



**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Dissertação de Mestrado

Avaliação da resistência à corrosão em meio salino dos recobrimentos de ZrN e ZrSiN depositados em aço inoxidável 304L por *magnetron sputtering* reativo

Autora: Brunela Pereira da Silva

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

Belo Horizonte- MG

Fevereiro 2017



**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Brunela Pereira da Silva**

**Avaliação da resistência à corrosão em meio salino dos recobrimentos de ZrN e ZrSiN depositados em aço inoxidável 304L por *magnetron sputtering* reativo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

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

Belo Horizonte- MG

Fevereiro 2017

## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração e ajuda de professores e colegas que trilharam comigo esta jornada, além das agências de fomento. Dessa forma, explico meu muito obrigada a todos que participaram.

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Fernando e Regina, pela dedicação e por não medirem esforços para o meu crescimento. Aos meus irmãos, Luis Filipe, Bárbara e Mateus, pelo suporte e apoio. Ao Leonardo, pela paciência, carinho e atenção. À minha avó, Cormarie, pela doçura e bondade e aos meus tios, tias, primos, primas, pela convivência do dia-a-dia.

À Profa. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro, pela orientação e supervisão do trabalho. Muito obrigada pela oportunidade do aprendizado e pelo amadurecimento profissional e pessoal.

Ao professor Dr. Eduardo Kirinus Tentardini, pela disponibilidade e pela acolhida na Universidade Federal de Sergipe, além das contribuições.

À Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins, pelas sugestões, apoio e conhecimentos transmitidos.

Aos companheiros do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Química da UFMG, Amanda, Camilo, Dalila, Elisângela, Fernanda, Layane, Luiza, Renata, Ricardo, Thalys e Túlio, por todo suporte.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Superfícies do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da UFS, Givanilson, Alberto, Renata, Daniel e Alexsandro pela ajuda e atenção durante os meus experimentos.

Ao prof. Dr. Alexandre Bracarense, pela disponibilidade da utilização do Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (LRSS) da UFMG.

Ao Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela análise de DRX.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas análises realizadas.

Ao Wagner Campos e ao Eden Costa, pela disponibilidade da ajuda.

Às minhas amigas da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pela presença e ombro amigo em todos os momentos. Às minhas companheiras de casa, pelos momentos vividos.

Ao CNPQ, pela bolsa de estudo, e à Capes, Fapitec-SE e Fapemig-MG,  
pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Recobrimentos são usualmente aplicados em diversas situações. O objetivo do presente trabalho foi estudar a deposição, por *magnetron sputtering* reativo, dos filmes de ZrN e ZrSiN contendo diferentes concentrações de silício, obtidas pela relação  $\text{Si}/(\text{Zr}+\text{Si})$  %, caracterizar os materiais e analisar a resistência à corrosão em meio salino dos filmes depositados em aço inoxidável 304L. Primeiramente, a deposição foi realizada mantendo-se fixos todos os parâmetros, exceto a potência no alvo de Si, que variou de 35 W até 80 W. Posteriormente, analisou-se a resistência à corrosão pelas técnicas eletroquímicas: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica, ambas após uma hora de imersão medindo-se o potencial de circuito aberto (PCA) e em solução eletrolítica NaCl 3,5% (m/v). As caracterizações dos filmes foram realizadas por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS). Os resultados da técnica de DRX indicaram que o plano cristalográfico preferencial é o (111), com o alargamento e uma leve diminuição de intensidade do pico associado a este plano para o filme com maior teor de silício. Os valores de espessura e rugosidade foram determinados pela técnica MFA, verificando-se uma proporcionalidade entre os mesmos, e os resultados de MEV/EDS comprovaram um filme homogêneo e uniformemente distribuído em toda superfície. Os resultados de polarização indicaram que todos os filmes foram mais resistentes à corrosão do que o aço inoxidável 304L sem revestimento, apresentando menor densidade de corrente de passivação (mostrando que os revestimentos atuaram como barreiras protetivas), mas valores próximos de potencial de transpassivação. Utilizando-se os testes EIE, as amostras revestidas obtiveram maior resistência à polarização do que o aço sem revestimento. As análises dos valores de  $R_{po}$  e  $R_{ct}$  entre os filmes depositados indicaram que o filme ZrN apresentou maiores valores dessas resistências. Conclui-se que os filmes aumentaram a resistência à corrosão no meio salino do aço sem revestimento, sendo que o filme de ZrN apresentou o melhor desempenho.

Palavras-chave: corrosão, *magnetron sputtering*, revestimento, AISI 304L.

## ABSTRACT

Coated materials have been applied in different situations. The aim of this research is to study the deposition process, by reactive magnetron sputtering, of ZrN and ZrSiN coatings containing different silicon ratio, Si/(Zr+Si)%, their characterization and corrosion resistance evaluation of deposited films on 304L stainless steel in a saline medium. Firstly, deposition process occurred and all parameters were fixed, except the Si target power, which varied from 35 W to 80 W. Later, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization tests were conducted, both after one-hour immersion, measuring open potential circuit (OCP) in 3.5% (w/v) NaCl solution. Samples characterization was developed using X ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy/ energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS). As result, XRD patterns presented (111) crystallography preferential plane, with a broadening and slight low peak intensity on high silicon concentration samples. Thickness and roughness measurements were obtained by AFM technique, verifying the proportional correlation between these parameters, while SEM/EDS analysis proved that films were homogeneous and uniformly deposited. Analyzing potentiodynamic polarization results was possible to conclude that all films enhanced the corrosion resistance because of lower passivation current density values than uncoated 304L (acting as protective barrier), but presenting similar breakdown potential values. By EIS technique results, coated samples presented higher polarization resistance than uncoated 304L, and ZrN films obtained the highest  $R_{po}$  and  $R_{ct}$  values. As conclusion, coatings increased the corrosion resistance of 304L stainless steel in a saline medium, while ZrN showed the best performance.

Key words: corrosion, magnetron sputtering, coating, AISI 304L.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	12
LISTA DE NOTAÇÕES .....	13
1. INTRODUÇÃO .....	15
2. OBJETIVO .....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1. Aços inoxidáveis .....	18
3.1.1. Aços inoxidáveis austeníticos .....	18
3.1.1.1. Aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L .....	20
3.2. Engenharia de Superfície .....	20
3.2.1. Deposição Física de Vapor (PVD) .....	21
3.2.1.1. <i>Magnetron Sputtering</i> Reativo .....	22
3.3. Filmes finos: Revestimento de ZrN e ZrSiN .....	24
3.4. Técnicas Eletroquímicas: análise do processo corrosivo .....	27
3.4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	28
3.4.2. Polarização Potenciodinâmica .....	33
3.5. Técnicas de caracterização dos filmes finos .....	36
3.5.1. Difração de Raios X (DRX) .....	36
3.5.2. Microscopia de Força Atômica (MFA) .....	37
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) .....	39
4. METODOLOGIA .....	41
4.1. Materiais .....	41
4.2. Métodos .....	41
4.2.1. Preparação das amostras .....	41
4.2.2. Deposição dos filmes finos .....	41
4.2.3. Testes eletroquímicos .....	44
4.2.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)-	
.....	44
4.2.3.2. Polarização Potenciodinâmica .....	45

4.2.4. Caracterização das amostras -----	46
4.2.4.1. Difração de Raios X (DRX) -----	46
4.2.4.2. Microscopia de Força Atômica (MFA) -----	46
4.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS) -----	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	47
5.1. Difração de raios X (DRX) -----	47
5.2. Microscopia de Força Atômica (MFA) -----	48
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS) -----	51
5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) -----	54
5.4.1. Aço inoxidável 304L sem revestimento -----	54
5.4.2. Aço inoxidável 304L revestido com ZrN -----	56
5.4.3. Aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-a -----	59
5.4.4. Aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-b -----	61
5.4.5. Aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-c -----	63
5.4.6. Análise comparativa da técnica EIE -----	65
5.5. Polarização Potenciodinâmica -----	70
6. CONCLUSÕES -----	75
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	77
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	78
ANEXO -----	85



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das técnicas de engenharia de superfície (Adaptado de RICKERBY e MATTHEWS,1991) -----	21
Figura 2: Plasma formado no interior da câmara de <i>sputtering</i> -----	23
Figura 3: Conformação dos ímas magnéticos na câmara de <i>sputtering</i> -----	23
Figura 4: Diagrama representando as variáveis da impedância (ORAZEM e TRIBOLLET,2008) -----	29
Figura 5: Diagrama de Nyquist para uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2013) -----	30
Figura 6: Diagramas de Bode para uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2013) -----	31
Figura 7: Circuito elétrico equivalente representativo (Adaptado de MacCaferty, 2010) -----	31
Figura 8: Visualização de um filme com defeitos (como exemplo, filmes porosos) (LIU et al., 2003a) -----	32
Figura 9: Circuito equivalente contendo uma constante de tempo e o elemento de Warburg -----	32
Figura 10: Representação de uma curva de polarização potenciodinâmica (MAGNABOSCO,2001) -----	34
Figura 11: Difratorômetro de raios X na geometria Bragg-Brentano (SILVA,2013 apud JENKINS e SNYDER,1996) -----	37
Figura 12: Representação esquemática do microscópio de força atômica (GOULD et al.,1990) -----	38
Figura 13: Sistema de deposição <i>Orion 5-HV Sputtering Systems</i> -----	42
Figura 14: Interior da câmara de vácuo do <i>Orion 5-HV Sputtering Systems</i> -----	42
Figura 15: Célula eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos -----	45
Figura 16: Difratoograma de raios X dos filmes ZrN e ZrSiN -----	47
Figura 17: Imagens de MFA para o filme ZrN: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D -----	48
Figura 18: Imagens de MFA para o filme ZrSiN-a: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D-----	49
Figura 19: Imagens de MFA para o filme ZrSiN-b: a) espessura 2D, b) espessura 3D c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D -----	49

Figura 20: Imagens de MFA para o filme ZrSiN-c: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D	50
Figura 21: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrN	51
Figura 22: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrSiN-a	52
Figura 23: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrSiN-b	52
Figura 24: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrSiN-c	53
Figura 25: Aço inox 304L revestido com filme no porta amostras do sistema de deposição	54
Figura 26: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inoxidável 304L	55
Figura 27: Diagramas para o aço inoxidável 304L, a) Nyquist e b) Bode	55
Figura 28: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço inoxidável 304L	56
Figura 29: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrN	57
Figura 30: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrN, a) Nyquist e b) Bode	57
Figura 31: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZrN	58
Figura 32: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-a	59
Figura 33: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-a, a) Nyquist e b) Bode	59
Figura 34: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZrSiN-a	60
Figura 35: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-b	61
Figura 36: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-b, a) Nyquist e b) Bode	62
Figura 37: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZSiN-b	63
Figura 38: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-c	63
Figura 39: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-c, a) Nyquist e b) Bode	64

Figura 40: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZSiN-c .....	65
Figura 41: Diagrama de Nyquist para as amostras de aço com e sem revestimento .....	65
Figura 42: Diagrama de Bode (-Fase <i>versus</i> Frequência) para as amostras de aço com e sem revestimento .....	66
Figura 43: Diagrama de Bode ( $ Z $ <i>versus</i> Frequência) para as amostras de aço com e sem revestimento .....	66
Figura 44: Curvas representativas dos potenciais de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L com e sem revestimento .....	70
Figura 45: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de aço 304L com e sem revestimento em solução salina 3,5% (m/v) NaCl .....	71
Figura 46: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L sem revestimento .....	73
Figura 47: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrN .....	73
Figura 48: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrSiN-a .....	74
Figura 49: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrSiN-b .....	74
Figura 50: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrSiN-c .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (% em massa) dos principais elementos de aços austeníticos. (Adaptado de PLAUT et al.,2007) -----	19
Tabela 2 – Composição química do aço inox 304L fornecida pela empresa Columbus Stainless -----	41
Tabela 3: Denominação das amostras e respectivas potências de Zr e Si aplicadas -----	44
Tabela 4: Dados da potência utilizada e a relação Si/(Zr+Si) % alcançada -----	53
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço inox 304L -----	56
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrN -----	58
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrSiN-a -----	60
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrSiN-b -----	62
Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrSiN-c -----	64
Tabela 10: Dados das simulações de EIE das amostras de aço com e sem revestimento-----	68
Tabela 11: Dados de Ecorr, Etrans e ipass médios e desvio padrão obtidos nas curvas de polarização -----	72

## LISTA DE NOTAÇÕES

PHMSA	Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration
PVD	Physical Vapour Deposition – Deposição Física de Vapor
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
DRX	Difração de Raios X
MFA	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
W	Watts
AISI	American Iron and Steel Institute
RF	Radio frequência
MeN	Nitreto de metais de transição
DC	Corrente contínua
$\omega$	Frequência angular
$\Phi$	Ângulo de fase
Z	Impedância
$Z_r$	Impedância real
$Z_i$	Impedância imaginária
RC	Resistor – capacitor
$\tau$	Constante de tempo
$R_s$	Resistência da solução
$R_p$	Resistência à polarização
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada elétrica
CPE	Elemento de constante de fase
$Z_w, W$	Impedância de Warburg
TRD	Deposição Termo-Reativa
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
$E_{trans}$	Potencial de transpassivação
$E_{pite}$	Potencial de pite
Å	Angström
MET	Microscópio Eletrônica de Transmissão
keV	Mil elétrons-Volt
SE	Elétrons secundários

BSE	Elétrons retroespalhados
EBSD	Elétrons retroespalhados difratados
Z	Número atômico
SiC	Carbeto de silício
DCEM	Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais
UFS	Universidade Federal de Sergipe
rpm	Rotação por minuto
sccm	Standard cubic centimeters per minute
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
PCA	Potencial de circuito aberto
rms	Root mean square
$R_{po}$	Resistência elétrica dos poros do revestimento
$CPE_{coat}$	Elemento de constante de fase na interface solução/revestimento
$R_{ct}$	Resistência à transferência de cargas
$R_w$	Resistência de Warburg
$\chi^2$	Chi-quadrado
$i_{pass}$	Densidade de corrente de passivação

## 1. INTRODUÇÃO

Os ambientes considerados agressivos, como os que possuem alto teor de gás carbônico, alta salinidade, ácidos orgânicos e inorgânicos, são extremamente propícios ao processo corrosivo de metais e ligas expostas a estes meios, e para exemplificar, o “Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration (PHMSA)” mostrou a estatística de que, em indústrias de óleo, gás e fluidos perigosos, ocorreram 360 mortes, 1368 ferimentos e 864 acidentes nos Estados Unidos entre 1995 e 2014, devido a falhas nas tubulações, sendo que a corrosão é considerada uma das causas mais predominantes destas (OSSAI et al.,2015). Assim, torna-se relevante o estudo da corrosão e o desenvolvimento de tecnologias para que cada vez mais se busque retardar esse problema tão comum.

O revestimento dos aços utilizados no meio industrial, como o aço inoxidável 304L, tem sido objeto de estudo nos últimos anos. Compostos cerâmicos como nitreto de titânio (TiN), em alguns casos adicionando-se o alumínio, carbeto de vanádio (VC), entre outros, são aplicados na indústria para proteção contra o desgaste e atrito (ROMAN et al.,2011). Em relação ao nitreto de zircônio (ZrN), este é comumente utilizado para, além dos atributos mencionados anteriormente, resistir à corrosão e à abrasão (ROMAN et al., 2011; NIU et al.,2008).

Em revestimentos constituídos de nitreto de metal de transição (como o ZrN), a adição de compostos como silício ou prata aumenta a dureza, a estabilidade térmica e química dos filmes, mesmo que estes estejam presentes em pequenas concentrações, pois modificam nesses revestimentos as ligações químicas, morfologia e estrutura (SANDU et al., 2006).

A deposição por *magnetron sputtering*, relacionada como uma técnica do tipo PVD (*Physical Vapour Deposition*), tem sido aplicada em vários setores industriais produzindo filmes considerados de alta qualidade, utilizada em meios que necessitam de determinadas características elétricas e ópticas e alta resistência à corrosão, ao desgaste e atrito; sendo que a versatilidade em relação aos materiais utilizados como substrato e como revestimento são um forte atrativo: pode-se utilizar aços, polímeros, materiais refratários, como substratos, produzindo-se, por exemplo, filmes cerâmicos, poliméricos e

metálicos (ROSSNAGEL, 1995 *apud* KELLY e ARNELL, 2000; HELMERSSON et al., 2006; JIANG et al., 2013).

As técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica foram utilizadas no presente estudo para avaliar a resistência à corrosão dos materiais. Como técnicas de caracterização, foram usadas a difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS).

Devido à problemática da corrosão apresentada em setores industriais que operam com fluidos agressivos, buscam-se alternativas que contribuam para o retardamento desse processo. Tal fato justifica o estudo e a busca de novas formas de proteção para aços utilizados nesses meios. Alvarez et al. (2008) utilizaram a técnica PVD para confecção de revestimentos de óxido de cromo com o intuito de servir como uma barreira protetiva ao *metal dusting* nas tubulações das indústrias petroquímicas.

Não é somente no meio industrial que os processos corrosivos se fazem presente, regiões marinhas também apresentam elevado índice de cloreto (Cl<sup>-</sup>) em sua atmosfera. Ma et al. (2009) realizaram um estudo sobre a corrosão em materiais que estavam a 95 e 375 metros de distância da linha do mar e detectaram a deposição do ânion Cl<sup>-</sup> nas amostras. Desta forma, a aplicação dos revestimentos produzidos por PVD em ambiente marinho é de grande interesse.



## 2. OBJETIVO

### 2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da deposição de filmes finos de ZrN e ZrSiN utilizando diferentes concentrações de silício (at.%), a caracterização e a análise da resistência à corrosão em meio salino dos filmes depositados em aço inoxidável 304L.

### 2.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Estudar a deposição dos filmes finos de ZrN e ZrSiN em aço inoxidável 304L pela técnica *magnetron sputtering* reativo utilizando diferentes potências de aplicação no alvo de silício: 35 W, 50 W e 80 W, que levarão a diferentes concentrações (at.%) de Si;
- Avaliar a resistência à corrosão das amostras revestidas utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica;
- Estudar a morfologia, a estrutura e a composição das amostras pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (MFA), e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS).

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1. Aços inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis podem ser definidos como ligas que possuem o elemento ferro, sendo adicionado a estas um mínimo de 12% de cromo. Na superfície do aço ocorre a produção de um filme passivo invisível e aderente, rico em cromo, que se forma e se restaura em presença de oxigênio, e é responsável pelas características marcantes desta classe de materiais, os inoxidáveis. (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Nas ligas desses aços adiciona-se elementos como molibdênio, alumínio, cobre, manganês, níquel, titânio, entre outros (ASM INTERNATIONAL, 2000), levando à melhora das propriedades mecânicas e ao aumento na resistência à corrosão (PLAUT et al., 2007).

Basicamente, existem quatro principais tipos de aços inoxidáveis: austeníticos, ferríticos, duplex e martensíticos. Tais aços tornam-se importantes em aplicações industriais, devido a propriedades como: boa resistência à corrosão, à oxidação, alta ductilidade, entre outros (PHANINDRA e REDDY, 2013).

#### **3.1.1. Aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos têm como marca a composição de ligas de ferro contendo de 15 a 26% (em massa) de cromo e níquel na faixa de 5 a 37% (em massa), com o intuito de aumentar a resistência à corrosão e estabilizar a austenita, respectivamente (PLAUT et al., 2007). Desta forma, é muito comum a utilização deste tipo de aço em indústrias nucleares, petroquímicas e relacionadas a ambientes corrosivos (PRASAD et al., 2012), sendo que estes atuam em amplas faixas de temperaturas (de condições criogênicas até fornos em altas temperaturas) (GOMES, 2012).

Segundo Gomes (2012), os diferentes elementos de liga desempenham variadas funções, como as relacionadas pelo autor:

- Cromo: atua no aumento da resistência à corrosão e à oxidação, contudo é um desestabilizante de austenita, sendo necessário o seu controle para evitar a formação de outras fases que não são características neste tipo de aço;

- Níquel: é um elemento estabilizador de austenita, responsável pela estrutura CFC (estrutura cúbica de face centrada) neste material e também pela estabilidade química à temperatura ambiente;
- Silício: responsável pelo aumento das resistências mecânica e à oxidação em altas temperaturas;
- Manganês: este elemento também é considerado estabilizador de austenita, e atenua o efeito do enxofre (que diminui a ductilidade durante o trabalho à quente);
- Molibdênio: responsável pelo aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão por pites.

Na Tabela 1 encontram-se as composições químicas de alguns dos tipos de aços austeníticos, comumente denominados AISI (*American Iron and Steel Institute*):

Tabela 1 – Composição química (% em massa) dos principais elementos de aços austeníticos.

<b>Tipo</b>	<b>Designação</b>	<b>C (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
<b>AISI 304</b>	S30400	≤0,08	≤2,00	≤1,00	18,00-20,00	8,00-10,5	-
<b>AISI 304L</b>	S30403	≤0,03	≤2,00	≤1,00	18,00-20,00	8,00-12,00	-
<b>AISI 316</b>	S31600	≤0,08	≤2,00	≤1,00	16,00-18,00	10,00-14,00	2,0-3,0
<b>AISI 316L</b>	S31603	≤0,03	≤2,00	≤1,00	16,00-18,00	10,00-14,00	2,0-3,0
<b>AISI 317L</b>	S31703	≤0,03	≤2,00	≤1,00	18,00-20,00	11,00-15,00	3,0-4,0

Fonte: Adaptado de PLAUT et al. (2007).

### **3.1.1.1. Aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L**

Os aços inoxidáveis AISI 304L possuem a seguinte composição em massa: máximo de 0,03% de carbono, 18-20% de cromo, 8-12% de níquel, e máximos de 2% de manganês e de 1% de silício (PLAUT et al., 2007). A produção do aço 304L (baixo carbono) objetiva a redução do teor de carbono nos aços 304, com o intuito de abrandar o fenômeno da sensitização (ASM INTERNATIONAL, 2000). Este elemento é considerado estabilizador de austenita, contudo a precipitação de carbono na forma de carbonetos nos contornos de grãos do material pode aumentar a corrosão intergranular (PADILHA e GUEDES, 1994 *apud* GOMES, 2012), sendo conveniente a sua redução.

Dentre os aços que pertencem a linha dos inoxidáveis, o 304L é responsável pela grande maioria do mercado mundial, utilizado amplamente em indústrias químicas e biomédicas, por exemplo (MAUREL-PANTEL et al., 2012).

## **3.2. Engenharia de Superfície**

Segundo Rickerby e Matthews (1991), a engenharia de superfície pode ser definida como o projeto de um sistema compósito, como, por exemplo, substrato e revestimento, sendo que o desempenho alcançado pelo conjunto não pode ser atingido quando se tem somente um ou outro constituinte sozinho. Mattox (1998) afirma que essa engenharia está relacionada a mudanças nas propriedades da superfície, e regiões próximas, de modo que se atinja o que foi desejado.

Existem várias técnicas relacionadas à engenharia de superfícies, exemplificadas de forma resumida na Figura 1.

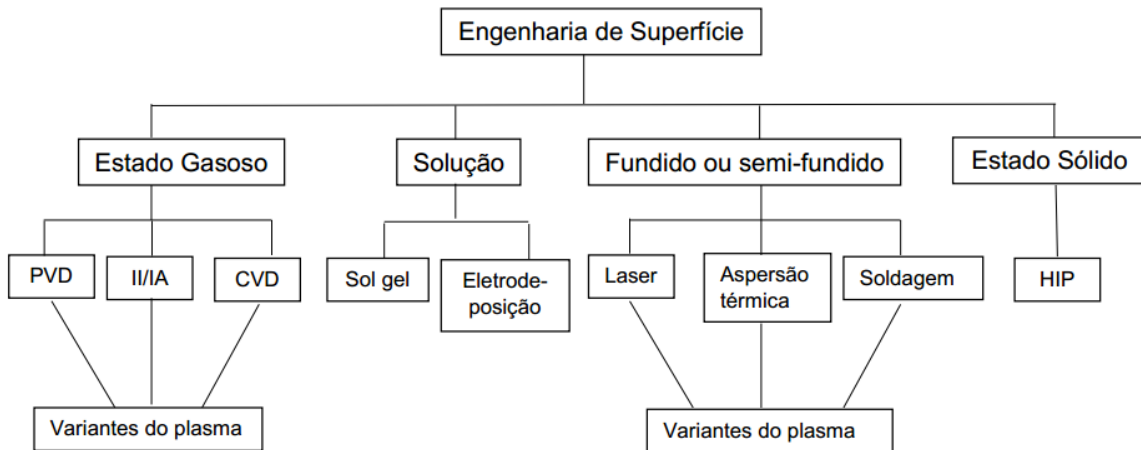


Figura 1: Classificação das técnicas de engenharia de superfície.  
 Fonte: Adaptado de RICKERBY e MATTHEWS (1991).

