



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Piauí- IFPI
Pró-Reitoria de Pesquisa e Inovação
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Mestrado em Engenharia de Materiais

Dissertação de Mestrado

Deposição de dióxido de Titânio (TiO_2) em aço duplex por
gaiola catódica: Influência H_2/Ar .

Rudy Falcão Lopes

Teresina-PI.
2015.

Rudy Falcão Lopes

Deposição de dióxido de Titânio (TiO₂) em aço duplex por
gaiola catódica: Influência H₂/Ar.

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Instituto Federal Do Piauí - IFPI
Como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia de
Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

Co-Orientador:

Prof. Dr. Francisco Eronir Paz dos Santos.

Teresina-PI.

2015.

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico – IFPI
Biblioteca Dr. Francisco Montojos

L864d
Lopes, Rudy Falcão

Deposição de dióxido de Titânio (TiO₂) em aço duplex por gaiola catódica:
Influência H₂/Ar. / Rudy Falcão Lopes. Teresina : IFPI, 2015.
77f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí, Curso Engenharia de Materiais. Teresina, 2015.

Orientador: Profº. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

1. Deposição. 2. Gaiola catódica. 3. Filme fino. I. Título.

CDD 620.11



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PIAUI
Campus Teresina - Central



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
DIRETORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
Praça da Liberdade, 1597 - Centro - Teresina - PI CEP. 64.000-040
Fone: (86) 3215-5225 Fax: (86) 3215-5206 endereço eletrônico: <http://ppgem.ifpi.edu.br/home>

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) EM AÇO DUPLEX POR
GAIOLA CATÓDICA: INFLUÊNCIA H₂/Ar."

ALUNO: RUDY FALCÃO LOPES

DATA: 22 de outubro de 2015

Este trabalho foi julgado adequado e aprovado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí:

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana

Coordenador do PPG-EM/IFPI-Campus Teresina Central

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

Orientador

Prof. Dr. EUTRÓPIO VIEIRA BATISTA

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

Avaliador Interno

Prof. Dr. JOSÉ MILTON ELIAS DE MATOS

Universidade Federal do Piauí

Avaliador Externo

Teresina-PI, 22 de outubro de 2015.

Dedicatória

Dedico este trabalho as minhas filhas Larissa, Vitória e Maria Eduarda pelo carinho e estímulo dado a esse fim e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para sua concretização.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por tornar possível a realização deste trabalho.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa pela confiança, amizade, incentivo, dedicação, paciência e orientação na elaboração e desenvolvimento deste trabalho.
- Ao PPGEM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do IFPI.
- A todos os professores do PPGEM-IFPI pelos ensinamentos transmitidos.
- Aos alunos de iniciação científica pelo auxílio nos tratamentos térmicos.
- CAPES/FAPEPI pelo apoio financeiro.
- Aos professores Bartolomeu, Eronir e Milton da Universidade Federal do Piauí – UFPI pela ajuda na caracterização dos filmes.
- Ao amigo Xavier pela ajuda na tabulação dos dados.
- Ao amigo Wanderson pela valorosa ajuda na discussão dos dados.
- A turma do mestrado pelas interações, discussões, confraternizações e amizade no período de cumprimento dos créditos.
- A todos aqueles que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

*“A persistência é o melhor caminho do êxito”.
(Charles Chaplin)*

RESUMO

Este trabalho visou depositar filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) em substrato de aço inoxidável duplex através da técnica de deposição em gaiola catódica. A escolha dessa técnica foi motivada por possibilitar tratamento superficial em temperatura mais baixa e eliminar defeitos que ocorrem frequentemente em altas temperaturas nesse processo, bem como, revestir uma grande variedade de substratos. Na produção do filme se utilizou uma gaiola de titânio como alvo que foi posta numa câmara de plasma de tensão contínua DC e no interior da gaiola foi colocado o substrato de aço inoxidável duplex. A temperatura de tratamento foi mantida constante a 450°C para que se pudesse avaliar a influência da atmosfera (H_2/Ar) no processo de produção do filme. Para a caracterização do filme de TiO_2 foi utilizado a espectroscopia Raman e a difração de raios X em ângulo rasante além de ensaios de corrosão. Os resultados indicaram que proporção entre H_2/Ar afetam a cristalinidade e a capacidade protetiva do filme dentre outras.

Palavras chaves: Deposição. Gaiola catódica. Filme fino.

ABSTRACT:

This study aimed to deposit thin films of titanium dioxide (TiO₂) in duplex stainless steel substrate by cathodic deposition technique cage. The choice was motivated by this technique possible surface treatment at a lower temperature and eliminates defects that occur often at high temperatures in this process as well, coating a large variety of substrates. In the production of the film was used as a cage titanium target was set in a continuous voltage DC plasma chamber and the interior of the cage was placed duplex stainless steel substrate. The treatment temperature was held constant at 450°C so that it could evaluate the influence of the atmosphere (H₂/Ar) in the film production process. For the characterization of the TiO₂ film was used Raman spectroscopy and X-ray diffraction grazing angle in addition to corrosion tests. The results indicated that ratio H₂/Ar affect the crystallinity and protective capacity of the film among others.

Keywords: Deposition. Cage Cathodic. Thin film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Gráfico mostrando a passividade dos aços-cromo numa atmosfera industrial durante 10 anos.	14
Figura 1.2 - Microestrutura típica dos aços inoxidáveis. Em a) microestrutura ferrítica, b) martensítica, c) austenítica d) duplex.....	16
Figura 1.3 - Visão tridimensional da microestrutura do aço duplex. A fase escura é a ferrita e o ataque químico foi Beraha II.	20
Figura 1.4 Microscopia eletrônica de varredura de um filme de TiO_2 substrato de vidro borossilicato.....	22
Figura 1.5. Representação esquemática das etapas de formação de um filme.	23
Figura 1.6 - Estruturas cristalinas das fases Anatase e Rutilo do TiO_2	25
Figura 1.7 - Imagens mostrando a forma dos minerais de ilmenita (FeTiO_3) B, rutilo em C e anatase D. em A o dióxido de titânio na forma pura.	25
Figura 1.8 - Curva característica da voltagem X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.....	28
Figura 1.9 – Processo físico de deposição PVD pelo método evaporação por feixe de elétrons (e-beam).	29
Figura 1.10 – Esquema do processo de sputtering. O íon do gás é acelerado para o alvo colide com ele, ejeta material que se deposita sobre o substrato.....	31
Figura 1.11- Vistas do corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.	32
Figura 1.12 – Esquema de um espectrômetro Raman.....	33
Figura 1.13 - Esquema representando o espalhamento de luz..	33
Figura 1.14 - Esquema de uma difração de raios X.	35
Figura1. 15- Esquema de uma difração de raio X na geometria Bragg-Betano.	36
Figura 1.16- Configuração da difração de raios-X em incidência rasante..	36
Figura 1.17 - Alguns aspectos da corrosão segundo a morfologia.....	39
Figura 1.18 – representação de contornos de grãos exibindo o empobrecimento de cromo.	40
Figura 1.19 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.....	41
Figura 1.20- Curva de polarização e extrapolação de Tafel do ferro em meio ácido	42
Figura 21- Micrografia óptica mostrando a microestrutura do	44
Figura 2.22 - Configuração da gaiola utilizada e a forma como ela foi.....	45
Figura 2.23 – a) Esquema do reator de plasma. b) vista de perfil do reator em funcionamento.....	46

Figura 3.24 - Espectro Raman amostras A, B e C tratadas na temperatura de 450°C numa atmosfera contendo 20% H_2 /60%Ar/20% O_2	52
Figura 3.25 - Difrátogramas das amostras A, B e C submetidas a atmosfera 20% H_2 /60%Ar/20% O_2 na temperatura de 450°C.	54
Figura 3.26- Curvas e polarização potenciodinâmica das amostras GHI tratadas em 1h, 2h e 4h a 450°C.	55
Figura 3.27- Espectro Raman das amostras D, E e F submetidas a atmosfera de 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 . Tratadas a 450°C nos tempos 1h, 2h e 4h.	57
Figura 3.28- Difrátograma da amostra D tratada a 450°C durante 1h na atmosfera com 40% H_2 /40%Ar/20% O_2	58
Figura 3.29- Difrátograma da amostra E tratada a 450°C durante 2h na atmosfera contendo 40% H_2 /40%Ar/20% O_2	59
Figura 3.30 - Difrátograma da amostra F tratada a 450°C durante 4h	59
Figura 3.31 - Difrátogramas das amostras D, E e F submetidas a atmosfera com 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 . Tratadas a 450°C nos tempos 1h, 2h e 4h.	60
Figura 3.32- Curvas e polarização potenciodinâmica das amostras DEF tratadas em 1h, 2h e 4h a 450°C.	61
Figura 3.33- Espectro Raman das amostras G, H e I submetida à atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 na temperatura de 450°C nos tempos 1h, 2h e 4h.	62
Figura 3.34 – Espectro Raman das amostras nos tempos de 1h (a), 2h (b) e 4h (c) com concentração de hidrogênio e argônio diferente em cada atmosfera.	63
Figura 3.35 - Difrátograma da amostra G tratada a 450°C durante 1h na atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2	64
Figura 3.36 - Difrátograma da amostra H tratada a 450°C durante 2h na atmosfera	65
Figura 3.37 - Difrátograma da amostra I tratada a 450°C durante 4h na atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2	66
Figura 3.38- Difrátogramas das amostras G, H e I submetidas a atmosfera contendo 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 tratadas a 450°C.	66
Figura 3. 39- Curvas e polarização potenciodinâmica das amostras G, H e I tratadas em 1h, 2h e 4h a 450°C.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex de maior utilização em peças fundidas.	18
Tabela 1. 2 - Composição química dos principais elementos de liga constituintes dos aços duplex %peso.	18
Tabela 1.3 - Estrutura cristalina e parâmetro das fases principais do TiO_2	27
Tabela 2.4 - Composição química dos principais constituintes do substrato, médias (%peso).	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1- Efeito dos elementos de liga adicionado ao aço.	19
Quadro 1.2 -. Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura dúplex com as ligas austeníticas.	20
Quadro 1.3 - Propriedade física de alguns aços duplex.	21
Quadro 2.4 - Condições utilizadas na produção do filme fino de TiO_2	47
Quadro 2.5 – Parâmetros de tempo e proporção utilizados para a deposição no filme de TiO_2	48
Quadro 3.6- Valores médios dos parâmetros de polarização.....	68

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	10
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1 Os aços Inoxidáveis	13
1.2 Aços Inoxidáveis Duplex	17
1.3 Formação de Filmes finos.	21
1.4 O Dióxido de Titânio TiO_2	24
1.4.1 Propriedades físicas e aplicabilidade do TiO_2	26
1.5 O plasma	27
1.6 Deposição física de vapor PVD e Sputtering.....	28
1.7 Deposições em Gaiola Catódica.	31
1.8 Técnicas de caracterização.....	32
1.8.1 Espectroscopia Raman	32
1.8.2 Difração de raio X - DRX	34
1.8.3 Corrosão aspectos gerais.....	37
MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
2.1. Preparação das Amostras	44
2.2 Preparação das gaiolas catódicas.....	45
2.3 Equipamentos de deposição por plasma.....	46
2.4 Parâmetros do processo de deposição por plasma.	47
2.5 Espectroscopias Raman.....	48
2.6 Caracterizações por difração de raios-X em ângulo rasante (GIXRD).	48
2.7 Ensaio de corrosão.	49
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
3.1 Da Atmosfera contendo $20\%\text{H}_2/60\%\text{Ar}/20\%\text{O}_2$	51
3.1.1 Espectro Raman.....	51
3.1.2 A difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD).....	53
3.1.3 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras ABC submetidas à atmosfera com $20\%\text{H}_2/60\%\text{Ar}/20\%\text{O}_2$ nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura 450°C	54

3.2 Atmosfera contendo 40% H_2 /40%Ar/20% O_2	56
3.2.1 Espectroscopia Raman.	56
3.2.2 A difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD).	57
3.2.3 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras DEF submetidas à atmosfera com 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura 450°C.	60
3.3 Atmosfera contendo 60% H_2 /20%Ar/20% O_2	61
3.3.1 Espectroscopia Raman.	61
3.3.2 A difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD).	64
3.3.3 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras GHI submetidas à atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura de 450°C	67
CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS.....	73

INTRODUÇÃO

A técnica de revestimento de materiais tem sido utilizada largamente na atualidade pelo fato de ela melhorar várias das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais (COSTA, 2014). Do ponto de vista histórico, os filmes finos têm sido utilizados por mais de meio século na fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos ópticos, revestimentos duros de instrumentos, e peças decorativas. Mesmo com a evolução nas últimas décadas, a tecnologia de filmes finos ainda está em um acelerado processo de aprimoramento, devido ser peça-chave para o desenvolvimento de novos materiais (WASA, 2004). Dentre os revestimentos utilizados, os filmes de dióxido de Titânio (TiO_2) têm tido um destaque notável devido à abrangência de sua utilização nos diversos ramos da indústria tais como, a do plástico, do esmalte, das fibras artificiais, dos materiais eletrônicos, catalisadores (ALMEIDA, 2001).

Metais revestidos com filmes de dióxido de titânio têm apresentado um aumento na dureza quando o composto se encontra na fase rutilo e, na resistência à corrosão, tornando-se barreira à oxidação. Estudos recentes mostraram que nanopartículas de dióxido de titânio têm ação antimicrobiana, dando ao estudo desse composto grande relevância também na medicina odontológica, especialmente na confecção de resinas, próteses e implantes. Além do que, a compreensão da transformação de fase (Anatase - Rutilo) do dióxido de titânio (TiO_2) traz significativa relevância para a síntese do Ti.

A técnica de nitretação e deposição em gaiola catódica surgiu como uma tentativa de reduzir os defeitos comuns e recorrentes do processo de nitretação iônica convencional, tais como, efeito de borda e catodo oco (DAULT, 2012). Nessa técnica as partículas ionizadas bombardeiam as paredes internas dos furos de um cilindro (gaiola). Esses furos estão uniformemente distribuídos sobre a superfície da gaiola. O material arrancado se deposita na superfície do substrato que se localiza no interior da gaiola. Esse processo é bastante parecido com a condensação dos vapores de água na superfície de vidros. A técnica se mostra muito promissora devido à redução do custo dos equipamentos, pois os vácuos utilizados podem ser conseguidos com bombas baratas, além de ser utilizada tanto para deposição quanto nitretação em vários substratos. Outro ponto favorável dessa técnica é o

baixo aquecimento do substrato que implica melhorias na adesão do filme, reforçando numa maior aplicabilidade desses revestimentos (DAULT, 2012).

Nesse trabalho, buscou-se estudar a influência da proporção de argônio/hidrogênio na atmosfera de deposição por plasma utilizando a técnica de gaiola catódica. O objeto de investigação foram filmes de TiO_2 depositados na temperatura de 450°C em um substrato de aço inoxidável duplex, em que, buscou-se analisar as influências geradas pela modificação da atmosfera no decorrer do tempo de 1, 2 e 4 horas na composição estrutural do filme de TiO_2 . Na caracterização do filme utilizaram-se as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios – X em ângulo rasante (GIXRD). Ensaaios de corrosão foram realizados nas amostras a fim de analisar alterações na capacidade protetiva do filme devido à proporção dos gases Ar/H_2 .

O trabalho está estruturado em quatro capítulos. No primeiro, encontra-se a revisão bibliográfica abordando somente os aspectos mais relevantes, no segundo, a descrição dos materiais e os métodos utilizados. No terceiro, fazem-se as discussões dos resultados encontrados e no quarto as conclusões propostas, além da remissão para continuidade de estudos.

