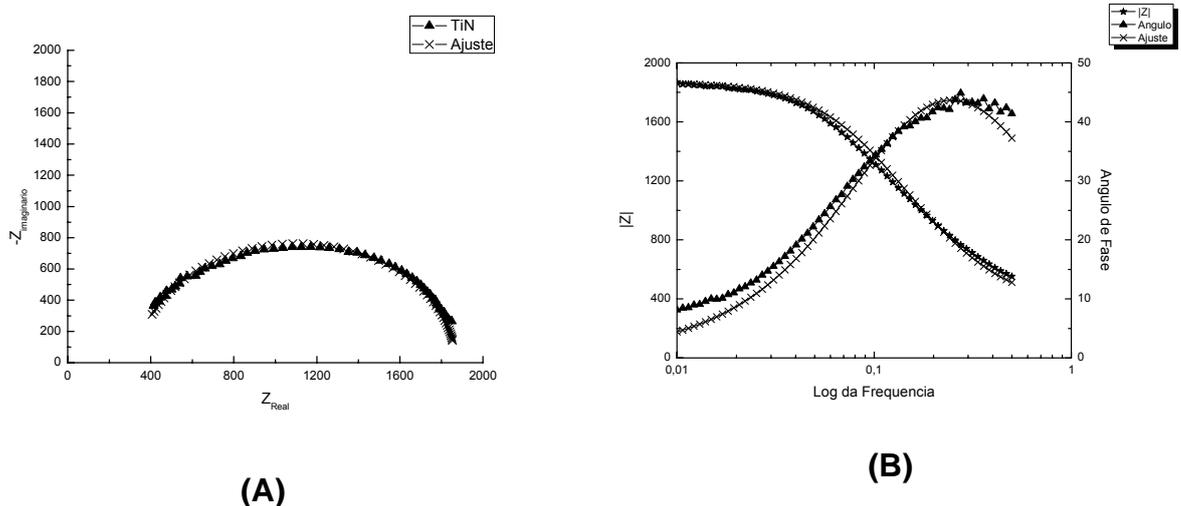
**Figura 25:** Circuito Equivalente utilizados no ajuste dos valores medidos.

As figuras 26 a 29 apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode para os quatro sistemas. Na tabela 11 mostra-se os principais parâmetros

obtidos após a simulação dos circuitos equivalentes. Para esse circuito equivalente,  $R_1$  é associado à resistência do eletrólito,  $R_2$  ao  $R_{tc}$ , resistência à transferência de carga, e  $C$  a  $C_{dc}$ , capacitância de dupla camada. Como as medidas foram realizadas em baixas freqüências, os resultados desses dois últimos elementos de circuito foram interpretados como sendo valores relacionados à interface recobrimento/substrato.



**Figura 26:** (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode, obtidos para o Aço M2.



**Figura 27:** (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode, obtidos para o sistema Aço M2/TiN.

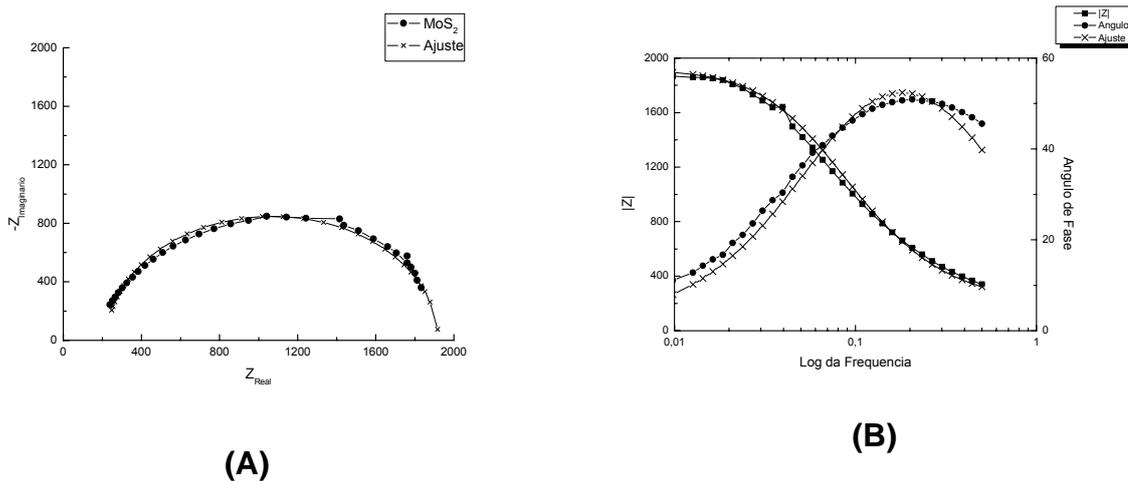


Figura 28: (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode, obtidos para o sistema Aço M2/MoS<sub>2</sub>.

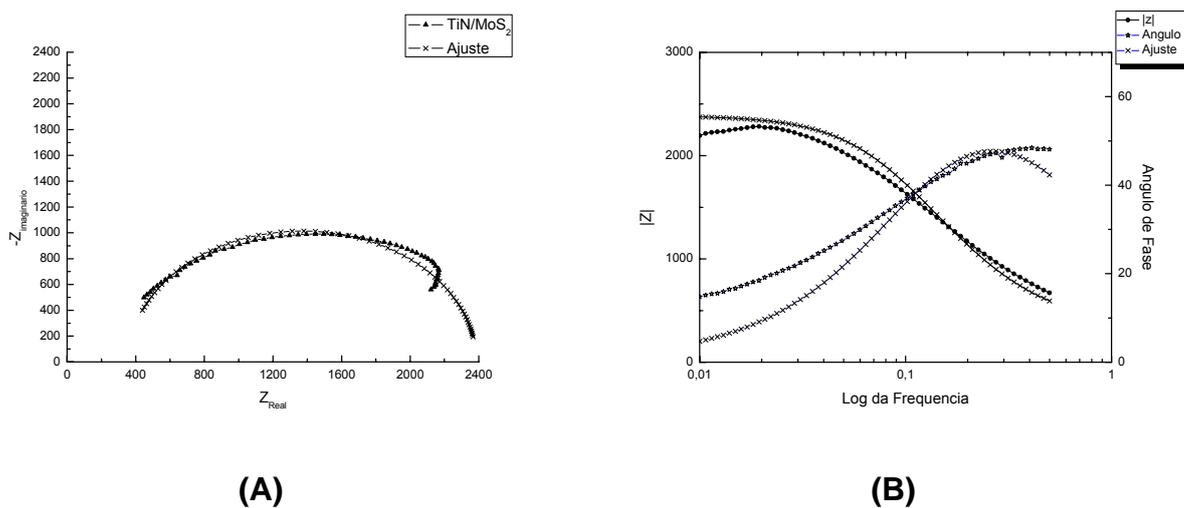


Figura 29: (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode, obtidos para o sistema Aço M2/TiN/MoS<sub>2</sub>.

Tabela 11: Parâmetros obtidos da simulação dos circuitos equivalentes.

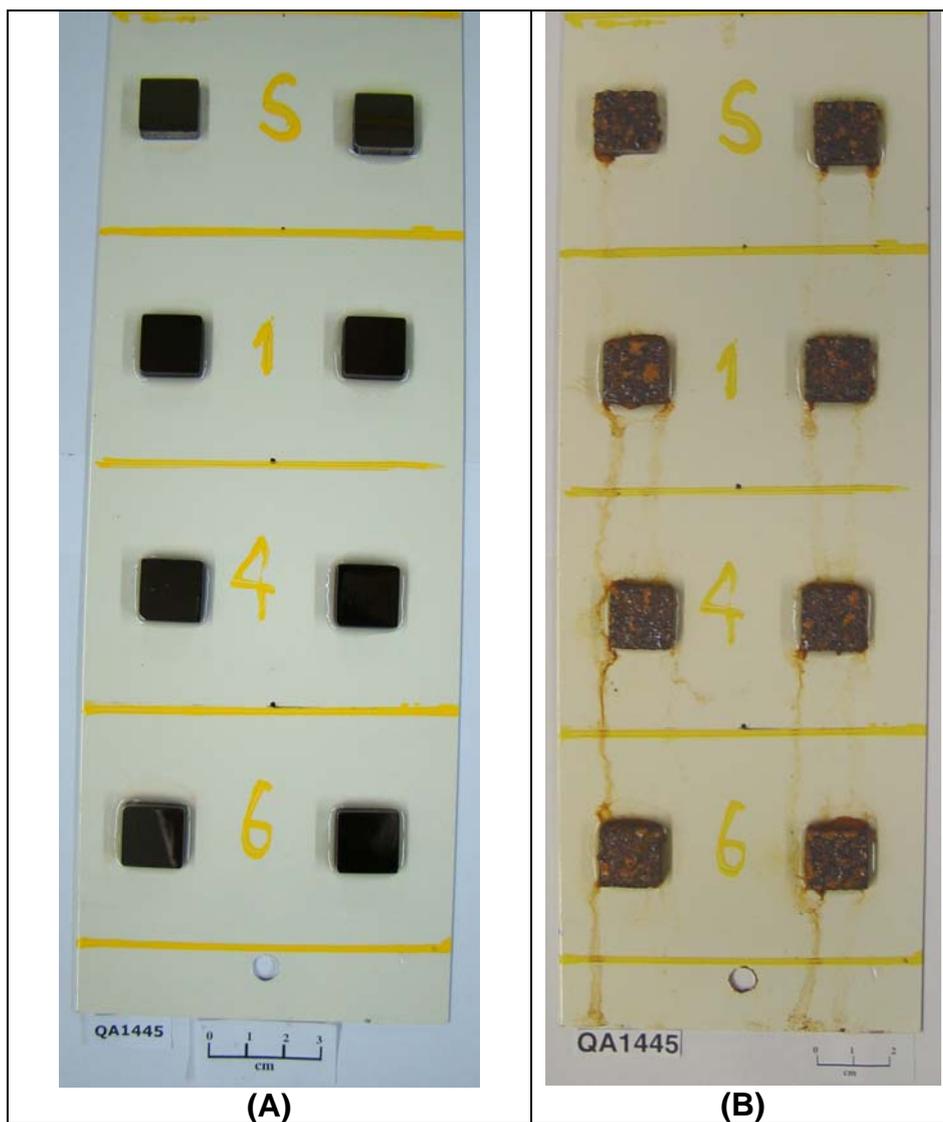
Sistema	PCA (mV)	R <sub>1</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>2</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
M2 Steel	-358	280,2	1,117	1292
M2/TiN	-300	341,4	0,9846	1526
M2/MoS <sub>2</sub>	- 375	222,4	1,518	1697
M2/TiN/MoS <sub>2</sub>	- 321	357	0,764	2028

Os maiores valores da capacitância podem estar associados ao aumento da área de exposição do substrato. Isto pode estar relacionado com o acúmulo de produtos de corrosão e a presença de poros e falhas do recobrimento, o que pode levar ao aumento da área superficial. Valores menores de  $C$  indicam que a superfície sofreu um ataque corrosivo de menor agressividade. (ALVES et al., 2001). Sendo assim, como nos resultados obtidos anteriormente, o  $\text{MoS}_2$  isoladamente apresentou a menor resistência ao processo corrosivo da interface. Como os parâmetros foram obtidos em baixa frequência, nenhuma análise mais detalhada será feita em relação ao primeiro elemento,  $R_1$ , elemento comumente associado à resistência do eletrólito.