Devido à grande disponibilidade de técnicas, é necessário que se escolha a mais adequada para cada tipo de situação levando em consideração alguns pontos: o revestimento aplicado a um substrato não deve afetar as propriedades do material, por exemplo torná-lo mais suscetível ao desgaste; o processo de revestimento deve ser adequado para o tamanho e forma do substrato, garantindo a uniformidade de deposição; e também, analisa-se a relação do custo com a qualidade do recobrimento. (RICKERBY e MATTHEWS, 1991).

### 3.2.1. Deposição Física de Vapor (PVD)

As técnicas conhecidas como PVD (*Physical Vapour Deposition* – Deposição Física de Vapor) constituem-se na vaporização ou atomização de uma fonte sólida ou líquida, seguido do transporte dessas partículas através de uma atmosfera de vácuo ou plasma (gases em baixa pressão) até o substrato em que ocorre a deposição, sendo que os revestimentos normalmente possuem espessuras que podem variar de poucos a alguns milhares de nanômetros, aplicados a estruturas com geometrias tanto simples quanto complexas (MATTOX, 1998). Desta forma, a deposição de filmes por PVD é difundida em vários setores industriais (HELMERSSON et al., 2006).

Exemplos de técnicas PVD são: *sputtering* (diodo, *magnetron*, tríodo, RF e variações) e a evaporação (indutiva, resistiva, *arc*, entre outras). Entre estas, as mais comuns são o *magnetron sputtering* e *arc evaporation*, sendo a primeira

responsável por filmes mais homogêneos do que quando se utiliza o processo de evaporação (ERNST et al., 2008).

### **3.2.1.1. Magnetron Sputtering Reativo**

A técnica *magnetron sputtering* tornou-se consagrada em importantes indústrias de revestimento devido à alta qualidade dos filmes produzidos, alcançando o mesmo desempenho de filmes mais espessos produzidos por outras técnicas, sendo aplicados em áreas que necessitam de recobrimentos com propriedades ópticas e elétricas específicas e elevada resistência ao desgaste e à corrosão, além da dureza (ROSSNAGEL, 1995 *apud* KELLY e ARNELL, 2000). Os seus processos, cada vez mais modernos, são utilizados em setores que tem como base a produção de metais em geral, os biomédicos, os eletrônicos, de decoração, entre outros, sendo que uma das grandes vantagens dessa técnica é a versatilidade, como a deposição de metais, ligas, cerâmicos e polímeros em uma grande variedade de substratos (HELMERSSON et al., 2006). Associado a esta, ainda conta como vantagem o fato de serem aplicadas a materiais refratários (JIANG et al., 2013), além também de ser considerada uma técnica da “indústria verde”, em que não se utiliza reagentes tóxicos (ALEXEEVA e FATEEV, 2016).

O princípio básico da técnica *sputtering* é o bombardeio de íons energéticos, que geram um plasma, sobre a superfície de um alvo (ou cátodo) e dessa forma, ocorre a remoção de átomos deste alvo que irão se depositar sobre a superfície do substrato, formando filmes finos (ROSSNAGEL, 1995 *apud* KELLY e ARNELL, 2000). O termo “reativo” aplica-se quando no processo se mistura um gás reativo (ex.: nitrogênio, oxigênio) a um gás inerte de trabalho (ex.: argônio) (TENTARDINI, 2004). Já em relação ao termo *magnetron*, este é utilizado devido a presença de ímas magnéticos.

O processo de formação de filmes através desta técnica ocorre da seguinte forma: a radiação cósmica existente no interior da câmara, ao passar através dos eletrodos, forma o primeiro elétron livre, energético; que ao se chocar com um átomo de argônio (Ar) transfere energia, e, sendo esta maior que a do potencial de ionização, ocorrerá a formação de um cátion do elemento e de um novo elétron livre, que encontrará outro átomo de argônio produzindo novos cátions e elétrons livres, formando assim o plasma (TENTARDINI, 2000).

Segundo Kelly e Arnell (2000), os ímãs estão posicionados de forma que um polo está localizado no eixo central do suporte e o outro polo está circundando, formando um anel circular de ímãs em torno desse eixo, que criam um campo magnético paralelo à superfície dos alvos, retendo os elétrons secundários (também emitidos pelo alvo como resultado do bombardeio) na vizinhança.

Sendo assim, o aprisionamento de elétrons próximos à superfície dos alvos aumenta significativamente a probabilidade de colisões, e por consequência, o aumento da probabilidade de ionização, gerando um plasma denso na região do alvo. Este fator é de extrema importância pois o aumento na taxa do bombardeio do alvo leva a um aumento na taxa do *sputtering*, o que gera uma alta taxa de deposição e um plasma denso torna possível o trabalho em baixas pressões e em baixas voltagens (KELLY e ARNELL, 2000). Na Figura 2 está representado o plasma gerado no interior da câmara, enquanto a Figura 3 mostra a conformação dos ímãs magnéticos na região abaixo dos alvos.



Figura 2: Plasma formado no interior da câmara de sputtering.



Figura 3: Conformação dos ímãs magnéticos na câmara de sputtering.

Alexeeva e Fateev (2016) afirmaram que os parâmetros relacionados ao *sputtering* são de suma importância para a qualidade do filme, sendo assim deve-se possuir controle sobre parâmetros como a pressão de trabalho do gás, as potências utilizadas e a distância do alvo ao substrato, para que se tenha um domínio do tamanho de grão, morfologia e uniformidade do filme.

Asanithi et al. (2012) depositaram Ag em um substrato de silício e concluíram que a distância do alvo ao substrato influencia na distribuição das partículas na formação do filme, tornando-o não uniforme; Slavcheva (2011) estudou a influência da distância do alvo-substrato e também da variação das taxas de argônio (gás de trabalho) e oxigênio (gás reativo) na composição, estrutura e morfologia dos filmes de óxido de irídio (ALEXEEVA e FATEEV, 2016).

Jiang et al. (2013) propuseram o estudo da uniformidade dos filmes depositados por *magnetron sputtering* quando se possui grandes áreas em alvos relativamente pequenos, modificando a distância entre o alvo e o substrato localizado em um porta amostras com rotação. Um novo modelo de relações entre distâncias alvo-substrato e uniformidade de espessura foi proposto e confirmado por estes pesquisadores.

### **3.3. Filmes finos: Revestimento de ZrN e ZrSiN**

O termo “filme fino” é designado para filmes que possuem espessura desde alguns micrômetros até os que possuem apenas poucas camadas atômicas de deposição (MATTOX, 1998). Filmes finos de revestimentos na forma de nitreto de metais de transição (MeN) se destacaram devido a características como resistência ao desgaste (BENKAHOUL, 2008) e ao atrito, sendo exemplos destes o TiN, CrN e AlZrN (ROMAN et al., 2011). Já os filmes de ZrN pertencem a este grupo e constituem-se em um revestimento de grande interesse dado o que já foi citado, além da resistência à corrosão e à abrasão (ROMAN et al., 2011). A adição de um terceiro elemento, como o silício, a essas estruturas tem sido aplicada para otimizar e potencializar as propriedades mecânicas, elétricas e anti-corrosivas, aumentando a dureza, resistência à corrosão e estabilidade térmica (BANKAHOUL et al., 2008), sendo que pequenas quantidades de silício são necessárias nos revestimentos para modificar as ligações químicas,



morfologia e estruturas (SANDU et al., 2006). Existem pesquisadores estudando a confecção dos filmes de ZrSiN utilizando variadas técnicas de deposição como RF *magnetron sputtering* (NOSE et al., 2000), deposição química de vapor (CVD) (YE et al., 2016) e também sistemas híbridos de deposição (CHOI et al., 2014).

A formação de revestimentos nanocompósitos tem sido objeto de grande atenção por parte dos pesquisadores. A ideia consiste na formação de ao menos duas fases, sendo a primeira os nanocristais e a segunda um material de característica amorfa pertencente aos contornos de grão da primeira, sendo que tal estrutura garante propriedades significativamente melhores do que os revestimentos compostos pela escala micro ou por somente nanocristais, como, por exemplo, aumento da dureza e resistência à oxidação (PILLOUD et al., 2006). Sandu et al. (2006) descreveram as etapas do processo de formação dos filmes finos de ZrSiN, desde a constituição da solução sólida ZrN:Si até o nanocompósito, como será detalhado a seguir.

Nose et al. (2000) realizaram a deposição de filmes de ZrN e ZrSiN (contendo 5 %, 10 % e 15 % de Si) pela técnica RF *reactive sputtering* e tinham como objetivo analisar a influência da adição do Si na estrutura, oxidação e propriedades mecânicas do revestimento. Em relação à oxidação, percebeu-se que filmes contendo um valor de 10% de Si obtiveram melhora na resistência à altas temperaturas, devido ao refinamento dos grãos; já em relação a dureza, os testes indicaram o melhor desempenho para valores de 5% de silício no filme.

Piloud et al. (2006) investigaram a estrutura e tribologia dos filmes nanocompósitos de ZrSiN (na faixa de 3,3 – 7,6 at. % de Si) e o compararam com o de ZrN, utilizando a técnica *magnetron sputtering* reativa na presença de argônio e nitrogênio. Em relação à estrutura, percebeu-se uma mudança no plano preferencial (111) obtido no revestimento de ZrN para outros planos cristalográficos e diminuição da intensidade dos picos quando adicionou o silício, justificado pela ocorrência do nitreto de silício amorfo. Outro resultado foi relativo à rugosidade: quanto maior a concentração de silício, menor a rugosidade da superfície. Os resultados dos testes de desgaste mostraram que o filme com maior concentração de silício (7,6 at.%) obteve o menor desgaste.

Sandu et al. (2006) realizaram o recobrimento utilizando DC *reactive magnetron co-sputtering*, considerando a deposição de ZrSiN com diferentes potências de aplicação (10W-90W) e em três temperaturas diferentes: ambiente,

240°C e 440°C, objetivando-se a validação do modelo da formação de filme estudado para o sistema NbSiN. Importantes conclusões foram obtidas desse estudo: em baixas concentrações de silício, ocorre a substituição dos átomos Zr pelo Si na grade ZrN, sendo que atingindo-se o limite de solubilidade, um filme nanocompósito de ZrN:Si coexiste com a estrutura amorfa de SiN<sub>y</sub>. Aumentando-se a porcentagem de silício, verifica-se a redução no tamanho de grão dos cristais, contudo a espessura da camada amorfa de nitreto de silício na superfície cristalina se mantém constante. Para as deposições realizadas em temperatura ambiente, o plano cristalográfico (111) foi o predominante em todas amostras, independente da potência do alvo. Além disso, o aumento da temperatura leva a uma diminuição do limite de solubilidade do Si em ZrN (fato que concorda com a teoria de que a difusividade é dependente da temperatura).

Já Mae et al. (2001) investigaram a dureza (utilizando o sistema conhecido como nano indentação), as tensões internas, composição, tamanho de grão e microestrutura de filmes finos de ZrN e ZrSiN produzidos por RF *magnetron sputtering* reativo. Concluiu-se que o aumento de silício na estrutura aumenta a dureza, atingindo o máximo em concentração de 3%. Nessa porcentagem, os tamanhos dos grãos são considerados grandes para os nanocompósitos, variando de 50 a 55 nm, contudo, tal fato não consegue explicar a dureza, sendo esta associada à tensões internas da estrutura (tensões compressivas).

Mais recentemente, outros autores mantiveram interesse por estes revestimentos cerâmicos, com ênfase em ZrN e ZrSiN, mostrando que ainda existem descobertas a serem feitas. Nayebossadri et al. (2015) estudaram a utilização de filmes a base de zircônia (incluindo o ZrN) fabricados pela técnica *magnetron sputtering* para a aplicação em membranas de separação de hidrogênio. Já Choi et al. (2014) estudaram a microestrutura, propriedades mecânicas e tribologia de filmes nanocompósitos de ZrSiN, com diferentes concentrações de silício, considerando um sistema híbrido de deposição que engloba a técnica de implantação iônica e *dc magnetron sputtering*. Em 2013, Cui et al. estudaram o comportamento de filmes de ZrSiN, depositados por *magnetron sputtering*, em meio biológico; avaliando dessa forma a biocompatibilidade destes e a resistência à corrosão no citado meio.

Dessa forma, percebe-se que o estudo dos filmes finos de ZrN e ZrSiN possui um passado não tão distante, e que até hoje procura-se melhorar aspectos da deposição e também variar a aplicabilidade desses filmes.

### **3.4. Técnicas Eletroquímicas: análise do processo corrosivo**

Em ambientes agressivos, formados pela alta concentração de compostos como gás carbônico, sulfetos, ácidos orgânicos, inorgânicos, salinidade, entre outros, é extremamente propício o desenvolvimento de processos corrosivos; sendo as indústrias petroquímicas, de óleo e gás exemplos de algumas das que operam nesses ambientes (OSSAI et al., 2015).

Ainda segundo Ossai et al. (2015), os prejuízos e fatalidades causadas por falhas em tubulações são de extrema importância. Para exemplificar, o autor citou o "Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration (PHMSA)" reportando que houveram mortes e acidentes devido a falhas nas tubulações de indústrias de óleo, gás e fluidos perigosos, relacionando-os a corrosão.

O termo "corrosão" é definido como o ataque destrutivo da superfície de um material (ex. metal) devido a sua interação com o meio, de forma que entre os principais tipos de corrosão, pode-se considerar dois grandes grupos: a corrosão uniforme, em que o material tem toda a superfície atacada sem partes preferenciais, e a corrosão localizada, em que o processo ocorre em determinadas regiões (MCCAFFERTY, 2010).

A corrosão por pite é conhecida por ser localizada, sendo que metais corroídos desta forma apresentam somente pequenos pontos de perda de massa; contudo, é extremamente agressiva devido ao fato dos pites formados progredirem através das paredes das tubulações, levando a vazamentos, e originando grandes problemas em ambientes como o marinho (CAINES et al., 2013). O íon cloreto é um dos principais responsáveis por essa forma de corrosão (OSSAI et al., 2015).

Kumar et al. (2008) estudaram o motivo da fratura em uma tubulação de aço inoxidável e detectaram que a principal causa foi a presença de íons cloreto em um isolamento térmico feito na tubulação do gasoduto. Dessa forma, sugeriu-se que uma das medidas para retardar futuros incidentes seria revestir os dutos utilizados nessas linhas de produção.

Os materiais revestidos também estão sujeitos ao ataque corrosivo, apesar de os revestimentos geralmente aumentarem a resistência à corrosão do material (LIU et al.,2003a).

### 3.4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica conhecida como espectroscopia de impedância eletroquímica tem se consagrado como uma ferramenta bastante adequada para o estudo e a investigação da corrosão (MACDONALD, 1990). Diferentemente de outros métodos eletroquímicos, a EIE aplica potencial de corrente alternada, variando-se os valores da frequência. Entre algumas de suas vantagens estão o fato de que nessa técnica utiliza-se sinais considerados pequenos, não perturbando as propriedades dos eletrodos, e também o fato de se poder analisar em um mesmo experimento a resistência à polarização e capacitância da dupla camada (WOLYNEC, 2013).

As relações matemáticas características do método EIE são demonstradas abaixo. De uma forma geral, considerando-se um circuito de corrente alternada, relaciona-se o potencial elétrico  $E(t)$  com o tempo  $t$ , e também a forma como a corrente elétrica  $I(t)$  responde à oscilação deste potencial, das seguintes formas (WOLYNEC,2013):

$$E(t) = A. \cos(\omega t) \quad (1)$$

$$I(t) = B. \text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (2)$$

Sendo:  $\omega=2\pi f$  (rad);  $f$  a frequência com que a corrente alternada oscila (Hz);  $\Phi$  o ângulo de fase. Segundo o mesmo autor, a expressão abaixo, semelhante a Lei de Ohm, pode ser obtida (relacionando-se potencial e corrente):

$$E(t) = Z. I(t) \quad (3)$$

A letra  $Z$  é denominada impedância, e é dada em função da sua parte imaginária e parte real, como na equação abaixo (ORAZEM e TRIBOLLET,2008):

$$Z = Z_r + jZ_j \quad (4)$$

A relação entre a impedância e o ângulo de fase pode ser relacionada conforme a expressão (ORAZEM e TRIBOLLET,2008):

$$Z = |Z|exp(j\Phi) \quad (5)$$

Em que  $|Z|$  é a magnitude do vetor impedância. De uma forma geral, pode-se obter as seguintes relações matemáticas abaixo com o que já foi exposto anteriormente (WOLYNEC,2013):

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (6)$$

$$Z_r = |Z|.cos\Phi \quad (7)$$

$$Z_i = |Z|.sen\Phi \quad (8)$$

$$\Phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (9)$$

O seguinte diagrama, Figura 4, representa a ideia dos conceitos acima:

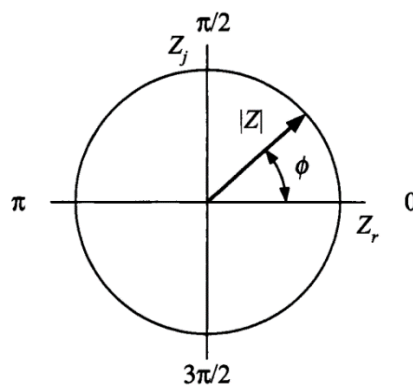


Figura 4: Diagrama representando as variáveis da impedância.

Fonte: ORAZEM e TRIBOLLET (2008).

A técnica é representada por gráficos, sendo os de Bode e Nyquist os mais utilizados, e por circuitos elétricos equivalentes.

O diagrama de Nyquist representa os eixos de impedância imaginária *versus* impedância real (MACDONALD, 1990) e os diagramas de Bode dizem respeito a magnitude da impedância e ao ângulo de fase *versus* frequência, dada em uma escala logarítmica (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). Em relação aos circuitos elétricos, estes são utilizados nas simulações dos dados obtidos descrevendo as características elétricas do material. Cada sistema RC do circuito equivalente é considerado como sendo uma constante de tempo,  $\tau$  (LIU et al.,2003a). Esta é definida da seguinte forma:

$$\tau = \frac{1}{RC} \quad (10)$$

As Figuras 5 e 6 reportam o diagrama de Nyquist e Bode exemplificativo de uma interface do tipo metal-eletrólito, respectivamente. A Figura 7 demonstra um circuito elétrico equivalente que possui uma constante de tempo.

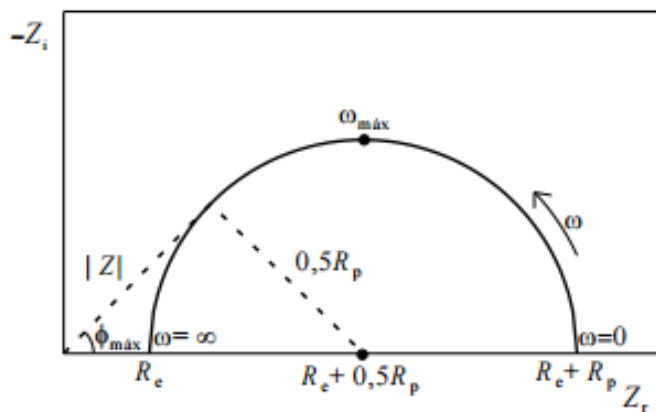


Figura 5: Diagrama de Nyquist para uma interface metal-eletrólito.

Fonte: WOLYNEC (2013).

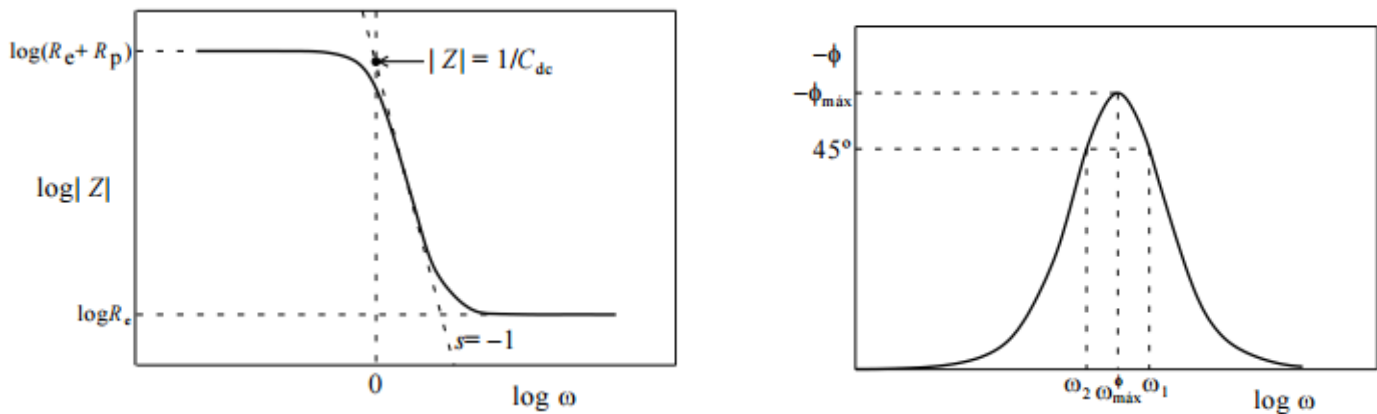


Figura 6: Diagramas de Bode para uma interface metal-eletrólito.

Fonte: WOLYNEC (2013).

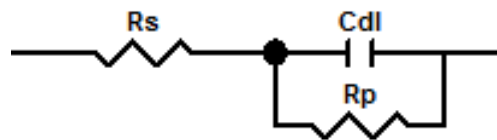


Figura 7: Circuito elétrico equivalente representativo.

Fonte: Adaptado de McCafferty (2010).

Sendo que  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à polarização,  $C_{dl}$  é a capacitância da dupla camada elétrica.

Materiais cerâmicos revestidos pela técnica PVD fazem uso das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica pois esta permite um grande detalhamento de informações como as transferências de cargas elétricas e o transporte de massa que ocorrem nas amostras revestidas em uma solução eletrolítica (LIU et al.,2003a). Tais revestimentos podem apresentar defeitos que são estimulantes ao processo corrosivo: por exemplo, os defeitos permeáveis (como poros) fazem com que haja caminho para que o eletrólito ultrapasse a barreira do revestimento e chegue até o substrato, de forma que a diferença de potencial existente entre as áreas revestidas e as não revestidas podem iniciar um processo de corrosão galvânico localizado (LIU et al.,2003a; JEHN, 2000). A Figura 8 representa a visualização do que foi afirmado anteriormente.

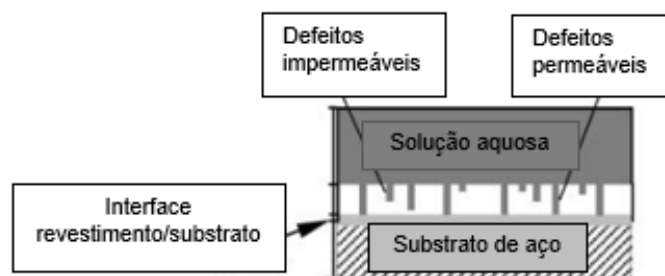


Figura 8: Visualização de um filme com defeitos (como exemplo, filmes porosos).

Fonte: Adaptado de LIU et al. (2003a).

Comumente, o capacitor ideal ( $C$ ) pode ser substituído pelo elemento de constante de fase (CPE), sendo utilizados pois descrevem melhor o comportamento elétrico não ideal dos capacitores em um sistema eletroquímico (WANG et al., 2015; LIU et al., 2003a).

A impedância de Warburg ( $Z_w$  ou  $W$ ) pode ser apropriada nas simulações dos circuitos, em determinadas condições. Tal elemento é considerado em reações que estão sob o controle do transporte de massa por difusão, tanto totalmente quanto parcialmente, e sua representação nos circuitos equivalentes é a combinação de um capacitor (pseudo capacitor de Warburg) e um resistor (pseudo resistor de Warburg) em série (TAYLOR e GILEADI, 1995). Para o caso de difusão linear semi-infinita, obtém-se um trecho retilíneo de  $45^\circ$  com o eixo real no diagrama de Nyquist, e o elemento Warburg é o apropriado nestas situações (LOPES, 2012; LOPES et al., 2014; LIU et al., 2003b). Abaixo a Figura 9 representa o circuito equivalente de um sistema genérico em que se tem uma constante de tempo associada ao elemento de Warburg.

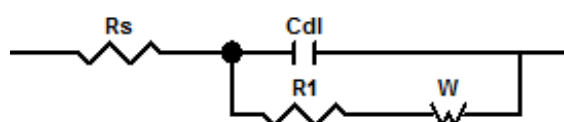


Figura 9: Circuito equivalente contendo uma constante de tempo e o elemento de Warburg.

Uma importante observação que deve ser feita em relação a essa técnica para sistemas revestidos é que a frequência utilizada deve ir desde valores altos até os considerados muito baixos, sendo a razão para tal conclusão o fato de que, em altas frequências estuda-se as propriedades dos revestimentos,



enquanto que somente em baixas frequências têm-se o conhecimento das reações de corrosão que ocorrem na superfície do metal desprotegido (MANSFELD et al., 1986). Dessa forma, a faixa de frequência de 10 kHz a 1 MHz segue este propósito.

Diferentes autores aplicaram esta técnica para o estudo de corrosão em substratos revestidos. Yao et al. (2014) depositaram por *magnetron co-sputtering* revestimento de Zn-Mg em um substrato de aço carbono. A utilização da técnica EIE foi devido a sua sensibilidade, concluindo-se que durante o período de imersão para realização dos testes houve um processo de crescimento da camada passiva.