Capítulo 1

REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

1.1 Os aços Inoxidáveis

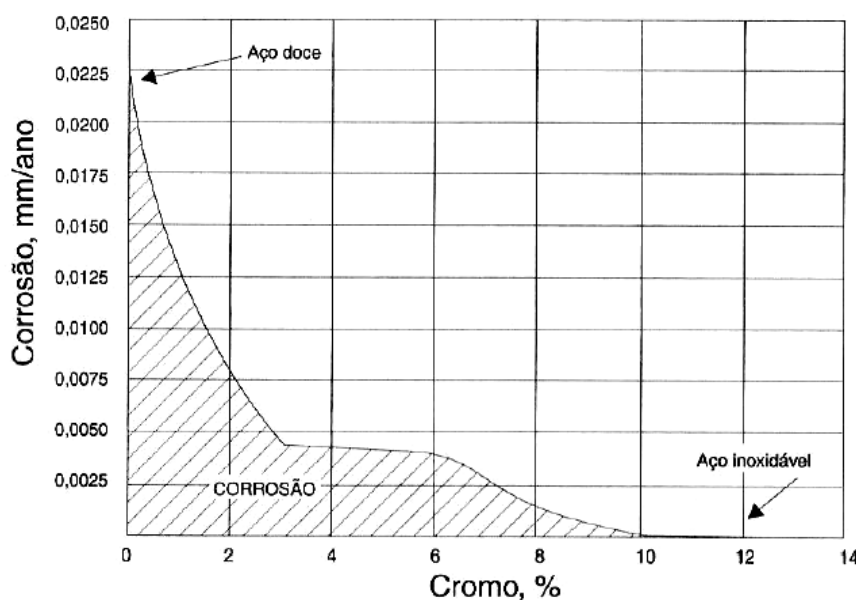
Com a finalidade de suprir suas necessidades básicas (alimento, energia e materiais) o homem tem manipulado materiais encontrados na natureza desde sua existência. No começo, os materiais dispostos na superfície eram suficientes para satisfazê-los. Com o passar do tempo cresce a distribuição da população humana sobre a terra e, com isso, as demandas passaram a exigir mais do que era possível ser coletado numa região, assim surge a necessidade de minerar. A partir daí novos materiais, principalmente os metais, tornaram-se essenciais para as atividades humanas. Esse fato levou sucessivamente o homem à era da pedra, do cobre, do bronze e do ferro. Ao longo dos anos o homem aprendeu a experimentar e a utilizar o conhecimento científico para orientar seus descobrimentos, para projetar e para aprimorar seus materiais (SILVA, 2010).

Foi dessa forma que surgiu, após exaustivos e sistemáticos estudos, o aço que é uma liga entre o ferro e o carbono (Fe-C) e concentra, mesmo nos dias atuais, bastante atenção na melhoria dessa liga. Um notável aprimoramento ocorreu no início do século XX, na busca de resolver o problema da baixa resistência à corrosão apresentado por materiais produzidos com a liga ou que possuíam matriz de ferro. O resultado foi o surgimento *dos aços inoxidáveis*. As pesquisas ocorreram em vários países e suas conclusões foram bastante próximas. Entre 1908 e 1910, no laboratório de físico-química da firma Krupp, em Essen, na Alemanha, o Dr. Eduard Maurer e o Dr. Bruno Strauss trabalharam com aços contendo cromo e aços contendo cromo e níquel. Em 1910, introduziram os aços contendo 35% de níquel e 13 a 14% de cromo, dois anos mais tarde foi reconhecida a patente dos aços *inoxidáveis austeníticos V2A* (V de Versuch, experiência, e A de Austenita) contendo 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono (SILVA, 2010).

Nos Estados Unidos da América, em setembro de 1911, Christiam Dantsizen dava início aos experimentos com ligas contendo 14 a 16% de cromo com baixo teor de carbono (de 0,007 a 0,015%), surgiam os aços *inoxidáveis ferríticos*. Quatro anos após (1915) ele sugeriu a utilização dessa liga na fabricação de turbinas. Na Inglaterra, Harry Brearly, em dois trabalhos não publicados datados de fevereiro e

outubro de 1912 descreveu suas experiências com ligas resistentes à corrosão. As citadas ligas tinham 12,8%Cr e 0,24%C. Estavam descobertos os aços *inoxidáveis martensíticos* (PADILHA e GUEDES, 1994). Chevenard, na França, registrou patentes sobre aços contendo 10 a 15% de cromo e 20 a 40% de níquel entre os anos de 1917 a 1918 (MODENESI, 2001). Certamente a descoberta dos aços inoxidáveis constituiu um enorme salto no desenvolvimento e aprimoramento dos aços. Sua contribuição na indústria química ou nas aplicações em altas temperaturas tem bastante ênfase devido às altas resistências à corrosão (reações químicas naturais que deteriora o material) e à oxidação, fato que viabilizou suas instalações em ambientes agressivos (corrosivos). No entanto, essa nova classe não está totalmente protegida como é o caso dos aços austeníticos que estão sujeitos à corrosão intergranular necessitando de novas pesquisas para seu pleno desenvolvimento (PADILHA e GUEDES, 1994). Atualmente as normas de cada país apresentam diferentes composições e exigências específicas para cada tipo de aplicação.

Figura 1.1 - Gráfico mostrando a passividade dos aços-cromo numa atmosfera industrial durante 10 anos.



Fonte: (CHIAVERINI, 2005).

Nota-se que o cromo é um elemento de extrema importância no combate à corrosão e à oxidação dos aços. Essa característica associa-se ao fenômeno conhecido como passivação, ou seja, a formação de uma camada de óxidos (de

ferro, cromo e de outros elementos de liga presentes na composição do aço). A formação ou não dessa camada, sua impermeabilidade e sua taxa de dissolução no meio corrosivo são os fatores que controlam a resistência à corrosão do material nesse meio (SILVA, 2010). A Figura 1.1 mostra o gráfico que relaciona a corrosão com o teor de Cromo. Desse modo, a composição química dos aços tem interferência direta no desempenho do material. Assim, compreensão dos efeitos de elementos residuais ou elementos de liga se torna imprescindível no estudo dos aços inoxidáveis. O equilíbrio termodinâmico, em temperaturas ambientes, das diferentes fases formadas pelos elementos de liga (Ex. Carbono, Molibdênio, Níquel etc.) é denominado de microestrutura (ver Figura 1.2), e é com base nela que os aços inoxidáveis são classificados em quatro grupos principais, sendo:

i) Aços inoxidáveis ferríticos;

São ligas de Fe-Cr com microestrutura predominantemente ferríticas (ferro α) em qualquer temperatura até sua fusão. Elas têm entre 12 e 30% de cromo e um baixo teor de carbono, em geral, bem inferior a 0,1% não são endurecíveis por têmpera e sua granulação só é refinada pela combinação adequada de trabalho mecânico e recozimento de recristalização. Apresenta boa resistência à corrosão e à oxidação, inclusive em altas temperaturas (MODENESI, 2001).

ii) Aços inoxidáveis martensíticos

Essencialmente ligas de Fe-Cr-C que contêm entre 12 e 18% de cromo e 0,1 e 0,5 de carbono em casos chegando a 1%C, podem ser austenitizadas, portanto, endurecidas por tratamento térmico como a têmpera. Sua resistência à corrosão é inferior aos outros tipos de aços inoxidáveis, mas é satisfatória em meios menos corrosivos (MODENESI, 2001).

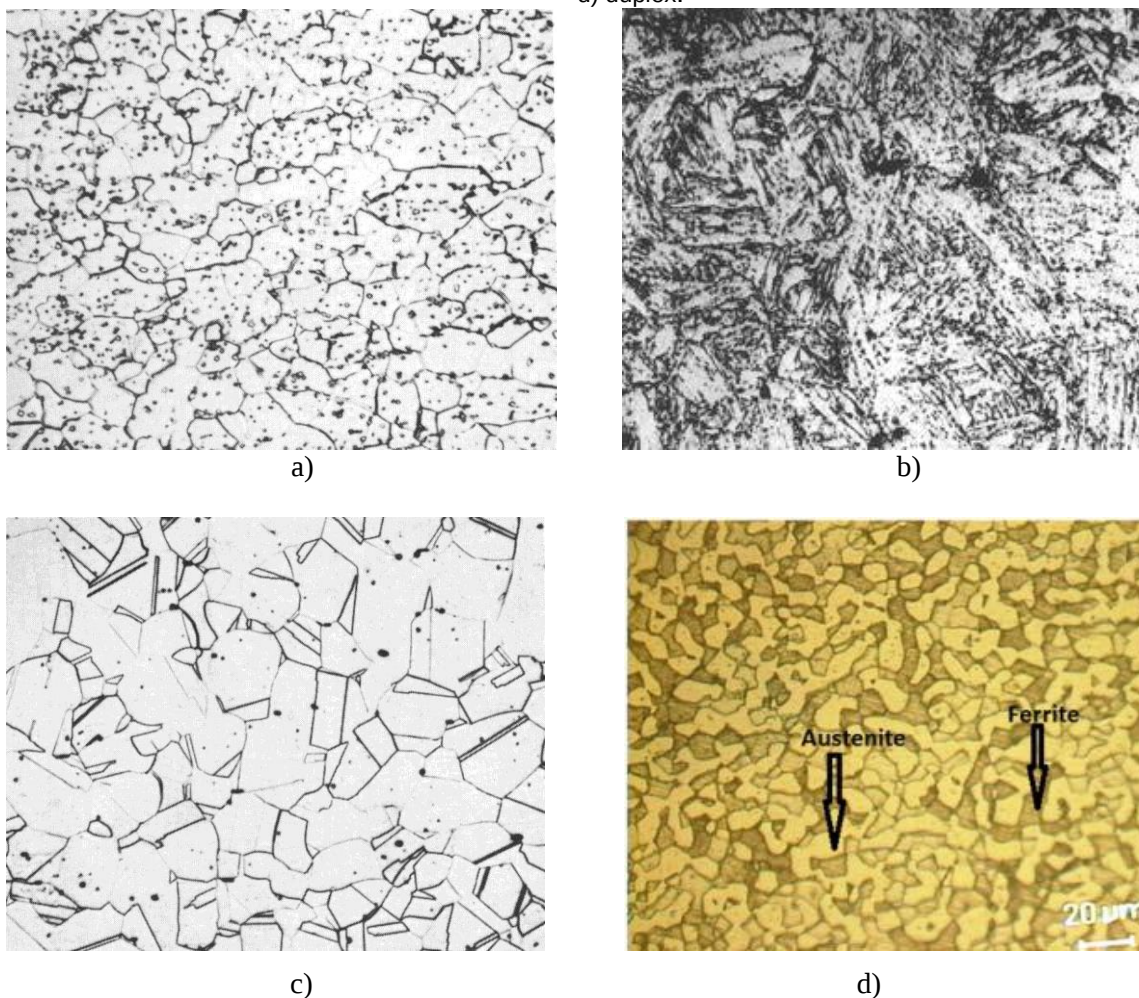
iii) Aços inoxidáveis austeníticos.

Ligas de Fe-Cr-Ni, embora se possa encontrar manganês e nitrogênio como substituto do níquel em parte ou todo, apresenta estrutura predominantemente austenítica e não sendo endurecíveis por tratamento térmico. Contêm cerca de 6 a 26% de níquel, 16 a 30% de cromo, menos de 0,30% de carbono e um teor total de elementos de liga de no mínimo 26%. Devido à presença de um alto teor de cromo e de níquel apresenta alta resistência à corrosão e boa soldabilidade (MODENESI, 2001).

iv) Aços inoxidáveis duplex.

São ligas que contêm 18 a 30% de cromo, 1,5 a 4,5% de molibdênio e adição de outros elementos formadores e estabilizantes da austenita, principalmente o níquel (3,5 a 8%) e o nitrogênio (0 a 0,35%) de forma que a microestrutura desse aço, a temperatura ambiente, tenha partes praticamente iguais de ferrita e austenita (ferro γ). Possui elevada resistência à corrosão e mecânica, boa soldabilidade (MODENESI, 2001). Além das classes anteriormente citadas, existem outras, como por exemplo, os *aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação*. São aços capazes de desenvolver elevados níveis de resistência mecânica pela formação de finos precipitados com ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão e oxidação superiores a de outros aços de resistência similar. O endurecimento por precipitação é conseguido com a adição de elementos como o cobre, titânio, nióbio e alumínio (MODENESI, 2001).

Figura 1.2 - Microestrutura típica dos aços inoxidáveis. Em a) microestrutura ferrítica, b) martensítica, c) austenítica d) duplex.



Fonte: (HANDBOOK, 2013).

1.2 Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis austeno-ferrítico surgiram na França por volta de 1933. Na Companhia Jacob Holtzer, após erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inoxidável do tipo 18%Cr, 9%Ni, 2,5%Mo se obteve uma liga de composição química 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo, que promovia uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica. A descoberta foi patenteada em 1935. Uma patente datada do ano de 1937 denominou de aço inoxidável duplex ou novas ligas inoxidáveis uma liga que continha cobre e que melhorava a resistência à corrosão em meios agressivos. Em 1940, outra patente foi registrada, dessa vez, referente aos aços inoxidáveis duplex contendo cobre e molibdênio, além de descrever um novo processo envolvendo tratamento térmico na faixa de 400°C a 500°C possibilitando o endurecimento desses materiais sem afetar sua resistência à corrosão ou causar fragilidade no material (MARTINS, 2007).

Os aços inoxidáveis duplex são ligas a base de Fe, Cr e Ni com uma microestrutura ferrítica-austenítica a temperatura ambiente. O que caracteriza essa liga duplex é sua microestrutura que apresenta de maneira genérica, distinta e bem definida duas fases aproximadamente iguais em frações e volumes, de tal modo, que elas não se dispersam uma na outra (SOLOMON e DEVINE, 1982 apud ROSSITI, 2000), ou seja, são finos precipitados dentro de uma fase maior. Os aços inoxidáveis duplex são assim denominados por possuírem fases (austenita cúbica de face centrada CFC denotada como fase gama e a ferrita cúbica de corpo centrado CCC denominada de fase alfa) com um teor acima de 12%Cr (em peso) responsáveis pela formação do filme passivo (Cr_2O_3) que protege o material contra o efeito da corrosão dos meios onde são aplicados. A composição química dos aços inoxidáveis duplex é bastante variável, contudo a Tabela 1.1 abaixo mostra os percentuais de maior utilização na maioria dos produtos fundidos.

Tabela 1.1 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex de maior utilização em peças fundidas.

Material	C max	Si max	Mn Max	P max	S max	Cr	Cu	Mo	N	Ni
ASTM A 890 Gr										
3 A	0,06	1,0	1,0	0,04	0,040	24,0 27,0	...	1,75 2,50	0,15 0,25	4,00 6,00
4 A	0,03	1,0	1,5	0,04	0,020	21,0 23,5	1,0 máx.	2,5 3,5	0,10 0,30	4,5 6,5
5 A	0,03	1,0	1,5	0,04	0,040	24,0 26,0	...	4,0 5,0	0,10 0,30	6,0 8,0
SEW 410 W. Nr.										
1.4463	0,07	1,5	1,5	0,045	0,030	23,0 25,0	...	2,0 2,5	...	7,0 8,5
1.4468	0,03	1,0	2,0	0,030	0,020	24,5 26,5	...	2,5 3,5	0,12 0,25	5,5 7,0
1.4515	0,03	1,0	2,0	0,030	0,020	24,5 26,5	0,80 1,30	2,5 3,5	0,12 0,25	5,5 7,0
1.4517	0,03	1,0	2,0	0,030	0,020	24,5 26,5	2,75 3,50	2,5 3,5	0,12 0,25	5,0 7,0

Fonte: (Adaptado de ROSSITI, 2000).

Embora haja uma faixa bem larga nos percentuais de composição dos aços inoxidáveis duplex mais comum, existem de forma genérica alguns percentuais da proporção dos principais constituintes da liga em %p. A tabela 1.2 mostra esses percentuais (ROSSITI, 2000).

Tabela 1. 2 - Composição química dos principais elementos de liga constituintes dos aços duplex %peso.

C	Cr	Ni	Mo	N	Outros elementos de liga
0,02 a 0,10	19,0 a 28,0	3,0 a 8,0	1,5 a 5,0	0,0 a 0,3	Cu, Ti, Nb, W

Fonte: (IFES)

A microestrutura dos aços depende de vários fatores, entre eles, a quantidade dos elementos de liga que estabilizam as fases. De modo geral, podem-se agrupar esses elementos em duas formas. Os estabilizadores da ferrita, sendo: Cr, Mo, Nb, Ti, Si. E os estabilizadores austenita, sendo: Ni, N, C, Cu, Mn. O Quadro 1.1 abaixo traz o resumo dos principais efeitos desses elementos quando adicionados ao aço (YONEKUBO, 2010).

Quadro 1.1- Efeito dos elementos de liga adicionado ao aço.

ELEMENTOS	CONSEQUÊNCIA
Cromo	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta tendência à fragilização (σ a 475°C).
Molibdênio	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a tendência a fragilização (σ a 475°C).
Níquel	Estabiliza a austenita. Aumenta a tenacidade ao impacto.
Manganês	Estabiliza a austenita. Aumenta a solubilidade do nitrogênio. Substitui o níquel.
Cobre	Melhora a resistência à corrosão. Permite endurecimento por tratamento térmico.
Nitrogênio	Estabiliza a austenita. Melhora resistência a corrosão por pite. Aumenta a dureza e resistência mecânica.
Nióbio e Titânio	Melhoram a soldabilidade, se o teor de carbono for alto; porém o Titânio favorece a formação de nitretos.