Para o caso do sistema aço  $\text{M2}/\text{MoS}_2$ , verifica-se que esse aço apresentou a menor resistência à corrosão. Visivelmente o recobrimento do sistema aço  $\text{M2}/\text{MoS}_2$  apresentou a menor aderência e, por se tratar de um lubrificante sólido, este é um resultado esperado. O filme  $\text{MoS}_2$  de fato não apresenta qualquer proteção à corrosão e, por isso, os valores de  $R_2$  são próximos aos valores do próprio substrato. O sistema  $\text{TiN}/\text{MoS}_2$  possuía o filme com menor quantidade de imperfeições e certamente possui uma estrutura mais compacta, confirmado pelo menor valor de porosidade calculado, o que permite associar esses fatos a maior resistência à corrosão apresentada por esse filme.

## 4.7 TESTE ACELERADO DE CORROSÃO

As amostras submetidas a teste acelerado de corrosão ciclado I foram totalmente degradadas no nono ciclo. Imagens das amostras antes e depois dos testes são mostradas na figura 30.



**Figura 30:** Amostras submetidas ao teste de corrosão atmosférica: (A) antes do teste e (b) depois do teste.  
Identificação dos sistemas: **S** – Aço M2, **1** – M2/TiN, **4** – M2/MoS<sub>2</sub>, **6** - M2/TiN/MoS<sub>2</sub>

O péssimo desempenho das amostras nesse teste foi associado à própria agressividade do teste, assim como à falta de adesão dos recobrimentos. Não foi possível realizar uma diferenciação entre a resistência de cada sistema, pois informações sobre cada ciclo não foram registradas.

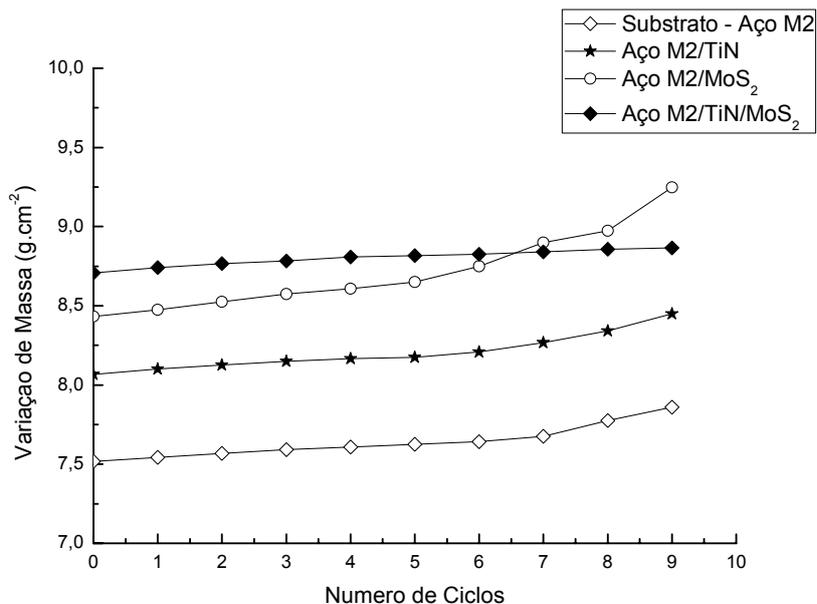
## 4.8 TESTE DE OXIDAÇÃO CÍCLICA

Os resultados para o ganho de massa por ciclo estão listados na tabela 12 e para melhor visualização esses são mostrados na forma de variação de massa para cada ciclo nas figuras 31A e 31B. Pelas informações obtidas e comparando-se todos os sistemas do primeiro ao último ciclo, observou-se que o sistema correspondente ao Aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub> foi o mais constante, apresentando a menor variação de massa. O pior resultado foi obtido para o Aço recoberto com MoS<sub>2</sub>.

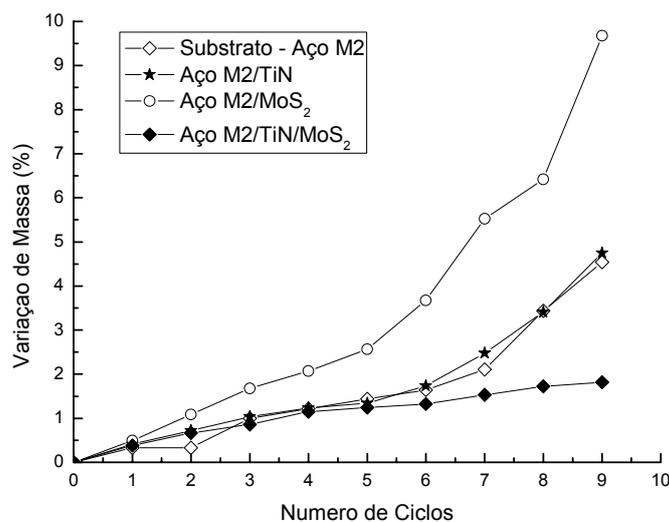
**Tabela 12:** Massas das amostras, em gramas, inicial e após cada ciclo a 750°C.

Amostras	Ciclos									
	Inicial	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	9º
Aço M2	9,03	9,06	9,09	9,12	9,14	9,16	9,18	9,22	9,34	9,44
Aço M2/MoS <sub>2</sub>	10,13	10,18	10,24	10,30	10,34	10,39	10,51	10,69	10,78	11,11
Aço M2/TiN	9,69	9,73	9,76	9,79	9,81	9,82	9,86	9,93	10,02	10,15
AçoM2/TiN/MoS <sub>2</sub>	10,46	10,50	10,53	10,55	10,58	10,59	10,60	10,62	10,64	10,65

O que diferenciou bastante os quatro sistemas foi o comportamento após o quarto ciclo. A partir deste ponto, a variação de massa para o sistema Aço M2/TiN/MoS<sub>2</sub> permanece quase constante, com uma inclinação muito próxima de zero. Já para os demais sistemas, observou-se que a partir deste ponto os sistemas começam a ganhar massa de forma acentuada, sugerindo que o filme já não oferece proteção à superfície do substrato. Vale ressaltar que o sistema recoberto apenas por MoS<sub>2</sub> apresentou ganho de massa acentuado em todos ciclos, quando comparado aos demais sistemas.



(A)

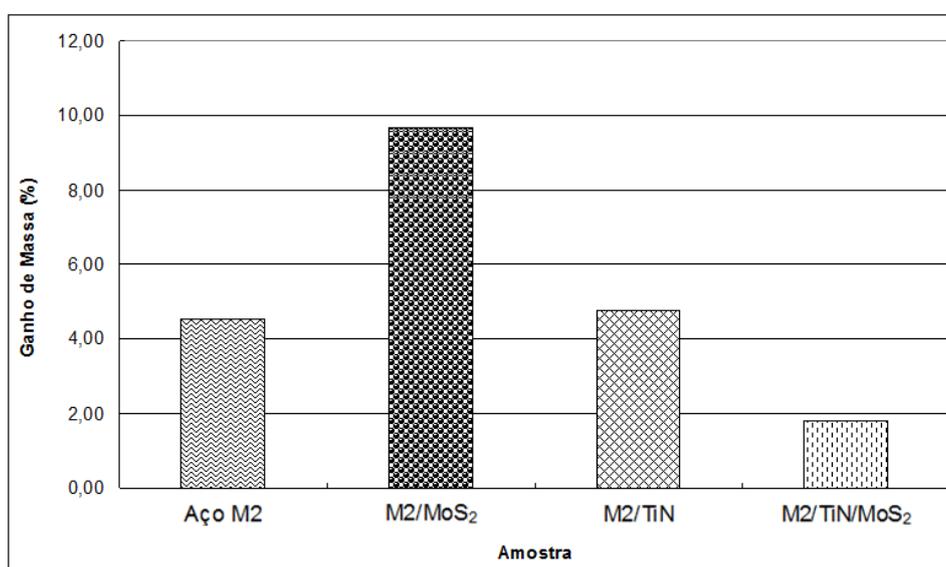


(B)

**Figura 31:** Variação da massa das amostras expostas a nove ciclos de oxidação a 750°C– (A) em gramas e (B) em porcentagem.