OrjuelaG et al. (2014) estudaram a deposição de carboneto de nióbio pela técnica TRD (deposição termo-reativa) em substrato AISI 1045. Testes de impedância eletroquímica foram realizados em meio 3,0% NaCl, concluindo-se que, inicialmente, houve um aumento da resistência à corrosão, diminuindo após 24 horas de imersão em solução salina. Os autores ainda atribuem essa diminuição de resistência devido à porosidade existente nos filmes.

Kong et al. (2016) trabalharam com diferentes tipos de revestimento: CrN, CrTiN e CrAlN, depositando-os pela técnica *unbalanced magnetron sputtering*. EIE foi realizada em meio que simulava o marinho, sendo que CrN foi o filme que apresentou melhor resistência à corrosão, enquanto o filme CrAlN obteve o pior desempenho. O circuito equivalente utilizado na simulação continha duas constantes de tempo em paralelo.

Mohammadi et al. (2011) estudaram, em substrato AISI 304, o crescimento potencioestático de filme passivo, de -0,4 V até 0,3 V, sendo que o teste EIE foi utilizado no estudo deste filme. Os autores tinham o intuito de calcular a espessura do revestimento com o uso dos parâmetros obtidos pela técnica de impedância e compará-los com a análise por elipsometria.

### **3.4.2. Polarização Potenciodinâmica**

A polarização potenciodinâmica é dada pela varredura de uma faixa de potencial, de forma contínua, relacionando-a às variações de corrente do sistema (GAMBONI, 2011). Geralmente, as curvas dessa técnica são produzidas de forma a iniciar o processo de análise no considerado ramo catódico (potenciais menores que o de corrosão) ou no próprio potencial de corrosão

perlongando a taxa de varredura constante até potenciais mais positivos, que fazem parte do ramo anódico. As formas dessas curvas são dependentes de fatores como: velocidade de varredura, composição da solução, temperatura, tempo de imersão, entre outras (STANSBURY, 1985 e SEDRIKS, 1986 apud MAGNABOSCO, 2001). Abaixo, a Figura 10 representa um exemplo de curva de polarização potenciodinâmica.

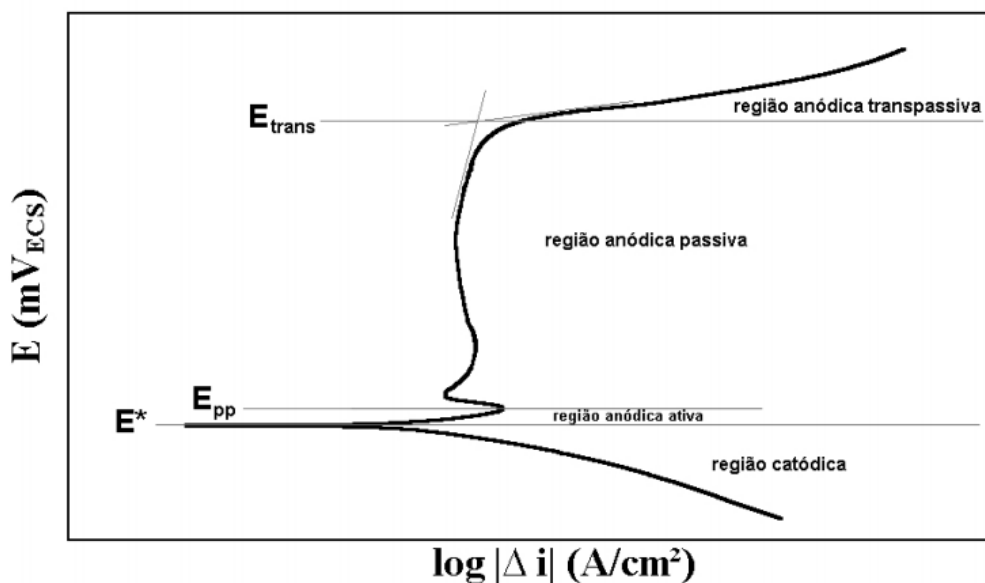


Figura 10: Representação de uma curva de polarização potenciodinâmica.

Fonte: MAGNABOSCO (2001).

Na Figura acima,  $E^*$  (comumente denominado  $E_{corr}$ ) representa o potencial de corrosão e  $E_{trans}$  o potencial de transpassivação (muitas vezes denominado  $E_{pite}$  em meios contendo o ânion  $Cl^-$ ).

O processo corrosivo ocorre em potenciais que pertencem a região anódica do gráfico, de forma que a partir do  $E_{corr}$  o material sofre variações de densidade de corrente para pequenas variações de potenciais, até que atingindo-se um determinado valor de potencial o material forma uma película protetora ou atinge um estado de equilíbrio (metal/íon, metal/hidróxido ou metal/óxido), em que mesmo aumentando o potencial de forma significativa, pouco se observa em relação às variações na corrente: é a região conhecida como passiva; a estabilidade é rompida pelo  $E_{trans}$ , e a partir deste ponto o processo corrosivo se instaura significativamente (MAGNABOSCO, 2001).

A aplicação da técnica de polarização potenciodinâmica em sistemas que possuem substrato, como aço inoxidável, revestido com filme cerâmico tem sido corriqueiramente encontrado em estudos.

Ningshen et al. (2013) estudaram a corrosão de aço inoxidável 304L revestidos com ZrN pela técnica *magnetron sputtering*, em diferentes temperaturas (ambiente, 200°C, 400°C e 600°C) e em soluções de diferentes concentrações de ácido nítrico (1 mol/L e 8 mol/L). A polarização potenciodinâmica foi aplicada e concluiu-se que os filmes revestidos com ZrN apresentaram maior potencial de transpassivação do que o aço 304L sem revestimento em ambas as concentrações. Contudo, na solução 1 mol/L de HNO<sub>3</sub> todas as amostras revestidas apresentaram maior densidade de corrente de passivação, e o maior valor foi dado pela amostra revestida na maior temperatura (600°C). Já na solução de 8 mol/L, a amostra a 200°C apresentou maior densidade de corrente de passivação do que o aço sem revestimento, enquanto todas as outras apresentaram menores valores.

Velasco et al. (2014) estudaram a caracterização eletroquímica dos revestimentos de ZrCN, adicionando prata (0 at.%, 4 at.% e 8 at.%), depositados por *dc magnetron sputtering* em aço inoxidável 316L. Utilizando a polarização potenciodinâmica concluíram que a maioria dos filmes apresentaram maior resistência à corrosão, com maiores valores de potencial de transpassivação e menor densidade de corrente de passivação do que o aço sem revestimento. Contudo, o filme contendo 4 at % de Ag apresentou o mesmo E<sub>trans</sub> do que o aço puro. A técnica EIE também foi utilizada para detalhar melhor o comportamento da resistência à corrosão do sistema.

Wang et al. (2015) também utilizaram a referida técnica eletroquímica para o estudo da corrosão em filmes cerâmicos. Filmes de CrCN foram depositados em aço inoxidável 316L por *unbalanced magnetron sputtering*, variando-se as concentrações de carbono. Por meio da polarização, concluiu-se que todos os filmes revestidos apresentaram menor densidade de corrente de passivação do que o aço puro.

Larijani et al. (2009) estudaram o efeito da taxa de nitrogênio, N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>), na deposição de filmes de ZrN em aço inoxidável 304 pelo método *ion beam*, analisando a relação dessa taxa com a microestrutura e a resistência à corrosão dos revestimentos. A resistência à corrosão foi avaliada pela técnica de

polarização potenciodinâmica e mostrou que a relação de nitrogênio utilizada, além de influenciar no tamanho do grão nos filmes, influencia também na densidade de corrente de corrosão da curva, e a que obteve maior intensidade na orientação preferencial dos grãos (111) também apresentou menor densidade de corrente de corrosão.

### **3.5. Técnicas de caracterização dos filmes finos**

As técnicas de caracterização aplicadas aos filmes finos são de grande valia pois deve-se conhecer detalhadamente a estrutura e composição dos materiais com que se trabalha. Dessa forma, as análises de difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) são propostas como parte deste estudo.

#### **3.5.1. Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X é conhecida por ser relativamente rápida e por caracterizar de forma satisfatória materiais cristalinos, que possuem um ordenamento de longo alcance, cristalinidade; já que materiais amorfos não são detectados (HORMES et al., 2016).

A descoberta dos raios X ocorreu na Alemanha, pelo professor de física da *University of Wuzburg*, Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895. O interesse inicial foi em grande parte pelo uso comercial, como para o mercado médico, sendo que Max Von Laue e os Braggs (pai e filho) foram essenciais para o uso destes raios como ferramentas cristalográficas, e a descoberta de que os raios X possuíam comprimentos de ondas na ordem de dimensões atômicas fez com que seu uso fosse disseminado devido a possibilidade de interferir nas redes cristalinas e oferecer informações a respeito da estrutura do material (HESSENBRUCH, 2002). Geralmente, os comprimentos de onda dos raios X estão entre 0,5 e 2,5 Å, mesma ordem de magnitude das menores distâncias interatômicas observadas nos materiais orgânicos e inorgânicos (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2005).

Basicamente, os difratômetros de raios X são constituídos de um tubo de raios X, um goniômetro e um detector de raios X (SILVA, 2013), conforme Figura 11.

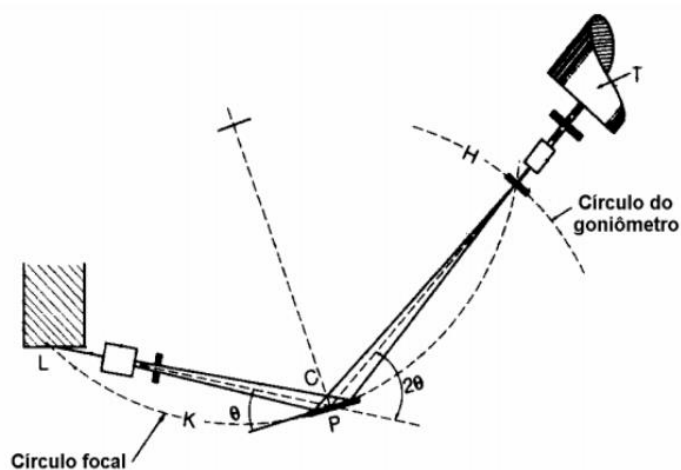


Figura 11: Difratômetro de raios X na geometria Bragg-Brentano.

Fonte: JENKINS e SNYDER (1996) *apud* SILVA (2013).

A difração de raios X depende de fatores como o comprimento de onda que incide na superfície da amostra e a cristalinidade desta, sendo a interferência construtiva de Bragg uma condição necessária para esse fenômeno, contudo não suficiente (FREITAS, 2016; TENTARDINI, 2000).

### 3.5.2. Microscopia de Força Atômica (MFA)

O microscópio de força atômica foi criado no ano de 1986 por Binning, Quate e Gerber, como uma união dos princípios utilizados pelo microscópio de tunelamento com varredura e o perfilômetro (BINNING et al. 1986). O novo microscópio consegue analisar as superfícies tanto condutoras como também as não-condutoras, além disso, esse equipamento analisa a topografia das superfícies com resolução sub nanométrica, como as obtidas nos processos de deposição eletrolítica (MAVER et al.,2016; GOULD et al.,1990). A referida técnica consiste em desenvolver um mapa tridimensional da superfície, através do escaneamento da área, utilizando uma sonda (ponteira) que interage com a amostra analisada (GIESSIBL,2005).

Mais detalhadamente, pode-se dizer que o núcleo principal do microscópio de força atômica é composto de: uma sonda que se encontra localizada em uma das extremidades de uma micro haste, nas proximidades da superfície de investigação (JOHNSON e HILAL,2015; HEINZELMANN,1987). A sonda é geralmente encontrada na forma de um cubo com uma base piramidal

ou cônica, acoplada a uma micro haste e dependendo do modo de atuação utiliza-se diferentes materiais, como silício e nitreto de silício; já a superfície superior dessa haste é recoberta com camadas finas de metais, como prata e ouro, ou também espelhos, para aumentar a refletividade dos raios que a atingem e na base da amostra encontra-se um cristal piezo em formato cilíndrico, que pode flexionar ou estender de forma tridimensional dependendo da voltagem aplicada (MEYER e AMER, 1988; JOHNSON e HILAL,2015). A Figura 12 traz a visualização dessa configuração.

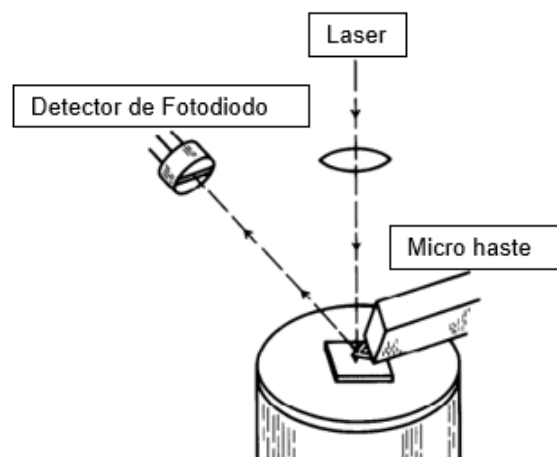


Figura 12: Representação esquemática do microscópio de força atômica.

Fonte: Adaptado de GOULD et al. (1990).

A forma mais comum de detecção é utilizando o sistema de nível óptico, em que um feixe de luz oriundo de um laser de diodo ou de HeNe é refletido pela superfície da haste e chega a um fotodiodo (GOULD et al., 1990). A ponteira interage com a superfície da amostra, de forma que as forças atuantes nessa interação levam a flexão da haste, sendo esta linearmente proporcional a magnitude da força e, qualquer alteração na deflexão desta haste (em todos os eixos tridimensionais) altera a posição do laser no fotodiodo, gerando o mapeamento conhecido dessa técnica (JOHNSON E HILAL, 2015; GOULD et al., 1990).

Segundo MAVER et al. (2016), existem variações na construção do equipamento de microscopia que levam a diferenças na forma como são feitas as análises: o modo de contato foi a primeira configuração do microscópio MFA, sendo que a ponteira se move (em contato) sobre a superfície da amostra; o

modo de não-contato faz com que a ponteira fique muito próxima da amostra, aproximadamente 5-10 nm de distância, contudo não há contato entre elas. Ainda segundo os autores, a principal vantagem dessa última técnica é o fato de não haver danificações na superfície da amostra, entretanto apresentam menor resolução no eixo z (altura) se comparado ao primeiro modo.

Algumas das finalidades dessa técnica são o mapeamento da rugosidade da superfície e a medida dos tamanhos dos poros superficiais de um material (JOHNSON e HILAL,2015).

### **3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV/EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais utilizadas nas ciências aplicadas, ganhando fundamental importância nos campos da engenharia (EL-GOMATI et al., 2001). Torres e Ramiréz (2011) revelaram que o processo da ideia inicial até a construção do MEV percorreu um longo caminho, começando em 1926 com o desenvolvimento da teoria ótica eletrônica desenvolvida por Busch, continuando em 1931 com Ernest Ruska que desenvolveu o microscópio eletrônico de transmissão (MET), seguido por Manfred von Ardenne, em 1938, que apresentou um trabalho pioneiro sobre o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os autores ainda afirmam que em 1942, o primeiro protótipo foi criado por V.K. Zworykin's e em 1965, a Cambridge Scientific Instruments começou a produzi-lo em larga escala.

Uma das grandes vantagens dessa técnica é permitir uma variedade grande de materiais que podem ser estudados, como os biológicos, os de estrutura rígida (aços, polímeros, entre outros) e também os considerados maleáveis (TORRES e RAMIRÉZ,2011).

Elétrons primários são gerados por fontes termoiônicas ou através de uma fonte de emissão eletrônica, sendo acelerados de 0,1 até 40 keV. Ao longo do percurso, estes passam por uma série de lentes, focalizando na superfície da amostra. Quando o feixe colide com a amostra, ocorre a geração de múltiplos sinais como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), elétrons retroespalhados difratados (EBSD) e os raios X; devido à perda de energia dos elétrons no trajeto produzir diferentes formas de interação elétron-amostra. Esses sinais são então coletados para a formação das imagens características

dessa técnica. Um importante fato é que, para evitar ao máximo a perda de energia eletrônica e assim comprometer a detecção das imagens, o equipamento é usualmente operado no vácuo (TORRES e RAMÍREZ, 2011; SCHULSON, 1977).

O EDS pode ser acoplado ao sistema MEV, de forma a complementar a análise obtendo tanto a microestrutura quanto informações dos elementos presentes (LENG, 2008). Dessa forma, é possível que se determine a composição qualitativa e semi-quantitativa dos materiais (DUARTE et al., 2003).

Basicamente, o princípio da análise EDS ocorre da seguinte forma: um feixe de elétrons colide com a amostra gerando os raios X característicos de cada elemento químico devido ao deslocamento dos elétrons nas camadas eletrônicas, posterior à ejeção de um elétron da camada mais interna do átomo (KODIGALA, 2014). Ainda segundo o autor, nos espectros obtidos por EDS cada pico detectado tem a sua altura proporcional à concentração do elemento.

Uma consideração importante a se fazer a respeito das análises de EDS é que a referida técnica é limitada na identificação de elementos leves, e dessa forma, aos de baixo número atômico,  $Z$ , considerando-se o oxigênio ( $Z = 8$ ) como o elemento mais leve a ser detectado (LENG, 2008).



## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

No presente estudo, os substratos utilizados foram o aço inoxidável 304L (175x380x3 mm) da marca Columbus Stainless, silício e polietileno. O primeiro foi aplicado nos testes eletroquímicos e o segundo e terceiro utilizados nos ensaios de caracterização. A Tabela 2 mostra a composição química do aço inoxidável 304L fornecida pelo fabricante.

Tabela 2 – Composição química do aço inox 304L fornecida pela empresa Columbus Stainless

Elemento	C	Cr	P	Mn	Si	Ni	S	N
Porcentagem (m/m)	0,029	18,1	0,024	1,19	0,42	8,1	0,003	0,07

Cloreto de sódio (NaCl) da marca Synth P.A (99,0% de teor de pureza) foi utilizado no preparo de solução salina 3,5% (m/v) utilizando-se água deionizada.

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Preparação das amostras

Primeiramente, cortou-se a chapa de aço inoxidável 304L em máquina de corte do tipo guilhotina. A amostra de tamanho 175x380x3 mm foi reduzida à chapas de 50x50x3 mm. Então, lixou-se as chapas de menor tamanho na politriz/lixadeira metalográfica PRECISION PL02ET, até a grana de 600 utilizando lixas de SiC. Posteriormente, as amostras foram secas com o auxílio de jato de vapor a alta pressão, embaladas em lenço de papel, e deixadas em dessecador até o processo de recobrimento.

#### 4.2.2. Deposição dos filmes finos

A deposição dos filmes de ZrN e ZrSiN foi realizada no Laboratório de Engenharia de Superfícies do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Os filmes foram depositados utilizando-se o sistema de deposição da marca *AJA International, Inc.*, modelo *Orion 5-HV Sputtering Systems*, pela técnica *magnetron sputtering* reativo. A preparação do equipamento antes do início das deposições é de fundamental importância para a qualidade do revestimento, de forma que o interior da câmara foi desmontado, lixado e limpo com álcool etílico P.A. Posteriormente, aplicou-se vácuo na câmara durante 36 horas. Neste período, ocorre o que se chama condicionamento: a temperatura no interior da câmara é aquecida até 200°C, durante uma hora, e depois é resfriada até a temperatura ambiente. Tal procedimento é realizado para que se evite resquícios de umidade (moléculas de água depositadas na parede da câmara), repetindo-se o processo cinco vezes. A Figura 13 mostra o equipamento utilizado, enquanto a Figura 14 apresenta o interior da câmara.

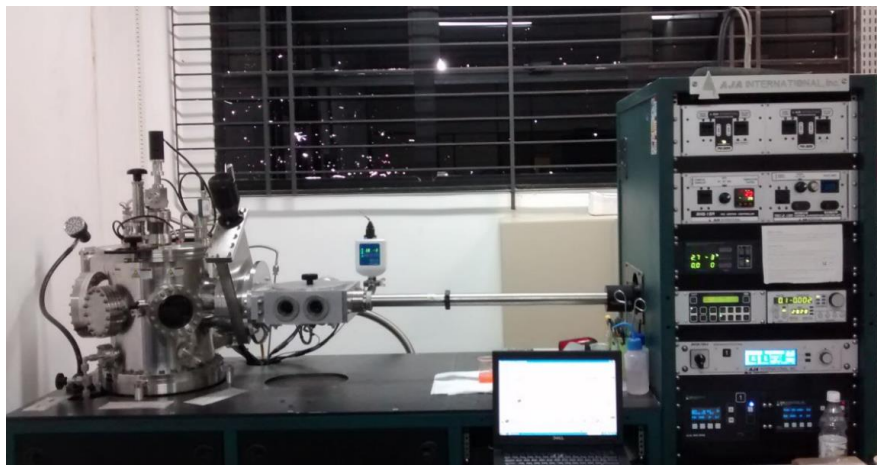


Figura 13: Sistema de deposição *Orion 5-HV Sputtering Systems*.



Figura 14: Interior da câmara de vácuo do *Orion 5-HV Sputtering Systems*.

Após a preparação do sistema de deposição, teve início a limpeza das amostras, das linhas dos gases e alvos. A deposição dos filmes no substrato das chapas de aço ocorreu juntamente com os substratos de silício e polietileno, e a cada deposição, estes foram previamente limpos da seguinte forma: colocou-se os substratos em um béquer com acetona P.A, durante 5 minutos. Posteriormente, foram transferidos para uma nova solução de acetona P.A e deixados durante 15 minutos no ultrassom para eliminar quaisquer resquícios de partículas, sendo imediatamente secos e colocados no porta amostra do equipamento, que rotacionou a 10 rpm durante a deposição para garantir a uniformidade do recobrimento.

Os substratos foram então introduzidos no interior da câmara. Inicialmente, foi realizada a limpeza das linhas de gases, durante 5 minutos, com a válvula gaveta na posição 100, argônio a 20 sccm e nitrogênio a 10 sccm. Então, iniciou-se a limpeza dos alvos durante cinco minutos em um fluxo de argônio (Ar) de 21 sccm, com o objetivo de reduzir a contaminação dos filmes por impurezas. Os parâmetros mantidos constantes em todos os processos de deposição foram: pressão de trabalho a 5 mtorr, relação Ar/N<sub>2</sub>:19/2, potência de 120 W no alvo de zircônio, e sem adição de temperatura externa no interior da câmara.

A primeira camada foi formada pela adição de zircônio aos substratos durante dois minutos. Esta camada promove a aderência do filme, de suma importância. Então, o nitrogênio foi adicionado ao interior da câmara para a formação dos filmes.

As amostras foram preparadas variando-se as potências no alvo de Si, que levaram a diferentes concentrações deste nos filmes, além de se produzir também o filme de ZrN. Na primeira deposição, o filme de ZrN foi confeccionado durante 19 minutos e 30 segundos. Na segunda, formou-se o filme de ZrSiN utilizando a potência de 35 W no alvo de silício, sendo o filme depositado por 17 minutos e 30 segundos. Já na terceira, o filme de ZrSiN foi produzido com a potência de 50W no alvo de Si, durante o tempo de 15 minutos e 30 segundos. E, finalmente, o filme de ZrSiN, aplicando potência de 80 W no alvo de Si e depositado em 13 minutos e 30 segundos.

As amostras foram retiradas da câmara pelo deslocamento até uma pré-câmara, que foi aberta entre as corridas de forma a garantir o vácuo na câmara principal. Estas foram armazenadas e colocadas em dessecador.

Neste momento, as amostras serão denominadas ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c para facilitar a citação das mesmas ao longo do texto no presente estudo. A Tabela 3 relaciona as potências dos alvos com a denominação que será utilizada.

Tabela 3: Denominação das amostras e respectivas potências de Zr e Si aplicadas.

<b>Denominação da amostra</b>	<b>Potência no alvo de Zr</b>	<b>Potência no alvo de Si</b>
<b>ZrN</b>	120 W	0 W
<b>ZrSiN-a</b>	120 W	35 W
<b>ZrSiN-b</b>	120 W	50 W
<b>ZrSiN-c</b>	120 W	80 W

### 4.2.3. Testes eletroquímicos

#### 4.2.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no potenciostato/galvanostato de marca *Autolab B.V.* modelo PGSTAT100N, número de série AUT86070, no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies da UFMG. A solução utilizada foi a salina NaCl 3,5% (m/v) em água deionizada. A célula eletrolítica constituiu-se de um sistema de três eletrodos: Ag/AgCl como eletrodo de referência, platina como contra-eletrodo e as placas de aço inoxidável 304L revestidas e sem revestimento foram os eletrodos de trabalho.

A área exposta das amostras em contato com a solução eletrolítica foi de 1,404 cm<sup>2</sup>, calculada pelo software ImageJ. Para auxiliar na vedação entre o tubo de vidro e a amostra, um anel (*O-ring*) inerte aos componentes foi utilizado. Todos os testes foram realizados com o sistema no interior de uma gaiola de Faraday. A imagem deste sistema pode ser visualizada na Figura 15.