Fonte: (Adaptado de WEBER apud BALDIN, 2010).

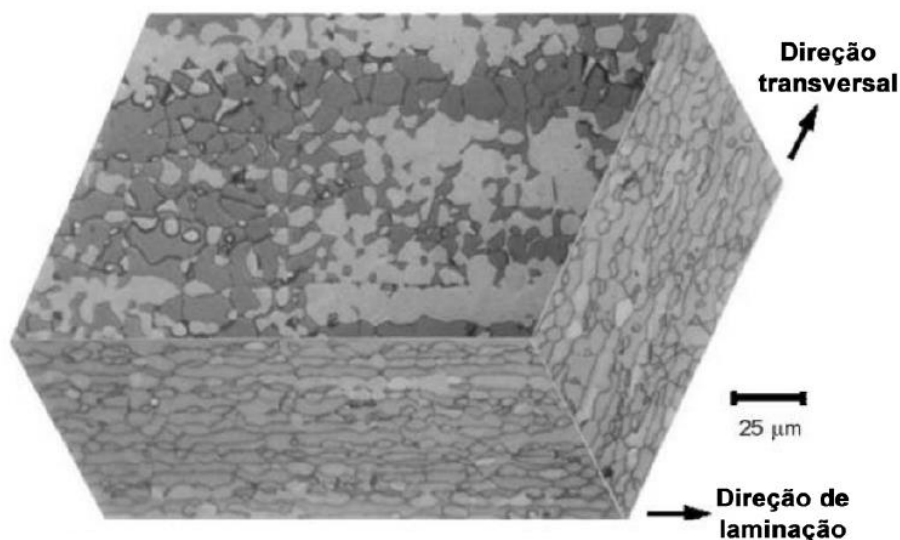
Os aços inoxidáveis duplex têm as mais variadas aplicações na indústria petroquímica, de gás e óleo, de papel e celulose e no controle da poluição industrial. Para tanto, os aços duplex sofreram modificações microestruturais gerando subdivisões uma variedade de novos aços. Essas modificações afetam diretamente as resistências à corrosão. O parâmetro de comparação para a classificação é resistência à corrosão por pitting (PRE) e o teor dos elementos de liga (YONEKUBO, 2010).

- 1- Baixa liga: como o aço 2304, com 0,05-06% Mo e PRE menor que 30.
- 2- Média liga: como o 2205, prelúdio das classes correspondendo de 80% do uso duplex, com PRE entre 30 e 35.
- 3- Alta liga: duplex contendo 25% de Cr, como as ligas 255 e DP-3, PRE entre 35 e 39.
- 4- Superduplex: contendo 25-26% de Cr e com maior teor de Mo e N comparado com as classes de alta liga, incluindo classes como 2507; zeron 100, UR52N⁺ e DP-3W, com PRE maior do que 40.

Esses aços apresentam propriedades semelhantes com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, porém com vantagens superiores. Por exemplo, possuem maior resistência à corrosão sobre tensão do que a classe dos austeníticos, maior tenacidade que os ferríticos e maior resistência do que ambas as classes dos aços inoxidáveis. Além de possuir menor teor de níquel quando comparados com os

austeníticos, mas sem perdas na resistência à corrosão. Essa combinação de baixo teor de níquel e alta resistência à corrosão torna os aços duplex economicamente atrativo. A microestrutura ferrítica surge com o processo de solidificação da ferrita enquanto os núcleos de austenita aparecem a 1300°C nos contornos de grão da ferrita e, logo após dentro dos grãos durante o trabalho a quente onde lamelas de austenita e ferritas alternam entre si. A Figura 1.3 abaixo mostra uma construção tridimensional da microestrutura do aço duplex (YONEKUBO, 2010). Essa combinação de ferrita e austenita dá ao aço duplex boas propriedades físicas e mecânicas como mostram os Quadros 1.2 e 1.3 abaixo.

Figura 1.3 - Visão tridimensional da microestrutura do aço duplex. A fase escura é a ferrita e o ataque químico foi Beraha II.



Fonte: (YONEKUBO, 2010).

Quadro 1.2 -. Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura dúplex com as ligas austeníticas.

AISI/UNS	Resistência ao escoamento MPa	Resistência à tração MPa	Alongamento Mínimo, %	Dureza Vickers	Microestrutura
304L	210	515-680	45	155	Austenita
316L	220	515-690	40	160	Austenita
S 32304	400	600-820	25	230	Dúplex
S 31803	450	680-880	25	260	Dúplex
S 32750	550	800-1000	25	290	Dúplex

Fonte: (SENATORE et al, 2007).

Quadro 1.3 - Propriedade física de alguns aços duplex.

Material	UNS	Calor Específico J/kg°C			Condutibilidade Térmica W/m°C		
		20°C	200°C	400°C	20°C	200°C	400°C
Ferrítico	S43000	460	540	580	17	22	23
Austenítico	S30400	480	510	540	14	17	20
Dúplex	S32304	490	530	590	16	18	21
	S31803	480	530	590	14	17	20
	S32750	480	530	580	14	17	20

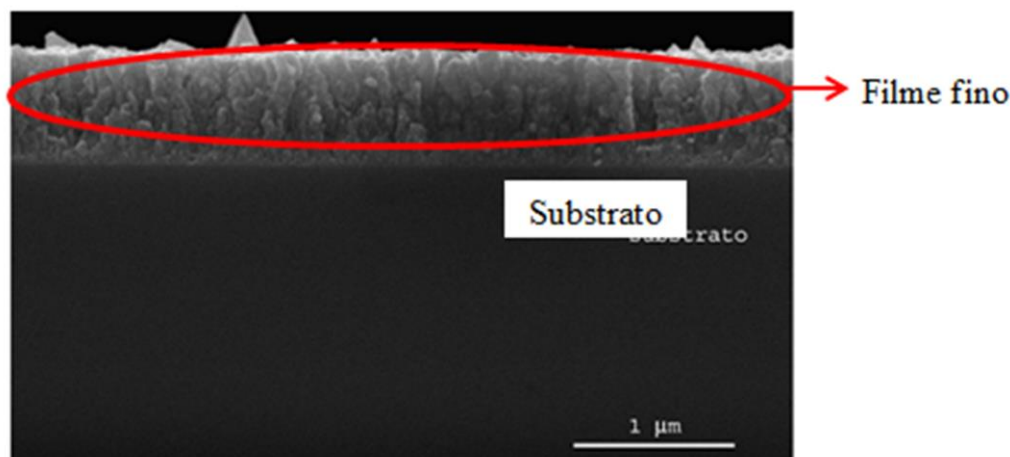
Fonte: (SENATORE et al, 2007).

1.3 Formação de filmes finos.

O revestimento com filmes finos data da Idade do metal. Considera-se que o antigo ofício de moldar o ouro tenha sido praticado continuamente durante pelo menos quatro milênios. A grande maleabilidade do ouro permite a ele ser moldado em folha extremamente finas enquanto mantém sua beleza e resistência à corrosão. Os egípcios parecem ter sido os primeiros praticantes da arte do revestimento com ouro e douramento, pois muitos exemplos de estatuário, coroas reais etc. atestam o nível de habilidade alcançado na época. Filmes finos são fabricados pela deposição de partículas (átomos, moléculas, íons) individuais num substrato (OHRING, 2002).

Filmes finos desempenham uma função essencial em dispositivos de circuitos integrados, nas conexões das regiões ativas, na comunicação, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, na proteção de superfícies, como fonte de dopante ou como barreira para a dopagem. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor (TATSCH, 2000).

Figura 1.4 Microscopia eletrônica de varredura de um filme de TiO_2 substrato de vidro borossilicato.



Fonte: (PILLIS, 2009).

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície, pois a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição. Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais:

- I) Crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo.
- II) Crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

No caso I têm-se a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

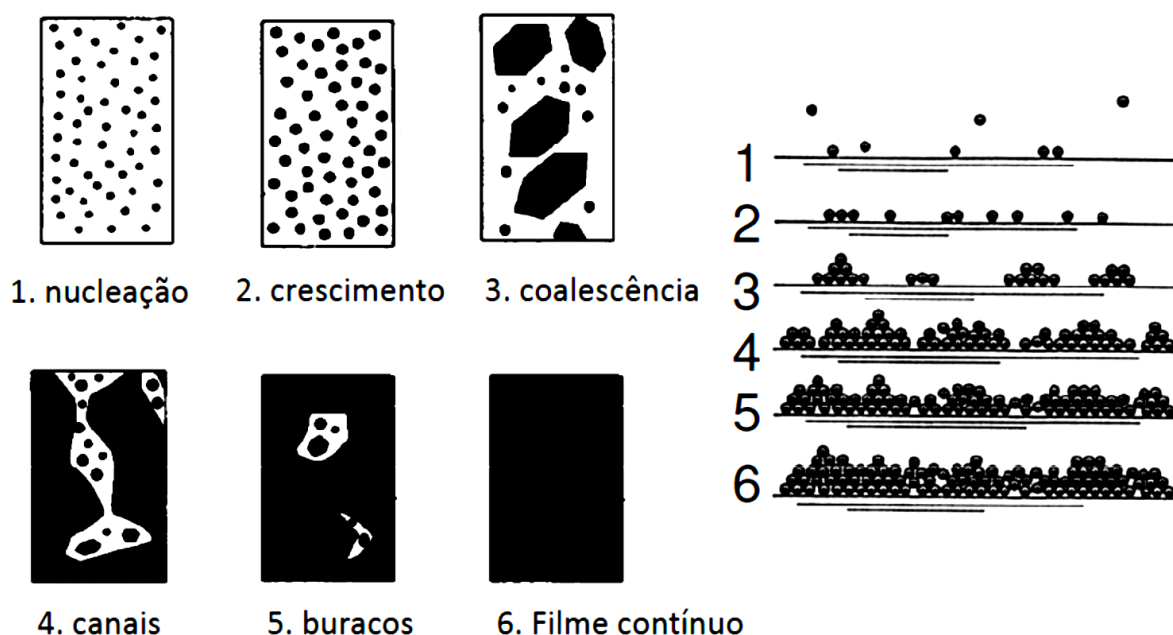
O caso II pode ser subdividido em três subgrupos:

- 1) Deposição química a partir da fase vapor denominado de CVD do inglês Chemical Vapor Deposition onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes que se depositam na superfície do substrato.
- 2) Deposição física a partir da fase vapor denominada de PVD, também do inglês *Physical vapor deposition*, em que as espécies que formaram o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), na forma vapor elas se deslocam até o substrato onde se condensam e dão início a formação do filme. A atmosfera do processo é mantida em baixa pressão a fim de aumentar o livre caminho médio das espécies que constituíram o

filme. 3) Deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato (TATSCH, 2000).

Os filmes são formados pela condensação/solidificação de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados do material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato em que as forças de atração eletrostáticas fixam os átomos à superfície. Quando há transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada a adsorção é denominada de química, se isso não ocorrer à adsorção é dita física. Os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos dando início ao processo denominado de nucleação (formação dos núcleos). Esses núcleos são termodinamicamente instáveis e começam a interagir com outros átomos na superfície do substrato fazendo que os núcleos cresçam (formação de ilhas) e, assim, interajam com outros núcleos, ocorrendo a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua e passa a formar canais e buracos em que se pode visualizar o substrato e finalizar com a formação de um filme contínuo (TATSCH, 2000) a Figura 1.5 mostra um esquema do processo.

Figura 1.5. Representação esquemática das etapas de formação de um filme.

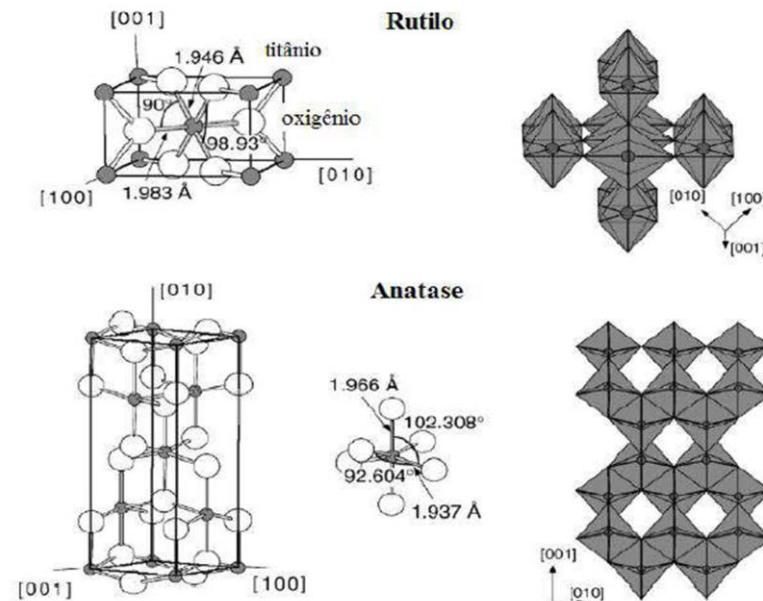


Fonte: (TAMIKI, 2009).

1.4 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é o principal pigmento branco no mundo contemporâneo e tem grande área de aplicação como na da indústria de esmaltes, fibras artificiais, materiais eletrônicos dentre outras. Na área de catálise o interesse no TiO_2 está basicamente na sua aplicação como suporte catalítico. Uma das maiores fontes de extração de TiO_2 é a ilmenita (FeTiO_3), sendo que o Brasil possui uma das maiores reservas mundiais deste minério. As principais ocorrências do mineral são no Maranhão, Rio Grande do Norte, Espírito Santo, São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, sendo que na Bahia e no Rio de Janeiro, encontram-se as maiores concentrações de ilmenita (ALMEIDA, 2001).

O TiO_2 apresenta-se na forma de um pó branco, quando puro, ultrafino (50 a 100nm) é estável e extremamente insolúvel, possui baixa condutividade térmica, é atóxico, anfótero embora mais ácido que básico e polimorfo (ZOCCAL, 2010). Existe em três formas cristalinas fundamentais: Rutilo e Anatase que são tetragonal e a brookita ortorrômbica. Do ponto de vista comercial apenas as duas primeiras são mais produzidas tendo o pigmento de forma rutilo maior relevância em termos de volume, além de ser termodinamicamente mais estável em altas temperaturas. A anatase e brookita são obtidas em temperaturas menores, porém a brookita é mais estável em condições específicas de pressão e a anatase é mais estável na escala nanométrica, sendo bastante estudada em aplicações de nanotecnologia (BRANDÃO, 2008). As figuras 1.6 e 1.7 mostram, respectivamente, a estrutura cristalina das fases rutilo e anatase, os minerais de rutilo e anatase e ilmenita (FeTiO_3) além do TiO_2 na forma de pó.

Figura 1.6 - Estruturas cristalinas das fases Anatase e Rutilo do TiO_2 .

Fonte: (DIEBOLD, 2003).

Figura 1.7 - Imagens mostrando a forma dos minerais de ilmenita (FeTiO_3) B, rutilo em C e anatase D. em A o dióxido de titânio na forma pura.

Fonte: (MELO, 2011).

1.4.1 Propriedades físicas e aplicabilidade do TiO_2

Há um interesse considerável e crescente nas propriedades estruturais, ópticas e de transporte de filmes finos de TiO_2 , devido à grande variedade de suas aplicações tais como: filtro óptico, sensores de gás, membrana cerâmica, catalisador e células solares sensibilizadas, além de considerável interesse para aplicações ópticas, catalíticas, fotocatalíticas e fotovoltaicas devido à sua eletrônica, e propriedades optoeletrônicas, sem falar da excelente estabilidade química, e estrutural. Uma das propriedades físicas do dióxido de titânio é a absorção da radiação UV. O rutilo pode absorver comprimentos de onda próximos ao visível o tornando mais ativo como fotocatalisador.

Contudo, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia entre as duas fases do dióxido de titânio (PAZ, 2012). É um semicondutor tipo-n com gap da anatase em torno de 3,2 eV e do rutilo 3,0 eV, embora estudos têm mostrado que o tamanho do grão possa aumentar ou diminuir o gap das fases (ARAÚJO, 2006). Possuem índices de refração 2,52 e 2,76 para as fases anatase e rutilo, respectivamente, que são maiores que a do vidro favorecendo maior reflexão que transmitância embora, quando aplicado em vidro e plásticos, apresentam propriedades autolimpantes (NETO, 2013). Segundo Bento (2013), o dióxido de titânio melhora a biocompatibilidade do titânio nos processos de osseointegração devido à deficiência de oxigênio que esse composto apresenta o que viabiliza a produção de próteses. O Quadro 1.4 a baixo exibe alguns parâmetros das três fases principais do TiO_2 .