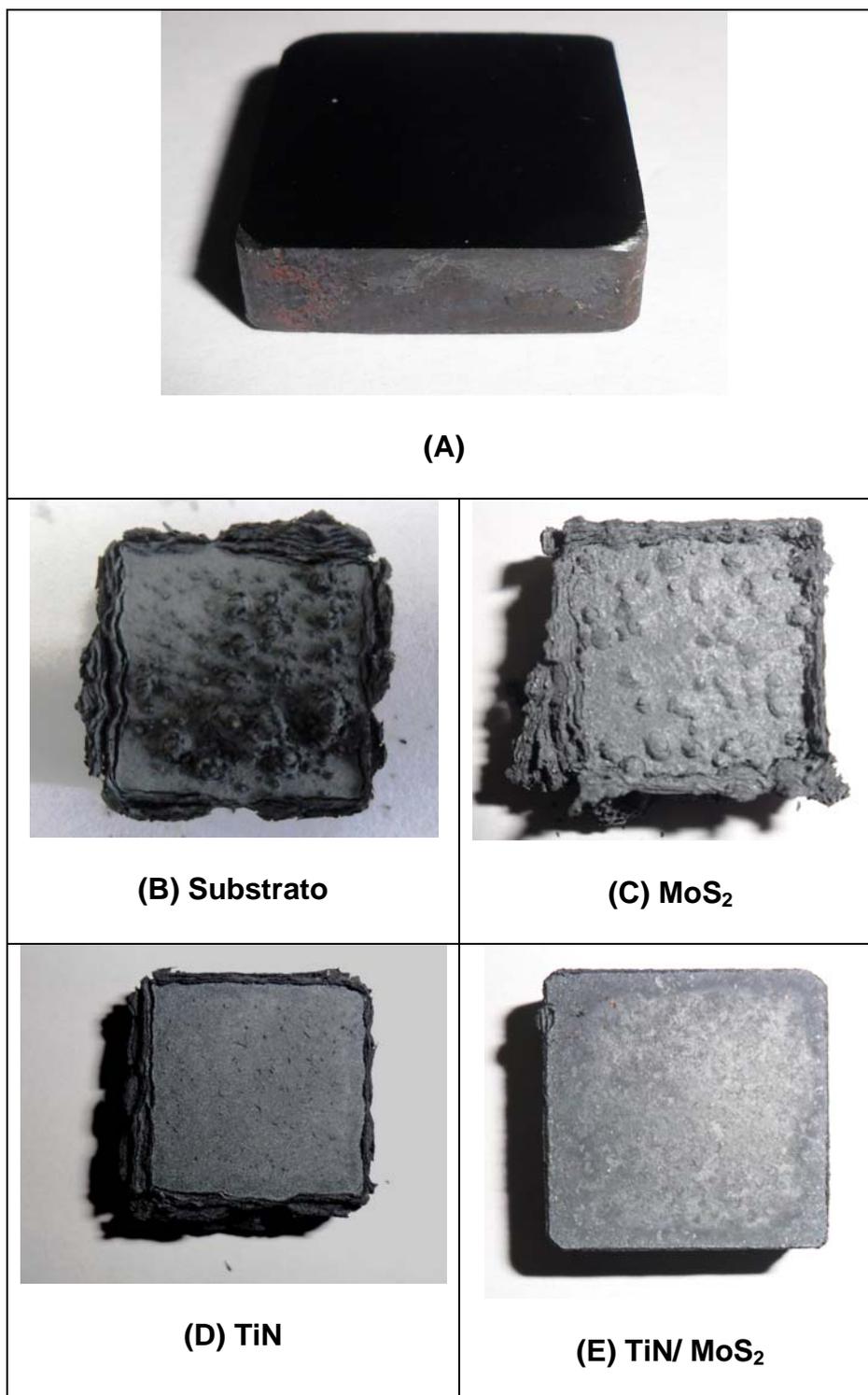
Para enfatizar a diferença nos ganhos de massa, tais dados foram colocados em um gráfico na forma de porcentagem e são mostrados na figura 32. Fica evidente que o sistema aço recoberto com MoS<sub>2</sub> apresentou o maior ganho de massa, enquanto que o recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub> o menor. O sistema

aço M2 recoberto apenas com TiN mostrou um comportamento similar ao próprio substrato, tanto no que se refere ao gráfico de ganho de massa, quanto no próprio valor percentual final. Os dados aqui obtidos concordam com o comportamento observado nas medidas eletroquímicas realizadas em solução de NaCl 0,3 %, mostrando que o revestimento TiN, por ter um maior número de imperfeições, apresenta resultados próximos aos obtidos para o próprio substrato, fato associado a exposição deste ao meio corrosivo.



**Figura 32:** Ganho de massa das amostras ao final de nove ciclos de oxidação a 750°C.

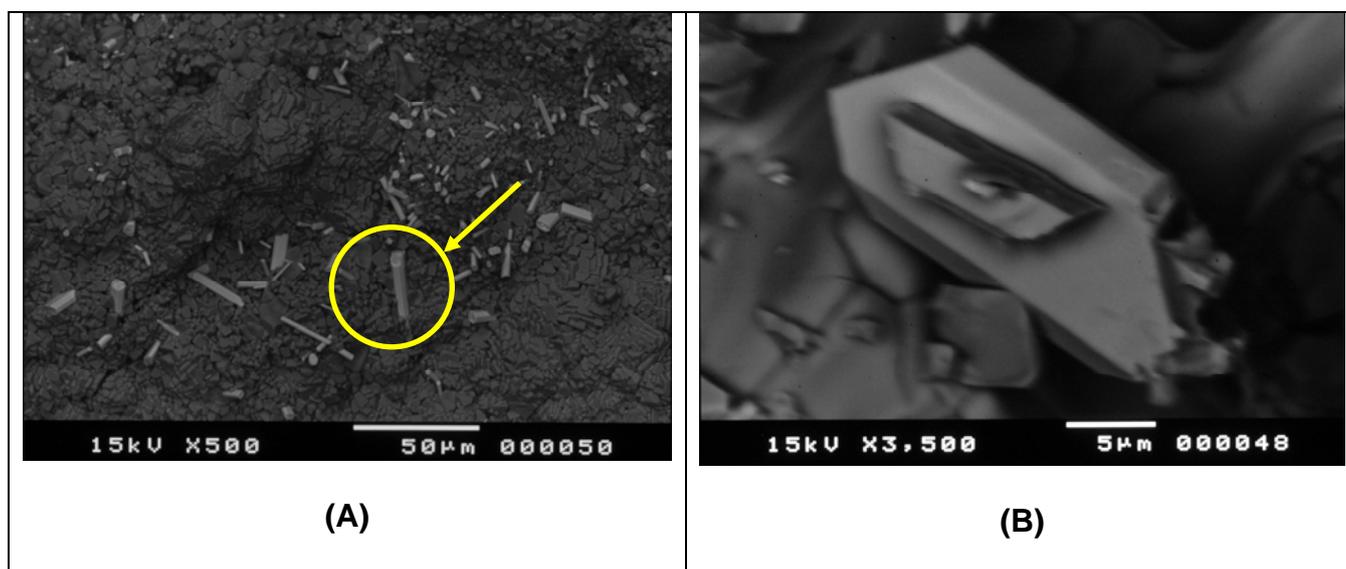
Na temperatura de 750°C, já era esperado que o revestimento TiN apresentasse pouca resistência, pois ocorre a formação do óxido de titânio a 450°C, permanecendo na superfície da amostra. Após 600°C, o nitrogênio é completamente liberado na fase gasosa, ocorrendo ao mesmo tempo uma separação completa entre as fases TiN e TiO<sub>2</sub> (MILOSEV, et al., 1995). Na análise visual as quatro amostras foram comparadas em termos da variação do volume e fotos das amostras antes e depois dos nove ciclos de oxidação podem ser vistas na figura 33. É importante ressaltar que todas as amostras antes dos testes tinham a aparência igual à mostrada na figura 33A.



**Figura 33:** Imagem das amostras: **(A)** sistema Aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub> antes do teste de oxidação a 750°C. Amostras após o teste de oxidação – **(B)** Aço M2, **(C)** Aço/MoS<sub>2</sub>, **(D)** Aço/TiN e **(E)** Aço/TiN/MoS<sub>2</sub>.

Pela análise visual observa-se que o menor volume de óxido foi obtido para o sistema Aço M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub>. Nota-se que, o aspecto visual dessa amostra é muito diferente das demais, já que as bordas não

apresentaram volume de oxidação. Uma hipótese para isso seria que um processo de delaminação se inicie pela superfície do filme e como ele possui uma estrutura mais compacta e com uma quantidade reduzida de imperfeições, o processo de oxidação se limitou praticamente ao do próprio filme. A amostra recoberta apenas  $\text{MoS}_2$  como recobrimento apresentou o pior resultado em termos de volume de oxidação, o que corrobora com os dados de ganho de massa. O mais provável é que este volume esteja associado à formação do óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ , que ocorre logo acima de  $150^\circ\text{C}$ , sendo um óxido mais volumoso que os demais formados nos filmes de TiN (DUGGER et al., 1999). Esse fato pode ser corroborado pela razão PBR, tabela 5 do item 2.6.3, cujo valor para o óxido de  $\text{MoO}_3$  é 3,27 e para o TiN 1,27. Nas análises de MEV acoplado com EDS, foi possível identificar a presença do Mo nessas camadas oxidadas, e a presença desse elemento foi associada à formação do  $\text{MoO}_3$ . A figura 34 corresponde às micrografias do sistema recoberto com  $\text{MoS}_2$  após a oxidação.



**Figura 34:** Micrografias do sistema aço M2/ $\text{MoS}_2$ , após os testes de oxidação: (A) Imagem gerada com aumento de 500 vezes e (B) Detalhe do cristal de óxido de tungstênio com aumento de 3500 vezes.