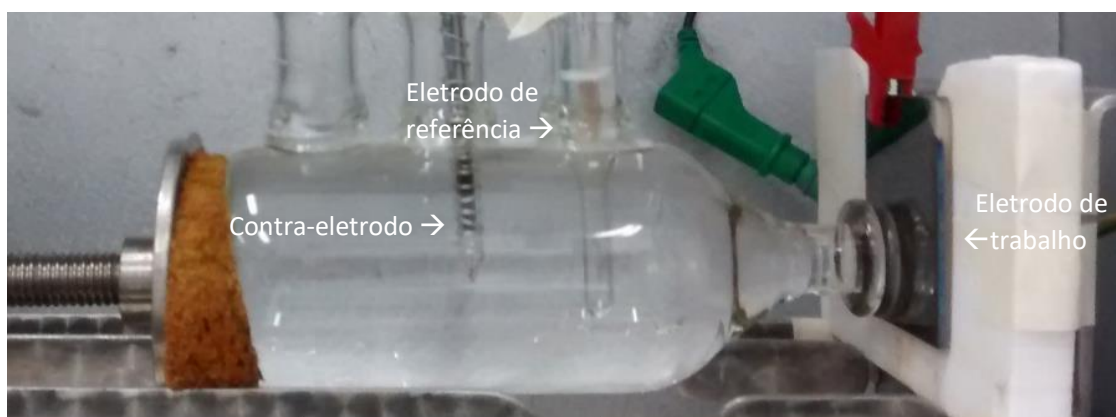


Figura 15: Célula eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Primeiramente, determinou-se o potencial de circuito aberto (PCA) das amostras dos aços revestidos e sem revestimento, de forma a se obter a estabilização do potencial (variação menor do que  $5 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  em 5 minutos).

Após o tempo de PCA ser atingido, os testes de impedância foram conduzidos. A faixa de frequência utilizada foi de 10 kHz até 1 mHz, com amplitude de perturbação de 10mV em torno do PCA. Utilizou-se o software Zview2 2.9 para simular os circuitos equivalentes e obter os valores dos elementos destes circuitos e o software Origin® 8.0 para a confecção dos diagramas de Nyquist e Bode. Os testes foram realizados em triplicata.

#### 4.2.3.2. Polarização Potenciodinâmica

Os testes de polarização potenciodinâmica foram conduzidos na célula eletrolítica representada na Figura 15, estruturada com os mesmos eletrodos mencionados anteriormente e com a mesma área exposta à solução eletrolítica ( $1,404 \text{ cm}^2$ ). Estes também foram realizados no potenciostato/galvanostato de marca *Autolab B.V.*, modelo PGSTAT100N, número de série AUT86070.

Inicialmente, a cela foi montada e as amostras tiveram sua área exposta à solução salina NaCl 3,5 % (m/v) durante uma hora para se atingir o PCA. Posteriormente, as curvas de polarização foram confeccionadas. A faixa de varredura foi de  $-30 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  do potencial de corrosão até se atingir o potencial de quebra da camada passiva, sendo a velocidade de varredura de  $1 \text{ mV/s}$ . Utilizou-se o software Origin® 8.0 para tratamento dos dados. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

#### **4.2.4. Caracterização das amostras**

##### **4.2.4.1. Difração de Raios X (DRX)**

As medidas foram conduzidas em um difratômetro da marca *Panalytical* e modelo *Empyrean*, no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, em substrato de silício.

Os parâmetros utilizados foram: radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , tensão de 45 kV, corrente de 45 mA, passo de  $0,02^\circ$  e tempo por passo de 3 segundos, com varredura  $2\theta$  de  $25^\circ$ - $65^\circ$ .

##### **4.2.4.2. Microscopia de Força Atômica (MFA)**

As imagens foram adquiridas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando-se um microscópio de força atômica da marca *Asylum Research*, modelo *Cypher ES*. A sonda utilizada foi a AC160TS da Olympus, feita de silício com recobrimento de alumínio, operando em contato intermitente. Para o tratamento das imagens, utilizou-se o software Igor Pro 6.37.

Inicialmente foram obtidas imagens dos filmes em substrato de silício em áreas de  $30 \times 30 \text{ \mu m}$  para que fosse possível escolher regiões menores e mais bem definidas. Então, imagens em áreas de  $5 \times 5 \text{ \mu m}$  foram adquiridas. Imagens bidimensionais e tridimensionais foram captadas e processadas para que se pudesse obter os valores de rugosidade e espessura dos filmes finos obtidos.

##### **4.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)**

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura acoplado ao espectrômetro de raios X por dispersão em energia da marca *FEI Company*, modelo *Quanta FEG 3D*.

O substrato utilizado para este teste foi o polietileno, em virtude da necessidade de se ter como base um material que não tivesse os mesmos constituintes do filme analisado. Foram adquiridas, em triplicata, imagens de superfície dos filmes, mapas composicionais e a análise semi-quantitativa para a caracterização das amostras.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados no presente tópico relacionados pelas técnicas de caracterização e eletroquímicas utilizadas.

### 5.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi realizada para as amostras ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c, em substrato de silício. Abaixo a Figura 16 apresenta o difratograma de raios X obtido.

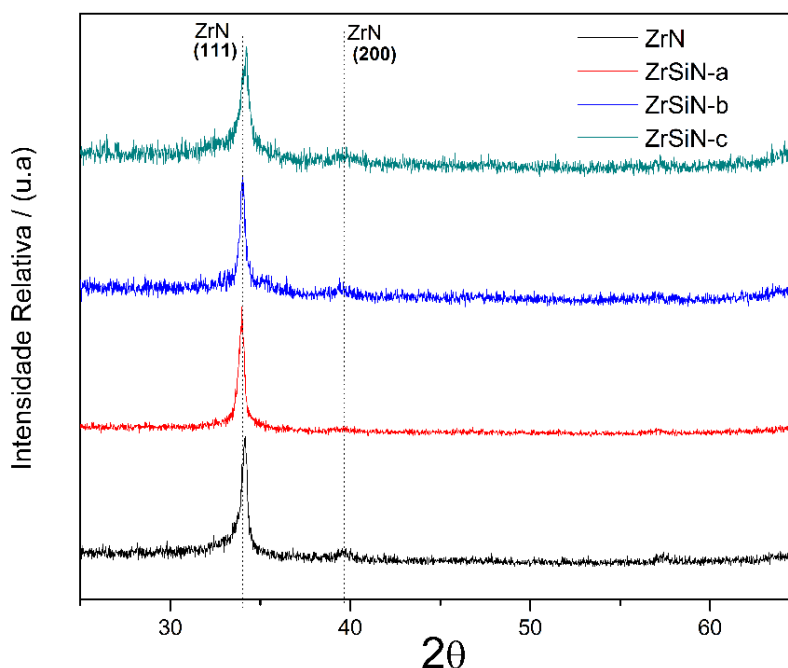


Figura 16: Difratograma de raios X dos filmes ZrN e ZrSiN.

Percebe-se pela figura acima que os filmes possuem forte orientação preferencial pelo plano cristalográfico (111), com picos de baixa intensidade no plano (200).

As amostras ZrN, ZrSiN-a e ZrSiN-b apresentaram tendências e intensidades muito semelhantes, entretanto, a amostra ZrSiN-c demonstrou uma perda na intensidade de pico no plano (111) e também percebe-se um discreto alargamento deste.

Freitas et al. (2015) encontraram resultados semelhantes aos apresentados acima em relação ao plano (111), com valores levemente mais intensos em (200), depositando filmes de ZrN e ZrSiN, com potência no alvo de Zr de 6 W/cm<sup>2</sup> e variações de potência de Si desde 1,2 W/cm<sup>2</sup> até 3,7 W/cm<sup>2</sup>.

Ainda segundo os autores, características como perda de intensidade e alargamento de pico dizem respeito à perda de cristalinidade da amostra ou redução do tamanho do grão, devido à presença da estrutura amorfa  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## 5.2. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada para adquirir imagens de espessura e rugosidade nas amostras ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c, em substrato de silício. Construiu-se uma rampa (degrau) entre o substrato e os filmes formados de forma a obter a espessura dos revestimentos.

Abaixo as Figura 17, 18, 19 e 20 ilustram as imagens 2D e 3D de espessura e rugosidade nas amostras ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c, respectivamente.

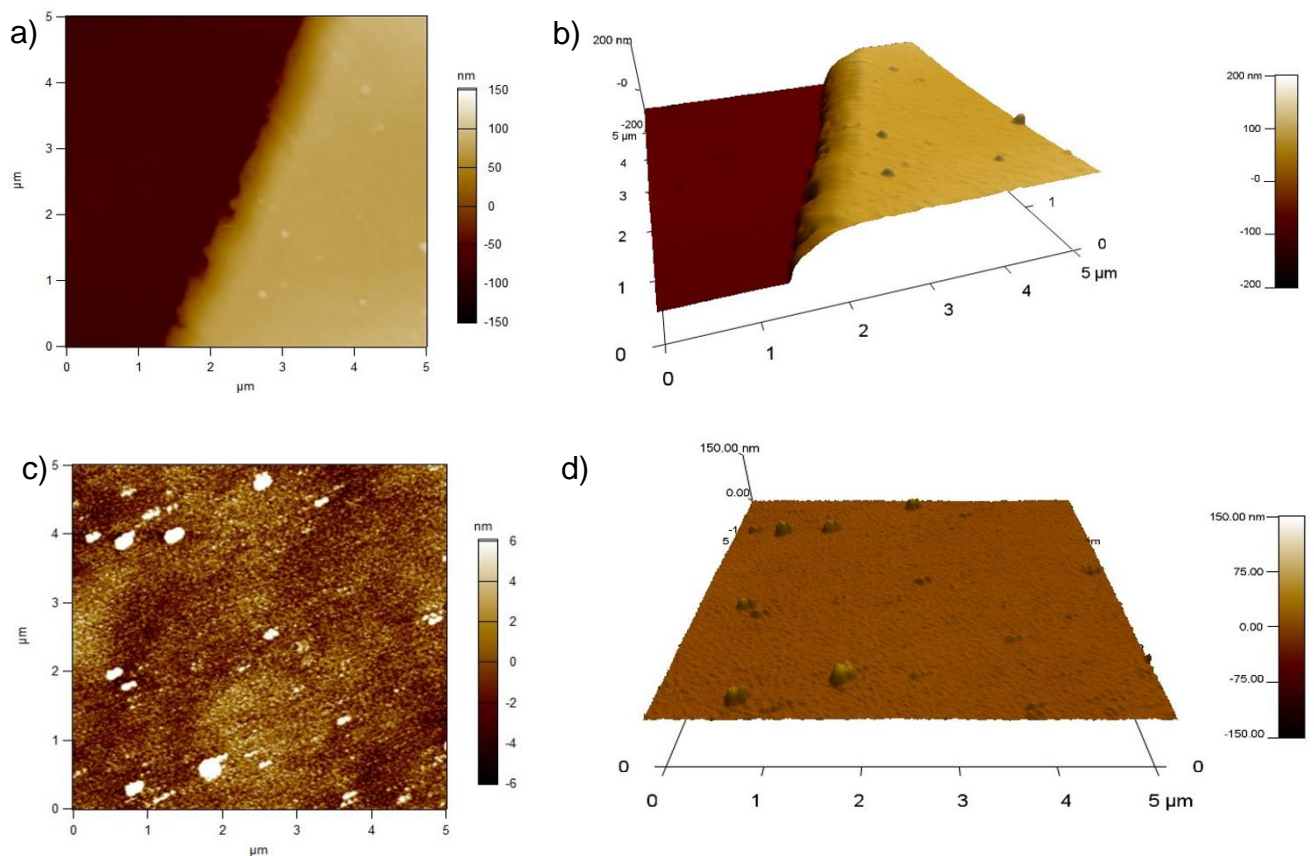


Figura 17: Imagens de MFA para o filme ZrN: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D.



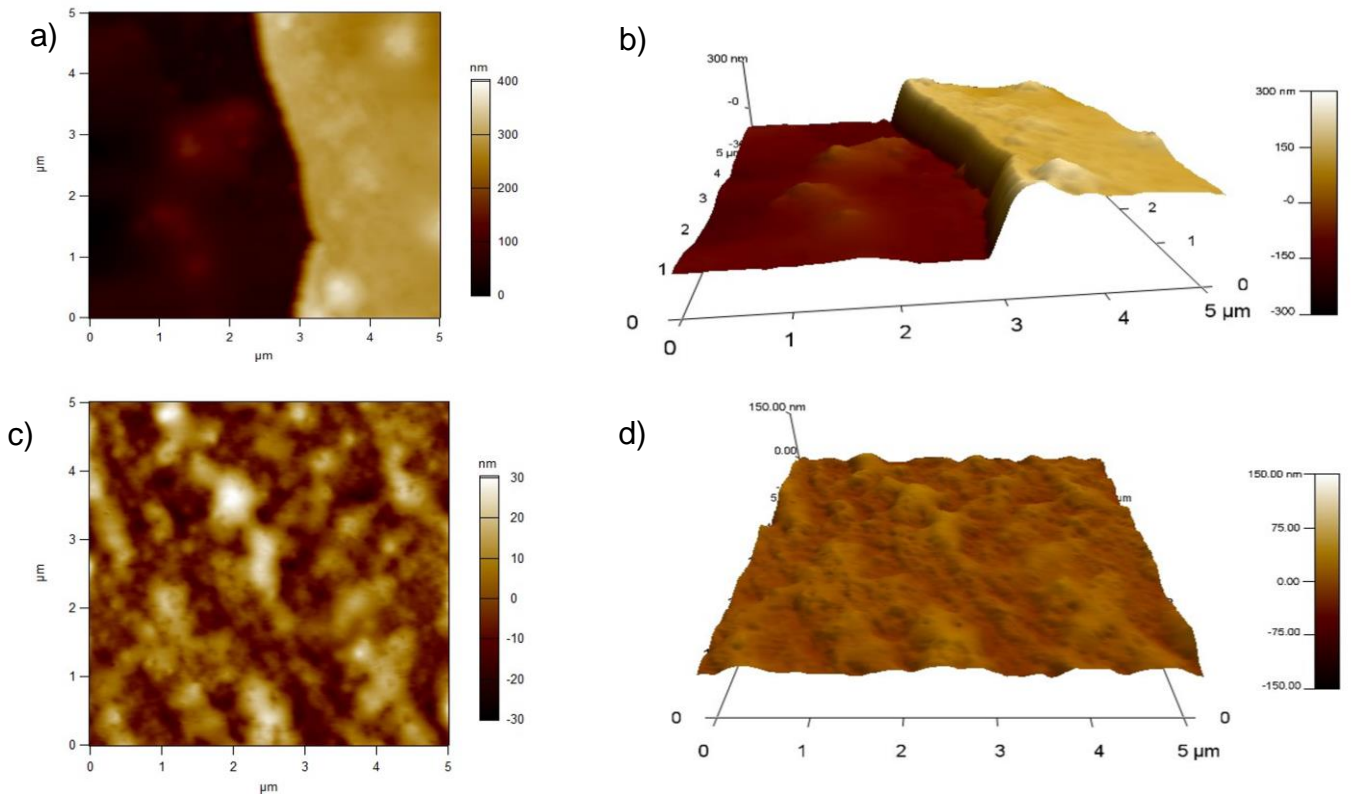


Figura 18: Imagens de MFA para o filme ZrSiN-a: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D.

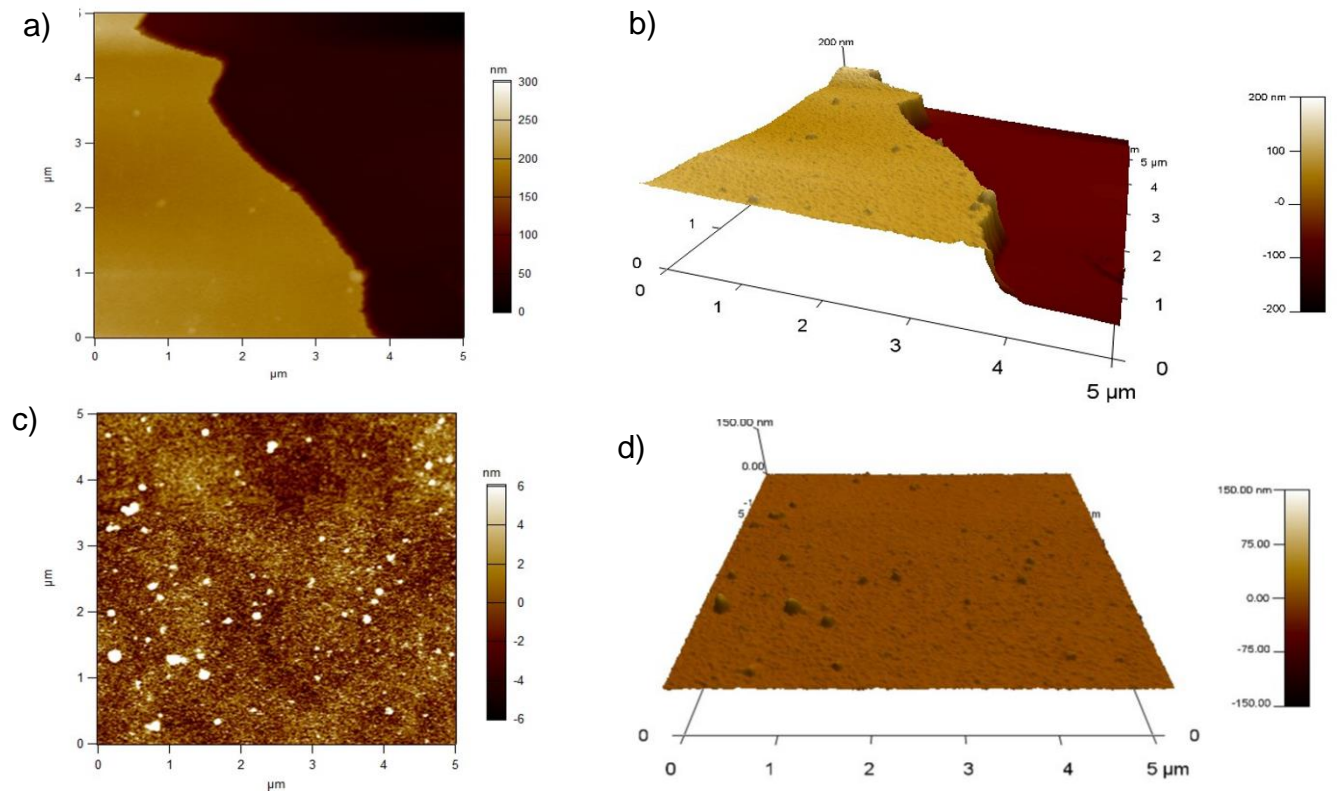


Figura 19: Imagens de MFA para o filme ZrSiN-b: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D.

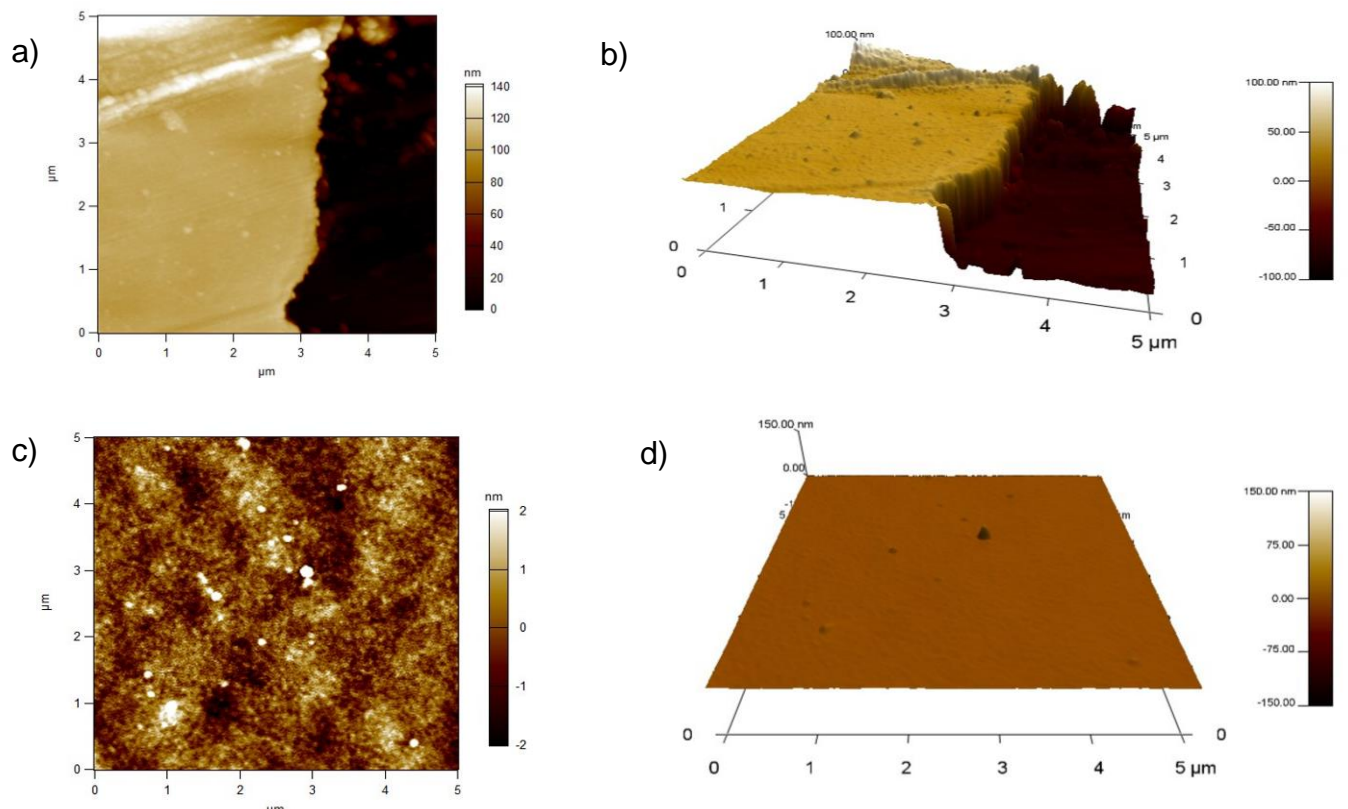


Figura 20: Imagens de MFA para o filme ZrSiN-c: a) espessura 2D, b) espessura 3D, c) rugosidade 2D e d) rugosidade 3D.

O valor rms (*root mean square* – raiz quadrado do erro médio quadrático) é considerado como o melhor parâmetro conhecido para caracterizar a morfologia da superfície, que expressa a variação da função altura em uma determinada área bidimensional (THOMAS, 2009; CAO e ZHOU, 2013), sendo o escolhido neste trabalho para determinar a rugosidade.

Os resultados medidos para a espessura foram: 149 nm para a amostra ZrN, 225 nm para ZrSiN-a, 141 nm para ZrSiN-b e 118 nm para ZrSiN-c. Em relação à rugosidade, os valores medidos de rms para os filmes de ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-C foram iguais a 2,88 nm; 8,70 nm; 2,23 nm; 1,01 nm, respectivamente.

Em relação à espessura, percebe-se que apesar de uma discreta maior espessura da amostra ZrSiN-a, tal fato não foi significativo para os testes de corrosão, sendo este resultado satisfatório.

A rugosidade apresentou uma tendência de proporcionalidade em relação à espessura: quanto mais espessa a camada cerâmica, mais rugosa; enquanto menos espessa, menos rugosa.

### 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas nas amostras ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c em substrato de polietileno com o intuito de obter imagens da superfície do revestimento, além do mapa composicional e da relação Si/(Zr+Si)%.

As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam imagens de MEV/EDS, comprovando que em todas as amostras houve a formação de filmes uniformes e homogêneos. As imagens de MEV (geradas pela detecção de elétrons secundários) retratam a superfície das amostras revestidas, sendo que não houve detecção de áreas sem recobrimento. Os mapas composicionais (EDS) reportam que os elementos se encontram uniforme e homogeneamente distribuídos ao longo do filme, de forma a garantir que não ocorreu deposição pontual dos componentes, o que poderia implicar na formação de uma pilha eletrolítica pontual, e assim acentuar o desenvolvimento de uma corrosão localizada.

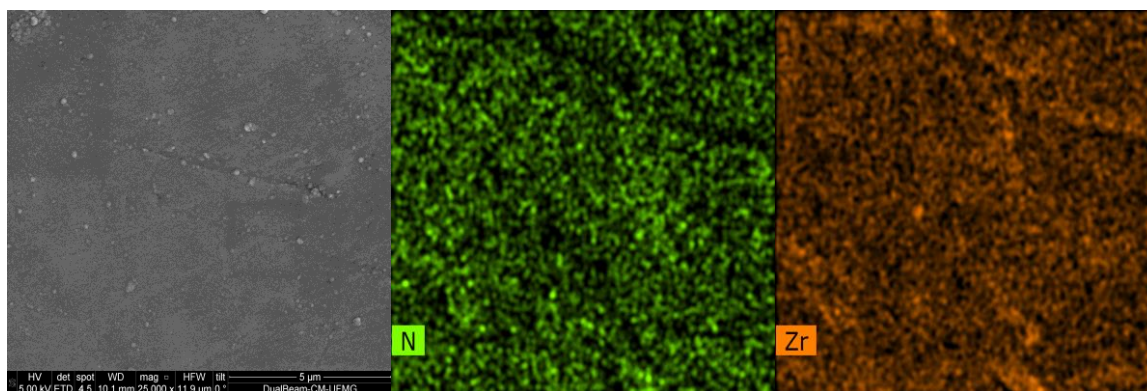


Figura 21: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrN.