Tabela 1.3- Estrutura cristalina e parâmetro das fases principais do TiO_2 .

FASES CRISTALINAS	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA (Z)	SIMETRIA - REPRESENTAÇÃO	PARÂMETROS DE REDE / Å	DENSIDADE g.cm^{-3}
Anatase	4	tetragonal 	a=b= 3,783 c= 9,510	3,895
Bruquita	8	ortorrômbica 	a= 9,166 b=5,436 c= 5,135	4,123
Rutilo	2	tetragonal 	a=b= 4,593 c= 2,959	4,274

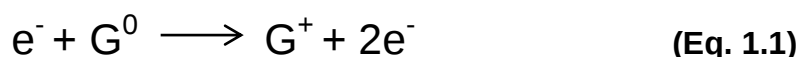
Fonte: (Adaptado de NETO, 2013).

1.5 O plasma

Em 1927, o químico americano, Irving Langmuir usou pela primeira vez o termo plasma para descrever um gás ionizado. Em sua analogia, Langmuir percebeu que o plasma sanguíneo transportava glóbulos vermelhos e brancos através de um fluido que continha elétrons e íons. O fato ocorreu quando ele e seu colega Lewi Tonks investigavam a física e a química de lâmpadas com filamento de tungstênio visando encontrar uma maneira de estender a vida útil do filamento (FITZPATRICK, 2006). Atualmente, O termo *plasma* - também referido como uma descarga elétrica, descarga gasosa ou descarga luminescente - se aplica a um gás contendo espécies neutras e espécies eletricamente carregadas como: elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas (ALVES JÚNIOR, 2001) e constitui 99% do universo conhecido, sendo assim, o quarto estado da matéria. O balanceamento das espécies positivas e negativas, na média, é nula. Isso dá ao plasma a característica de neutralidade em que qualquer desbalanceamento provoca o movimento dos elétrons a fim de retornar ao estado de neutralidade. No processo de produção do plasma um parâmetro muito relevante é o grau e ionização que é fração de espécies neutras que foram ionizadas. Embora, as características do plasma sejam determinadas pelos tipos de átomos e moléculas constituintes, da densidade e do grau de ionização existe uma situação que independe desses parâmetros, a quase neutralidade do plasma que ocorre quando a densidade de espécies negativas se iguala a densidade das positivas (ALVES JÚNIOR, 2001). Desse estado, surge o movimento dos elétrons na busca do equilíbrio. Tal envolvimento do agente causador do desbalanceamento pelas espécies negativas é denominada de

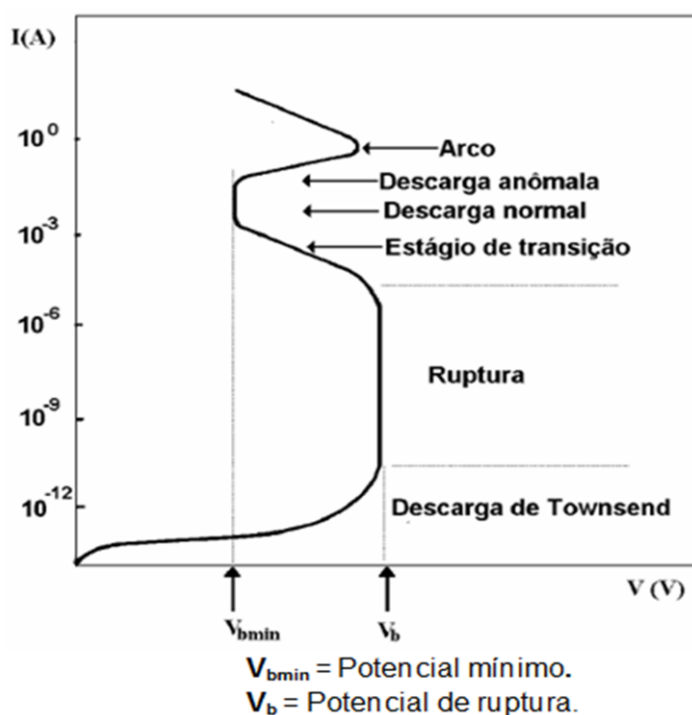
blindagem de Debye. Vale ressaltar que o envolvimento produzido pelas cargas não é estático, mas oscilatório sendo denominado de frequência do plasma.

A produção do plasma ocorre quando se aplica uma tensão contínua DC entre os eletrodos de um sistema hermeticamente fechado numa atmosfera que contém um gás à baixa pressão. A tensão produz um campo elétrico que acelera as partículas da atmosfera que colidem entre si gerando muitas espécies eletrizadas (íons e elétrons). O processo pode ser assim sintetizado pela seguinte equação 1.1:



Onde G^0 representa as espécies neutras e G^{+} os íons do gás. A presença das novas cargas gera uma corrente que varia segundo a tensão aplicada aos eletrodos do sistema de acordo com a curva característica da Figura 1.8.

Figura 1.8 - Curva característica da tensão X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.



Fonte: (ALVES JÚNIOR, 2001).

1.6 Deposição física de vapor PVD e Sputtering.

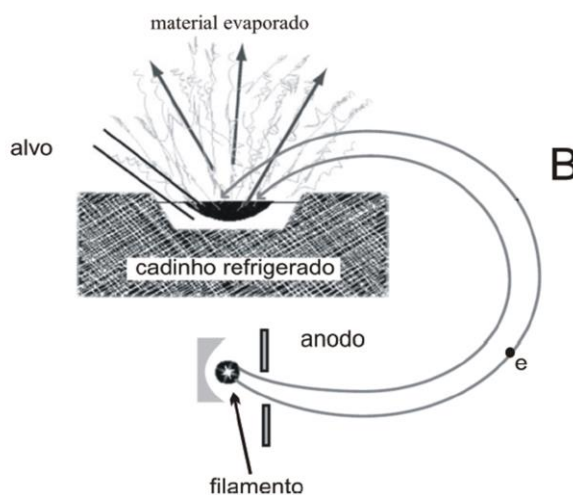
Como dito anteriormente (seção 1.3) as técnicas de deposição de materiais para revestir uma superfície possuem duas categorias a CVD e a PVD. A primeira é um processo químico e enquanto a segunda é físico. Na técnica PVD o material a

ser depositado (alvo) é transformado em vapor por um processo físico térmico ou colisão e direcionados para um substrato num ambiente de vácuo ou plasma gasoso em baixa pressão que se condensa formando uma película (filme) do material. Os processos PVD têm a vantagem de depositarem filmes em temperaturas muito mais baixas do que nos processos de CVD, assim pode-se depositar praticamente todo e qualquer material. Além disso, temperaturas mais altas implicam na inclusão de impurezas e defeitos de interface. A técnica PVD Tem duas categorias distintas a *evaporação* e o *sputtering*.

Evaporação

Os processos de evaporação térmica por aquecedores ou e-beam têm a desvantagem da contaminação do filme pela difusão de material do cadinho, aquecedores, suportes etc. à medida que o material de deposição vai evaporando. Outra limitação deste método são os tipos de materiais que se pode depositar em função dos seus altos pontos de fusão. Um processo típico de evaporação por e-beam está mostrado na Figura 1.9.

Figura 1.9 – Processo físico de deposição PVD pelo método evaporação por feixe de elétrons (e-beam).



Fonte: (MOURA, 2010).

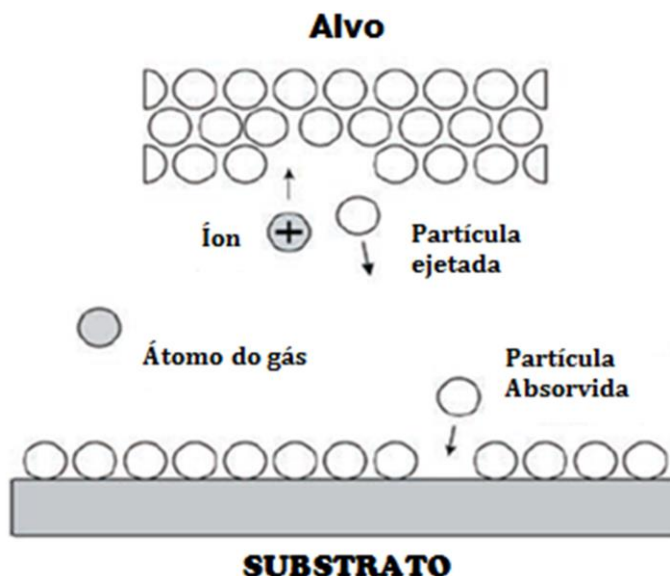
Sputtering.

O sputtering é um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido que nas colisões trocam momento e energia com as partículas que constituem a superfície. Contudo, para que o processo ocorra, é necessário que a energia das partículas incidentes na superfície do material seja superior ou igual à energia de ligação do átomo da superfície (ALVES JÚNIOR, 2001). Quando o material é ejetado ele se deposita sobre o substrato e seu suporte que são colocados em oposição à superfície bombardeada. Essa técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais como Alumínio e suas ligas, Platina, Ouro, Titânio, Tungstênio, ligas de Tungstênio, Molibdênio, Silício, Óxido de Silício e Silicetos. Em relação à técnica de evaporação o sputtering apresenta muitas vantagens, tais como:

- a) Deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande.
- b) Controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo.
- c) Controle das propriedades dos filmes como cobertura de degrau e estrutura de grão.
- d) Limpeza da superfície da amostra por sputtering antes da deposição sem exposição ao ambiente.
- e) Deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos.
- f) Ausência de raios-X (TATSCH, 2000).

É importante ressaltar que, sendo o alvo um dielétrico, a utilização de um campo elétrico oscilante tipo RF se faz necessário. Uma vez que, as espécies positivas irão se concentrar na região em torno e na superfície do dielétrico reduzindo o potencial e, logo, a taxa de deposição, além de comprometer a descarga que alimenta o plasma. Outro fenômeno relevante é quando se deseja depositar um composto oriundo do alvo. Para tanto, usa-se um gás reativo tal como oxigênio e nitrogênio que reagem com os átomos extraídos do alvo. Essa técnica é conhecida como sputtering reativo (reactive sputtering) e foi utilizada nesse trabalho. A figura 1.10 mostra um esquema de como ocorre o sputtering (WASA et al, 2004).

Figura 1.10 – Esquema do processo de sputtering. O íon do gás é acelerado para o alvo colide com ele, ejeta material que se deposita sobre o substrato.



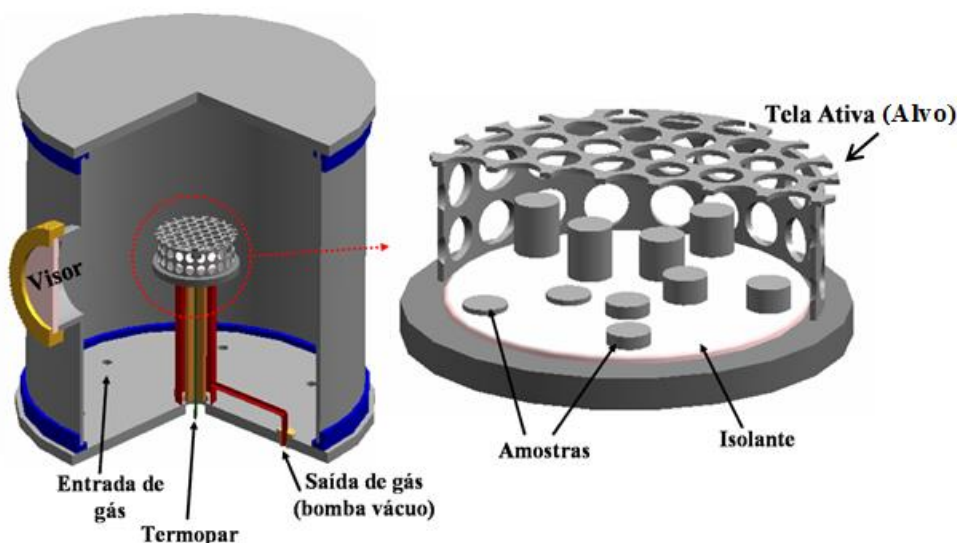
Fonte: (Adaptado de ROSÉN, 2006).

1.7 Deposições em Gaiola Catódica.

A deposição por gaiola catódica veio como um aprimoramento da técnica de nitretação convencional em catodo oco que produzia distorção nas amostras tratadas termicamente a plasma, efeitos de borda dentre outros. Ela gerou a patente PI0603213-3, possui formato de um cilindro com tampa móvel e ambos possuem furos uniformemente distribuídos ao longo da superfície que se assemelha muito a uma gaiola de Faraday. Essa técnica apresenta a formação de multicátodos cilíndricos que se originam devido à diferença de potencial entre as regiões da gaiola. Tal efeito faz que o sputtering ocorra sobre a gaiola (alvo) que possui no interior as amostras a serem tratadas da seguinte maneira: Os átomos que foram arrancados do alvo são direcionados para a superfície das amostras e se implantam ou depositam formando um filme sobre o substrato, mas sem os problemas inerentes da nitretação convencional. Essa técnica se mostra muito promissora, devido à versatilidade de utilização que desde a escolha deposição ou nitretação, bem como, da complexidade geométrica das amostras.

A deposição em gaiola catódica (DGC) é uma técnica bastante recente e tem muito a contribuir com o mundo da pesquisa em materiais (COSTA, 2014). A configuração dessa técnica pode ser vista na Figura 1.11.

Figura 1.11- Vistas do corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.



Fonte: (SOUSA, 2007).

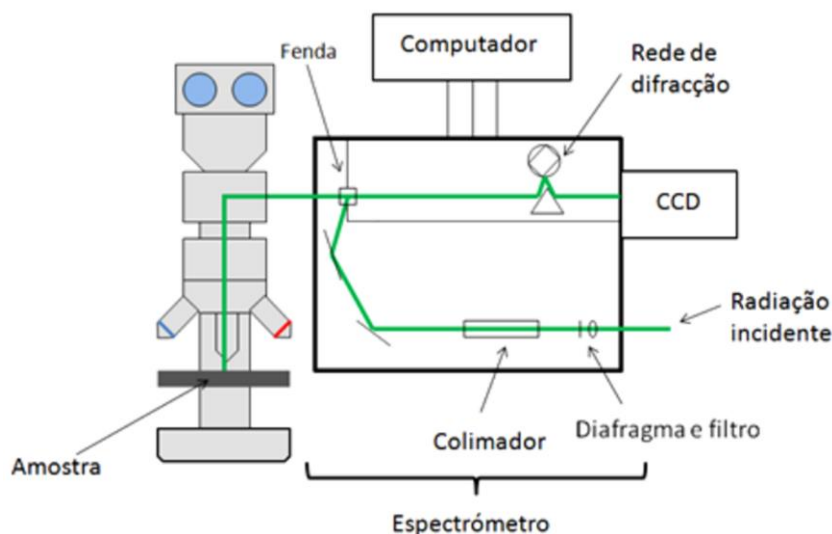
1.8 Técnicas de caracterização.

1.8.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman ocupa hoje uma posição destacada dentre as técnicas usadas na investigação da estrutura microscópica da matéria. Nessa técnica, usa-se uma fonte monocromática de luz que ao atingir um objeto é espalhada por ele gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico (Rayleigh) e não possui muitas informações a cerca do objeto, mas no segundo (espalhamento inelástico ou Stokes) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser monocromática de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto em estudo e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência ou comprimento de onda diferente da incidente ($E = h\nu$ ou $E = h.c.\lambda^{-1}$). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito

Raman(FARIAS, 2011.. A Figura 1.12 mostra o esquema de um espectrômetro Raman.

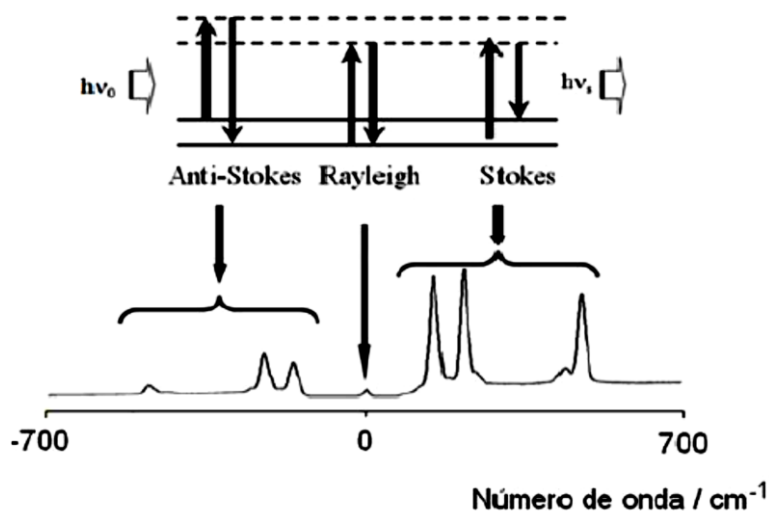
Figura 1.12 – Esquema de um espectrômetro Raman



Fonte: (FERNANDES, 2011).