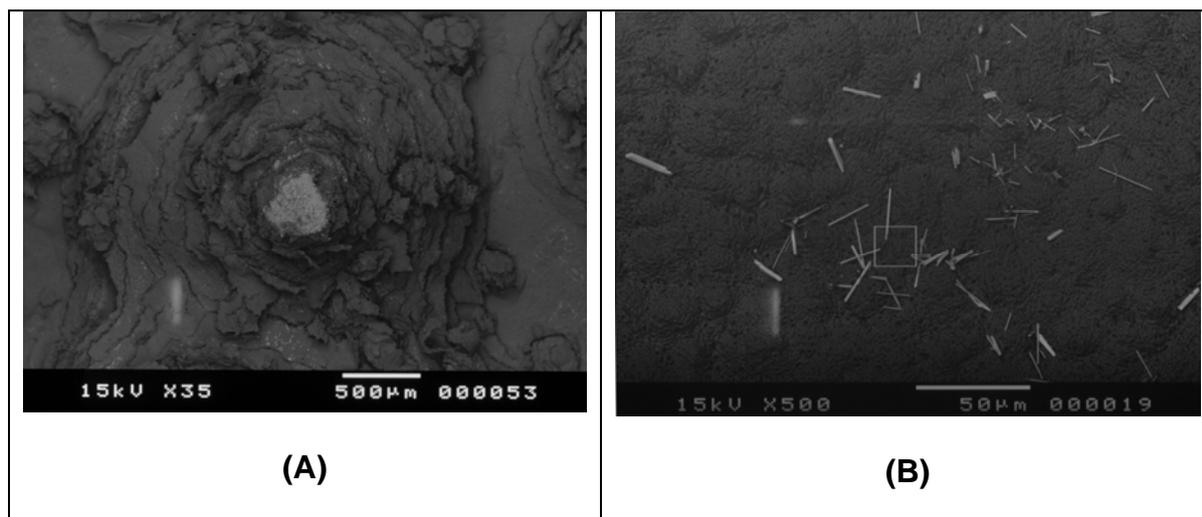
Pela microanálise de EDS, foi possível verificar que os cristais possuem uma grande quantidade de tungstênio, sendo assim associados à formação de cristais do óxido de tungstênio, que possuem arestas bem

definidas e aparecem em tom mais claro na micrografia da figura 34A. Um desses cristais está indicado na figura 34A por um círculo e uma seta. Na figura 34B mostra-se um desses cristais numa micrografia com aumento de 3500 vezes. Os outros cristais que são maiores e sem arestas foram associados aos cristais de  $\text{MoO}_3$ , pois neles, um teor muito elevado de molibdênio foi detectado pelo EDS. Na Tabela 13 tem-se os valores da microanálise de EDS realizados para a amostra recoberta com  $\text{MoS}_2$ .

**Tabela 13:** Resultados de composição obtidos através do EDS para o Aço AISI M2 recoberto com  $\text{MoS}_2$ .

<b>Elemento</b>	<b>%</b>	<b>Massa</b>
<b>Si</b>	14,72	30,71
<b>Mn</b>	0,48	10,47
<b>Fe<sub>2</sub></b>	2,24	12,01
<b>Mo</b>	29,47	7,27
<b>W</b>	37,71	39,53
<b>Total</b>	100	100

Para os demais sistemas, observou-se que a maior parte de óxido presente corresponde provavelmente a óxidos originados da oxidação do substrato,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , assim como o  $\text{WO}_3$ , que também é oriundo do tungstênio que compõe o aço como elemento de liga. Para o caso do aço sem recobrimento foram observadas “erupções” a partir dos carbonetos de tungstênio e molibdênio, com evidência, mediante microanálise de EDS, que possivelmente houve formação dos respectivos óxidos desses elementos. Na figura 35A mostra-se a micrografia da amostra de aço, na qual uma dessas erupções pode ser observada. Na figura 35B mostra-se uma micrografia do sistema Aço M2/TiN/ $\text{MoS}_2$ , após o teste de oxidação. Os dados da análise semi-quantitativa de composição estão listados na tabela 14.



**Figura 35:** Micrografias após o teste de oxidação: (A) substrato (B) do sistema aço M2/TiN/MoS<sub>2</sub>.

**Tabela 14:** Resultados de composição química obtida por microanálise de EDS para o Aço AISI M2 e sistema com recoberto TiN/MoS<sub>2</sub>.

Elemento	“Erupção” no Aço M2 (% p/p)	Área geral TiN/MoS <sub>2</sub> (% p/p)
Si	17,98	0
Mn	0,72	0
Fe	15,57	100
Mo	35,56	0
W	30,17	0
<b>Total</b>	100	100

Comparando-se o substrato e o sistema correspondente ao recobrimento TiN/MoS<sub>2</sub> mostrado na figura 35, observa-se que no segundo, as “erupções” não ocorreram, o que também foi possível verificar visualmente. Assim, é provável que a presença do filme tenha sido crucial para evitar que essas erupções ocorressem, explicando-se dessa maneira o melhor desempenho deste filme, inclusive em relação ao ganho de massa, para os ciclos de oxidação realizados. Na análise de composição mostrada na tabela 14, verifica-se que a composição química da parte mais clara da erupção deve estar associada à presença principalmente dos óxidos de molibdênio e tungstênio. Também, é importante se destacar que, nas micrografias dos filmes obtidas por MET, observou-se que o MoS<sub>2</sub> se localiza entre as colunas do filme

TiN, o que serve como indicação do mecanismo de oxidação seca. Apesar do dissulfeto de molibdênio não apresentar boa resistência à oxidação, mesmo quando ele é oxidado à  $\text{MoO}_3$ , esse óxido permaneceria por um certo tempo ainda como *cluster*, impedindo o acesso do oxigênio à superfície do substrato. Isso para o caso em que ele está em pequenas quantidades. Uma vez que, pelos valores de RPB, essa razão pode ser associada a tensões, e nos filmes em que a quantidade de Mo é maior, como no caso do recobrimento contendo apenas  $\text{MoS}_2$ , a formação do óxido geraria tensões elevadas que comprometeriam o filme de forma mais rápida e intensa. Pelos valores de PBR, então, quando o TiN está em maior quantidade, o volume de óxido  $\text{TiO}_2$  formado e as tensões geradas no filme, são menores. Fazendo-se uma relação direta com essa análise, realmente foi observado que o sistema com maior teor de Mo no recobrimento, foi o que apresentou o pior desempenho de resistência química.

Em teste de oxidação contínua foi demonstrado que acima de  $750^\circ\text{C}$  ocorre uma diminuição abrupta da concentração de S associado ao  $\text{MoS}_2$ . Este fato foi interpretado como sendo a decomposição do filme, confirmada pelo análise de DRX, pela identificação das fases associadas à formação do  $\text{MoO}_3$  (RENEVIER et al., 2003). A oxidação do  $\text{MoS}_2$  começa ocorrer acima de  $400^\circ\text{C}$  e foi totalmente oxidado quando a temperatura chegou a  $500^\circ\text{C}$ .

## Capítulo 5

# CONCLUSÕES

---

Inicialmente, a partir da informação de caracterização, como já é conhecido, verificou-se que o aço M2 é constituído de uma matriz ferrítica com uma fase dispersa de carbonetos  $M_6C$ . Esses carbonetos são referentes aos elementos de liga do próprio aço M2, sendo eles principalmente W, Mo, V e Cr. A microanálise de EDS, nas fases mais claras da micrografia obtidas por MEV, revelou que esses elementos realmente estão presentes nesta fase, sendo que, nos espectros de raios X, a fase  $M_6C$  foi identificada juntamente com a fase  $\alpha$ -Fe.

Com a composição dos elementos de liga inferior a valores que pudessem propiciar a proteção da superfície e pelo próprio fato da presença de fases de carbonetos dos elementos de liga, era esperado que o aço não tivesse boa resistência à corrosão aquosa e que sofresse ataque localizado. Tal fato foi confirmado após as medidas eletroquímicas, ficando evidente que ocorreu ataque localizado nos contornos de grão, corrosão intergranular e, com a corrosão preferencial do ferro, ficou configurada a ocorrência de ataque seletivo na forma de corrosão gráfica.

Em relação à resistência à corrosão aquosa, os resultados obtidos para todas as medidas eletroquímicas realizadas, demonstraram que, o sistema aço M2 recoberto com TiN corresponde aos melhores resultados quando comparado aos demais, em termos de tendência à corrosão. Por outro lado, o sistema constituído do aço M2 recoberto apenas com  $MoS_2$  apresentou os piores resultados. A presença do  $MoS_2$  no revestimento combinado com TiN possivelmente é o responsável pela baixa qualidade desse revestimento quando a umidade está envolvida no processo corrosivo.

Chega-se a evidência de que os filmes não conseguiram proteger de forma eficiente a superfície do substrato do ataque corrosivo em solução aquosa de NaCl. A diferença no melhor desempenho entre os filmes foi associada principalmente à presença de quantidades menores de imperfeições no filme obtido, assim como a proposição de que o filme TiN/MoS<sub>2</sub> corresponde à uma estrutura mais compacta, já que apresentou o menor valor de porosidade. Essa estrutura mais compacta e mais livre de imperfeições seria responsável por dificultar o acesso de íons como Cl<sup>-</sup> e a difusão do oxigênio ao substrato, justificando o melhor desempenho deste filme.

Semelhantemente ao desempenho observado nas medidas eletroquímicas, o pior resultado também foi obtido para o sistema recoberto apenas com o MoS<sub>2</sub>. Como esse filme não resiste a temperaturas maiores que 150°C, a formação do MoO<sub>3</sub>, detectado por microanálise de EDS, foi associada ao fato desse sistema apresentar o maior ganho de massa, em comparação aos demais sistemas, e possuir maior volume de oxidação. Novamente, o sistema recoberto com TiN apresentou comportamento similar ao próprio substrato e o sistema aço TiN/MoS<sub>2</sub> apresentou os menores valores de ganho de massa, sendo considerado o melhor resultado. Uma possível explicação para esse último sistema ter apresentado o melhor desempenho pode estar ligada ao fato de que mesmo dissulfeto de molibdênio não apresentando boa resistência à oxidação quando ele é oxidado à MoO<sub>3</sub>, esse óxido permaneceria por um certo tempo ainda como *cluster*, impedindo o acesso do oxigênio à superfície do substrato.

## Capítulo 6

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

A partir dos resultados obtidos, propõe-se, como próximas etapas para a continuação desse trabalho, realizar as seguintes ações:

- Obter filmes com maior espessura;
- Realizar deposições com aquecimento do substrato;
- Estudar o efeito da quantidade de MoS<sub>2</sub> na resistência à corrosão.
- Realizar uma etapa de nitretação do substrato para melhorar a adesão do filme ao substrato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALVES, V.A., BRETT, C.M.A., CAVALEIRO, A., Influence of heat treatment on the corrosion of high speed steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, 31, p. 65-72, 2001.