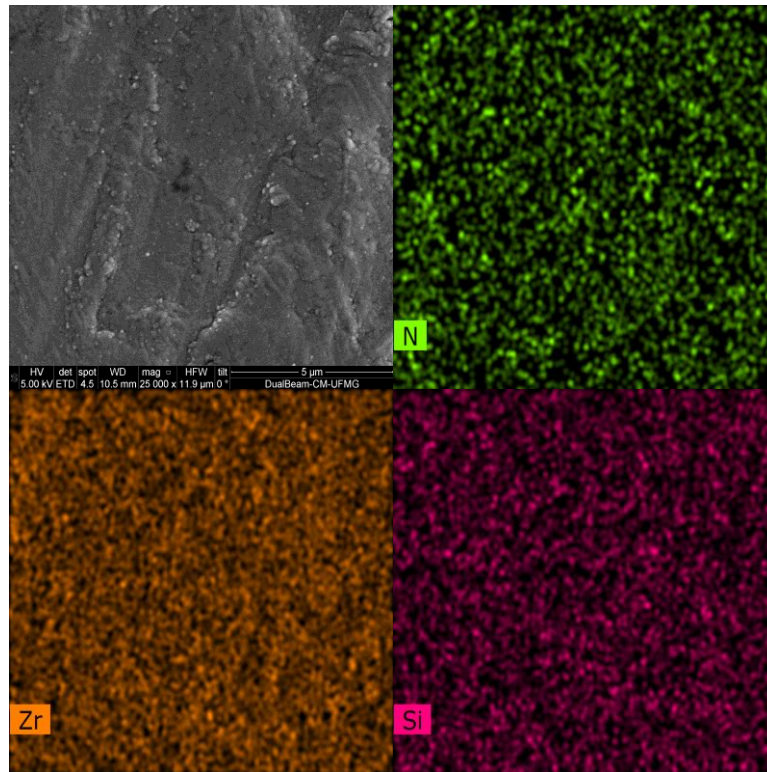


Figura 22: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrSiN-a.

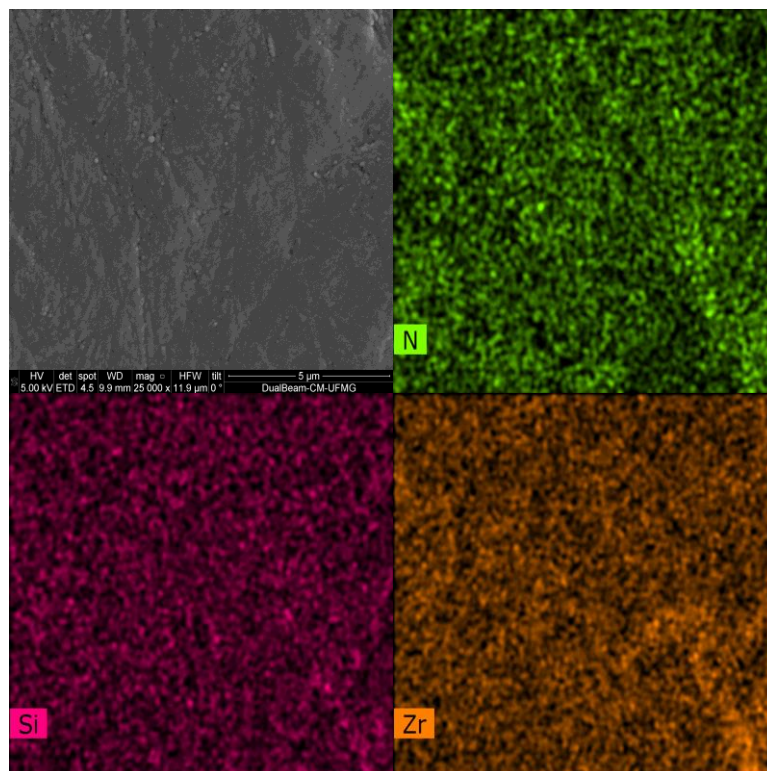


Figura 23: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrSiN-b.

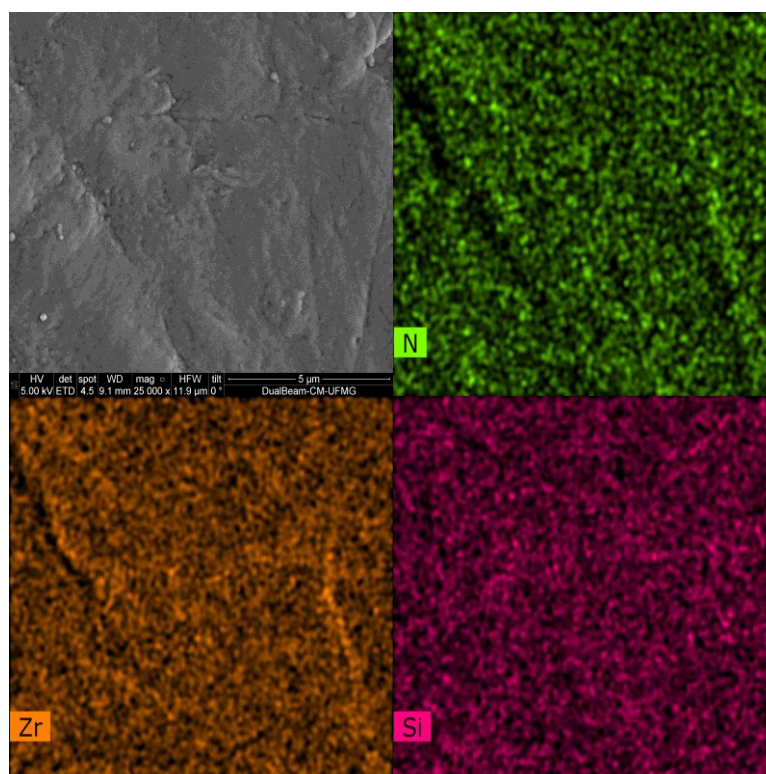


Figura 24: Imagens de MEV/EDS para a amostra revestida com ZrSiN-c.

A análise semi-quantitativa obtida pela técnica EDS está apresentada na Tabela 4 com os respectivos valores de desvio padrão.

Tabela 4: Dados da potência utilizada e a relação Si/(Zr+Si) % alcançada.

<b>Amostra</b>	<b>Potência Si (W)</b>	<b>Zr (at.%) ± Desvio Padrão</b>	<b>Si/(Zr+Si) % ± Desvio Padrão</b>
<b>ZrSiN-a</b>	35	94,9 ±0,8	5,1±0,8
<b>ZrSiN-b</b>	50	92,4±0,9	7,7±0,9
<b>ZrSiN-c</b>	80	87,3±0,6	12,8±0,6

Como informado anteriormente, as análises de EDS não são comumente aplicadas quando se tem elementos de baixo número atômico, normalmente menor que o oxigênio (Z=8). Dessa forma, relaciona-se os elementos Zr (Z=40) e Si (Z=14).

## 5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados em amostras de aço inoxidável 304L sem revestimento e revestidas. A Figura 25 ilustra uma amostra do 304L revestido com filme, no porta amostra do sistema de deposição.

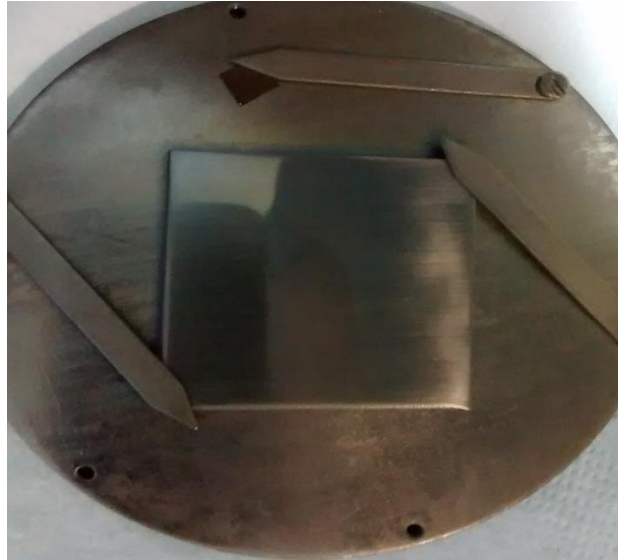


Figura 25: Aço inox 304L revestido com filme no porta amostras do sistema de deposição.

### 5.4.1. Aço inoxidável 304L sem revestimento

Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, para as amostras de aço inox 304L sem revestimento. Os testes foram realizados em triplicata, sendo que para cada repetição foi adicionado o algarismo 1, 2 e 3 na denominação da amostra.

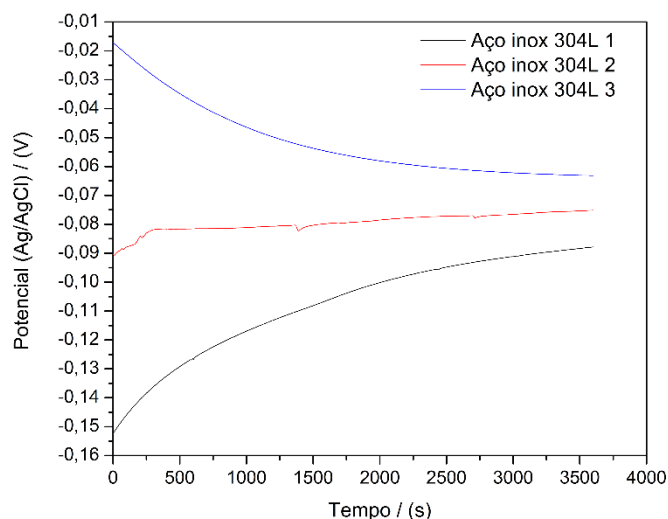


Figura 26: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inoxidável 304L.

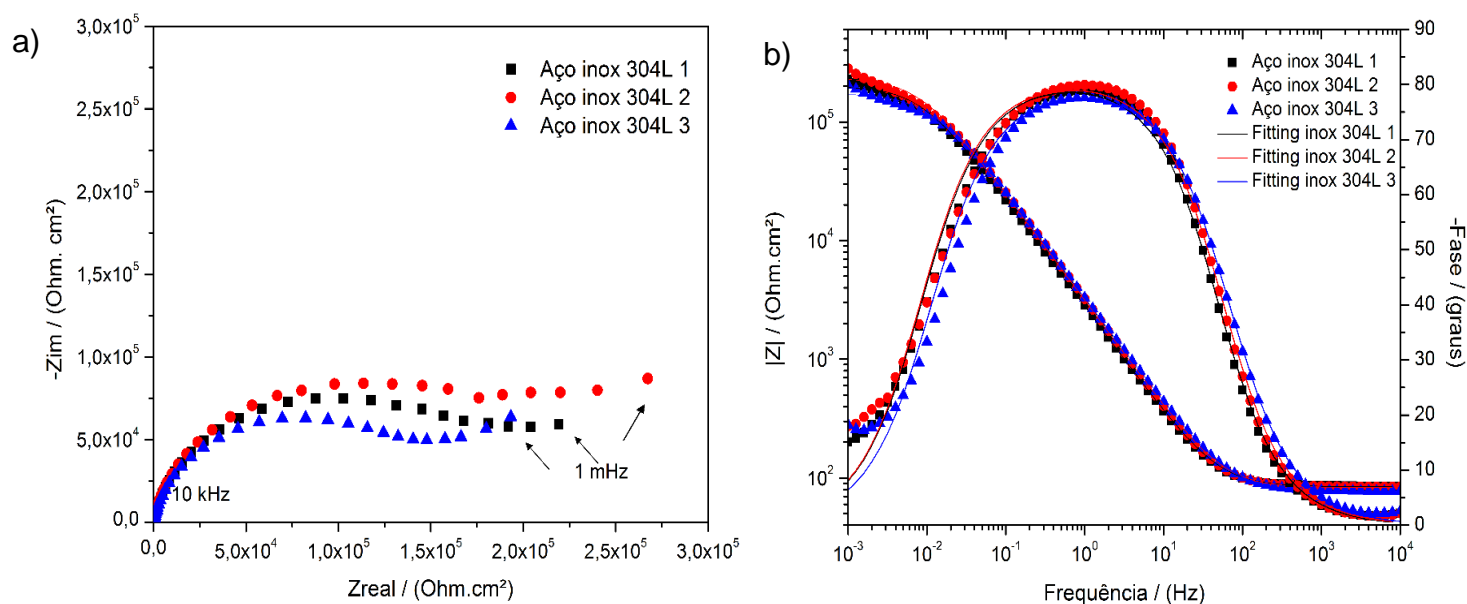


Figura 27: Diagramas para o aço inoxidável 304L, a) Nyquist e b) Bode .

A análise das curvas de potencial de circuito aberto (PCA), Figura 26, revela que, apesar de diferentes valores iniciais de potenciais no aço 304L sem revestimento (-152,34 mV; -90,27 mV e -17,13 mV) em virtude da heterogeneidade de sua superfície, ao final do tempo de uma hora de PCA verifica-se uma estabilização do potencial dado pela variação mínima de potencial ao longo do tempo, obtendo-se valores próximos (-87,86 mV; -75,16 mV e -63,14 mV) de potencial.

Em relação às curvas de Nyquist e Bode, Figura 27, percebe-se uma reprodutibilidade na tendência e no formato destas, sem dispersão de pontos,

principalmente em baixas frequências. Abaixo, na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos e a Figura 28 apresenta o circuito equivalente utilizado na simulação.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço inox 304L.

	Aço inox 304L 1	Aço inox 304L 2	Aço inox 304L 3	Média ± Desvio Padrão
$R_s$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	84,19	82,58	76,49	81,08± 4,06
$CPE_{dl}$ (F.cm <sup>2</sup> )	6,90.10 <sup>-5</sup>	6,11.10 <sup>-5</sup>	5,99.10 <sup>-5</sup>	6,33. 10 <sup>-5</sup> ± 4,9. 10 <sup>-6</sup>
$n_{dl}$	0,89	0,90	0,89	0,89± 0,0057
$R_{ct}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	2,01.10 <sup>5</sup>	2,10.10 <sup>5</sup>	1,80.10 <sup>5</sup>	1,97.10 <sup>5</sup> ±1,53. 10 <sup>4</sup>
$\chi^2$	6,51.10 <sup>-3</sup>	5,11. 10 <sup>-3</sup>	9,62.10 <sup>-3</sup>	-----

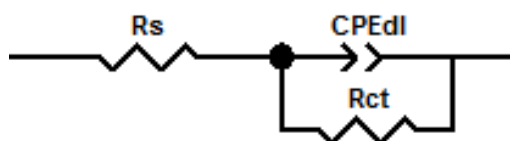


Figura 28: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço inoxidável 304L.

Em que:  $R_s$  é a resistência da solução,  $CPE_{dl}$  é o elemento constante de fase relativo à dupla camada elétrica formada na interface metal/solução,  $n$  é o coeficiente associado ao CPE e  $R_{ct}$  é a resistência associada à transferência de cargas na superfície do metal (CURKOVIC et al., 2013; NINGSHEN et al., 2013). Azzi et al. (2010) utilizaram o circuito acima para simular os dados de EIE obtidos pelo aço inoxidável 301L posterior a uma hora de imersão em meio salino 1% (m/m). Ningshen et al. (2013) também propuseram o mesmo circuito realizando testes em aço inoxidável 304L em meio de ácido nítrico (1 mol/L e 8 mol/L). Wang et al. (2015) utilizaram o circuito equivalente contendo uma constante de tempo na simulação dos resultados de impedância do aço inoxidável 316L em solução que simulava os fluidos corporais.

#### 5.4.2. Aço inoxidável 304L revestido com ZrN

As figuras 29 e 30 representam os gráficos da medida de potencial de circuito aberto (PCA) e os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, para



as amostras de aço inox 304L revestido com ZrN. Dá-se os nomes de ZrN 1, ZrN 2 e ZrN 3 para as triplicatas desse revestimento.

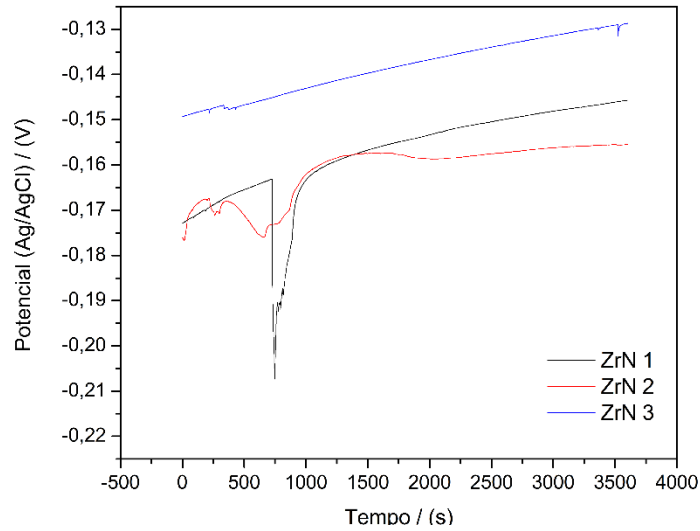


Figura 29: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrN.

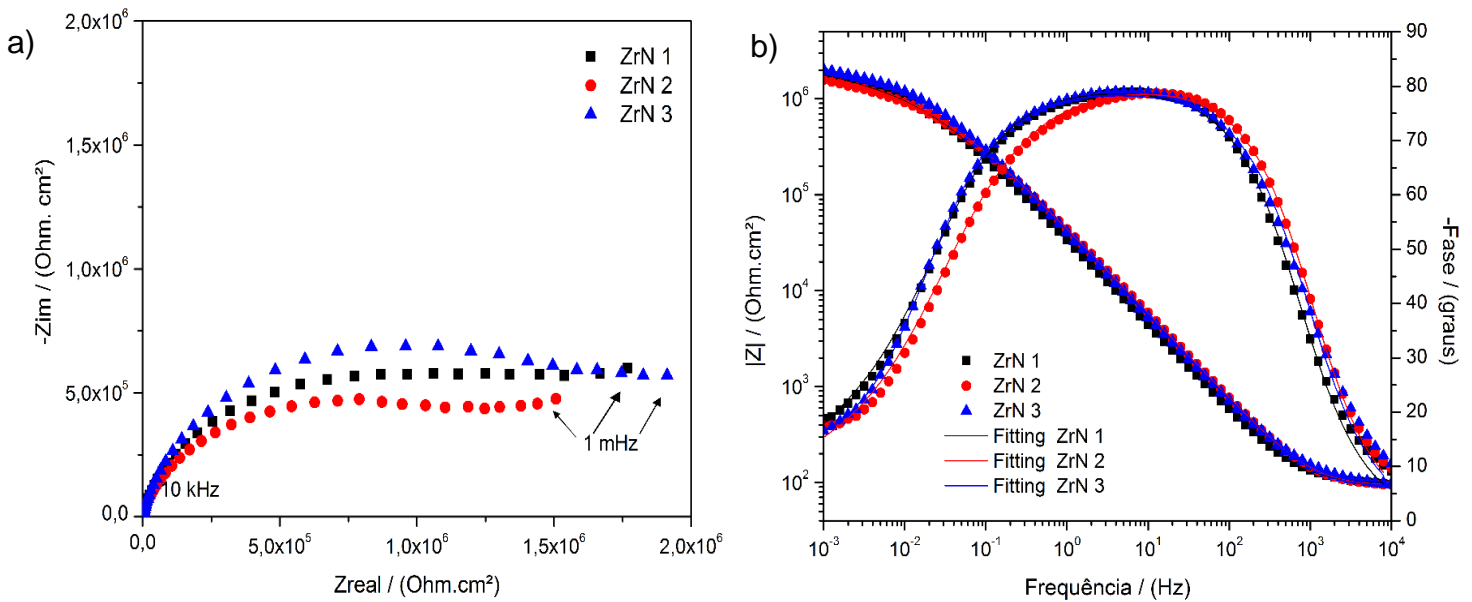


Figura 30: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrN, a) Nyquist e b) Bode.

Os valores iniciais de potenciais são -172,88 mV, -176,06 mV e -149,32 mV para as amostras ZrN 1, ZrN 2 e ZrN 3, respectivamente. Após o tempo de uma hora de PCA é perceptível que se atingiu o equilíbrio, obtendo-se valores finais de -145,69 mV, -155,46 mV e -128,66 mV para ZrN 1, ZrN 2 e ZrN 3.

Em relação aos diagramas de Nyquist e Bode, novamente percebe-se uma tendência semelhante das curvas, tanto em valores de altas frequências quanto em valores de baixa frequência. A Tabela 6 apresenta os parâmetros eletroquímicos e a Figura 31 mostra o circuito equivalente utilizado.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrN.

	ZrN 1	ZrN 2	ZrN 3	Média ± Desvio Padrão
<b>R<sub>s</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	96,85	92,49	97,74	95,69±2,81
<b>CPE<sub>coat</sub> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	5,78.10 <sup>-6</sup>	4,22.10 <sup>-6</sup>	4,88.10 <sup>-6</sup>	4,96.10 <sup>-6</sup> ±7,83.10 <sup>-7</sup>
<b>n<sub>coat</sub></b>	0,89	0,89	0,89	0,89 ± 0
<b>R<sub>po</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	8,86.10 <sup>5</sup>	1,45.10 <sup>5</sup>	9,80.10 <sup>5</sup>	6,70.10 <sup>5</sup> ±4,57.10 <sup>5</sup>
<b>CPE<sub>dl</sub> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	6,25.10 <sup>-6</sup>	1,54.10 <sup>-6</sup>	2,86.10 <sup>-6</sup>	3,55.10 <sup>-6</sup> ±2,43.10 <sup>-6</sup>
<b>n<sub>dl</sub></b>	0,48	0,30	0,37	0,38±0,090
<b>R<sub>ct</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	1,91.10 <sup>6</sup>	2,67.10 <sup>6</sup>	1,97.10 <sup>6</sup>	2,18.10 <sup>6</sup> ±4,22.10 <sup>5</sup>
<b>χ<sup>2</sup></b>	9,44.10 <sup>-4</sup>	5,37.10 <sup>-4</sup>	1,26.10 <sup>-3</sup>	-----

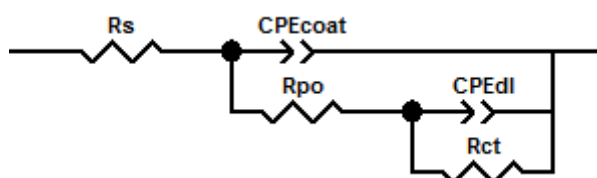


Figura 31: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZrN.

Em que  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_{po}$  representa a resistência elétrica dos poros do revestimento à passagem de corrente,  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de cargas,  $CPE_{coat}$  é o elemento de constante de fase que representa a capacitância na interface solução/revestimento e  $CPE_{dl}$  é o elemento de constante de fase que representa a capacitância na interface solução/substrato (LIN e DUH, 2009; CURKOVIC, 2013).

Lin e Duh (2009) apresentaram circuito equivalente semelhante ao utilizado acima para simular os dados tanto do aço 420 sem revestimento quanto os revestidos com CrAlN, CrAlSiN (5,9 at.% Si), CrAlSiN (11,5 at.% Si) em solução de NaCl 3,5% (m/m). Curkovic et al. (2013) utilizaram este mesmo circuito para simular os dados do filme de TiO<sub>2</sub> contendo polietilenoglicol (PEG) depositado em aço inoxidável 304, em meio de solução NaCl 3% (m/m).

### 5.4.3. Aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-a

A Figura 32 representa o gráfico da medida de potencial de circuito aberto (PCA), enquanto a Figura 33 relaciona os diagramas de Nyquist e Bode para a amostra de aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-a.

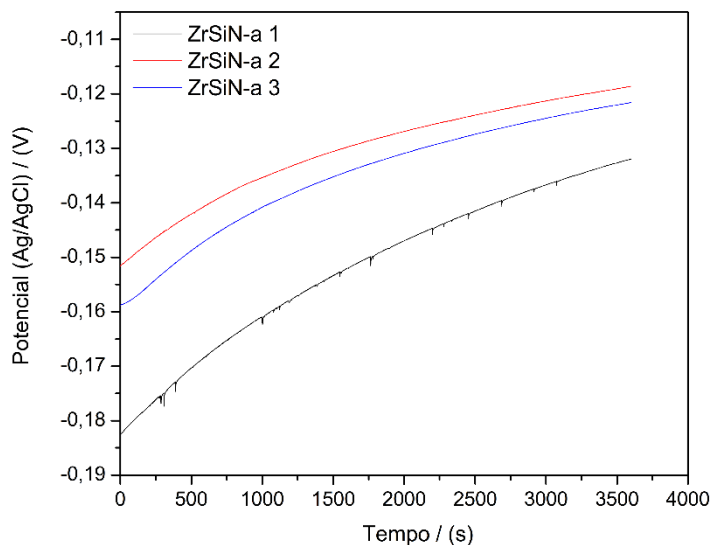


Figura 32: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-a.