Essa diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada (Figura 1.13) corresponde à energia que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular (se é cristalino, amorfo, polimorfo) entre outras informações.

Figura 1.13 - Esquema representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios (virtuais ou intermediários), de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtosegundos ou 10^{-15} s) $h\nu_0$ é a energia da radiação incidente e $h\nu_s$ refere-se à radiação espalhada.



Fonte: (FARIAS, 2011).

Nos compostos não há somente um tipo de vibração, uma vez que, geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em uma unidade chamada de *número de onda* e expressa em cm^{-1}) é *chamado de espectro Raman*. Cada espécie química seja um pigmento, corante, substrato etc, fornece um espectro que é como sua “*impressão digital*” permitindo sua identificação com boa exatidão.

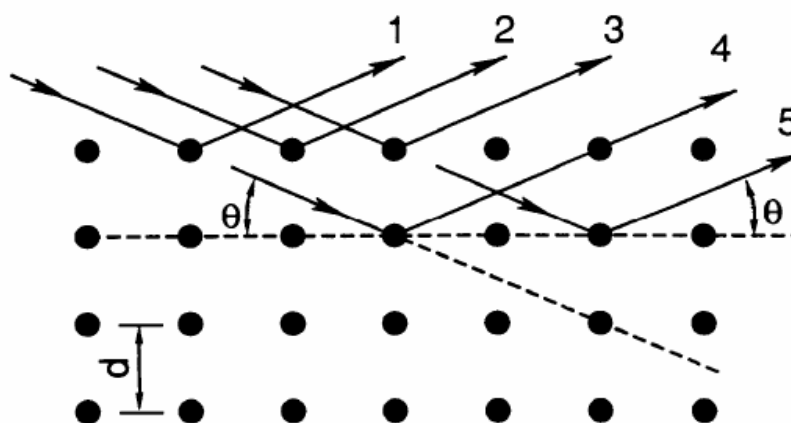
A vantagem da análise por Espectroscopia Raman é devido a pouca ou nenhuma necessidade de preparações das amostras (FARIAS, 2011). As amostras podem ser examinadas em toda uma gama de estados físicos, por exemplo, na forma de sólidos, líquidos ou vapores, substâncias quentes ou frias, em grandes quantidades, na forma de partículas microscópicas, ou como camadas de superfície. Apesar da espectroscopia Raman ser uma técnica menos utilizada do que a espectroscopia de infravermelho, por haver problemas com a degradação da amostra e de fluorescência. Na prática, a espectroscopia Raman moderna é simples, os parâmetros variáveis do instrumento são poucos, a manipulação espectral é mínima e uma interpretação simples dos dados pode ser suficiente (COSTA, 2014).

1.8.2 Difração de raio X - DRX

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os raios X ao atingirem um material podem se espalhar elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente (KAHN, 2009). Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado com os espaçamentos conhecidos entre os planos de átomos, é possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1nm. Desta forma, é possível a caracterização da estrutura cristalina de um material através da difração de raios X (MANSUR, 2004 apud BRANCHER, 2012).

Do ponto de vista físico, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Assim, cada elétron atua como centros de emissão de raios X. A difração de raios X depende da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro que é a ordem de difração, d à distância interplanar para o conjunto de planos índice de Miller (hkl) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. A Figura 1.14 mostra um esquema da difração de raios X (KAHN, 2009).

Figura 1.14 - Esquema de uma difração de raios X.

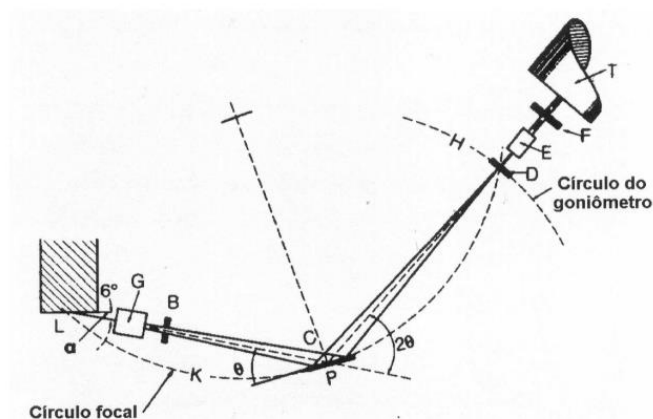


Fonte: (KAHN, 2009).

Na configuração de Bragg ou Bragg-Betano a captação da onda difratada é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico mostrada na Figura 1.15. Os ângulos de incidência são iguais em relação à superfície da amostra policristalina que tem os cristalinos orientados de forma aleatória e homogênea em todas as direções. Os feixes difratados são normalmente expressos através de picos de difração denominados difratogramas (GOBBOS, 2003). Esses permitem obter informações sobre composição química, estrutura cristalina, grau de cristalinidade e tamanho do grão ou partícula a partir das posições, intensidades e largura dos picos de difração. Essas condições se ajustam com boa precisão quando o material analisado está na forma de pó (DAULT, 2012). No entanto, na realização de difração de raios X em filmes finos é adequado utilizar a geometria de Seeman-Bohlin, na

qual o ângulo de incidência é rasante e fixo enquanto o detector faz a varredura de 2θ .

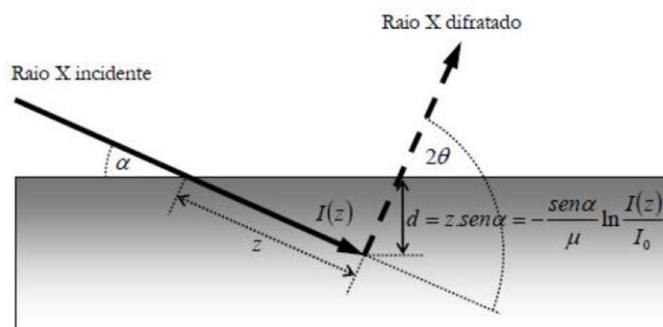
Figura1. 15- Esquema de uma difração de raio X na geometria Bragg-Betano.



Fonte: (GOBBO, 2003)

Essa técnica é chamada de difração de raios X em ângulo rasante GIXRD do inglês Grazzing Incidence X-ray Diffraction e promove um significativo aumento no caminho óptico do feixe no interior do filme, de modo que, a informação estrutural do difratograma é principalmente oriunda do filme. Além do mais, devido à atenuação sofrida pelo feixe ao penetrar no substrato as camadas superficiais contribuem com difratogramas de maneira mais efetiva que as camadas mais profundas (DAULT, 2012). A Figura 1.16 abaixo mostra a geometria da difração para ângulos rasantes. O ângulo α é fixo e se localiza entre o feixe de raios X e a superfície da amostra enquanto o ângulo de varredura do detector varia 2θ , logo, a difração dependerá da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação utilizada (STRAPASSO, 2010).

Figura 1.16- Configuração da difração de raios-X em incidência rasante.



Fonte: (STRAPASSO, 2010).

1.8.3 Corrosão aspectos gerais.

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos (como os aços e suas ligas) ou não metálicos (como plásticos, cerâmicas, concreto e outros). Neste trabalho, aborda-se de maneira moderada sobre a corrosão em materiais metálicos. Em caso de maior interesse, recomenda-se uma consulta às referências citadas no texto.

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos: Segundo o meio e segundo a morfologia (PIMENTA, 2009).

Segundo o meio pode ser:

- Corrosão Eletroquímica.

É o tipo de corrosão mais comum, pois é o que ocorre com os metais, especialmente com ferro (formação de ferrugem), geralmente na presença de água. Mais precisamente, corrosão eletroquímica é o caso em que ocorre um transporte simultâneo de eletricidade (corrente anódica e catódica) através de um eletrólito (solução condutora). Por exemplo, a corrosão em soluções salinas como a água do mar, a corrosão atmosférica, a corrosão em solos etc.

- Corrosão Química.

É o ataque de algum agente químico diretamente sobre determinado material, que pode ou não ser um metal. Ela não precisa da presença de água e não há transferência de elétrons como na corrosão eletroquímica. Por exemplo:

- * Solventes ou agentes oxidantes podem quebrar as macromoléculas de polímeros (plásticos e borrachas), degradando-os.
- * O ácido sulfúrico corrói o zinco metálico.
- * Concreto armado de construções pode sofrer corrosão com o passar do tempo por agentes poluentes.

Segundo a morfologia podem ser:

a) Corrosão Uniforme

É a forma menos agressiva de corrosão. O ataque, neste caso, se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica e, sua penetração média, é igual

em todos os pontos.

b) Corrosão em Placas

Abrange os casos intermediários entre a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Ocorre em algumas regiões da superfície.

c) Corrosão Alveolar

A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

d) Corrosão Puntiforme (pite)

Esse tipo de ataque, assim como a intergranular e intragranular, é uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode se apresentar. Durante a corrosão puntiforme, ou pite, o ataque se localiza num ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando.

e) Corrosão em Frestas

É uma variação da corrosão puntiforme e se apresenta em uniões ou zonas em que a renovação do meio corrosivo só pode ser obtida por difusão (movimento de íons causados por um gradiente de concentração). Esta condição de não renovação do meio corrosivo (estagnação) pode ser obtida também quando se tem sedimentação ou quando se utilizam juntas de material absorvente ou poroso. Essas frestas possuem espessura de poucos centésimos de milímetro ou menor.

f) Corrosão Intergranular

Este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material (contorno de grãos) metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado, como é o caso da corrosão sob tensão fraturante como ocorre com os aços inoxidáveis austeníticos.

g) Corrosão Intragranular ou Transgranular.

Este tipo de corrosão se processa no interior dos grãos cristalinos do material metálico o qual, pela perda de suas propriedades mecânicas, assim como no caso da corrosão intergranular, poderá fraturar à menor solicitação mecânica com efeitos muito mais catastróficos que o caso da intergranular.

h) Corrosão Filiforme

A corrosão filiforme se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam

em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento.

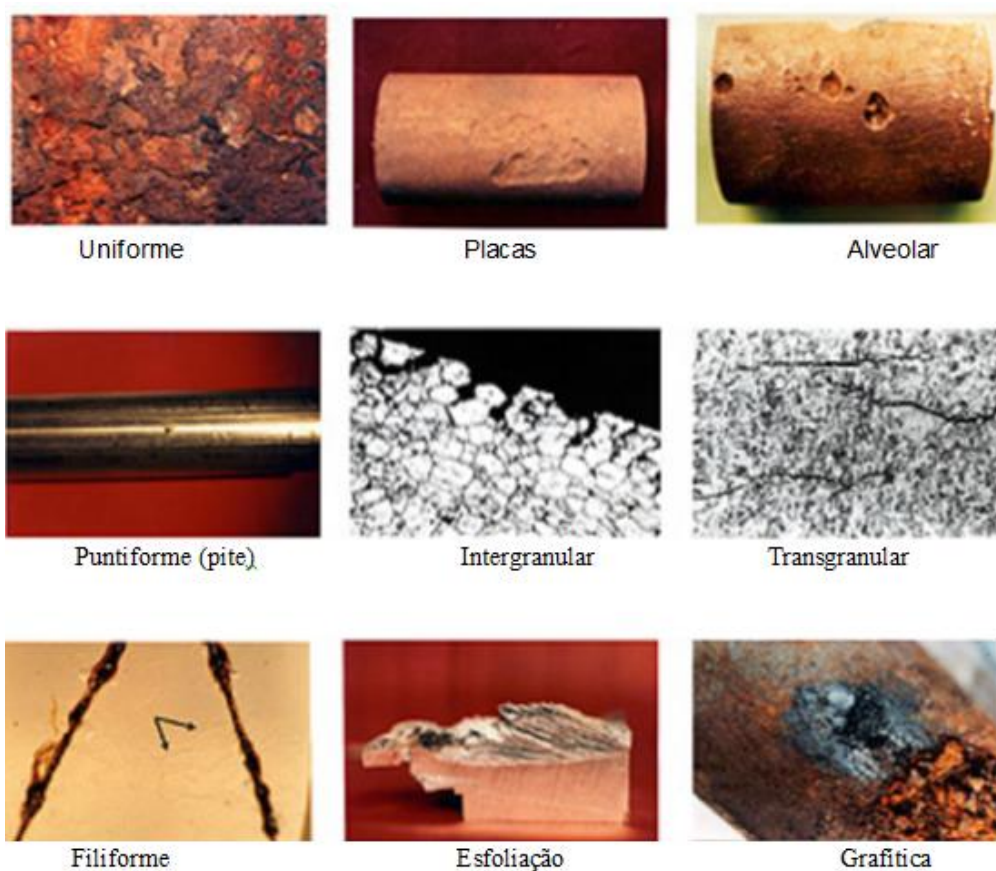
i) Corrosão por Esfoliação

A corrosão por esfoliação ocorre em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando um inchamento do material metálico (PONTE, 2003). A Figura 1.17 mostra alguns dos tipos de corrosão listados segundo a morfologia.

h) Corrosão Gráfica.

É uma corrosão seletiva devido à formação de um par galvânico de grande diferença de nobreza entre dois elementos de uma liga metálica. No caso da corrosão gráfica, que ocorre principalmente nos ferros fundidos cinzentos, temos o grafite que age como área catódica em relação ao ferro e este age como área anódica a ser corroída, ou seja, o ataque seletivo ocorre na matriz do ferro, deixando uma rede de grafite catódica em relação ao ferro.

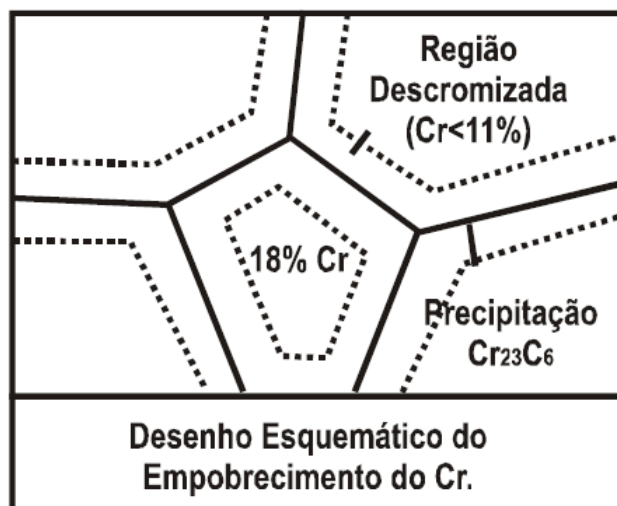
Figura 1.17 - Alguns aspectos da corrosão segundo a morfologia



Fonte: (adaptado de PONTE, 2003)

Alguns aços inoxidáveis austeníticos, quando aquecidos na faixa de temperatura compreendida entre 420 a 870°C, ficam sujeitos ao fenômeno conhecido como sensitização. Nessa temperatura, o cromo e o carbono se combinam para formar carboneto de cromo (Cr_{23}C_6), que se precipitam preferencialmente nos contornos de grão, Figura 1.18. Dessa forma, uma grande quantidade de cromo é removida de uma faixa relativamente estreita e a consequência é uma fragilização desta região que pode ficar com até 2% de cromo ou menos.

Figura 1.18 – representação de contornos de grãos exibindo o empobrecimento de cromo.



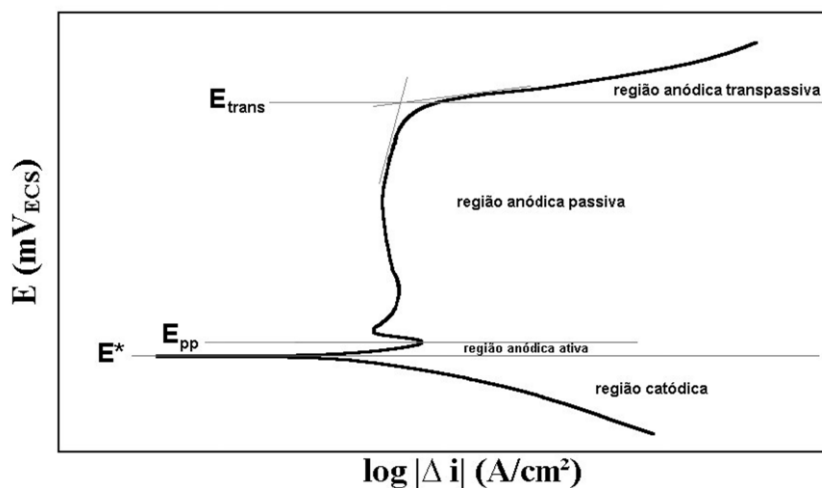
Fonte: (NÚCLEO INOX, 2006)

Desse modo, quanto maior é o teor de carbono no material maior será o teor de cromo removido da solução sólida e, conseqüentemente, maior será a susceptibilidade do material a corrosão intergranular em certos meios (Ex. sulfúricos, nítricos, fluorídricos e outros) (NÚCLEO INOX, 2006).