AKBARI, A., MOHAMMADZADEH, R., TEMPLIER, C., RIVIERE, J.P., Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel. **Surface & Coatings Technology**. Article in press, 2010.cd

ASNTO: Australian Nuclear Science and Technology Organisation. **Nuclear Reaction Analysis (NRA)**. Disponível em: <[http://www.ansto.gov.au/research/institute\\_of\\_environmental\\_research/facilities/ion\\_beam\\_analysis\\_iba/analytical\\_capabilities/nra.html](http://www.ansto.gov.au/research/institute_of_environmental_research/facilities/ion_beam_analysis_iba/analytical_capabilities/nra.html)>. Acesso em: 31 jan. 2009.

BARDAL, E., **Corrosion and Protection**, Springer, Londres, 1ª ed., 2004.

BIRKS, N., MEIER, G.H., **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**, Edward Arnold, Londres, 1ª ed., 1983.

BOBZIM, K.; LUGSCHEIDER, E.; MAES, M.; IMMICH, P.; BOLZ, S. Grain size evaluation of pulsed TiAlN nanocomposite coatings for cutting tools. **Thin Solid Films**, 515, p. 3681-3684, 2007.

BOCCALINI, M., GOLDENSTEIN, Solidification of high speed steels. **International Materials Reviews**, 46 (2), p. 93-115, 2001.

BRETT, C.M., MELO, P.I.C., Influence of anions on the corrosion of high speed steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, 27, p. 959-964, 1997.

BRUNDLE, C.R., EVANS JR., C. A., WILSON, S., **Encyclopedia of Materials Characterization**, 1ª ed., BUTTERWORTH-HEINEMANN, Boston, 1992.

BYELI, A.V., MINEVICH, A.A., STEPANENKOT, A. V., GICK, L.A., KHOLODILOVS, O.V. Wear resistance and structure of (Ti, Al)N coatings. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 25, p. A292-AZ96, 1992.

CALLISTER, William D., **Materials Science and Engineering: an Introduction**, 7<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.

CARVALHO, L.A., ANDRADE, A.R., BUENO, P.R., Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Química Nova**, 29, 4, p. 796-804, 2006.

CHEN, L., DU, Y., YIN, F., LI, J. Mechanical properties of (Ti, Al)N monolayer and TiN/(Ti, Al)N multilayer coatings. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 25, p. 72-76, 2007.

COSTA E SILVA, A. L. DA, MEI, P.R., **Aços e Ligas Especiais**, 2<sup>a</sup> Ed., São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

CREUS, J., MAZILLE, H., IDRISSE, H., Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. **Surface and Coatings Technology**, 130, p. 224-232, 1999.

DAVIS, J. R., **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**, ASM International, Michigan, 2001.

DING, X., TAN, A.L.K., ZENG, X.T., WANG, C., YUE, T., SUN, C.Q., Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, **Thin Solid Films**, 516, p. 5716-5720, 2008.

DUGGER, M.T., PEEBLES, D.E., OHLHAUSEN, J.A., ROBINSON, J.A., SORROCHE, E.H., Oxidation effects on the friction of lubricants and self-lubricating materials in the enduring stockpile. **US Department of Energy**, 1999.

EARWAKER, L.G., **Surface Science Techniques**, 1<sup>a</sup> Ed., Pergamon, Oxford, 1994.

FRANCO, C.V., FONTANA, L.C., BECHI, D., MARTINELLI, A.E., MUZART, R., An electrochemical study of magnetron sputtered Ti- and TiN-coated steel. **Corrosion Science**, v. 40, p. 103-112, 1998.

FONTANA, Mars G. **Corrosion Engineering**, 3<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Singapura, 1987.

FOX, V., JONES, A., REVENIER, N.M., TEER, D.G., Hard lubricating coatings for cutting and forming tools and mechanical components, **Surface and Coatings Technology**, v. 125, p. 347-353, 2000.

GENTIL, V. **Corrosão**. , 5<sup>a</sup> Ed.,Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

GEORGE, E.T., **Steel Heat Treatment Handbook: Metallurgy and Technology**, 2<sup>a</sup> ed., Taylor & France Group, 2007.

GEORGE, J., **Preparation of Thin Films**, Marcel Dekker Inc, New York, 1992.

GREEF, R., PEAT, R., PETER, L.M., PLETCHER, D., ROBINSON, J., **Instrumental Methods in Electrochemistry**, JOHN WILEY & SONS, New York, 1985.

HASHE, N.G., NEETHLING, J.H., BERNDT, P.R., ANDRÉN, H.-O., NORGRÉN, S. A comparison of the microstructures of WC–VC–TiC–Co and WC–VC–Co cemented carbides, **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 25, p. 207–213, 2007.

HEAT TECH. Aços ferramenta: Informações básicas. Disponível em: <[http://www.heattech.com.br/publicações/FOLDER\\_ACOS\\_FERRAMENTA.pdf](http://www.heattech.com.br/publicações/FOLDER_ACOS_FERRAMENTA.pdf)> . Acessado em: 01 fev. 2009.

HSIEH, J.H, TAN, A.L.K., ZENG, X.T., Oxidation and wear behaviors of Ti-based thin films. **Surface and Coatings Technology**, 201, p. 4094-4098, 2006.

HUTCHINGS, I. M., **Tribology : Friction and Wear of Engineering Materials** , CRC Press. Boca Raton, 273p.,1992.

IBRAHIM, M.A.M., KORABLOV, S.F., YOSHIMURA, M. Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments. **Corrosion Science**, 44, p. 815-828, 2002.

IMBENI, V.MARTINI, C., LANZONI, E., POLI, G., HUTCHINGS, I.M. Tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings. **Wear**, 251, p. 997-1002, 2001.

KIM, C.W., KIM, K.H., Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al. **Thin Solid Films**, 307, p. 113-119, 1997.

KIMURA, A., HASEGAWA, H., YAMADA, K., SUZUKI, T., Metastable  $Ti_{1-x}Al_xN$  films with different Al content. **Journal Of Materials Science Letters**, 19, p. 601– 602, 2000.

KNOTEC, O., BOHMER, M., LEYENDECKER, T. On structure of sputtered Ti and Al based hard compound. **Journal Vacuum Science Technology A**, 4(6), p. 2695-2700, 1986.

KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure, and Performance**, ASM International, 2005.

KWOK, C.T., CHENG, F.T., MAN, H.C., Microstructure and corrosion behavior of laser surface-melted high-speed steels. **Surface and Coating Technology**, 202, p. 336-348, 2007.

LANDOLT, D., **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**. 1 ed., EPFL Press, Boca Raton, 2007.

LALVANI, S.B., ZHANG, G., The corrosion of carbon steel in a chloride environment due to periodic voltage modulation: Part I, **Corrosion Science**, 37, p. 1567-1582, 1995.

LIU, C., BI, Q., MATTHEWS, A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0,5 N NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**, 43, p. 1953-1961, 2001.

LI, Y., QU, L., WANG, F. The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution. **Corrosion Science**, 45, p. 1367-1381, 2003.

LINS, V.F.C, REIS, G.F.A., ARAUJO, C.R., MATENCIO, T., Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of

porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. **Applied Surface Science**, 253, p. 2875-2884, 2006.

MILOSEV, I., STREHLOW, H.-H., NAVINSEK, et al. XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, 74-75, p. 897-902, 1995.

MO, J.L., ZHU, M.H., LEI, B., LENG, Y.X., HUANG, N. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings – Deposited by physical vapour deposition. **Wear**, 263, p.1423-1429, 2007.

MUMMERY, L.Y., **Surface Texture Analysis – The Handbook**. 1<sup>a</sup> ed., Hammelwerke GmbH, West Germany, 1992.

MUNZ, W.-D. Titanium Aluminum Nitride Films: A new alternative to TiN coatings. **Journal Vacuum Science Technology**, 6, p. 2717-2725, 1986.

NACE, **Corrosion Costs and Preventive Strategies in The United States**, 2002.

OHRING, M. **Material Science of Thin Films: Deposition and Structure**, 2<sup>a</sup> ed., Academic Pres, San Diego, 2002.

PALDEY, S., DEEVI, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. **Materials Science and Engineering**, A342, p. 58-79, 2003.

PAJONK, G., STEFFENS, H.-D., Corrosion behaviour of coated materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 358, p. 285-290, 1997.

RABINOWICZ, E., **Friction and Wear of Materials**, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.

RENEVIER, N.M., LOBIONDO, N., FOX, V.C., TEER, D.G., HAMPSHIRE, J. Performance of MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications. **Surface and Coatings Technology**, 123, p. 84-91, 2000.

RENEVIER, N.M., HAMPHIRE, J., FOX, V.C., WITTS, J., ALLEN, T., TEER, D.G., Advantages of using lubricating, hard, wear-resistant MoS<sub>2</sub>-based coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 67-77, 2001.

RENEVIER, N.M., HAMPHIRE, OOSTERLING, H., KONIG, U., DAUTZENBERG, H., KIM, B.J., GEPPERT, L., KOOPMANS, F.G.M., LEOPOLD, J. Performance and limitations of MoS<sub>2</sub>/Ti composite coated inserts, **Surface and Coatings Technology**, v. 172, p. 13-23, 2003.

RICKERBY, D.S., MATTHEWS A. **Advanced surface coatings; a handbook of surface engineering**. New York: Blackie & Son Ltda, 368 p., 1991.

SKARVELIS, P., PAPANIMITRIOU, G.D., Plasma transferred arc composite coatings with self lubricating properties, based on Fe and Ti sulfides: Microstructure and tribological behavior. **Surface & Coatings Technology**, 203, p. 1384-1394, 2009.

SERNA, M.M., ROSSI, J.L., MC complex carbide in AISI M2 high-speed steel. **Materials letter**, 63, p. 691-693, 2009.