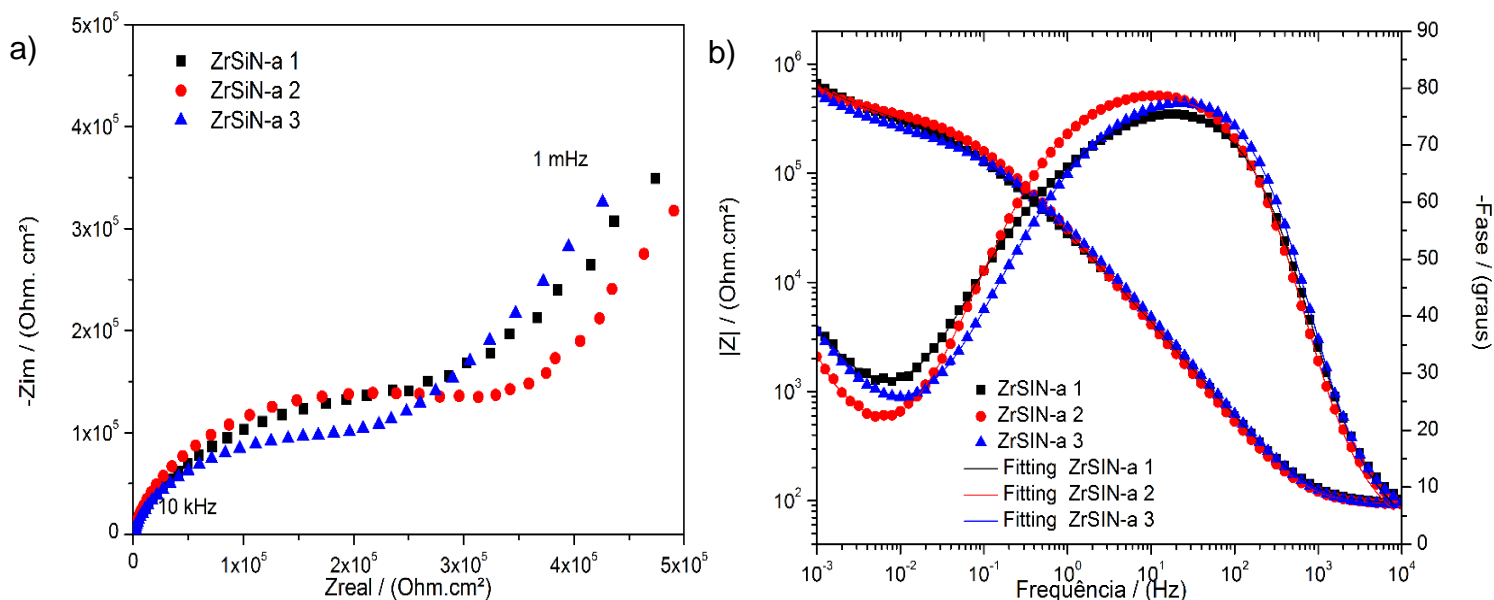


Figura 33: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-a, a) Nyquist e b) Bode.

Pela Figura 32 percebe-se que os potenciais iniciais foram -182,56 mV;

-151,55 mV e -158,75 mV para as amostras ZrSiN-a 1, ZrSiN-a 2 e ZrSiN-a 3, atingindo-se os valores de -131,96 mV; -118,59 mV e -121,61 mV no potencial de equilíbrio.

As curvas de Nyquist e Bode, Figura 33, também apresentaram tendências semelhantes, garantindo uma boa reprodutibilidade nas triplicatas, em altas e baixas frequências. Abaixo a Tabela 7 retratando os parâmetros eletroquímicos e a Figura 34 o circuito equivalente utilizado para as simulações.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrSiN-a

	ZrSiN-a 1	ZrSiN-a 2	ZrSiN-a 3	Média ± Desvio Padrão
<b>R<sub>s</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	93,28	91,81	90,57	91,89±1,36
<b>CPE<sub>coat</sub> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	5,88.10 <sup>-6</sup>	5,89.10 <sup>-6</sup>	4,59.10 <sup>-6</sup>	5,45.10 <sup>-6</sup> ±7,48.10 <sup>-7</sup>
<b>n<sub>coat</sub></b>	0,88	0,90	0,91	0,89±0,0152
<b>R<sub>po</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	6,13.10 <sup>4</sup>	1,69.10 <sup>5</sup>	3,66.10 <sup>4</sup>	8,90.10 <sup>4</sup> ±7,03.10 <sup>4</sup>
<b>CPE<sub>dl</sub> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	5,62.10 <sup>-6</sup>	7,84.10 <sup>-6</sup>	5,32.10 <sup>-6</sup>	6,26.10 <sup>-6</sup> ±1,38.10 <sup>-6</sup>
<b>n<sub>dl</sub></b>	0,60	0,66	0,52	0,59±0,07
<b>R<sub>ct</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	3,00.10 <sup>5</sup>	2,14.10 <sup>5</sup>	2,62.10 <sup>5</sup>	2,59.10 <sup>5</sup> ±4,32.10 <sup>4</sup>
<b>R<sub>w</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	1,68.10 <sup>6</sup>	1,47.10 <sup>6</sup>	1,66.10 <sup>6</sup>	1,60.10 <sup>6</sup> ±1,16.10 <sup>5</sup>
<b>χ<sup>2</sup></b>	8,68.10 <sup>-5</sup>	1,48.10 <sup>-4</sup>	6,36.10 <sup>-5</sup>	-----

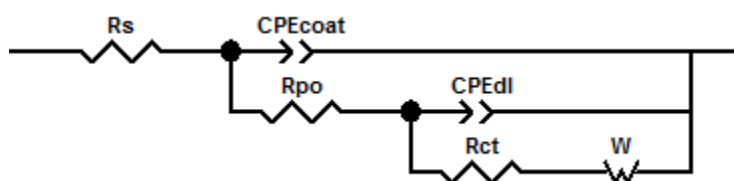


Figura 34: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZrSiN-a.

Em que R<sub>s</sub>, R<sub>po</sub>, R<sub>ct</sub>, CPE<sub>coat</sub>, CPE<sub>dl</sub> representam o mesmo que afirmado anteriormente. Adicionalmente, o elemento Warburg (W) encontra-se presente nas simulações do sistema aço inoxidável 304 L revestido com ZrSiN-a.

Liu et al. (2016) afirmaram que o elemento de Warburg corresponde ao ramo difusivo perceptível em alguns circuitos em baixas frequências, aplicando o circuito acima para simulação de processo corrosivo em revestimentos PEO (oxidação eletrolítica a plasma) depositados em substratos de alumínio em solução salina 3,5 % (m/m). Wang et al. (2016) retrataram o circuito equivalente

no estudo da corrosão de filme AMCs (revestimentos metálicos amorfos) em soluções contendo cloreto. Liu et al. (2003a) também utilizaram o circuito nas simulações eletroquímicas de revestimentos cerâmicos de TiN, produzido por PVD, tanto em substrato de aço carbono quanto em substrato de aço inoxidável 316L em solução aquosa de cloreto de sódio.

#### 5.4.4. Aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-b

Na Figura 35 está representada as medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e a Figura 36 reporta os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras de aço inoxidável 304L revestidas com ZrSiN-b.

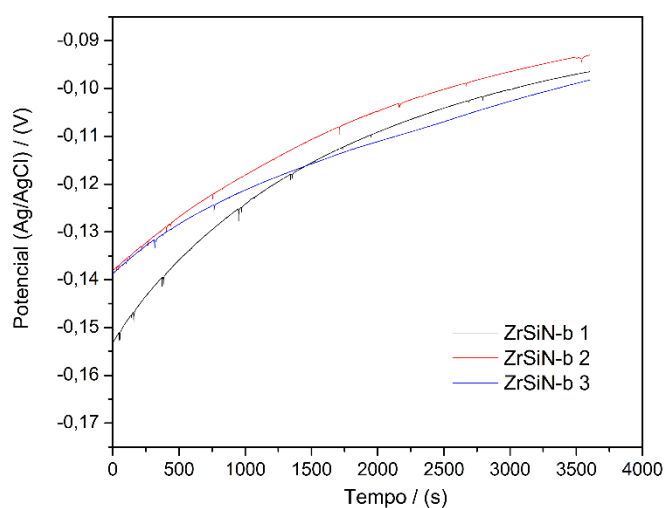


Figura 35: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-b.

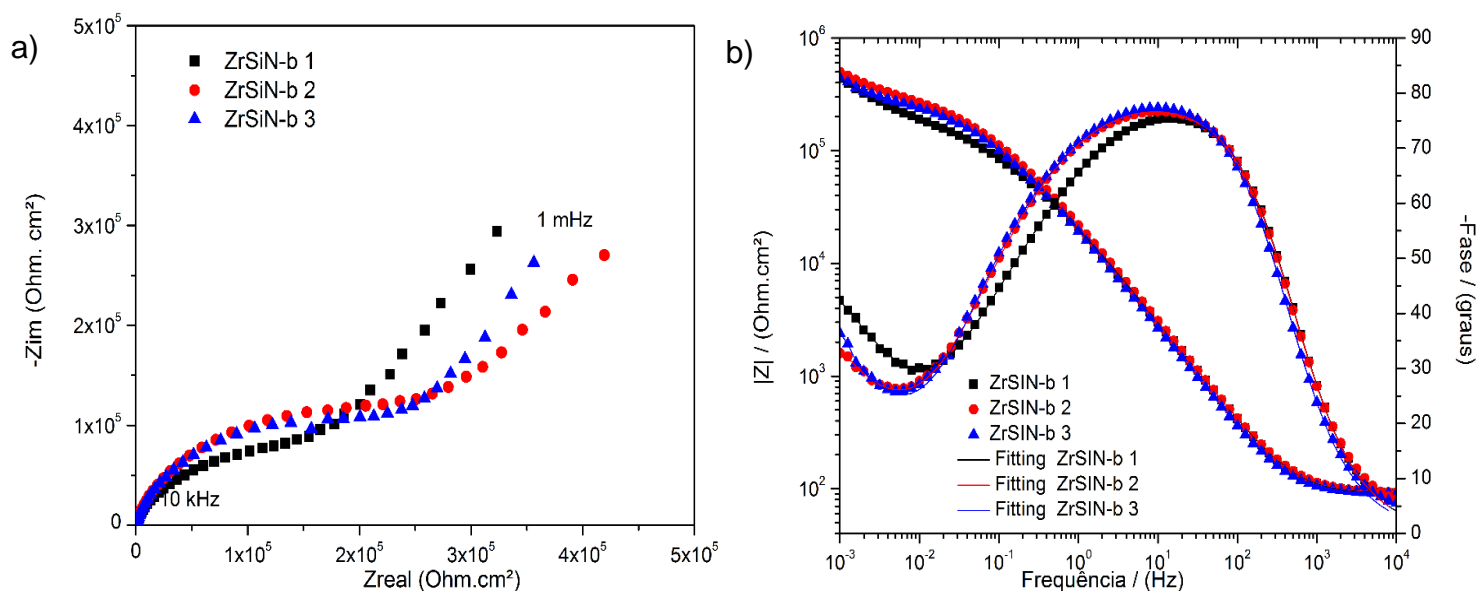


Figura 36: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-b, a) Nyquist e b) Bode.

Em relação aos valores de potenciais obtidos no gráfico de PCA, Figura 35, inicialmente as amostras ZrSiN-b 1, ZrSiN-b 2 e ZrSiN-b 3 apresentaram os valores de -153,17 mV; -138,09 mV e -138,78 mV, respectivamente. Ao final de uma hora, já atingido o equilíbrio, os valores foram -96,47 mV; -93,02 mV e -98,21 mV, na mesma ordem.

As curvas de Nyquist e Bode, Figura 36, retratam uma boa reprodutibilidade considerando-se as triplicatas, indicando novamente uma tendência de forma em ambas. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos na simulação do circuito equivalente e a Figura 37 representa o circuito utilizado, semelhante ao apresentado anteriormente.

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrSiN-b

	ZrSiN-b 1	ZrSiN-b 2	ZrSiN-b 3	Média ± Desvio Padrão
<b><math>R_s</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	90,08	91,35	89,58	90,34±0,91
<b><math>CPE_{coat}</math> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	8,21.10 <sup>-6</sup>	8,29.10 <sup>-6</sup>	9,14.10 <sup>-6</sup>	8,55.10 <sup>-6</sup> ±5,15.10 <sup>-7</sup>
<b><math>n_{coat}</math></b>	0,89	0,89	0,90	0,89±5,70.10 <sup>-3</sup>
<b><math>R_{po}</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	4,62.10 <sup>4</sup>	9,57.10 <sup>4</sup>	8,21.10 <sup>4</sup>	7,47.10 <sup>4</sup> ±2,56.10 <sup>4</sup>
<b><math>CPE_{dl}</math> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	1,03.10 <sup>-5</sup>	7,47.10 <sup>-6</sup>	8,21.10 <sup>-6</sup>	8,66.10 <sup>-6</sup> ±1,47.10 <sup>-6</sup>
<b><math>n_{dl}</math></b>	0,56	0,58	0,64	0,59±4,2.10 <sup>-2</sup>
<b><math>R_{ct}</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	1,91.10 <sup>5</sup>	2,28.10 <sup>5</sup>	1,95.10 <sup>5</sup>	2,05.10 <sup>5</sup> ±2,03.10 <sup>4</sup>

$R_w$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$2,61 \cdot 10^6$	$2,20 \cdot 10^6$	$1,08 \cdot 10^6$	$1,96 \cdot 10^6 \pm 7,90 \cdot 10^5$
$\chi^2$	$9,05 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	-----

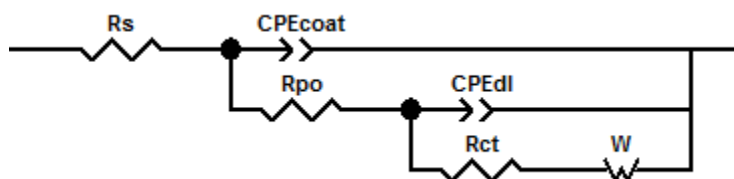


Figura 37: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZSiN-b.

O circuito equivalente retratado acima é igual ao apresentado para o sistema composto pelo aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-a, de forma que todos as conclusões obtidas anteriormente podem ser aplicadas a este mesmo circuito.

#### 5.4.5. Aço inoxidável 304L revestido com ZrSiN-c

O aço inoxidável 304 L revestido com ZrSiN-c apresentam as medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e os diagramas de Nyquist e Bode conforme mostrados abaixo, na Figura 38 e Figura 39.

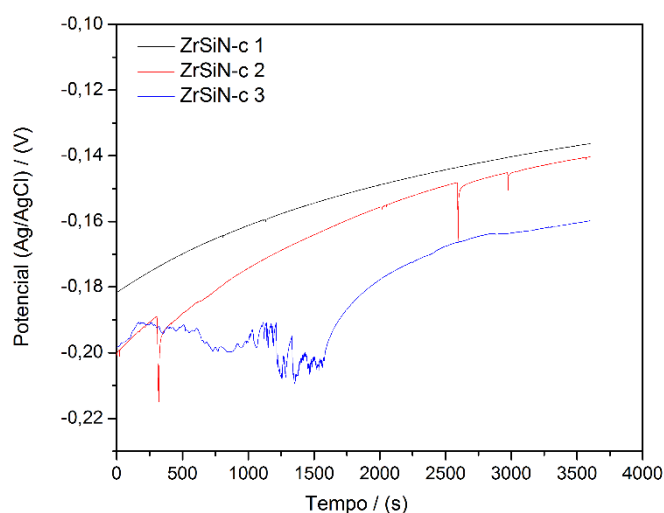


Figura 38: Curva representativa do potencial de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-c.

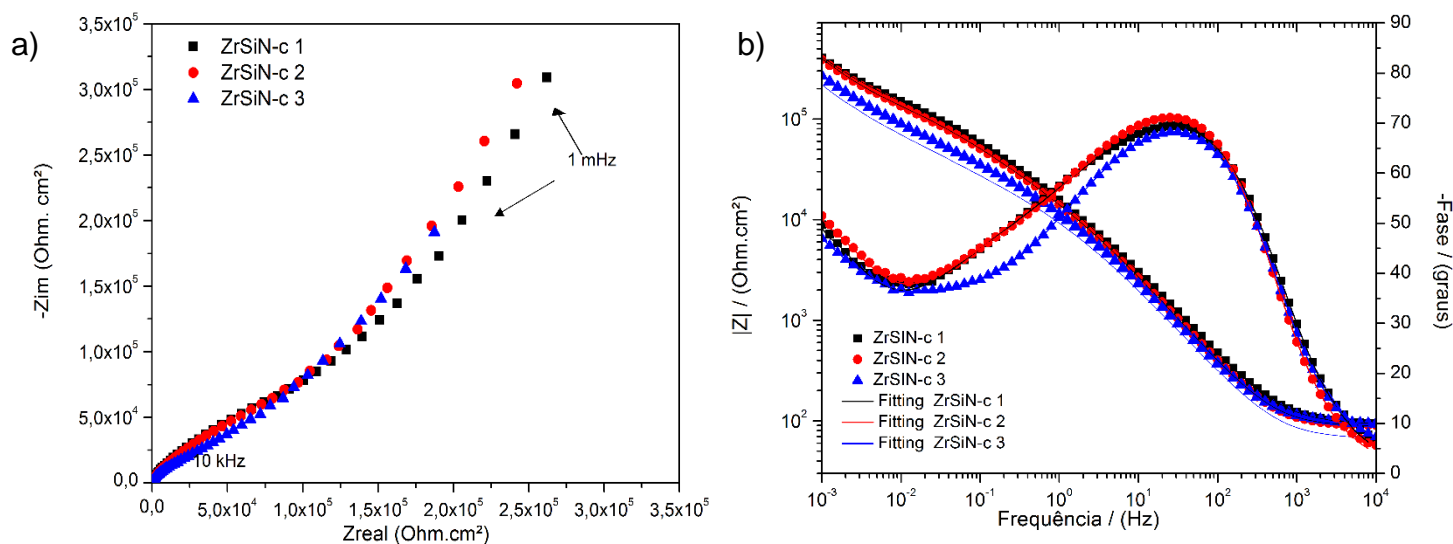


Figura 39: Diagramas para o aço inox 304L revestido com ZrSiN-c, a) Nyquist e b) Bode.

Os valores iniciais de potenciais foram -181,67 mV; -200,71 mV e -198,49 mV para as amostras ZrSiN-c 1, ZrSiN-c 2 e ZrSiN-c 3, respectivamente. Após atingido o equilíbrio, os potenciais finais foram -136,82 mV; -140,32 mV e -159,82 mV. Novamente, as curvas de Nyquist e Bode apresentaram tendências similares para as triplicatas, garantindo a reprodutibilidade dos resultados.

A Tabela 9 representa os parâmetros eletroquímicos obtidos nas simulações e a Figura 40 retrata o circuito equivalente utilizado para essa amostra, igual ao apresentado quando se aplica revestimento ZrSiN-a e ZrSiN-b.

Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos obtidos na simulação do aço revestido com ZrSiN-c

	ZrSiN-c 1	ZrSiN-c 2	ZrSiN-c 3	Média ± Desvio Padrão
<b><math>R_s</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	91,99	88,23	92,02	90,75±2,18
<b><math>CPE_{coat}</math> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	8,88.10 <sup>-6</sup>	9,06.10 <sup>-6</sup>	1,01.10 <sup>-5</sup>	9,32.10 <sup>-6</sup> ±6,88.10 <sup>-7</sup>
<b><math>n_{coat}</math></b>	0,86	0,88	0,85	0,86±0,015
<b><math>R_{po}</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	1,40.10 <sup>4</sup>	1,27.10 <sup>4</sup>	1,38.10 <sup>4</sup>	1,35.10 <sup>4</sup> ±673,98
<b><math>CPE_{dl}</math> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	1,61.10 <sup>-5</sup>	1,96.10 <sup>-5</sup>	3,15.10 <sup>-5</sup>	2,24.10 <sup>-5</sup> ±8,07.10 <sup>-6</sup>
<b><math>n_{dl}</math></b>	0,49	0,51	0,47	0,49±0,02
<b><math>R_{ct}</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	3,45.10 <sup>5</sup>	2,95.10 <sup>5</sup>	4,21.10 <sup>5</sup>	3,53.10 <sup>5</sup> ±6,34.10 <sup>4</sup>
<b><math>R_w</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	6,48.10 <sup>6</sup>	6,43.10 <sup>6</sup>	1,27.10 <sup>7</sup>	8,54.10 <sup>6</sup> ±3,61.10 <sup>6</sup>
<b><math>\chi^2</math></b>	1,69.10 <sup>-4</sup>	1,23.10 <sup>-4</sup>	4,47.10 <sup>-4</sup>	-----



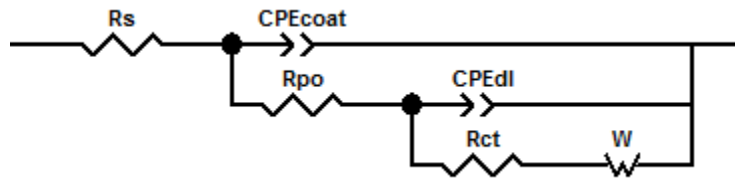


Figura 40: Circuito equivalente utilizado na simulação do aço revestido com ZSiN-c.

#### 5.4.6. Análise comparativa da técnica EIE

Após terem sido apresentados e discutidos separadamente os resultados de cada amostra utilizada no presente trabalho, buscar-se-á neste tópico a discussão crítica acerca dos dados encontrados, fazendo-se uma análise comparativa entre o aço sem revestimento e os aços revestidos com os filmes de ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c. Devido a boa reprodutibilidade e aos valores de desvios padrões obtidos, para cada amostra escolhe-se uma curva representativa que auxilia na análise comparativa. A Figura 41 representa o diagrama de Nyquist, enquanto as Figuras 42 e 43 representam os diagramas de Bode.

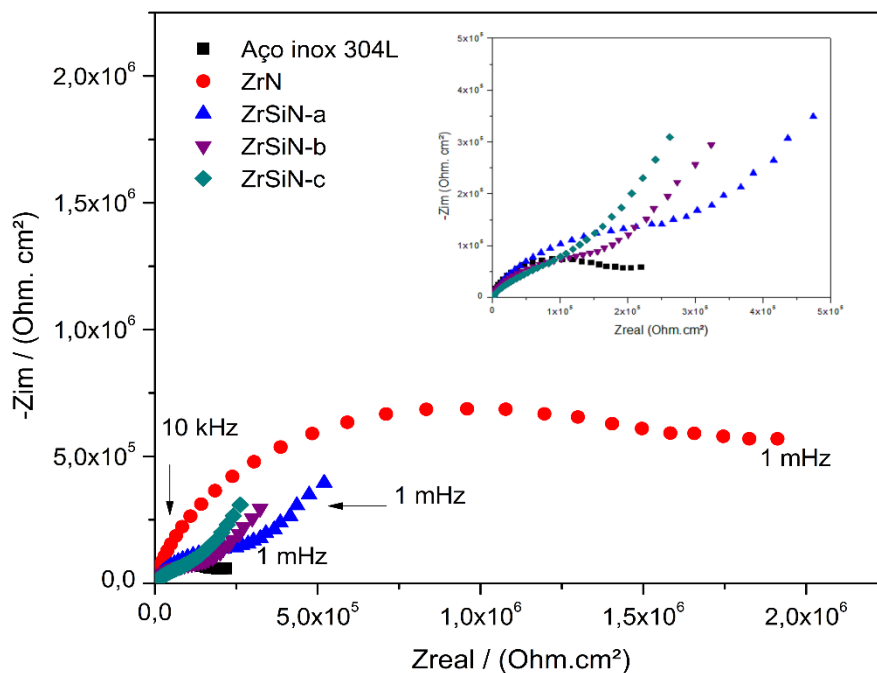


Figura 41: Diagrama de Nyquist para as amostras de aço com e sem revestimento.