Existem técnicas eletroquímicas que são fundamentais para o conhecimento e compreensão do processo de corrosão. Elas podem permitir o monitoramento de parâmetros que possibilitam o alerta precoce sobre condições que podem afetar, negativamente, o desempenho e a integridade dos metais (Frankel, 2008 apud LOPES, 2012). As técnicas eletroquímicas podem ser basicamente divididas em dois grupos, (i) as que envolvem a aplicação de correntes contínuas (CC), como é o caso das técnicas de polarização Linear, que geralmente utilizam os métodos de resistência à polarização linear e extrapolação das tangentes de Tafel; e (ii) e as que

envolvem a aplicação de correntes alternadas (CA), como é o caso da espectroscopia de impedância eletroquímica (Lorentz e Mansfeld, 1981 apud LOPES, 2012). A técnica de polarização linear também denominada de potenciodinâmica favorece a obtenção de curvas de polarização através da varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais em que predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a uma taxa de varredura constante. Alguns fatores como a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar na forma das curvas de polarização. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente. Na Figura 1.19, tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, em que podem ser observadas regiões denominadas catódicas e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização (MAGNABOSCO, 2001).

Figura 1.19 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.

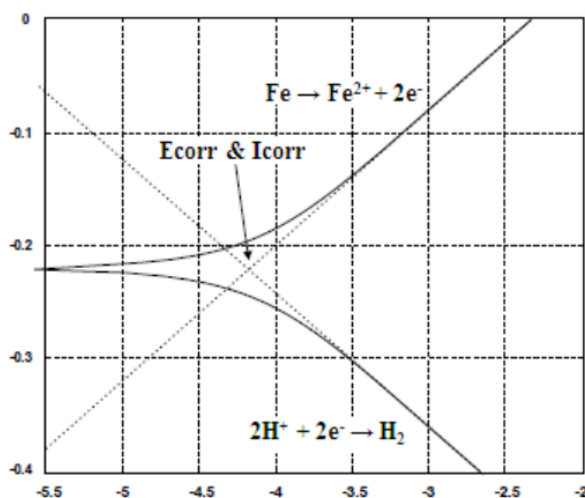


Fonte: (MAGNABOSCO, 2001).

O método da extrapolação das tangentes de Tafel também é baseado na técnica de polarização, e envolve a variação do potencial entre ± 200 a 250mV do potencial de circuito aberto (Frankel, 2008 apud LOPES, 2012). Esta é uma das técnicas mais comumente empregadas na determinação da taxa de corrosão por meio da curva de polarização (Poorqasemi et al., 2009 apud LOPES, 2012). Pelo fato da técnica envolver perturbações maiores, sua principal limitação é não poder ser aplicada em estudos de monitoramento contínuo, já que ocorrem mudanças significativas na superfície dos eletrodos (Lorentz e Mansfeld, 1981 apud LOPES, 2012).

Para que a extrapolação das tangentes de Tafel possa ser aplicada, devem ser levadas em conta as seguintes considerações: (i) as reações anódicas e catódicas devem estar somente sob controle de ativação; (ii) a região de Tafel (50-100mV do PCA) deve ser bem definida; (iii) deve-se assegurar que apenas uma espécie está sofrendo redução e apenas uma espécie está sofrendo oxidação; (iv) a corrosão deve ser uniforme (McCafferty, 2010 apud LOPES, 2012). A extrapolação de Tafel permite obtenção direta dos coeficientes de Tafel catódico (β_c) e anódico (β_a), por meio da inclinação das tangentes traçadas nas curvas catódicas e anódicas, respectivamente (Wolyniec, 2002 apud LOPES, 2012). A intersecção entre essas tangentes fornece o valor da densidade de corrente (i_{corr}) no potencial de corrosão (E_{corr}) como mostrado na Figura 1.20 (LOPES, 2012).

Figura 1.20- Curva de polarização e extrapolação de Tafel do ferro em meio ácido



Fonte: (LOPES, 2012)

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo utilizou-se amostras de aço inoxidável duplex, gaiola catódica de titânio, gerador de plasma, espectroscopia Raman, o ensaio de polarização linear. Este capítulo ainda apresenta as condições de deposição que foram utilizadas.

2.1. Preparação das Amostras

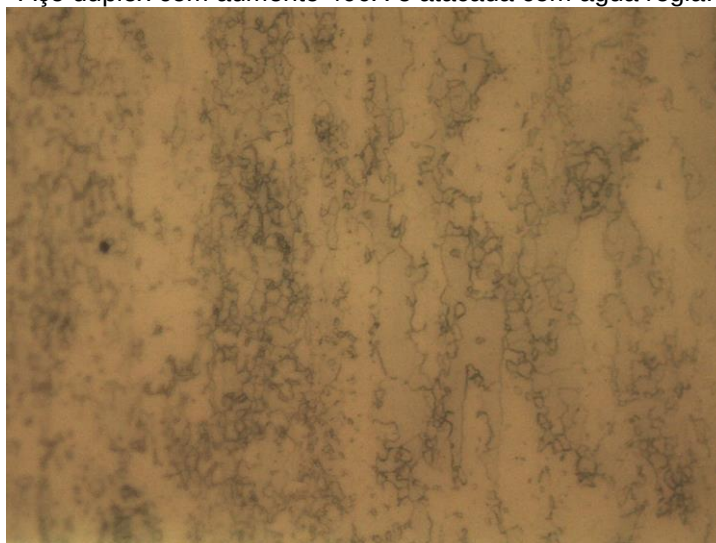
O substrato utilizado para a deposição do dióxido de titânio TiO_2 foi o aço inoxidável duplex com as seguintes dimensões 16 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2 mm de espessura cuja composição química consta na Tabela 2.4 e microestrutura na Figura 2. 21. As amostras foram lixadas com lixas de grão de 360, 400, 600 e 1200mesh, polidas com pasta de diamante de 1μ e em seguida colocadas em um banho de cetona no ultrassom durante 10min e, logo após, secas com secador comum.

Tabela 2.4 - Composição química dos principais constituintes do substrato, médias (%peso).

Fe	C	Cr	Mo	Ni	Mn	Cu	Si	V
66,5	0,0211	22,2	2,86	6,23	1,37	0,111	0,328	0,117

Fonte: (IFES)

Figura 2.21- Micrografia óptica mostrando a microestrutura do Aço duplex com aumento 400X e atacada com água régia.



Fonte: (Autor)

2.2 Preparação das gaiolas catódicas.

As gaiolas foram confeccionadas a partir de uma folha de titânio com 2 mm espessura com as dimensões 45mm x 35mm, de diâmetro e altura, respectivamente. Ela é fechada por discos (tampa da gaiola) também de titânio. Nas paredes da gaiola foram feitos furos com diâmetro de 8mm com a distancia entre centros de furos adjacentes de 9,2mm. A amostra colocada no interior da gaiola é eletricamente isolada devido a utilização de um disco de alumina de 37mm de diâmetro e 3mm de espessura. Antes de ser colocada no reator a gaiola foi lixada (220mesh) e depois submetida a uma solução (50ml de HNO_3 , 25 ml de HF e 425 ml de H_2O) que se encontra num aparelho de ultrassom da marca Sonic-Teck (modelo Ultrasonic Cleaning) para minimizar as impurezas do processo de lixamento e outros. A duração do tempo no ultrassom é de 10min e, logo após, seca em secador comum. A Figura 2.22 mostra a gaiola utilizada e a forma como foi disposta no reator.

Figura 2.22 - Configuração da gaiola utilizada e a forma como ela foi disposta no reator.

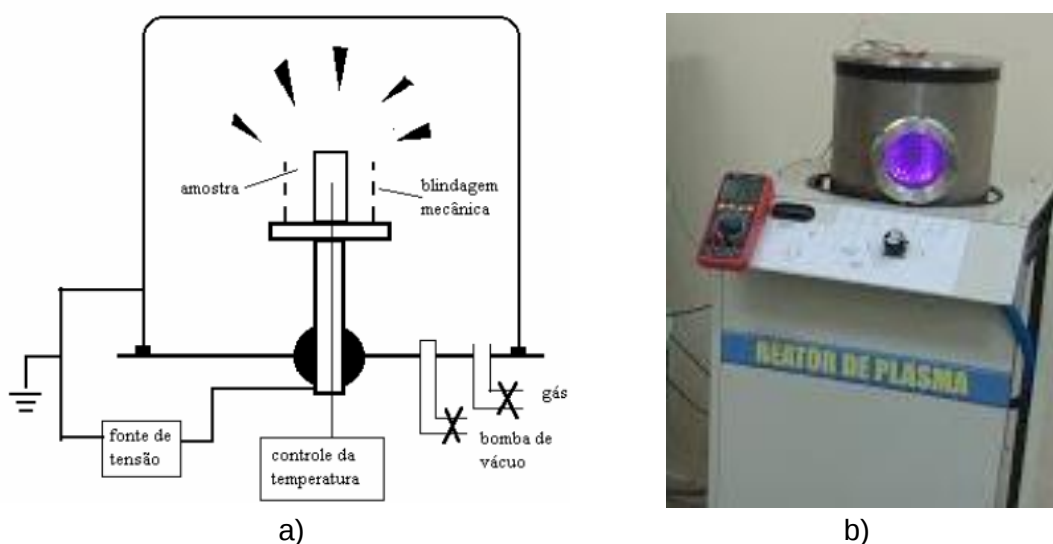


Fonte: (Autor)

2.3 Equipamentos de deposição por plasma.

O equipamento de deposição consiste e uma câmara de vácuo de aço inoxidável na forma de um cilindro, com 300mm de diâmetro por 350mm de altura com 6 mm de espessura, com uma janela de vidro de boro silicato para a observação das amostras. A câmara de vácuo é fechada com uma tampa também de aço inox com 10mm de espessura colocada sobre uma borracha de Fluorocarbono da marca Viton com perfil em “L”. O flange (tampa) inferior dispõe de acessos radiais para conexão do sensor de pressão, conexão da bomba de vácuo, entradas e saídas de gás. Um esquema do equipamento pode ser visto na Figura 2.23.

Figura 2.23 – a) Esquema do reator de plasma. b) vista de perfil do reator em funcionamento.



Fonte: (SOUSA, 2007)

A câmara de vácuo está ligada a vários cilindros de gases (argônio, oxigênio e hidrogênio), a vazão desses cilindros é regulada por um Fluxímetro central da marca MKS modelo 247. O vácuo dessa câmara é obtido com uma bomba rotativa da Edwards, que promove uma pressão de até 0,2mbar. O monitoramento da pressão é feito por um sensor ligado a uma válvula também da Edward do tipo speedivalve. Esta pressão é registrada em um medidor de pressão da Symbol Vácuo.

A potência necessária para abertura de arco elétrico é feita através de um gerador DC ligado a rede elétrica de 220V que converte a corrente alternada em contínua. No intermédio entre o gerador e a câmara de vácuo existem multímetros que fazem a medição da corrente e da tensão registrada na citada câmara.

2.4 Parâmetros do processo de deposição por plasma.

As deposições de dióxido de titânio TiO_2 foram realizada em 09 (nove) amostras de aço inoxidável duplex variando o tempo de deposição e a proporção Ar/H_2 mantendo as demais variáveis constantes e utilizando uma gaiola de titânio. O processo de deposição inicia com um pré-*sputtering* (limpeza) com 30sccm de argônio durante 30 minutos numa temperatura de 350°C com vácuo em torno de 0,800 mBar. As condições utilizadas para a deposição foram 1h, 2h e 4h na temperatura 450°C , e os gases utilizados foram hidrogênio, argônio e oxigênio em que se variaram as proporções entre argônio e hidrogênio optando-se em manter a concentração de oxigênio constantemente em 20% devido o fato de esse teor favorecer a formação do TiO_2 . Os Quadros 2.4 e 2.5 mostram as condições e os parâmetros utilizados no tratamento das amostras.

Quadro 2.4 - Condições utilizadas na produção do filme fino de TiO_2 .

	TRATAMENTO 1 450°C	TRATAMENTO 2 450°C	TRATAMENTO 3 450°C
Limpeza da atmosfera	Realizada com argônio com fluxo de 30sccm até 14mBar.		
Pré - sputtering	Realizado com 12sccm de H_2 a 350°C por 30min.		
Hidrogênio (sccm)	6	9	3
Argônio (sccm)	6	3	9
Oxigênio (sccm)	3	3	3
Tempo 1(h)	1	1	1
Tempo 2(h)	2	2	2
Tempo 3(h)	4	4	4

Fonte: (Autor).

Quadro 2.5 – Parâmetros de tempo e proporção utilizados para a deposição no filme de TiO_2 .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
H₂(sccm)	6			9			3		
Ar(sccm)	6			3			9		
O₂(sccm)	3			3			3		
Tempo	1h	2h	4h	1h	2h	4h	1h	2h	4h
% gases	20% H ₂ 60% Ar 20% O ₂			40% H ₂ 40% Ar 20% O ₂			60% H ₂ 20% Ar 20% O ₂		

Fonte: (Autor).

2.5 Espectroscopias Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização dos filmes de dióxido de titânio TiO_2 depositadas nas superfícies das amostras. Os espectros foram obtidos no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da UFPI, coletados utilizando um espectrômetro RAMAN da marca Bruker, modelo Senterra, equipado com câmera CCD, utilizando um feixe de radiação laser com comprimento de onda de 785nm (vermelho) para excitação das amostras. As amostras foram focalizadas utilizando um microscópio óptico Olympus acoplado ao espectrômetro Raman, com aumento de 20X, potência incidente de 10mW e resolução de 3cm^{-1} , realizando 10 varreduras de 10 segundos, em média.

2.6 Caracterizações por difração de raios-X em ângulo rasante (GIXRD).

O equipamento utilizado foi o Difratorômetro de RX Siemens mod. D5005 de procedência alemã, instalado no laboratório de caracterização estrutural do departamento de materiais da UFScar (LCE Dema), operando com 1600W de potência, ou seja, (40 kV) x (40 mA) com radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda $\lambda=1,54056\text{\AA}$, inerente ao tubo de cobre. Os Ensaios ocorreram com ângulo de travamento de 0.5 graus com varredura 2θ de 30 a 80 graus com passo de 0,2 graus x segundo o que implica em velocidade de 1,2 graus x minuto, logo, o dobro de tempo em comparação com um ensaio normal, o que resulta em maior detecção e melhor resolução do traçado

2.7 Ensaio de corrosão.

A resistência à corrosão dos filmes depositados sobre o substrato de aço duplex foi realizada em um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 302N com auxílio do software NOVA da AUTOLAB para tratamento de dados do laboratório de química da UFPI. A célula eletroquímica utilizada para ensaios de corrosão tinha capacidade de 50mL, e um sistema consistindo de três eletrodos: aço duplex como eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de grafite como contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência (ER). As medidas de polarização linear foram obtidas pela varredura de potencial do eletrodo na faixa entre (-0,8V a +0,3V versus Ag/AgCl) com o centro no potencial de circuito aberto (OCP) com velocidade de varredura constante de 1mV/s utilizando como eletrólito uma solução de NaCl à 3.5%. A resistência de polarização (R_p) de todas as amostras analisadas foram coletados diretamente dos fits gerados pelo software NOVA.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados encontrados na pesquisa e suas discussões. Para tanto, os dados foram organizados segundo o percentual existente em cada atmosfera. Optou-se em escolher atmosferas com concentrações constantes para que se pudesse analisar a influência do tempo na formação do filme. Na caracterização escolheu-se a ordem da espectroscopia Raman, DRX e fechando com o ensaio de corrosão. As etapas descritas acima estão sintetizadas abaixo.

Atmosfera contendo %H₂ / %Ar/ %O₂.

- Espectro Raman.
- Difração de raios X.
- Ensaio de corrosão.