STRAPASSON, G., **Estudo da Influência do Lubrificante Sólido MoS<sub>2</sub> nas propriedades de revestimentos protetores de TiN**. Dissertação de Mestrado defendida em 30 de agosto de 2010, pelo Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, 2010.

TEER, D.G., HAMPSHIRE, J., FOX, V., BELLIDO-GONZALEZ, V. The tribological properties of MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, 94-95, p. 572-577, 1997.

TEER, D.G., New solid lubricant coatings. **Wear**, 251, p. 1068-1074, 2001.

TZANEVA, D.V., DIMITROVA, V.I., HOVSEPYAN, P.E., Influence of the formation conditions of TiN coatings on their electrochemical behaviour in sulphuric acid and sodium chloride solutions. **Thin Solids Films**, 295, p. 178-184, 1997.

WASA, K., HAYAKAWA, S., **Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications**, Noyes Publications, New Jersey, 1992.

WITTMER, M., NOSER, J., MELCHIOR, H. Oxidation kinetics of TiN thin films. **Journal of Applied Physics**, 52(11), p. 6659-6664, 1981.

YOO Y.H., LE, D.P., KIM, J.G., KIM, S.K., VINH, P.V. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution. **Thin Solid Films**, 516, p. 3544-3548, 2008.

---

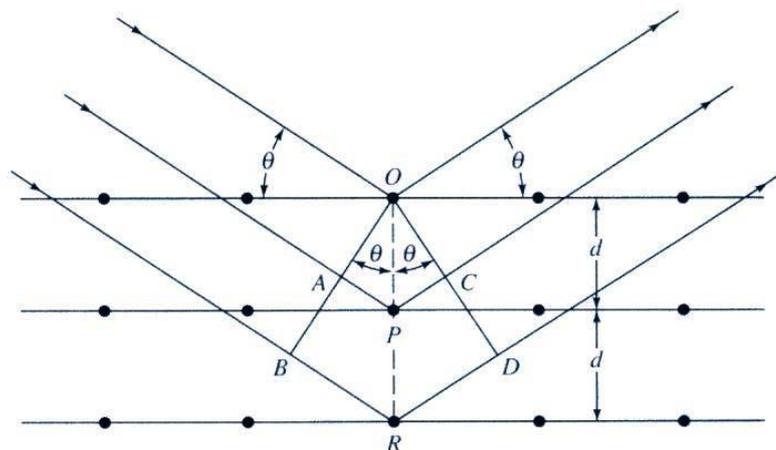
## ANEXO: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

O uso de técnicas de caracterização é uma prática frequente e indispensável no estudo de sistemas compostos por substratos recobertos. Tais técnicas são capazes de fornecer informações sobre a composição e morfologia da superfície, do substrato e da interface, além de outras. Os próximos itens detalham as técnicas que serão utilizadas nesse trabalho.

### 1. Lei de Bragg

Quando um feixe de raios X com uma dada frequência incide sobre um átomo isolado, os elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras. A figura 1 mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$  (PADILHA & FILHO, 2004).



**Figura 1:** Difração de raios X para um cristal (SKOOG et al., 2002).

O efeito cumulativo desse espalhamento, pelos centros regularmente espaçados no cristal, é a difração do feixe, da mesma maneira que a radiação visível é difratada por uma rede de reflexão. As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG et al., 2002). Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$  (PADILHA & FILHO, 2004). O espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em  $O$ ,  $P$  e  $R$ . Se essa distância for:

$$AP + PC = n\lambda \quad (1)$$

sendo  $n$  é um inteiro, a radiação espalhada estará em fase em  $OCD$ , e parecerá que o cristal refletiu a radiação X. Porém, se

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (2)$$

Pode-se escrever que as condições para interferência construtiva do feixe no ângulo  $\theta$  são:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3)$$

A equação 3 é chamada de lei de Bragg e os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre a difração são chamados de ângulos de Bragg. Fica claro a partir da equação 4, que as direções para as quais ocorre a difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado. Os raios X serão refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição de que:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

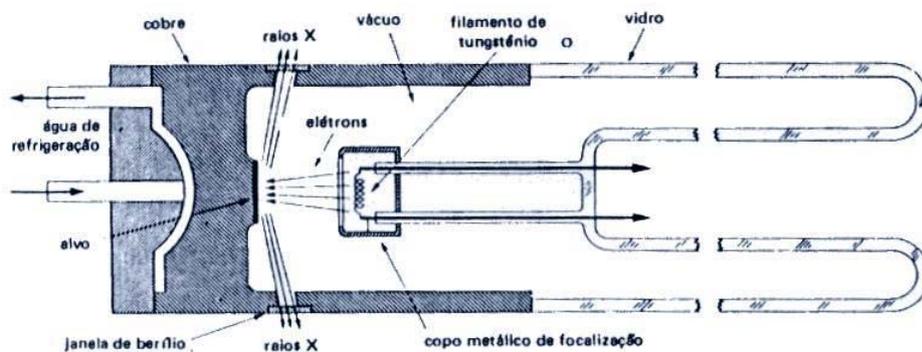
Em todos os outros ângulos, ocorre a interferência destrutiva (SKOOG et al., 2002, PADILHA & FILHO, 2004).

## 2. Geração e seleção de raios X

Os métodos de difração são de grande importância na análise microestrutural. Esses métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Vários estudos permitiram concluir que os raios X: (1) se propagam em linhas retas; (2) têm ação sobre as emulsões fotográficas; (3) produzem fluorescência e fosforescência em certas substâncias; (4) não são afetados por campos elétricos ou magnéticos; (5) possuem velocidade de propagação característica (PADILHA & FILHO, 2004).

Os métodos de difração de raios X utilizados para estudo de monocristais e os utilizados para estudos de policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente. No primeiro caso, método de Laue, a radiação incidente é a branca do espectro contínuo contendo, portanto, os diversos comprimentos de onda e possuindo o ângulo de incidência fixo. Já no método de pó, a radiação utilizada é monocromática. Quando um alvo metálico encerrado em uma cápsula

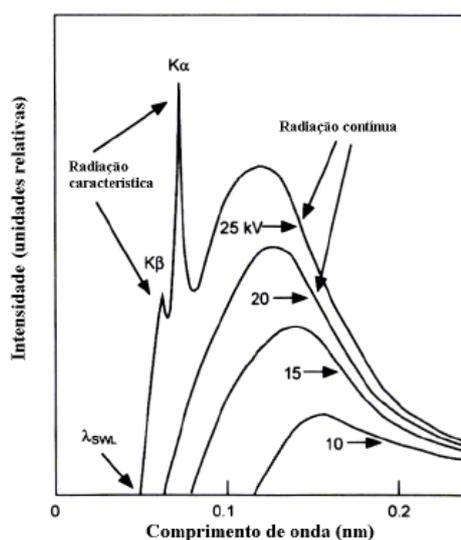
evacuada, como a mostrado na figura 2, é bombardeado por elétrons acelerados, há emissão de raios X.



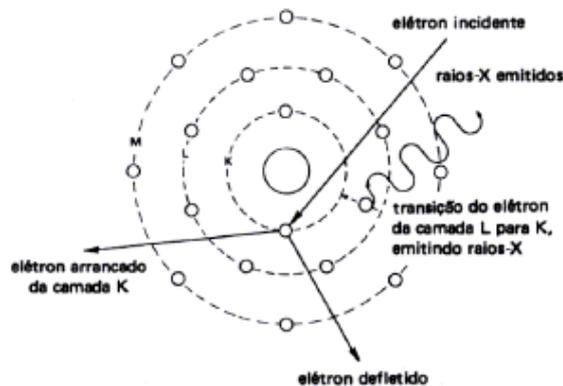
**Figura 2:** Esquema de um tubo gerador de raios X (PADILHA & FILHO, 2004).

A radiação emitida representa a superposição de dois espectros, sendo eles (figura 3):

- ✓ **espectro contínuo**, contendo uma gama de comprimento de onda, gerados pela desaceleração de elétrons;
- ✓ **espectro característico**, contendo comprimentos de onda característicos do metal alvo, gerados pelo processo mostrado na figura 4 (PADILHA & FILHO, 2004).

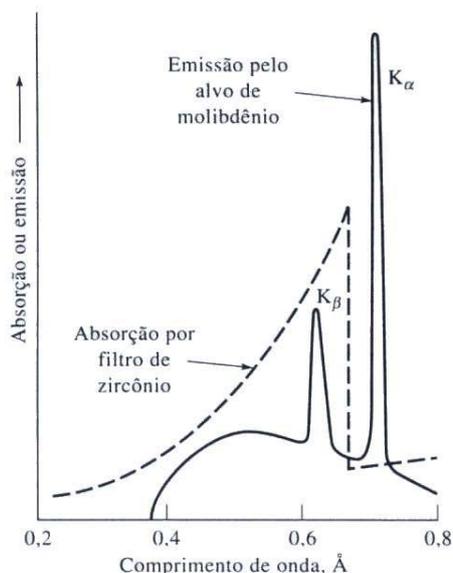


**Figura 3:** Espectros de raios X do molibdênio para várias tensões aplicadas (PADILHA & FILHO, 2004).



**Figura 4:** Interação de elétrons com átomo ilustrando o aparecimento de raios X característicos dos átomos (PADILHA & FILHO, 2004).

Em muitas aplicações, é desejável empregar um feixe de raios X que tenha intervalo de comprimentos de onda restrito. Como na região do visível, tanto os filtros como os monocromadores podem ser usados com essa finalidade (SKOOG et al., 2002). Grande parte da radiação branca e os picos  $K_{\beta}$  podem ser filtrados, colocando-se no caminho feixe de lâminas finas de metais adequados (por exemplo Ni para radiação de Cu) (PADILHA & FILHO, 2004). A figura 5 ilustra uma técnica comum para produzir um feixe relativamente monocromático, com o uso de um filtro. Neste caso, a linha  $K_{\beta}$  e a maior parte do contínuo emitido pelo alvo de molibidênio são removidas por um filtro de zircônio com espessura de cerca de 0,01 cm. A linha  $K_{\alpha}$  fica então disponível para as finalidades analíticas (SKOOG et al., 2002).