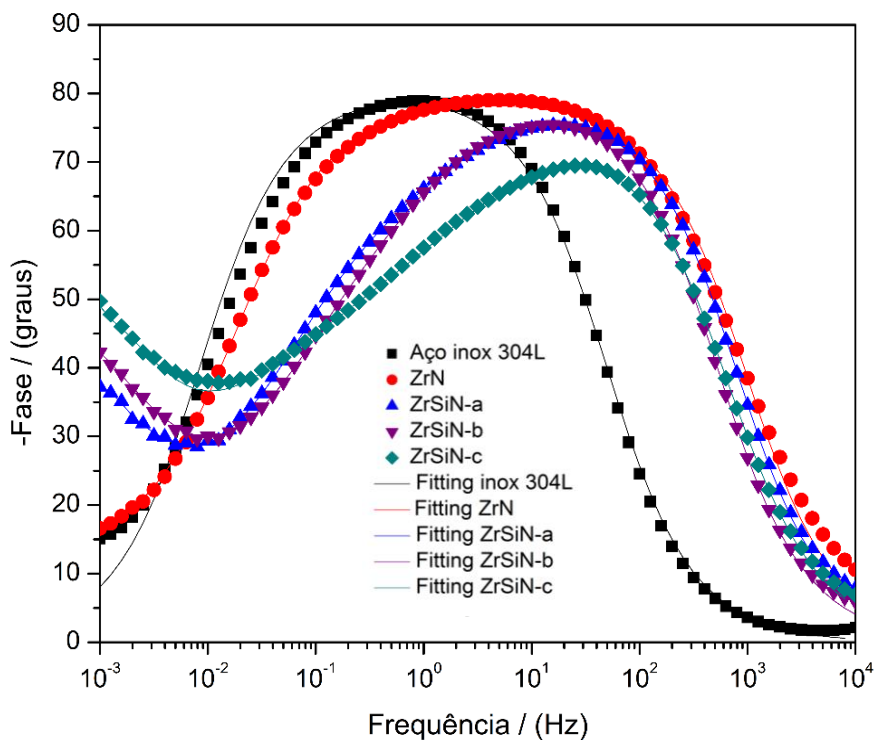


Figura 42: Diagrama de Bode (-Fase versus Frequência) para as amostras de aço com e sem revestimento.

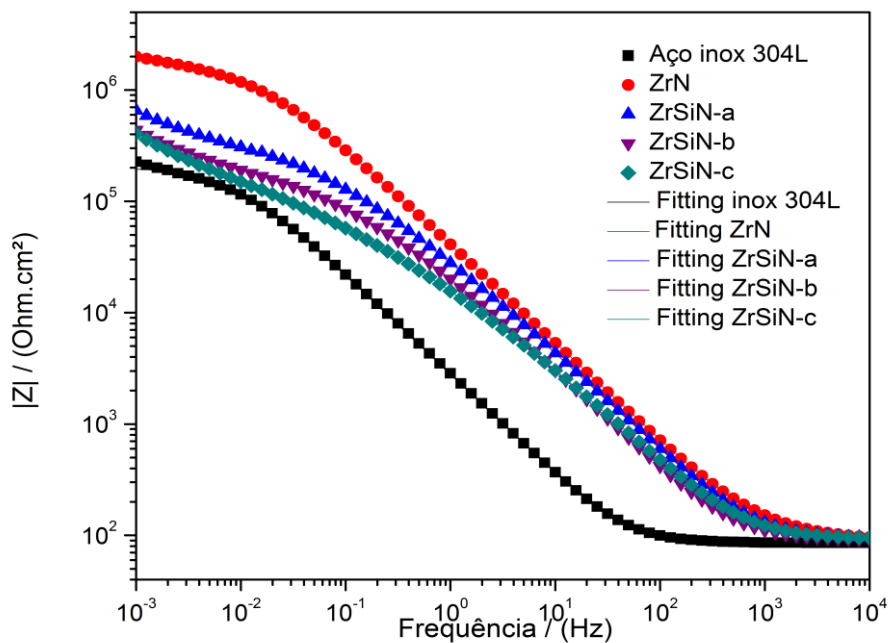


Figura 43: Diagrama de Bode ( $|Z|$  versus Frequência) para as amostras de aço com e sem revestimento.

Pelo diagrama de Nyquist é possível verificar que o filme revestido com ZrN obteve tendência diferente dos filmes de ZrSiN, nestes ocorrendo a existência do elemento de Warburg, averiguado pela presença de uma linha que forma  $45^\circ$  com o eixo real no plano complexo deste diagrama, como afirmado anteriormente. O aço 304L sem revestimento apresentou menor diâmetro de arco do que as amostras revestidas.

Liu et al. (2003b) afirmaram que nos gráficos –Fase *versus* Frequência valores máximos dos ângulos de fase próximos a  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ) representam sistemas com respostas mais puramente capacitivas. Velasco et al. (2014) revelaram que a capacidade de manter valores desse ângulo em uma maior faixa de frequência diz respeito à menor penetração da solução nos poros dos filmes. Dessa forma, o diagrama de Bode, Figura 42, nos revela a propriedade mais puramente capacitiva dos filmes de ZrN em relação aos que o silício foi adicionado e ao aço sem revestimento, sendo que o recobrimento com a maior concentração de silício obteve o menor valor de ângulo de fase. Novamente, a presença do elemento de Warburg nos filmes com silício torna-se clara pela proximidade dos ângulos de fase em baixa frequência serem próximos ao valor de  $45^\circ$ .

Comparativamente, neste mesmo diagrama, o aço inoxidável 304L sem revestimento apresentou um arco mais fechado do que os que continham filmes, justificando a simulação de apenas uma constante de tempo em seu circuito. Curkovic et al (2013) atribuíram a simulação de somente uma constante de tempo ao fato de que esta é devida ao processo corrosivo na superfície do metal. As outras simulações obtiveram melhores valores de chi-quadrado considerando duas constantes de tempo (além do elemento W nos filmes com Si).

Em relação aos valores de módulo de impedância ao longo da frequência aplicada ( $|Z|$  *versus* Frequência), Figura 43, percebe-se que o aço 304L sem revestimento obteve o menor valor de resistência à polarização. Os aços revestidos com ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c apresentaram valores muito próximos de resistência à polarização. O aço revestido com ZrN atingiu valores de módulo da impedância na ordem de  $10^6$ , ao contrário das outras amostras que atingiram valores na ordem de grandeza de  $10^5$ , mostrando que a adição deste elemento nos filmes foi responsável pela diminuição do  $R_p$  quando se realiza testes EIE no potencial de corrosão.

Com o intuito de analisar os parâmetros obtidos nos circuitos elétricos simulados constrói-se a Tabela 10, que contém os valores extraídos das curvas utilizadas nos gráficos apresentados neste tópico (5.4.6.).

Tabela 10: Dados das simulações de EIE das amostras de aço com e sem revestimento.

	<b>Aço 304L</b>	<b>ZrN</b>	<b>ZrSiN-a</b>	<b>ZrSiN-b</b>	<b>ZrSiN-c</b>
<b>R<sub>s</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	84,19	97,74	93,28	90,08	91,99
<b>CPE<sub>coat</sub> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	----	4,88.10 <sup>-6</sup>	5,88.10 <sup>-6</sup>	8,21.10 <sup>-6</sup>	8,88.10 <sup>-6</sup>
<b>n<sub>coat</sub></b>	----	0,89	0,88	0,89	0,86
<b>R<sub>po</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	----	<b>9,80.10<sup>5</sup></b>	<b>6,13.10<sup>4</sup></b>	<b>4,62.10<sup>4</sup></b>	<b>1,40.10<sup>4</sup></b>
<b>CPE<sub>dl</sub> (F.cm<sup>-2</sup>)</b>	6,90.10 <sup>-5</sup>	2,86.10 <sup>-6</sup>	5,62.10 <sup>-6</sup>	1,03.10 <sup>-5</sup>	1,61.10 <sup>-5</sup>
<b>n<sub>dl</sub></b>	0,89	0,37	0,60	0,56	0,49
<b>R<sub>ct</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>2,01.10<sup>5</sup></b>	<b>1,97.10<sup>6</sup></b>	<b>3,00.10<sup>5</sup></b>	<b>1,91.10<sup>5</sup></b>	<b>3,45.10<sup>5</sup></b>
<b>R<sub>w</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	----	----	1,68.10 <sup>6</sup>	2,61.10 <sup>6</sup>	6,48.10 <sup>6</sup>
<b>χ<sup>2</sup></b>	6,51.10 <sup>-3</sup>	1,26.10 <sup>-3</sup>	8,68.10 <sup>-5</sup>	9,05.10 <sup>-5</sup>	1,69.10 <sup>-4</sup>

Os valores de chi-quadrado ( $\chi^2$ ) mostram que os circuitos elétricos equivalentes utilizados simulam satisfatoriamente os dados obtidos nos testes de EIE, obtendo-se valores de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$ .

O valor da  $R_{po}$  foi de  $9,80.10^5$  (Ohm.cm<sup>2</sup>) para o aço revestido com ZrN enquanto os revestidos com ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c apresentaram valores de  $6,13.10^4$  (Ohm.cm<sup>2</sup>);  $4,62.10^4$  (Ohm.cm<sup>2</sup>) e  $1,40.10^4$  (Ohm.cm<sup>2</sup>), respectivamente. Curkovic et al. (2013) afirmam que menores valores desse parâmetro indicam que a solução eletrolítica penetrou nos poros do revestimento, e que então filmes mais porosos possuem menores valores de  $R_{po}$ . Dessa forma, ZrN possuiria o revestimento com menor porosidade.

Em relação ao  $R_{ct}$  pode-se perceber que o aço puro obteve resistência de  $2,01.10^5$  (Ohm.cm<sup>2</sup>), o aço revestido com ZrN obteve  $1,97.10^6$  (Ohm.cm<sup>2</sup>), enquanto ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c obtiveram  $3,00.10^5$ (Ohm.cm<sup>2</sup>);

$1,91.10^5(\text{Ohm.cm}^2)$  e  $3,45.10^5(\text{Ohm.cm}^2)$ , respectivamente. Novamente, ZrN possui o maior valor de  $R_{ct}$ , indicando melhor performance na resistência à corrosão.

Os dados obtidos neste trabalho constataam que em relação ao  $R_{po}$  e ao  $R_{ct}$ , a amostra revestida com ZrN obteve os maiores valores dessas resistências em relação às amostras em que silício foi adicionado ao filme e em relação ao substrato sem revestimento.

Velasco et al. (2014) afirmaram que a adição de prata (Ag) nos filmes de ZrCN leva a uma diminuição da resistência à corrosão do sistema devido a três fatores. O primeiro seria o fato de que a incorporação deste metal tornaria os filmes mais eletroquimicamente ativos do que o filme cerâmico de ZrCN. O segundo seria o fato de que a incorporação da prata gera uma diminuição no tamanho dos grãos da fase ZrCN, levando ao aumento dos contornos dos grãos e assim, propiciando mais sítios ativos para a corrosão. Já o terceiro ocorre devido ao aumento dos caminhos de permeação da solução eletrolítica para atingir o substrato, devido ao aumento também dos contornos de grãos.

De uma forma similar, a diminuição da resistência à corrosão devido a adição de Si pode ser explicada baseada em alguns fatores. Inicialmente, átomos de Zr são substituídos pelos de Si, levando a distorções na estrutura do ZrN (SANDU et al., 2006; MAE et al., 2000), o que pode tornar os filmes mais energéticos, e assim, reativos. Então, como dito anteriormente, à medida que Si vai sendo adicionado à matrix de ZrN, os grãos vão diminuindo de tamanho (SANDU, et al, 2006) e os contornos de grãos vão aumentando, criando caminhos que facilitariam uma maior difusão da solução eletrolítica até atingir o substrato.

Nos revestimentos em que houve a adição de silício percebeu-se o aparecimento da impedância de Warburg (W), associada ao controle das reações pelos processos de transferência de massa por difusão, percebido em valores de baixa frequência. Wang et al. (2016) reportaram que este elemento pode estar relacionado a adsorção de íons corrosivos na superfície metálica desprotegida, como o cloreto. Os valores de resistência associada ao elemento de Warburg ( $R_w$ ,  $\text{ohm.cm}^2$ ) foram  $1,68.10^6$  ( $\text{Ohm.cm}^2$ ),  $2,61.10^6$  ( $\text{Ohm.cm}^2$ ) e  $6,48.10^6$  ( $\text{Ohm.cm}^2$ ), para os filmes ZrSiN-a ZrSiN-b e ZrSiN-c, respectivamente, todos com a mesma ordem de grandeza.

## 5.5. Polarização Potenciodinâmica

Foram conduzidos testes de polarização potenciodinâmica nas amostras de aço 304L sem revestimento e nas revestidas com ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c. A Figura 44 representa a curva de PCA e a Figura 45 retrata as curvas de polarização obtidas.

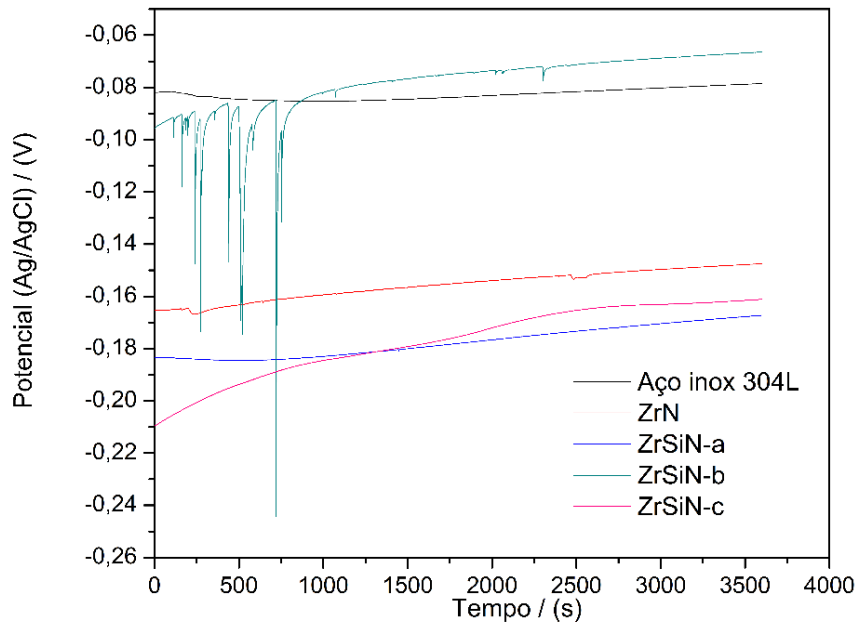


Figura 44: Curvas representativas dos potenciais de circuito aberto (PCA) para o aço inox 304L com e sem revestimento.

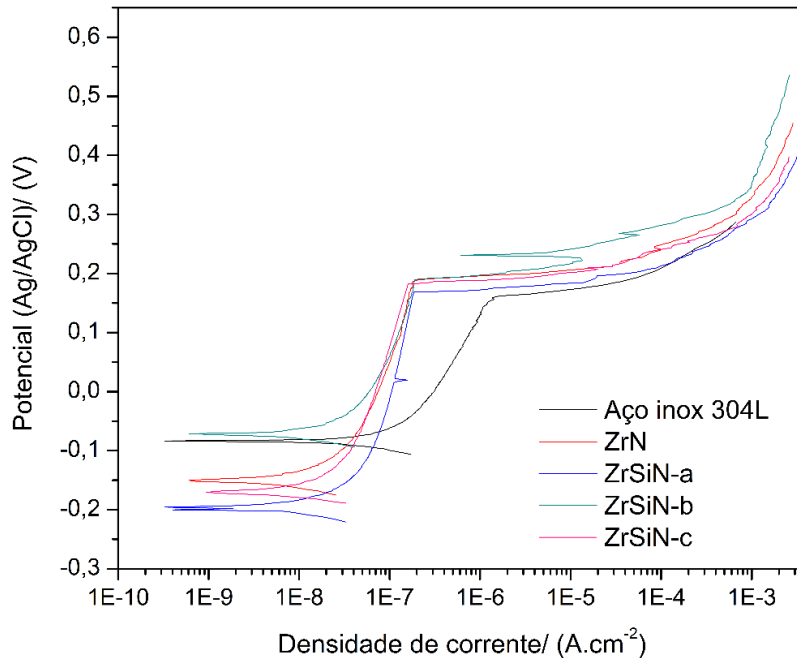


Figura 45: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de aço 304L com e sem revestimento em solução salina 3,5% (m/v) NaCl.

Pela Figura 44, pode-se observar que as curvas ZrSiN-a, ZrSiN-c e ZrN apresentaram menor potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) do que as curvas de ZrSiN-b e da amostra de aço sem revestimento, sendo que ZrSiN-b obteve o maior valor de  $E_{corr}$ , mais nobre, dentre as amostras revestidas e próximo ao do aço sem revestimento.

Em relação à densidade corrente de passivação, as curvas das amostras revestidas obtiveram um menor valor deste parâmetro em relação à amostra de aço inoxidável 304L sem revestimento, observado na Figura 45. Tal fato nos permite concluir que os filmes depositados atuaram como uma barreira protetora, aumentando a proteção em relação à corrosão. A diferença entre o potencial de transpassivação,  $E_{trans}$ , e o potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , diz respeito à proteção dos materiais revestidos (VELASCO et al., 2014). No caso do presente estudo, ZrSiN-b apresentou menor diferença entre todos os filmes considerados, indicando que esse seria menos protetivo para a corrosão.

A mínima variação da densidade de corrente de passivação quando se aumenta os valores de potencial pode indicar, entre outras características, a presença de um filme de qualidade e aderente. Ningshen et al. (2013) analisaram

a resistência à corrosão de filmes ZrN depositados em diferentes temperaturas, em meio de ácido nítrico 1 mol/L. Concluíram que nas curvas de polarização, as amostras revestidas possuíam densidade de corrente de passivação maior do que o aço sem revestimento, levando a uma barreira não protetora, sendo que os autores explicam tal fato como uma possível deterioração dos filmes. Em relação ao potencial de quebra da camada passiva, as amostras revestidas e a sem revestimento apresentaram valores de  $E_{trans}$  próximos entre si.

Abaixo, a Tabela 11 apresenta os valores de  $E_{corr}$ ,  $E_{trans}$ ,  $i_{pass}$  médios e os desvios padrões das triplicatas das curvas de polarização.

Tabela 11: Dados de  $E_{corr}$ ,  $E_{trans}$  e  $i_{pass}$  médios e desvio padrão obtidos nas curvas de polarização.

	<b>Aço inox 304L ± Desvio Padrão</b>	<b>ZrN ± Desvio Padrão</b>	<b>ZrSiN-a ± Desvio Padrão</b>	<b>ZrSiN-b ± Desvio Padrão</b>	<b>ZrSiN-c ± Desvio Padrão</b>
<b><math>E_{corr}</math> (mV<sub>Ag/AgCl</sub>)</b>	-87,51± 3,55	-160,63± 18,35	-202,40± 49,95	-81,56± 18,90	-149,19± 18,90
<b><math>E_{trans}</math> (mV<sub>Ag/AgCl</sub>)</b>	187,50± 33,22	174,88± 24,64	211,79± 39,41	174,07± 13,76	178,90± 8,31
<b><math>i_{pass}</math> (A.cm<sup>-2</sup>)</b>	4,64.10 <sup>-7</sup> ± 1,22.10 <sup>-7</sup>	9,22.10 <sup>-8</sup> ± 2,53.10 <sup>-8</sup>	1,03.10 <sup>-7</sup> ± 3,31.10 <sup>-8</sup>	8,93.10 <sup>-8</sup> ± 2,90.10 <sup>-8</sup>	1,18.10 <sup>-7</sup> ± 3,70.10 <sup>-8</sup>

Após os testes de polarização, foram realizadas imagens de microscopia de varredura eletrônica (MEV), apresentadas nas Figura 46, 47, 48, 49 e 50. A Figura 46 apresenta a presença de pites posterior à polarização do aço inoxidável 304L sem revestimento. Nas demais imagens, associadas ao substrato revestido, percebe-se além dos pites, cristais de NaCl e danificações nos filmes como rachaduras.



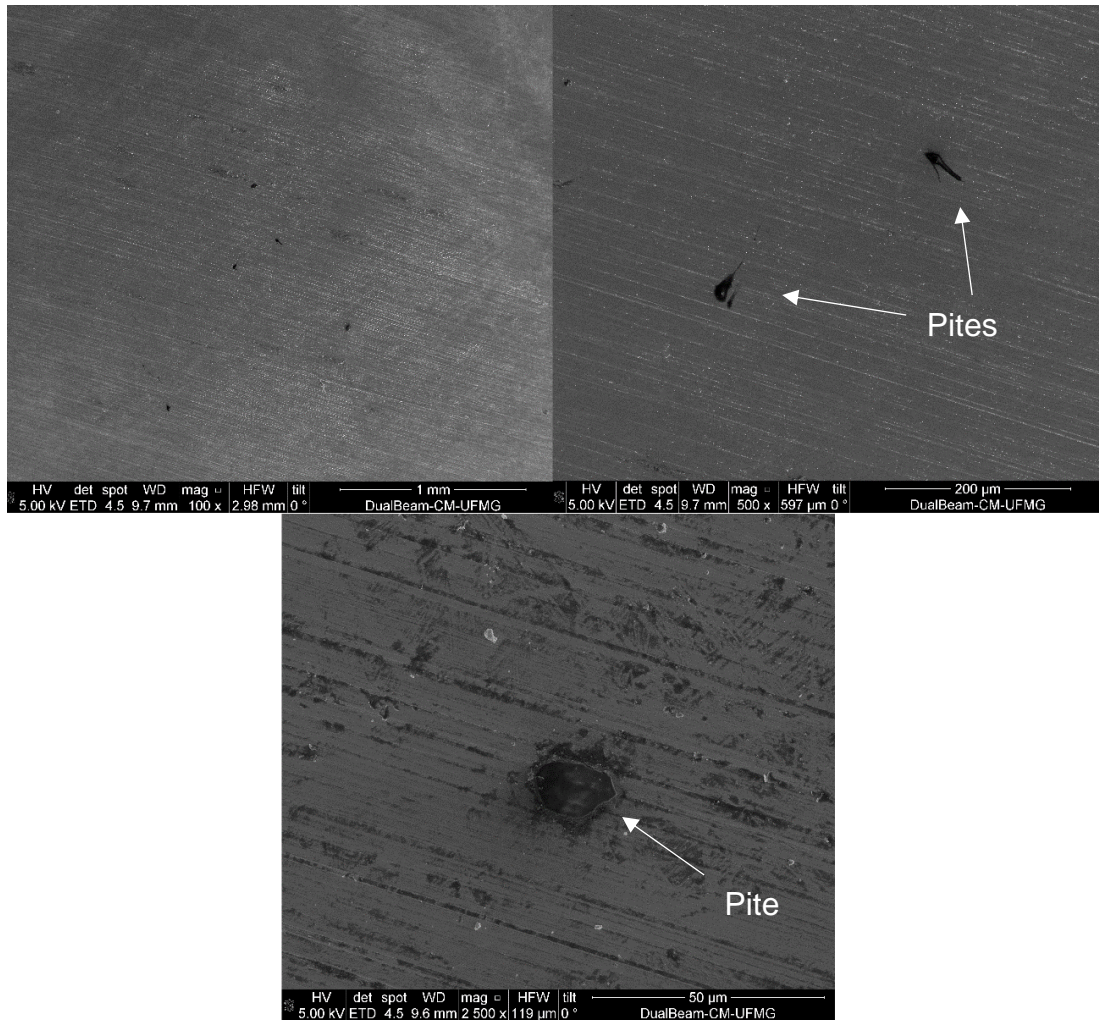


Figura 46: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L sem revestimento.

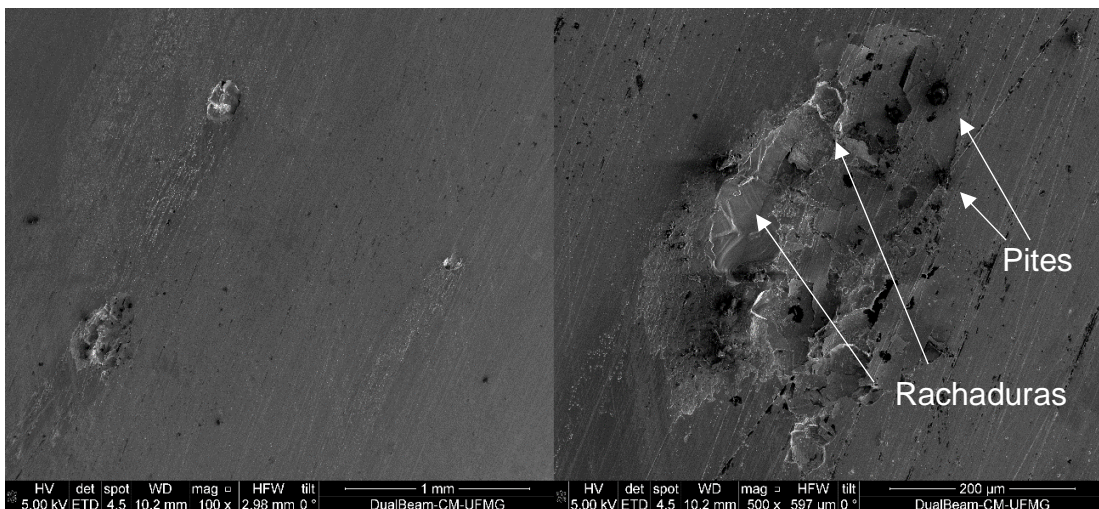


Figura 47: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrN.