3.1 Da Atmosfera contendo 20%H₂ /60%Ar/20%O₂.

3.1.1 Espectro Raman

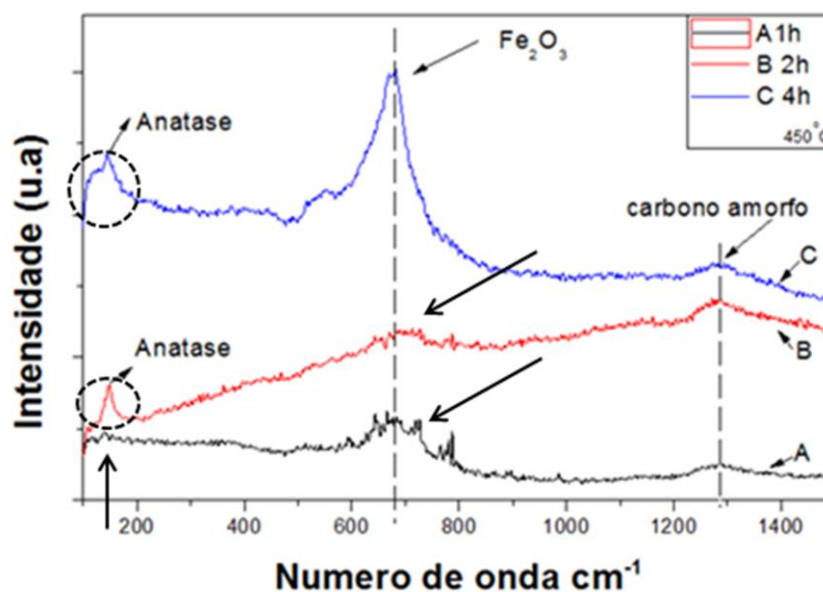
A figura 3.24 mostra o espectro Raman das amostras tratadas com 20%H₂, 60%Ar e 20%O₂ nos tempos de 1, 2 e 4 horas à temperatura de 450°C. Zoccal (2010) e Hanaor (2006) informam que as diferentes fases do TiO₂ produzem distintos modos vibracionais. Segundo os mesmos autores, na fase anatase os picos de espalhamentos Raman mais intensos se localizam em torno de 144cm⁻¹ e 635cm⁻¹ e funcionando como registros espectrais dessa fase. Já o rutilo apresenta espalhamentos mais intensos por volta de 415cm⁻¹ e 615cm⁻¹. Dessa forma, as amostras B e C revelam uma maior quantidade de filme de dióxido de titânio depositado na fase anatase, porém, essa mesma fase se apresenta, na amostra A 1h, de tratamento em porção inferior as verificadas nas amostras B e C como pode ser evidenciados através da intensidade dos picos no espectro da Figura 3.24.

Na mesma figura não se observa nenhum pico representativo dos modos vibracionais da fase rutilo, sugerindo que essa atmosfera é mais propícia à formação da fase anatase como verificado na figura 3.24. A influência do tempo é bem

significativa, uma vez que, em 1h de deposição a amostra A quase não exibe deposição do filme, embora tenha sido submetida à mesma atmosfera depositante. Em contrapartida nos tempos, de 2h e 4h já se identifica picos de TiO_2 na fase anatase. Outro dado, também relevante exposta pelo espectro da Figura 3.25 é a presença do pico em torno de 680cm^{-1} atribuído ao óxido de Ferro (Fe_2O_3) (LOPES, 2005). A formação desse óxido está associada à temperatura de tratamento, pois a camada passivadora é rompida no pré-sputtering ativando a superfície, assim os íons de ferro, cromo e de titânio tentam capturar o oxigênio na busca pela estabilidade eletrônica.

Outra hipótese para a formação do óxido de ferro, é que espécies ativas de ferro (Fe^{+2}) reagem com o oxigênio da atmosfera formando o óxido de ferro que, segundo Lopes (2005), se cristaliza numa estrutura tetraédrica compatível com a do TiO_2 . Além do mais, o espectro Raman informa uma visão do grau de cristalinidade do filme. Assim, a análise da Figura 3.24, mostra que para tempos de tratamento maiores o material depositado vai se tornando mais cristalino como exibido na amostra A em que o óxido de ferro está bem amorfo e ao comparar-se com as amostras B e C, com 2 e 4 horas de deposição, verifica-se maior cristalinidade principalmente nos modos da fase anatase em 144cm^{-1} com picos mais estreitos.

Figura 3.24 - Espectro Raman amostras ABC tratadas na temperatura de 450°C numa atmosfera contendo $20\%\text{H}_2/60\%\text{Ar}/20\%\text{O}_2$.



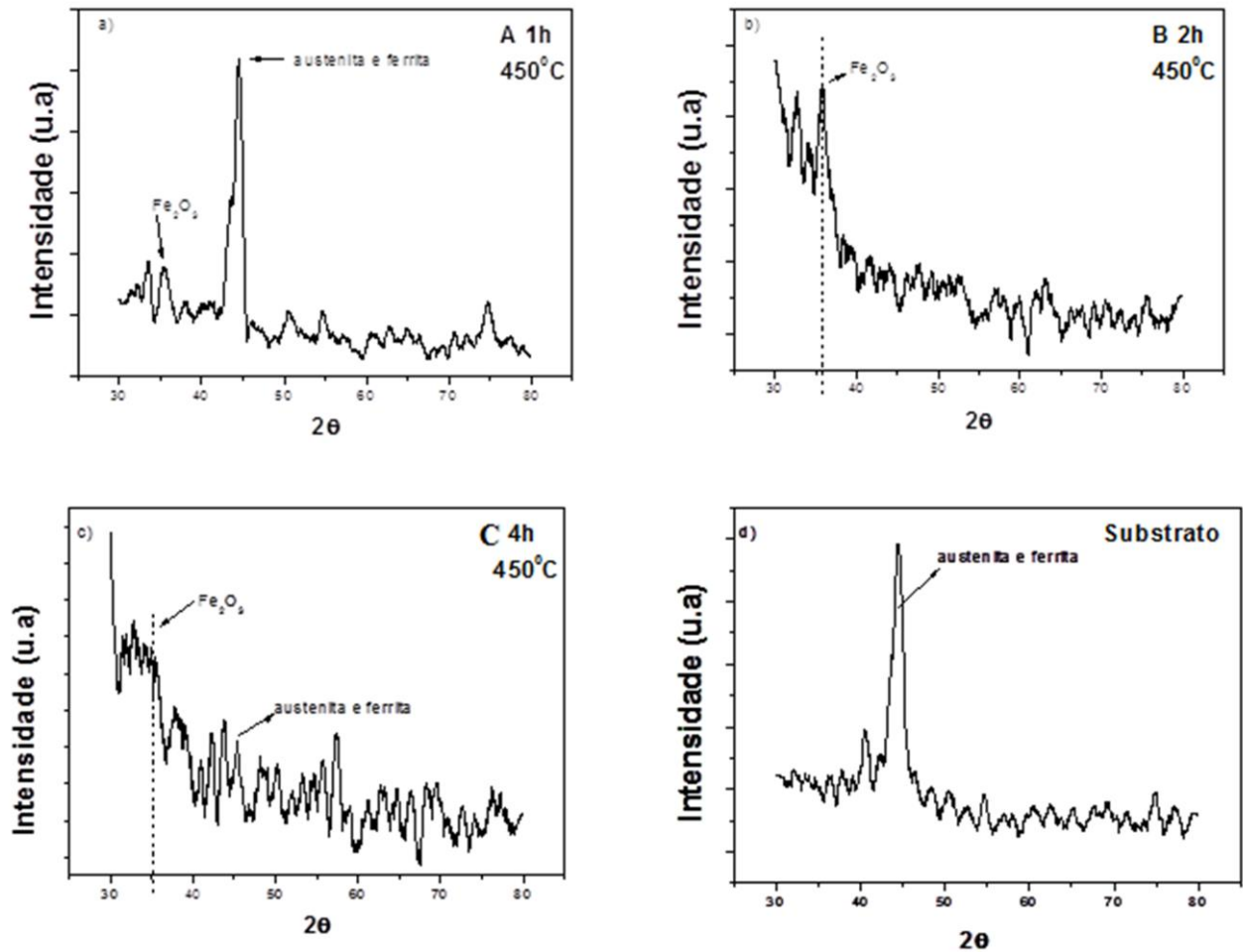
Fonte: (Autor).

3.1.2 A difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD).

A Figura 3.25 mostra os difratogramas das amostras A, B e C submetida à atmosfera com 20% H_2 /60%Ar/20% O_2 nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura 450°C. Percebe-se que a amostra A confirma o verificado no espectro Raman, pois os picos característicos dos planos da anatase e rutilo não estão perceptíveis. Ainda de acordo com a Figura 3.25(a) e (d) a difração dos raios em torno de 2θ igual a 45 graus são das fases do ferro alfa(ferrita) plano (110) e gama(austenita plano (111) de acordo com Marangoni (2011), Sousa et al (2009). Para Silva e colaboradores (2010) picos da fase rutilo para planos (110) $2\theta = 27,4^\circ$ forte ; (211) $2\theta = 55^\circ$ fraco, devem aparecer em torno de tais ângulos. A fase anatase apresenta picos nos planos (101), (004), (200), (105), (211) para 2θ (25° pico forte; 37,8° pico médio; 48.2°, pico médio; 53,5° pico fraco; 55° pico fraco, porém mais intenso que rutilo.

No entanto, nenhum pico do TiO_2 das fases anatase e rutilo ficaram evidente. As hipóteses para tal acontecimento ter ocorrido é que: primeira, o filme está muito disperso sobre o substrato. Segunda, assim como níquel pode ser usado como filtro de radiação, o espectro do dióxido de titânio foi filtrado pelo espectro do substrato e do Fe_2O_3 que pode ser identificado em todas as amostras A, B e C. Esse fato, sugere pouca deposição do filme de TiO_2 , muito embora o espectro raman da figura 3.24 informe que houve deposição nessa atmosfera com baixo teor de hidrogênio.

Figura 3.25 - Difratogramas das amostras A, B e C submetidas a atmosfera 20% H_2 /60%Ar/20% O_2 na temperatura de 450°C.



Fonte: (Autor).

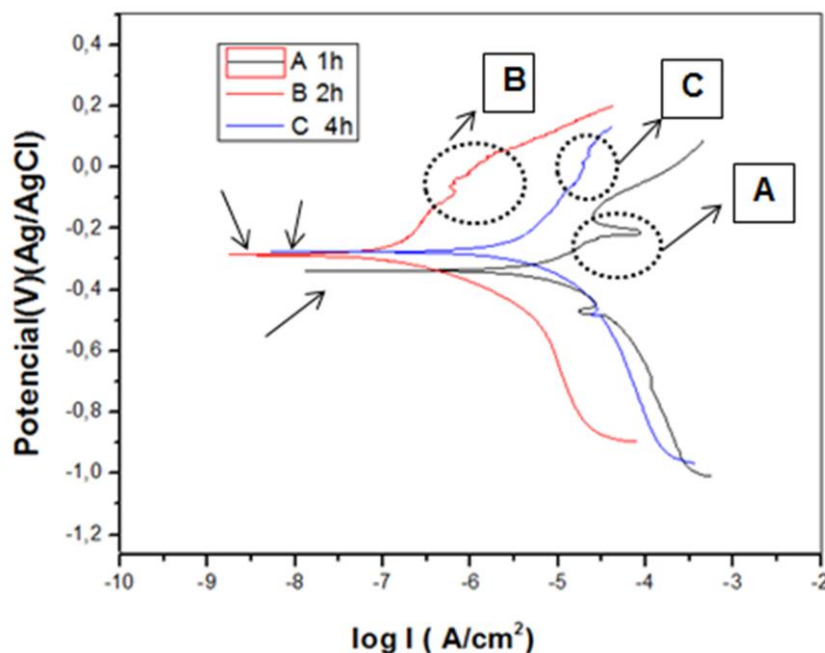
3.1.3 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras A, B e C submetidas à atmosfera com 20% H_2 /60%Ar/20% O_2 nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura 450°C.

A Figura 3.26 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% obtidas em substrato de aço inoxidável duplex em que se depositou filmes de dióxido de titânio TiO_2 . Os diferentes sistemas de deposição foram comparados entre si, a fim de avaliar a influência das atmosferas na capacidade do revestimento em proteger o substrato dos efeitos de corrosão. Os resultados dos ensaios de corrosão foram extraídos a partir da extrapolação das curvas Tafel

obtidas por meio das curvas de polarização potenciodinâmica exposta pelo Quadro 3.6.

Nessa atmosfera verifica-se que as amostras B e C tratadas durante 2h e 4h, respectivamente, apresentam potencial de corrosão similar. Para a amostra B E_{corr} igual a -0,286V (vs Ag/AgCl) e para a amostra C, E_{corr} igual a -0,275V (vs Ag/AgCl) com diferença aproximadamente de 0,011V em módulo. As densidades de corrente de corrosão com valores de igual a $5,273 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ para a amostra B e i_{corr} igual $1,024 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ amostra C, indicando que a melhor proteção ocorre para a mostra B, pois apresentou menor densidade de corrente de corrosão. Em comparação com a amostra A que apresentou potencial de corrosão -0,337V (vs Ag/AgCl) mais deslocado para regiões negativas indicando uma maior susceptibilidade ao ataque dos íons de Cl^- frente às amostras B e C como exposto na Fgura 3.26. Pode-se verificar também que a amostra A apresentou maior tendência ao ataque localizado ou por pites cujo potencial de pite (E_{pit}) ocorre em -0,163V (vs Ag/AgCl) e para as amostras B e C o E_{pit} é bem menos evidente com valores de -0,089V (vs Ag/AgCl) e -0,027V (vs Ag/AgCl), respetivamente. Potenciais de pites menores indicam menor resistência ao ataque de corrosão localizada como verificado na figura 3.26.

Figura 3.26- Curvas e polarização potenciodinâmica das amostras GHI tratadas em 1h, 2h e 4h a 450°C.



Fonte: (Autor)

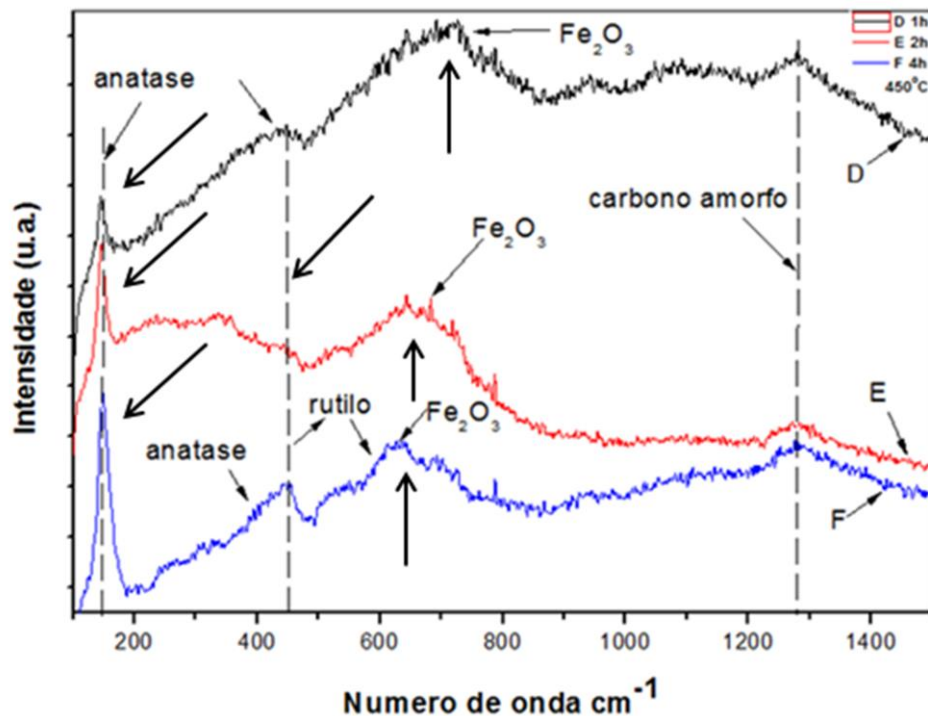
3.2 Atmosfera contendo 40% H_2 /40%Ar/20% O_2

3.2.1 Espectroscopia Raman.

Na Figura 3.27 é apresentado o espectro Raman das amostras D, E e F submetidas ao tratamento de deposição na atmosfera contendo 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 na temperatura de 450°C. O espectro revela a presença TiO_2 nas fases anatase em 144 cm^{-1} e rutilo na banda de 453 cm^{-1} para a amostra D tratada durante 1h. Nota-se pela largura das bandas que o material ainda está bastante amorfo e há a formação do óxido de ferro junto a estrutura do TiO_2 . Vê-se que nessa concentração de hidrogênio os picos tanto do Fe_2O_3 quanto a do carbono amorfo começam a diminuir, isso dá indícios que o filme está adquirindo maior espessura ocasionando menor interferência do substrato. Para a amostra E tratada no tempo de 2h os picos de Fe_2O_3 estão bem menores indicando melhoria na espessura do filme e a evidência de um pico mais estreito e característico da fase anatase indica melhoria na cristalinidade do revestimento. No tempo de deposição de 4h, amostra F, percebe-se a interferência da atmosfera que agora contendo 40% H_2 parece facilitar o surgimento da fase anatase que apresenta picos nas bandas 144 cm^{-1} e 395 cm^{-1} enquanto o rutilo apresenta um pico 612 cm^{-1} . O óxido de ferro agora com pico mais estreito e pico da anatase também mais estreitos e intensos revelam que o material está mais cristalino e que existe uma maior concentração de anatase, pois essa fase apresenta picos menos largos e mais intensos que as amostras tratadas em tempos menores (amostra D e amostra E), embora submetidas à mesma concentração da atmosfera.