**Figura 5:** Uso de um filtro para produzir radiação monocromática (SKOOG et al., 2002).

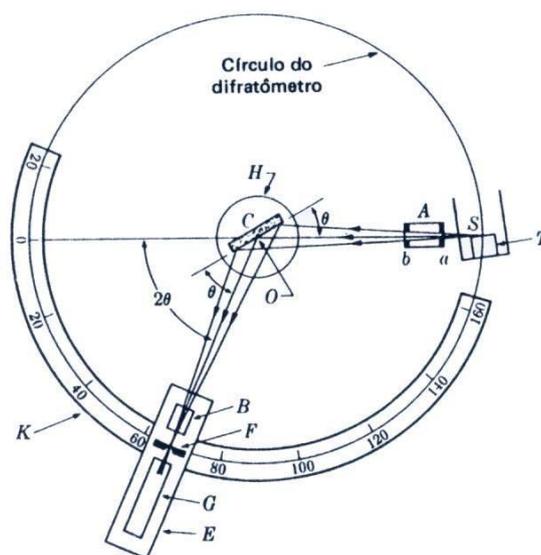
Para os casos em que somente se deseja obter radiação  $K_{\alpha 1}$ , incide-se o feixe em um cristal (quartzo, LiF ou mica), denominado monocromador, orientado de maneira que só o comprimento de onda desejado seja refletido. Usualmente os tubos de raios X utilizados em difratometria operam entre 20 e 50 kV, enquanto que os utilizados na radiografia operam acima de 100 kV; para radiografias se deseja uma penetração mais profunda (PADILHA & FILHO, 2004).

### 3. Difratometria

A difração de raios X possibilitou o estudo de detalhes do reticulado cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Angstroms (a radiografia detecta defeitos da ordem de até 0,1 mm) (PADILHA & FILHO, 2004). A difração de raios X também fornece um meio conveniente e prático para a identificação de compostos cristalinos. O método de difração de raios X usando uma amostra policristalina, ou método de pó, é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informação os compostos presentes em uma amostra sólida. Os métodos de difração de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão da difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância entre o padrão produzido pela amostra

desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída (SKOOG et al., 2002).

A figura 6 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro. O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual está sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2(\theta)$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $(\theta)$  graus da amostra. Esse acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração. O contador pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador, o qual pode ser um contador proporcional, Geiger, de cintilação ou ainda um semicondutor. A amostra deve ter a superfície plana. No caso de pós, deve-se utilizar um aglomerado amorfo (PADILHA & FILHO, 2004).



**Figura 6:** Difratômetro (goniômetro) de raios X esquemáticos.

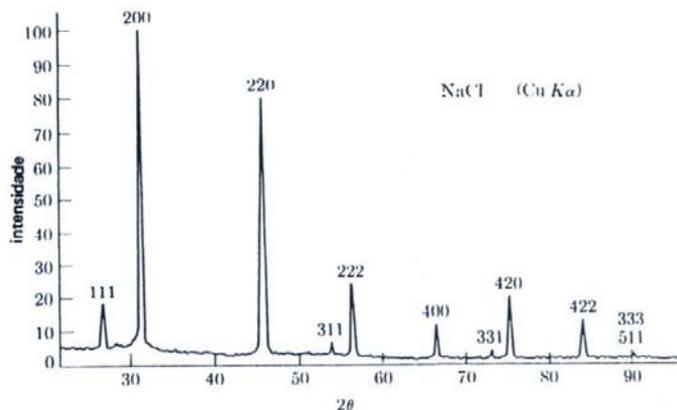
A identificação de uma espécie a partir de seu difratograma de pó está baseada na posição das linhas (em termos de  $\theta$  ou  $2\theta$ ) e suas intensidades relativas. O ângulo de difração  $2\theta$  é função do espaçamento de um conjunto particular de planos. Com o uso da Equação de Bragg, essa distância  $d$  é calculada usando-se o comprimento de onda da fonte e da medida do ângulo. A intensidade das linhas depende do número e do tipo de átomos em cada conjunto de planos (SKOOG et al., 2002). A figura 7 apresenta espectros característicos de um material cristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás monoatômico.



**Figura 7:** Espectros de difração (espalhamento) comparativos de um sólido cristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás monoatômico (PADILHA & FILHO, 2004).

A identificação dos cristais é empírica. A maneira mais simples de se identificar o composto é por comparação com o arquivo ICDD, International Centre for Diffraction Data, no qual estão arquivados dados de mais de 30000 substâncias inorgânicas. A figura 8A apresenta o espectro de difração do NaCl

obtido com um difratômetro e a Figura 8B mostra os dados do padrão ICDD do NaCl (SKOOG et al., 2002, PADILHA & FILHO, 2004).



(A)

5 - 628

d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl			★
hkl	100	55	15	13	Sodium Chloride			
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni	Dia.		d Å	hkl		
Cut off	1/1	Diffractometer	1/1 cor.		3.258	13	111	
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200	
					1.994	55	220	
					1.701	2	311	
					1.628	15	222	
Sys. Cubic		S.G. Fm3m (225)			1.410	6	400	
a <sub>0</sub> 5.6402	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	C	1.294	1	331	
α	β	γ	Z 4	Dx 2.164	1.261	11	420	
Ref. Ibid.					1.1515	7	422	
					1.0855	1	511	
εα	nωβ	1.542	εγ	Sign	0.9969	2	440	
2V	D	mp	Color	Colorless	.9533	1	531	
Ref. Ibid.					.9401	3	600	
					.8917	4	620	
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.					.8601	1	533	
X-ray pattern at 26°C.					.8503	3	622	
Merck Index, 8th Ed., p. 956.					.8141	2	444	

(B)

**Figura 8:** (A) Espectro de difração de raios X do NaCl na forma de pó. Radiação de cobre. Filtro de níquel; (B) Dados do padrão ICDD (ex-JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para o NaCl (PADILHA & FILHO, 2004).

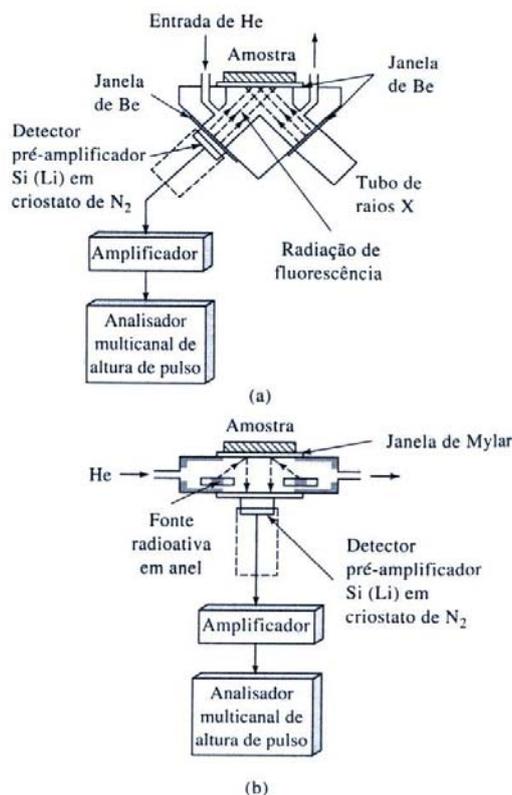
Se na amostra existem dois ou mais compostos cristalinos e, portanto, mais de uma fase está presente, a identificação das fases é muito mais difícil. Por isso, muitas combinações de linhas mais intensas podem ser usadas até que a concordância seja atingida. Casos muito difíceis de se

analisar exigem o uso de programas computacionais (SKOOG et al., 2002, PADILHA & FILHO, 2004).

#### **4. Fluorescência de raios X**

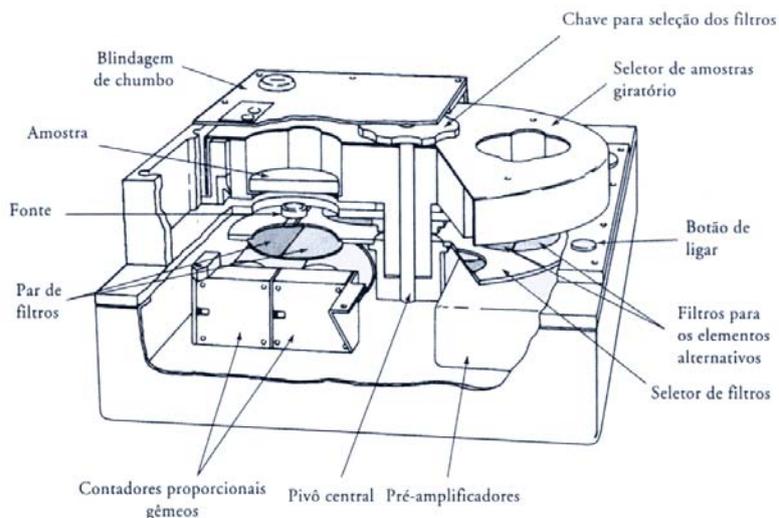
Embora seja possível excitar um espectro de emissão de raios X incorporando a amostra no alvo de um tubo de raios X, a inconveniência desse arranjo desencoraja sua aplicação em muitos tipos de materiais. Assim, a excitação é mais comumente provocada por irradiação da amostra com um feixe de raios X de um tubo de raios X ou uma fonte radioativa. Sob essas circunstâncias, os elementos na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios X. Este procedimento é apropriadamente chamado de método de fluorescência ou emissão de raios X (SKOOG et al., 2002).

Os três tipos básicos de instrumentos de fluorescência de raios X são: dispersivo de comprimento de onda, dispersivo de energia e não-dispersivo. Os dois últimos podem ser subdivididos, dependendo se a fonte de radiação é um tubo de raios X ou substância radioativa. Como mostrado na figura 9, um espectrômetro dispersivo de energia consiste em uma fonte policromática, que pode ser tanto um tubo de raios X como um material radioativo, um porta-amostra, um detector de semicondutor e vários componentes eletrônicos requeridos para a discriminação da energia (SKOOG et al., 2002).