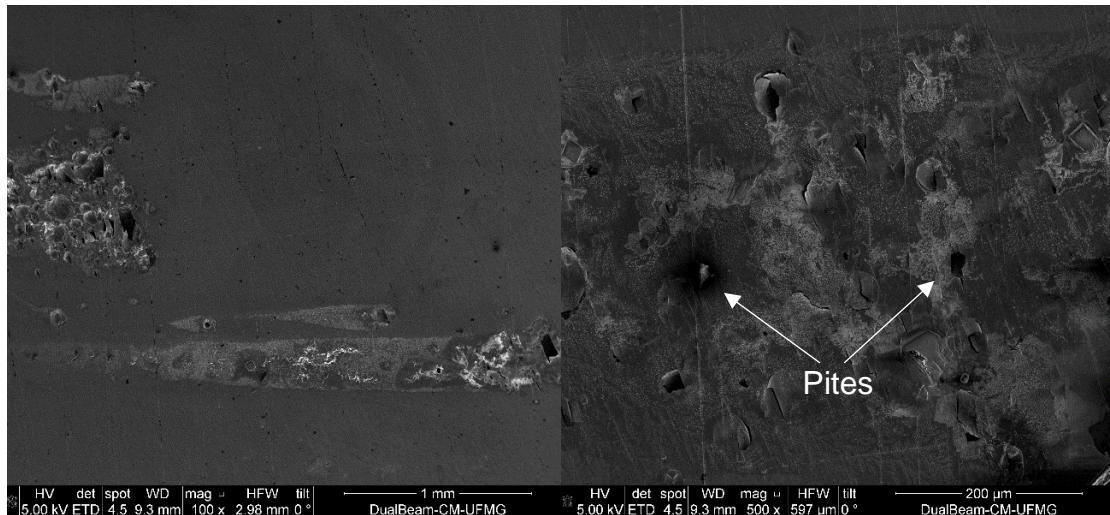


Figura 48: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrSiN-a.

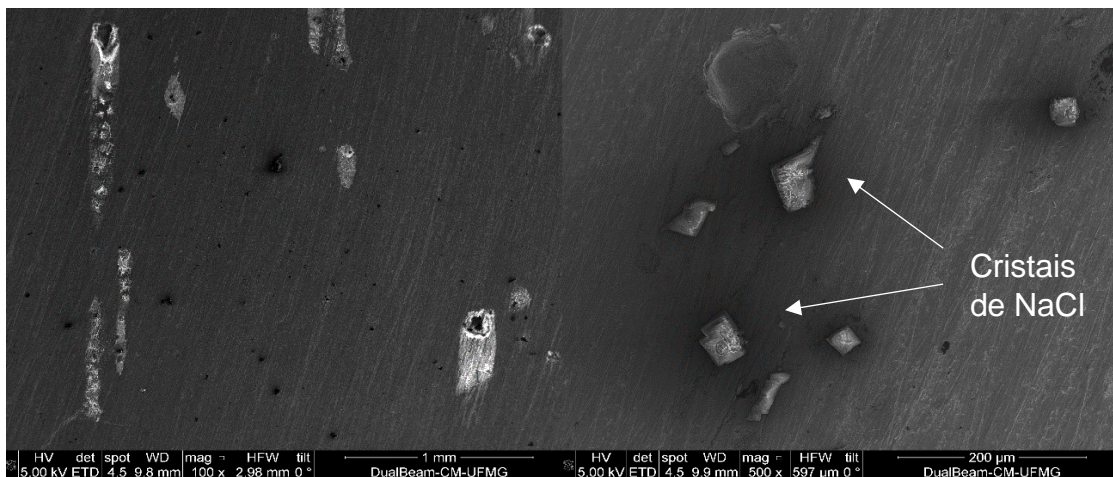


Figura 49: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrSiN-b.

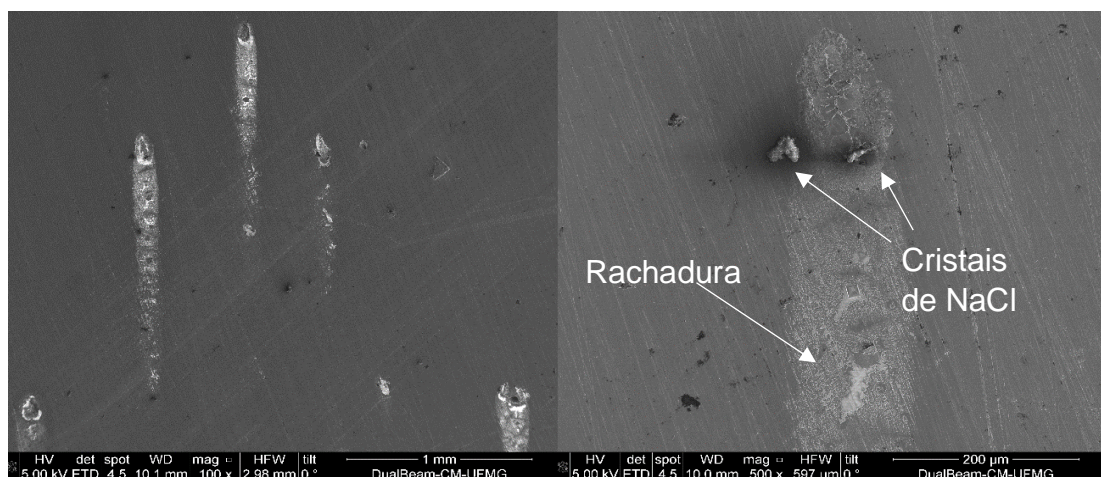


Figura 50: Imagens de MEV posterior a polarização para amostra de aço inox 304L revestida com ZrSiN-c.

## 6. CONCLUSÕES

Por meio da técnica de difração de raios X (DRX), o difratograma de raios X foi obtido e constatou-se o plano preferencial como sendo o (111) em todas as amostras revestidas. As amostras ZrN, ZrSiN-a e ZrSiN-b apresentaram comportamento semelhante, entretanto, é possível detectar uma leve diminuição na intensidade do pico e alargamento do mesmo para a amostra ZrSiN-c, indicando perda de cristalinidade devido a formação de uma fase amorfa ou diminuição do tamanho dos grãos.

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada para obter os valores de espessura e rugosidade. Os revestimentos obtidos apresentaram valores de espessura próximos (149 nm; 225 nm; 141 nm e 118 nm para as amostras ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c, respectivamente), sendo que ZrSiN-a foi levemente mais espessa. As rugosidades alcançadas foram 2,88 nm; 8,70 nm; 2,23 nm e 1,01 nm para as amostras ZrN, ZrSiN-a, ZrSiN-b e ZrSiN-c, respectivamente, observando-se uma proporção entre espessura e rugosidade.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS) foram empregadas para obtenção de imagens de superfície das amostras, mapas composicionais, além da análise semi-quantitativa entre os componentes dos filmes. Comprovou-se que os filmes foram depositados uniforme e homogeneamente ao longo do substrato, com valores Si/(Zr+Si) % de 5,1%;7,7% e 12,8%.

Por meio da técnica de polarização potenciodinâmica, constatou-se que o  $E_{corr}$  foi próximo para as amostras ZrN, ZrSiN-a e ZrSiN-c, apresentando maiores valores para ZrSiN-b, mais nobre, e para o aço inoxidável 304L sem revestimento. Em relação ao potencial de transpassivação,  $E_{trans}$ , todas as amostras apresentaram valores similares. Uma importante conclusão nessa análise foi a de que todas as amostras revestidas obtiveram menor densidade de corrente de passivação do que o aço inoxidável 304L sem revestimento, indicando filmes com boas características de barreira física, protetor. Entre as amostras revestidas, ZrSiN-b obteve a menor diferença entre  $E_{trans}$  e  $E_{corr}$ , o que caracteriza um filme com menor proteção contra à corrosão.

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) indicaram que o aço inoxidável 304L sem revestimento obteve o pior desempenho de resistência à polarização, sendo que, pelo diagrama de Nyquist, pode-se perceber um menor diâmetro de arco para essa amostra, e pelo de Bode, menor valor de módulo de impedância. Ainda considerando o diagrama de Bode, a amostra ZrN possui maior valor de ângulo de fase para uma larga faixa de frequência, o que diz respeito a um comportamento mais puramente capacitivo. Após as simulações, os valores de  $R_{po}$  e  $R_{ct}$  mostram que este filme (ZrN) obteve os maiores valores dessas resistências, indicando uma menor porosidade e maior proteção aos processos corrosivos.

Dessa forma, conclui-se que os filmes de ZrN e ZrSiN depositados por *magnetron sputtering* reativo aumentaram a resistência à corrosão do aço 304L sem revestimento, sendo que o filme de ZrN obteve o melhor desempenho entre as amostras revestidas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, faz-se algumas considerações:

- Realizar o estudo da corrosão de filmes que possuem grãos equiaxiais, de forma a dificultar a difusão do eletrólito em defeitos permeáveis existentes no revestimento, como poros. A difusão do oxigênio foi comprovadamente diminuída em revestimentos com grãos do tipo equiaxial devido ao caminho em zig-zag (LIU et al., 2003b), dessa forma, o estudo em relação às soluções eletrolíticas também é de interesse;
- Realizar a deposição de multicamadas de revestimento, de forma a garantir a mínima porosidade dos filmes e assim, maior proteção do substrato;
- Realizar os testes EIE no potencial de passivação para determinar os dados de impedância, e não somente no potencial de corrosão;
- Diminuir a pressão de trabalho para 3 mTorr e aumentar o tempo de deposição, de forma a produzir filmes mais espessos.
- Realizar medidas de dureza e resistência ao desgaste dos recobrimentos;
- Estudar e medir a tensão residual dos recobrimentos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALVAREZ, J.; MELO, D.; SALAS, O.; OSEGUERA, J.; LÓPEZ, V. Protective coatings against metal dusting. **Surface & Coatings Technology**. V.203, 422 – 426, 2008.

**ASM International**. Chapter 1: Introduction to Stainless Steel. Materials Park, Ohio, USA, 2000. Disponível em <[www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)>. Acesso em 07/06/2016.

AZZI, M.; BENKAHOUL, M.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E.; MARTINU, L. Corrosion and mechanical properties of duplex-treated 301 stainless steel. **Surface & Coatings Technology**. V. 205, 1557-1563, 2010.

BENKAHOUL, M.; ROBIN, P.; GUJRATHI, S.C.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. Microstructure and mechanical properties of Cr-Si-N coatings prepared by pulsed reactive dual magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**. V.202, 3975-3980, 2008.

BINNING, G.; QUATE, C.F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**. V. 56, n.9, 930-933, 1986.

CAINES, S.; KHAN, F.; SHIROKOFF, J. Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**. V.26, 1466-1483, 2013.

CAO, Y.; ZHOU, C. Thickness dependence of surface roughness and magnetic properties of FeNiCr thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. V. 333, 1-7, 2013.

CHOI, H.; JANG, J.; ZHANG, T.; KIM, J.-H.; PARK, I.-W.; KIM, K. H. Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr-Si-N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system. **Surface & Coatings Technology**. V.259, 707-713, 2014.

CUI, X.; JIN, G.; HAO, J.; LI, J.; GUO, T. The influence of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr-Si-N films. **Surface & Coatings Technology**. V. 228, S524-S528, 2013.

CURKOVIC, L.; CURKOVIC, H.O.; SALOPEK, S.; RENJO, M.M.; SEGOTA, S. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films. **Corrosion Science**. V.77, 176-184, 2013.

DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.Ç.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de microscopia

eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. V.30, 3-15, 2003.

EL-GOMATI, M.M.; WALKER, C.G.H.; ZHA, X. Towards quantitative scanning electron microscopy: Applications to nano-scale analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**. V.645, 68-73, 2011.

ERNST, W.; NEIDHARDT, J.; WILLMANN, H.; SARTORY, B.; MAYRHOFER, P.H.; MITTERER, C. Thermal decomposition routes of CrN hard coatings synthesized by reactive arc evaporation and magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. V. 517, 568-574, 2008.

FREITAS, F.G.R. **Influência do teor de silício em filmes finos de nitreto de zircônio depositados por magnetron sputtering reativo**. São Cristóvão, 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Sergipe.

FREITAS, F.G.R.; HUBLER, R.; SOARES, G.; CONCEIÇÃO, A.G.S.; VITORIA, E.R.; CARVALHO, R.G.; TENTARDINI, E.K. Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. **Materials Research**. V.18, 30-34, 2015.

GAMBONI, O.C. **Estudo do efeito do ambiente no comportamento em fadiga de novas ligas de Al em grau aeronáutico**. São Carlos, 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo.

GIESSIBL, F.J. AFM's path to atomic resolution. **Materialstoday**. 32-41, 2005.

GOMES, T.E. **Efeitos da temperatura de laminação na formação e na reversão de martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304L**. São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo.

GOULD, S.A.C.; DRAKE, B.; PRATER, C.B.; WEISENHORN, A.L.; MANNE, S.; KELDERMAN, G.L.; BUTT, H-J.; HANSMA, H.; HANSMA, P.K. The atomic force microscope: a tool for science and industry. **Ultramicroscopy**. V.33, 93-98, 1990.

HEINZELMANN, H.; GRUTTER, P.; MEYER, E.; HIDBER, H.; ROSENTHALER, L.; RINGGER, M.; GUNTHERODT, H-J. Design of an atomic force microscope and first results. **Surface Science**. V.189/190, 29-35, 1987.

HELMERSSON, U.; LATTERMANN, M.; BOHLMARK, J.; EHIASARIAN, A.; GUDMUNDSSON, J.T. Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. **Thin Solid Films**. V.512, 1-24, 2006.

HESSENBRUCH, A. A brief history of x-rays. **Endeavour**. V.26, 137-141, 2002.

HORMES, J.; DIEKAMP, A.; KLYSUBUN, W.; BOVENKAMP, G.L.; BORSTE, N. The characterization of historic mortars: A comparison between powder

diffraction and synchrotron radiation based X-ray absorption and X-ray fluorescence spectroscopy. **Microchemical Journal**. V.125,190-195, 2016.

JEHN,H.A. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. **Surface & Coatings Technology**. V.125, 212-217, 2000.

JIANG, C.Z.; ZHU, J.Q.; HAN, J.C.; LEI, P.; YIN, X.B. Uniform film in a large areas deposited by magnetron sputtering with a small target. **Surface & Coatings Technology**. V.229, 222-225, 2013.

JOHNSON, D.; HILAL, N. Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: a comprehensive review. **Desalination**. V.356, 149-164, 2015.

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

KODIGALA, S.R. **Thin film solar cells from earth abundant materials**. Elsevier, 2014.

KONG,J-Z.; HOU, T-J.; WANG, Q-Z.; YIN, L.; ZHOU, F.; ZHOU, Z-F.; LI, L. K-Y. Influence of titanium or aluminum doping on the electrochemical properties of CrN coating in artificial seawater. **Surface & Coatings Technology**. V.307, 118-124, 2016.

KUMAR, M.S.; SUJATA, M.; VENKATASWAMY, M.A.; CHAUMIK, S.K.Failure analysis of a stainless steel pipeline. **Engineering failure analysis**. V.15, 497-504, 2008.

LARIJANI, M.M.; ELMi, M.; YARI, M.; GHORANNEVISS, M.; BALASHABADI, P.; SHOKOUHY, A. Nitrogen effect of corrosion resistance of ion beam sputtered nanocrystalline zirconium nitride films. **Surface & Coatings Technology**. V.203, 2591-2594, 2009.

LENG,Y. **Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic methods**. Singapore: John Wiley & Sons. 2008.

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

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

LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND,A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part. II. EIS interpretation of corrosion behaviour. **Corrosion Science**. V.45, 1243-1256, 2003b.



LIU, C.; LIU P.; HUANG, Z.; YAN, Q.; GUO, R.; LI, D.; JIANG, G.; SHEN, D. The correlation between the coating structure and the corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coating on aluminum. **Surface & Coatings Technology**. V.286, 223-230, 2016.

LOPES, I.M.F. **Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo**. Ouro Preto, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Rede Temática em Engenharia de Materiais.

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

MA, Y.; LI, Y.; WANG, F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. **Corrosion Science**. V.51, 997-1006, 2009.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010.

MACDONALD, D.D. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**. V. 35, n. 10, 1509-1525, 1990.

MAE, T.; NOSE, M.; ZHOU, M.; NAGAE, T.; SHIMAMURA, K. The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method. **Surface & Coatings Technology**. V. 142-144, 954-958, 2001.

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

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control**. New Jersey: Noyes Publications, 1998, USA.

MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S.L.; KENDIG, M.W. An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coating interface. **Corrosion Science**. V.26, n.9, 735-742, 1986.

MAUREL-PANTEL, A.; FONTAINE, M.; THIBAUD, S.; GELIN, J.C. 3D FEM simulations of shoulder milling operations on a 304L stainless steel. **Simulation Modelling Practice and Theory**. V.22, 13-27, 2012.

MAVER, U.; VELNAR, T.; GABERSCEK, M.; PLANINSEK, O.; FINSGAR, M. Recent progressive use of atomic force microscopy in biomedical applications. **Trends in Analytical Chemistry**. V.80, 96-111, 2016.

MEYER, G.; AMER, N.M. Novel optical approach to atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**. V.53, 1045-1047, 1988.

MOHAMMADI, F.; NICKCHI, T.; ATTAR, M.M.; ALFANTAZI, A. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel. **Electrochimica Acta**. V. 556, 8727-8733, 2011.

NAYEBOSSADRI, S.; SMITH, D.; SPEIGHT, J.; BOOK, D. Amorphous Zr-based thin films fabricated by magnetron sputtering for potential application in hydrogen purification. **Journal of Alloys and Compounds**. V.645, S56-S60, 2015.

NINGSHEN, S.; GUPTA, R .K.; KAMAL, S.; CHAWLA, V.; CHANDRA, R.; MUDALI, U.K. Corrosion study of ZrN deposited on 304L stainless steel. **Surface Engineering**. V.29, n. 4, 2013

NIU,E.W.; LI,L.;Lv,G.H.; CHEN,H.; LI,X.Z.; YANG,X.Z.; YANG, S.Z. Characterization of Ti-Zr-N films deposited by cathodic vacuum arc with different substrate bias. **Applied Surface Science**. V.254, 3909-3914, 2008

NOSE, M.; ZHOU, M.; NAGAR, T.; MAE, T.; YOKOTA, M.; SAJI, S. Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering. **Surface & Coatings Technology**. V.132,163-168, 2000.

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

ORJUELAG.; A.; RINCÓN, R. OLAYA, J.J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermos-reactive diffusion deposition. **Surface & Coatings Technology**. V.259, 667-675, 2014.

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

PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer, 2005, USA.

PHANIDRA, S.D.; REDDY, A.H.S. **Electrochemical analysis of austenitic stainless steel of type 304L SS in nitric acid medium**. Rourkela, 2013. Bachelor of Technology (Metallurgical and Materials Engineering). National Institute of Technology.

PILLOUD, D.; PIERSON, J.F.; TAKADOUM, J. Structure and tribological properties of reactively sputtered Zr-Si-N films. **Thin Solids Films**. V. 496, 445-449, 2006.

PLAUT, R.L.; HERRERA, C.; ESCRIBA, D.M.; RIOS, P.R.; PADILHA, A.F.. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High

Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. **Materials Research**. V.10, n. 4, 453-460, 2007.

PRASAD, K.S.; RAO, C.S.; RAO, D.N. A Review on Welding of AISI 304L Austenitic Stainless Steel. **J. Manuf. Sci. Prod**. V. 14, n.1,1-11, 2014.

RICKERBY, D.S; MATTHEWS, A. **Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering**. New York: Chapman and Hall, 1991, USA.

ROMAN, D.; BERNARDI, J.; AMORIM, C.L.G.; SOUZA, F.S.; SPINELLI, A.; GIOACOMELLI, C.; FIGUEROA, C.A.; BAUMVOL, I.J.R.; BASSO, R.L.O. Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**. V. 130, 147-153, 2011.

SANDU, C.S.; MEDJANI, F.; SANJINÉS, R.; KARIMI, A.; LÉVY, F. Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite. **Surface & Coatings Technology**. V.201, 4219 – 4223, 2006.

SILVA, A.L. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. Belo Horizonte, 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares). Universidade Federal de Minas Gerais.

SCHULSON, E.M. Review: electron channelling patterns in scanning electron microscopy. **Journal of Materials Science**. V.12, 1071-1087, 1977.

TAYLOR, S.R.; GILEADI, E. Physical Interpretation of Warburg Impedance. **Corrosion Science**. V.51, 664-671, 1995.

TENTARDINI, E.K. **Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos**. Porto Alegre, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

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

THOMAS, S. **Fabrication of thin films and nano columns structures of Fe-Ni amorphous alloys and modification of its surface properties by thermal annealing and swift heavy ion irradiation for tailoring the magnetic properties**. India, 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia). Cochin University of Science and Technology.

TORRES, E.A.; RAMÍREZ, A.J. In situ scanning electron microscope. **Science and Technology of Welding and Joining**. V. 16, n.1, 68-78, 2011.

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

WANG, Q.; ZHOU, F.; KWOK-YAN LI, L.; YAN, J. Influence of carbon concentration on the electrochemical behavior of CrCN coatings in simulated body fluid. **Surface & Coatings Technology**. V.265, 16-23, 2015.

WANG, Y.; LI, K.Y.; JIAO, J.; QU, S.J.; LUO, Q.; SHEN, J. The effect of residual stress on the electrochemical corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions. **Surface & Coatings Technology**. V. 302, 27-38, 2016.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1ªed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

YAO, C.; CHEN, W.; ZHU, T.; TAY, S.L.; GAO, W. A study on corrosion behavior of magnetron sputtered Zr-Mg coating deposited onto electro-galvanized steel. **Surface & Coatings Technology**. V.249, 90-96, 2014.

YE, F.; LI, Y.; SUN, X.; YANG, Q.; KIM, C-Y.; ODESHI, A.G. CVD diamond coating on WC-Co substrate with Al-based interlayer. **Surface & Coatings Technology**. V. 308, 121-127, 2016.

## ANEXO

1) Resultados da análise semi-quantitativa que comprovam os dados da Tabela 4:

a) ZrSiN-a

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Carbon	K-series	18.04	28.53	56.10	7.55
Zirconium	L-series	32.79	51.86	13.43	3.77
Nitrogen	K-series	5.94	9.40	15.85	3.36
Silicon	K-series	0.45	0.70	0.59	0.15
Oxygen	K-series	6.01	9.50	14.03	2.91
Total:		63.22	100.00	100.00	

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C 6	K-series	27.11	37.62	59.09	3.72
O 8	K-series	10.78	14.96	17.64	1.69
N 7	K-series	8.32	11.55	15.56	1.64
Zr 40	L-series	25.37	35.22	7.28	0.98
Si 14	K-series	0.47	0.65	0.44	0.05
Total:		72.05	100.00	100.00	

		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C 6	K-series	25.24	36.74	58.01	3.49
O 8	K-series	10.40	15.14	17.94	1.64
N 7	K-series	8.24	12.00	16.25	1.61
Zr 40	L-series	24.38	35.49	7.38	0.94
Si 14	K-series	0.44	0.64	0.43	0.05
Total:		68.70	100.00	100.00	

b) ZrSiN-b

			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	29.80	38.01	57.85	3.98
O	8	K-series	12.25	15.62	17.85	1.86
N	7	K-series	10.37	13.23	17.26	1.89
Zr	40	L-series	25.28	32.25	6.46	0.98
Si	14	K-series	0.70	0.89	0.58	0.06
Total:			78.39	100.00	100.00	

			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	31.07	41.83	61.29	4.07
N	7	K-series	9.62	12.96	16.28	1.78
O	8	K-series	10.95	14.74	16.21	1.68
Zr	40	L-series	22.03	29.67	5.72	0.85
Si	14	K-series	0.59	0.80	0.50	0.05
Total:			74.26	100.00	100.00	

			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	25.92	38.28	58.08	3.48
N	7	K-series	9.22	13.61	17.71	1.69
O	8	K-series	10.29	15.20	17.31	1.59
Zr	40	L-series	21.80	32.20	6.43	0.85
Si	14	K-series	0.48	0.71	0.46	0.05
Total:			67.71	100.00	100.00	

c) ZrSiN-c

			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	25.46	39.47	59.94	3.47
N	7	K-series	9.63	14.94	19.45	1.79
O	8	K-series	7.46	11.57	13.19	1.25
Zr	40	L-series	21.05	32.64	6.53	0.82
Si	14	K-series	0.89	1.38	0.90	0.07
Total:			64.50	100.00	100.00	

			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	29.93	40.64	61.24	4.04
N	7	K-series	10.50	14.26	18.43	1.97
O	8	K-series	8.45	11.48	12.98	1.41
Zr	40	L-series	23.64	32.11	6.37	0.92
Si	14	K-series	1.11	1.51	0.97	0.08
Total:			73.63	100.00	100.00	

			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	27.51	41.68	62.04	3.69
N	7	K-series	9.38	14.22	18.14	1.76
O	8	K-series	7.55	11.44	12.78	1.26
Zr	40	L-series	20.62	31.24	6.12	0.80
Si	14	K-series	0.94	1.43	0.91	0.07
Total:			66.01	100.00	100.00	