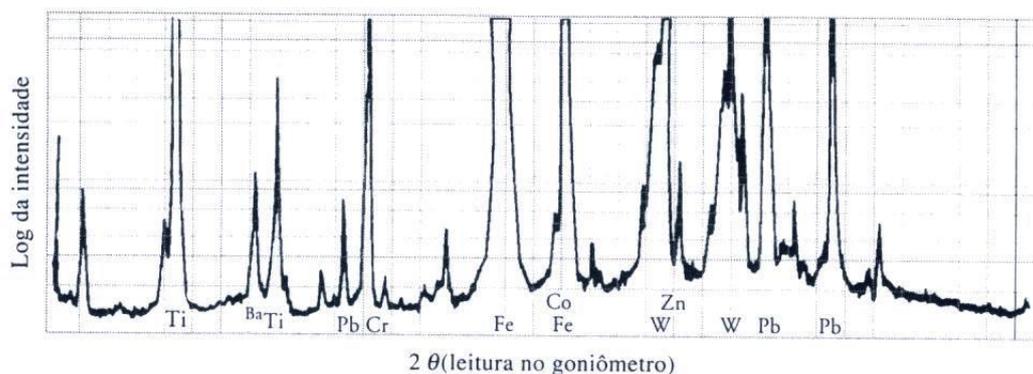
**Figura 9:** Espectrômetro de fluorescência de raios X de dispersão de energia. Excitação por raios X proveniente de (a) um tubo de raios X e (b) uma substância radioativa (SKOOG et al., 2002).

A figura 10 mostra um instrumento não-dispersivo comercial básico, que tem sido empregado em determinações rotineiras de chumbo e enxofre em gasolina. Para a determinação de enxofre, a amostra é irradiada com os raios X produzidos por uma fonte radioativa de ferro-55; essa radiação por sua vez gera uma linha de fluorescência do enxofre a 5,4 Å. A radiação do analito passa, então, através de um par de filtros adjacentes e por contadores proporcionais gêmeos. A aresta de absorção de um dos filtros fica exatamente abaixo de 5,4 Å, enquanto a outra fica exatamente acima. A diferença entre os dois sinais é proporcional ao conteúdo de enxofre na amostra. Uma determinação de enxofre com esse instrumento requer tempo de contagem de cerca de 1 min. Os desvios-padrão relativos são de cerca de 1% para determinações repetidas (SKOOG et al., 2002).



**Figura 10:** Vista do corte de um dispositivo comercial de fluorescência de raios X não-dispersivo (SKOOG et al., 2002).

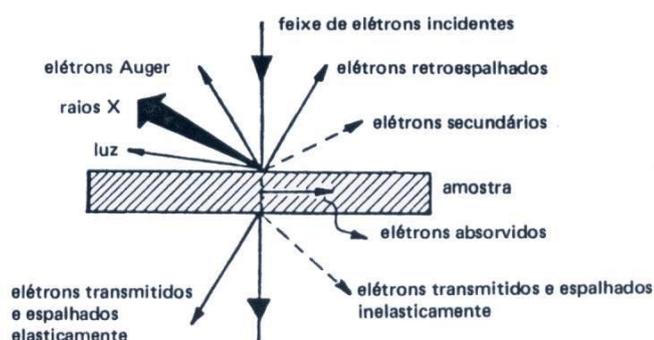
A figura 11 apresenta um exemplo de aplicação do método de fluorescência, na qual uma amostra não tratada, que foi excitada pela radiação de um tubo de raios X, foi subseqüentemente recuperada intacta. Observa-se que a abscissa para o instrumento dispersivo de comprimento de onda frequentemente é representada por um gráfico em termos do ângulo  $2\theta$ , que pode ser rapidamente convertido em comprimento de onda, conhecendo-se o espaçamento interplanar do cristal monocromador. A identificação dos picos é, então, realizada tendo-se como referencial as tabelas de linhas de emissão dos elementos.



**Figura 11:** Espectro de fluorescência de raios X para uma nota de dinheiro genuína, obtido com um espectrômetro dispersivo de comprimento de onda (SKOOG et al., 2002).

## 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em uma análise de microscopia eletrônica, os diversos tipos de elétrons refletidos e os elétrons absorvidos são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes. Os elétrons transmitidos, particularmente os espalhados elasticamente, são utilizados em microscopia eletrônica de transmissão. A figura 12 ilustra os processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um destes eventos fornece informações sobre a amostra (PADILHA & FILHO, 2004).



**Figura 12:** Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida (PADILHA & FILHO, 2004).

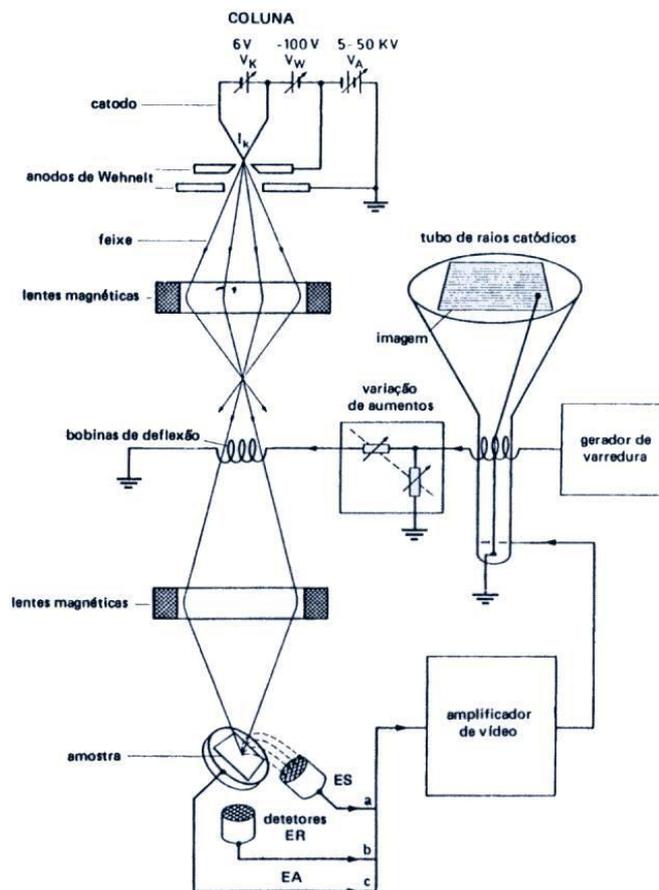
Resumidamente, os sinais mais utilizados são os seguintes:

- **Elétrons Auger:** energia levemente superior a 1500 eV e profundidade de escape entre 2 e 20 Å, utilizados em espectroscopia Auger.
- **Elétrons secundários:** baixa energia, 50 eV, emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å. Sua emissão depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresenta imagem com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100000 vezes.
- **Elétrons retroespalhados:** apresentam imagem com menor resolução que os elétrons secundários; são refletidos principalmente por colisões elásticas, de uma profundidade entre 300 e 400 Å. Tem energia alta, podendo ser aproximadamente igual à do feixe incidente. Indicado para aumentos até 2000 vezes.

- **Elétrons absorvidos:** correspondem à fração dos elétrons primários que perdem toda a sua energia na amostra, constituindo a chamada corrente da amostra.
- **Raios X:** são utilizados na microanálise do material . De acordo com a Lei de Moseley, a energia dos fótons emitidos do volume excitado (V) para a radiação X é dado pelo espalhamento do feixe primário de elétrons com o núcleo do átomo. A zona excitada é maior que o diâmetro do feixe, devido a mudanças no momento do elétron. O volume dos raios X produzidos (D) é determinado essencialmente pela energia do feixe primário, entretanto, o formato deste volume (d) depende particularmente do número atômico.
- **Elétrons transmitidos:** são utilizados em microscopia eletrônica de transmissão. O fenômeno básico que ocorre na difração de elétrons e na formação de imagens em MET é o espalhamento dos elétrons pelos átomos da amostra. Ao contrário dos raios X, os elétrons são espalhados não pelos elétrons, mas sim pelo núcleo (espalhamento de Rutherford). Nesse espalhamento, os elétrons não mudam sua velocidade mas sim sua direção (espalhamento elástico). Somente uma pequena fração dos elétrons incidentes interage com os elétrons do átomo e muda tanto na direção como na velocidade (espalhamento inelástico). Em MET, praticamente só se consideram os elétrons espalhados elasticamente, pois o feixe incidente tem alta energia e a amostra é muito fina (Op. cit., 2004).

Em um microscópio eletrônico, a superfície de uma amostra sólida é varrida de acordo com um padrão de rastreamento, utilizando-se com um feixe de elétrons energéticos. Vários tipos de sinais são produzidos por uma superfície neste processo, incluindo elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X e fótons de várias energias. Todos esses sinais têm sido utilizados para estudos de superfícies, porém, os dois mais comuns são: (1) elétrons espalhados e secundários, que servem de base para a microscopia eletrônica de tunelamento, e (2) emissão de raios X, que é usada na análise com microsonda eletrônica (SKOOG et al., 2002).

A figura 13 ilustra o princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura. Nesse tipo de microscópio, os elétrons são acelerados na coluna de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV. Essas lentes abrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) para que se atinja a superfície da amostra.



**Figura 13:** Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura. ES= elétrons secundários; ER = elétrons retroespalhados; EA = elétrons absorvidos (corrente da amostra) (PADILHA & FILHO, 2004).

A microscopia eletrônica fornece informação morfológica e topográfica sobre as superfícies de sólidos, o que auxilia no entendimento do comportamento de superfícies. Essas informações são obtidas a partir de imagens produzidas pelo MEV. Este microscópio é capaz de produzir imagens com vários aumentos. É comum o uso de EDS (Espectrometria em energia dispersiva) acoplado ao MEV, o que proporciona a obtenção de uma informação semi-quantitativa sobre a composição da amostra. A teoria básica

de análise por energia dispersiva já foi apresentada no item 4 (SKOOG et al., 2002).

### **Referências Bibliográficas**

PADILHA, A. F., FILHO, F. A., **Técnicas de Análise Micro-estrutural**. Hermus, 2004.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed., Bookman, São Paulo, 2006.