Outro dado relevante é a intensidade dos picos relativos da anatase que vai aumentando nos tempos 1h, 2h e 4h de forma gradual indicando que essa fase sofre maior influência da proporção entre o H_2 /Ar ao adquirir boa estabilidade nessa atmosfera, uma vez que, a temperatura tratamento (450°C) está abaixo da temperatura de transformação entre as fases que segundo Zhang (2006) ocorre próximo de 600°C.

Figura 3.27- Espectro Raman das amostras DEF submetidas a atmosfera de 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 . Tratadas a 450°C nos tempos 1h, 2h e 4h.

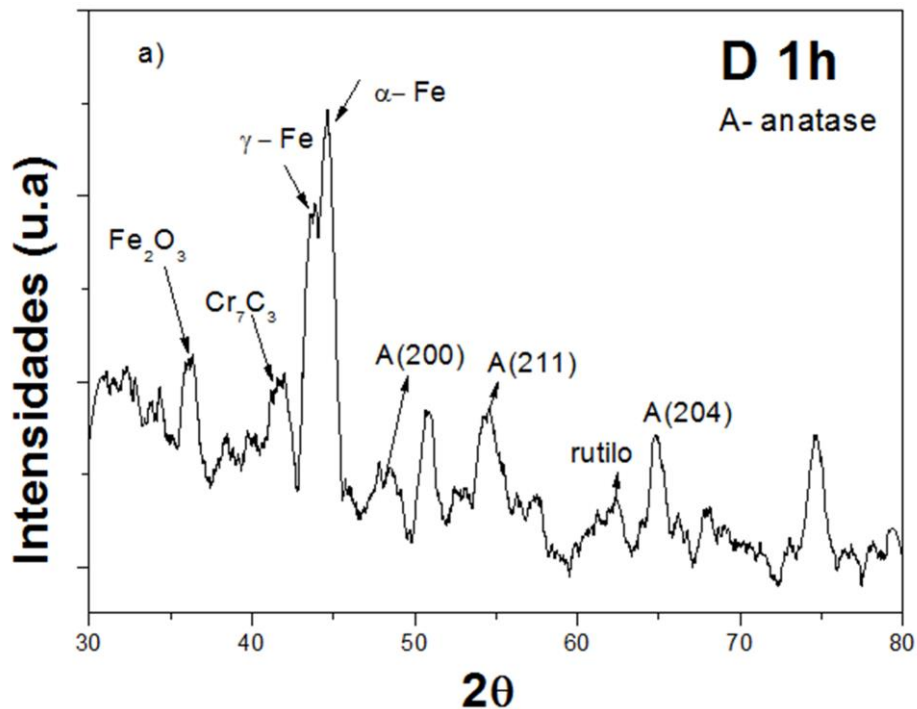


Fonte: (Autor)

3.2.2 A difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD).

O difratograma da amostra D, figura 3.28, confirma a deposição do TiO_2 . A fase anatase predomina para essa atmosfera, contudo ainda há muita influência do substrato que aponta picos de difração das fases alfa e gama de ferro. Isso é atribuído ao pouco tempo de tratamento da amostra. Os planos da anatase (200), (211) (204) estão bem nítidos na figura e um pico relativo ao rutilo pode ser percebido em torno de 2θ igual a $62,8^\circ$. Uma análise qualitativa da largura dos picos indica que o filme adquiriu melhor cristalinidade nessa atmosfera que na anterior que tinha 20% H_2 e 40%Ar, pois os picos estão mais estreitos indicando grãos menores e assim maior organização deles (maior cristalinidade). A identificação das fases presentes no filme das amostras é mostrada nos difratogramas da Figura 3.31.

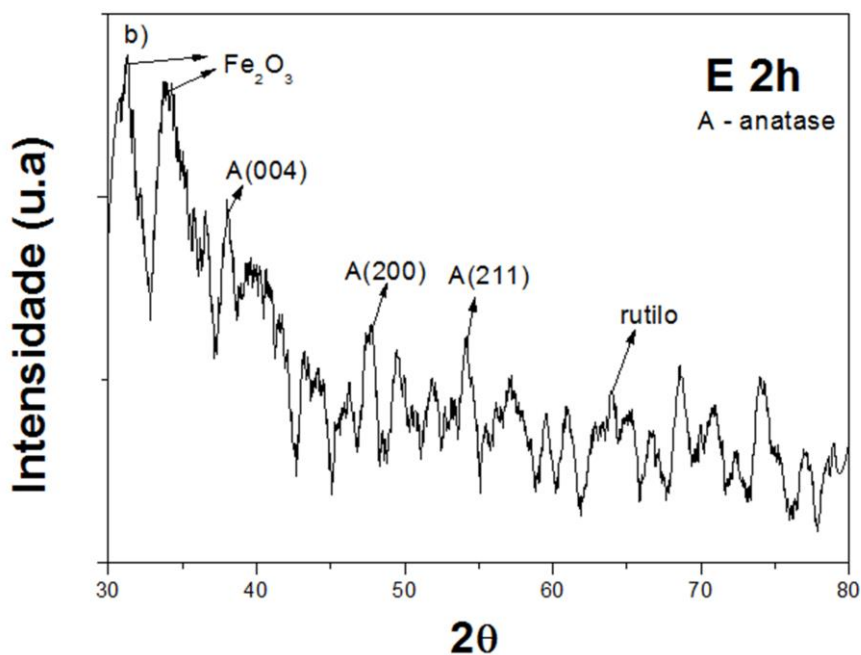
Figura 3.28- Difratoograma da amostra D tratada a 450°C durante 1h na atmosfera com 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 .



Fonte: (Autor).

A amostra E (tratada 2h) confirma a presença de picos referentes à fase anatase que apresenta maior estabilidade nessa atmosfera. Os planos (004), (200), (211) e (2004) dessa fase aparecem novamente como pode ser percebido na Figura 3.29. Comparando as Figuras 3.28 da amostra D (1h) com a Figura 3.29 da amostra E (2h), verifica-se que os picos estão mais estreitos no tempo 2h que em uma hora de deposição indicando que o filme adquire maior cristalinidade quanto maior for o tempo de deposição nessa atmosfera com maior teor de hidrogênio. Outro aspecto relevante da Figura 3.29 é que os picos das fases do ferro (alfa e gama) não aparecem nessa amostra e o óxido ferro apresenta picos menos intensos e maior largura da banda, tal fato, dá indícios que o filme possui maior espessura e está mais distribuído pela superfície do substrato.

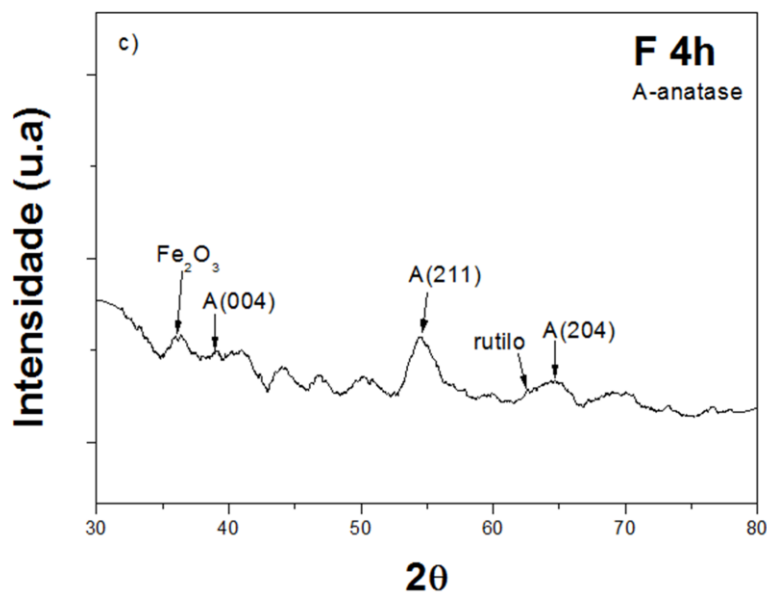
Figura 3.29- Difratoograma da amostra E tratada a 450°C durante 2h na atmosfera contendo 40%H₂/40%Ar/20%O₂.



Fonte: (Autor).

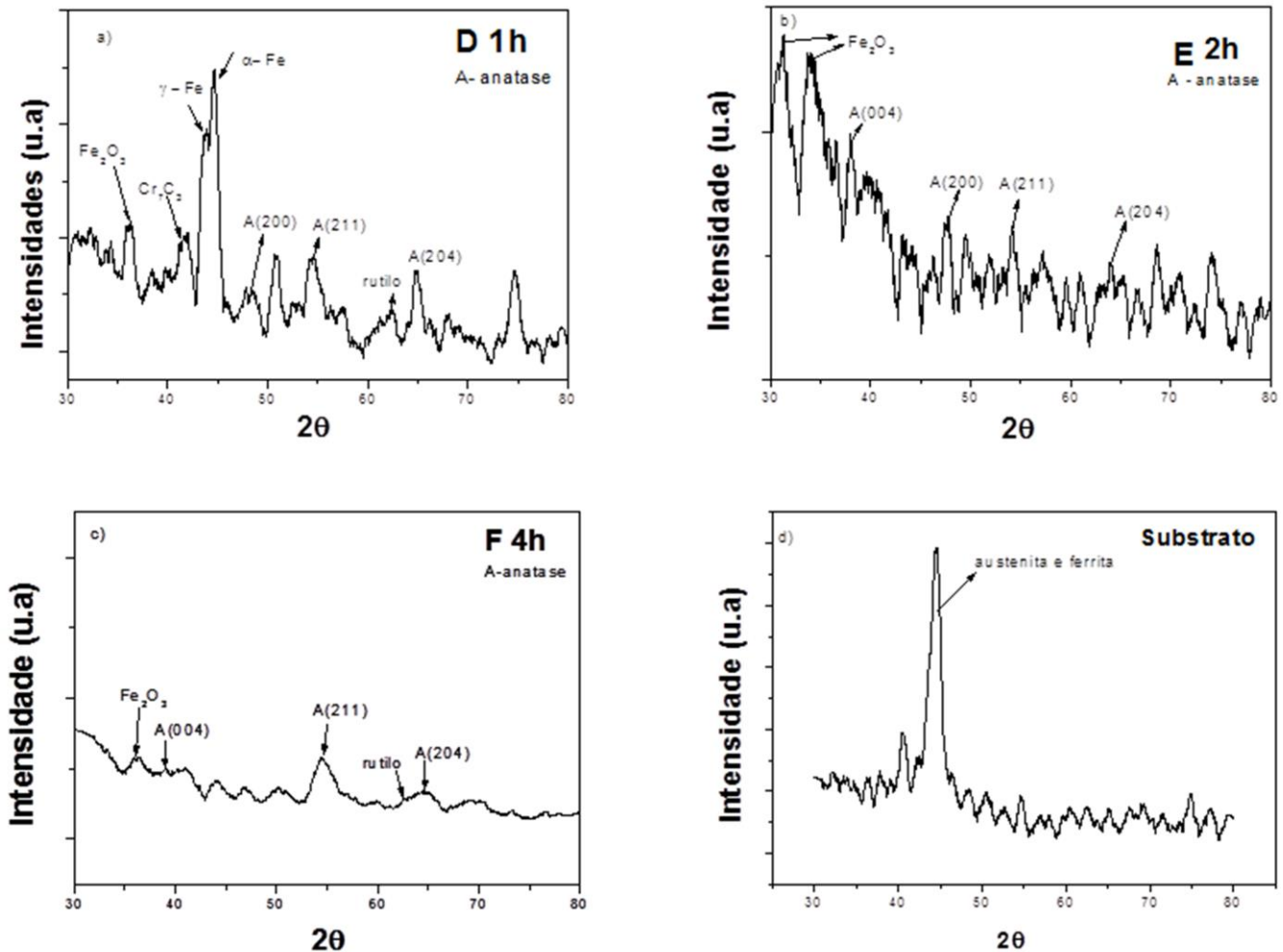
Para tempo maior, 4h amostra F Figura 3.30, o pico atribuído ao de óxido de ferro se mostra menos intenso, não se identifica as fases alfa e gama do ferro, mas se identifica a fase anatase do TiO₂. Vê-se que uma concentração maior de H₂ na atmosfera ocasiona maior predominância da fase anatase no filme. A fase rutilo é identificada em 2θ próximo de 62,8° enquanto que na amostra E não é identificada.

Figura 3.30 - Difratoograma da amostra F tratada a 450°C durante 4h na atmosfera com 40%H₂/40%Ar/20%O₂.



Fonte: (Autor).

Figura 3.31 - Difratogramas das amostras DEF submetidas a atmosfera com 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 . Tratadas a 450°C nos tempos 1h, 2h e 4h.



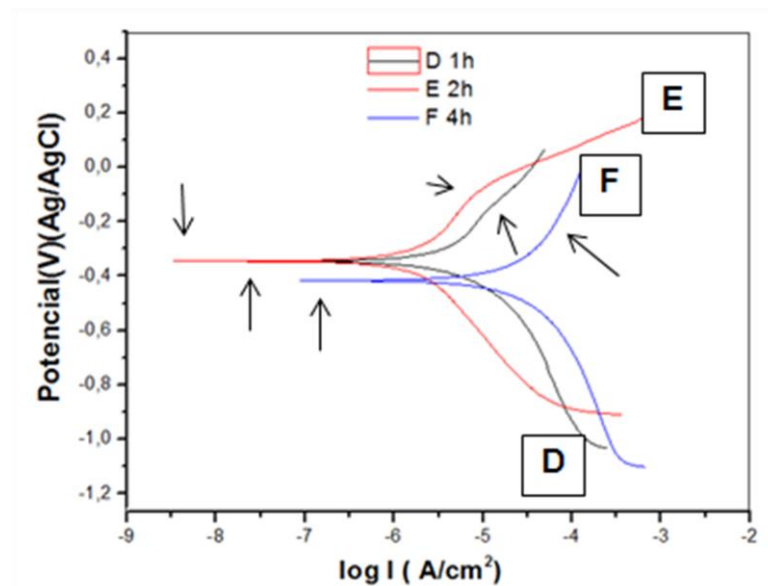
Fonte: (Autor)

3.2.3 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras D, E e F submetidas à atmosfera com 40% H_2 /40%Ar/20% O_2 nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura 450°C.

A Figura 3.32 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%. A amostra E apresentou E_{corr} deslocado para regiões de potenciais mais positivos com valor de aproximadamente - 0,345V (vs Ag/AgCl) e menor valor de densidade de corrente $9,582 \times 10^{-7} A/cm^2$ indicando uma maior proteção contra ataque de íons Cl^- em comparação com a amostra F e D que apresentam (E_{corr} , I_{corr}) nos valores de (-0,416V vs Ag/AgCl, $1,471 \times 10^{-5} A/cm^2$) e (-0,447V vs Ag/AgCl, $1,969 \times 10^{-5} A/cm^2$), respectivamente, sendo F mais protetor que a amostra D por apresentar valor de E_{corr} mais positivo e menor I_{corr} em relação a amostra A. Quando se compara a atmosfera das amostras DEF com 40% H_2 /40%Ar com a atmosfera das

amostras ABC contendo 20% H_2 /60%Ar percebe-se, uma maior susceptibilidade ao ataque localizado ou por pite na atmosfera A, B e C. Uma possível explicação para esse fenômeno está nas seções de choques entre o argônio e o oxigênio que são muito próximas segundo ARAÚJO (2006). Desse modo, os íons de titânio tem uma maior dificuldade em reagir com o oxigênio da atmosfera e formar o composto depositado TiO_2 dificultando a formação e o crescimento da espessura do filme depositado favorecendo a formação de pites.

Figura 3.32- Curvas e polarização potenciodinâmica das amostras DEF tratadas em 1h, 2h e 4h a 450°C.



Fonte: (Autor).

3.3 Atmosfera contendo 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 .

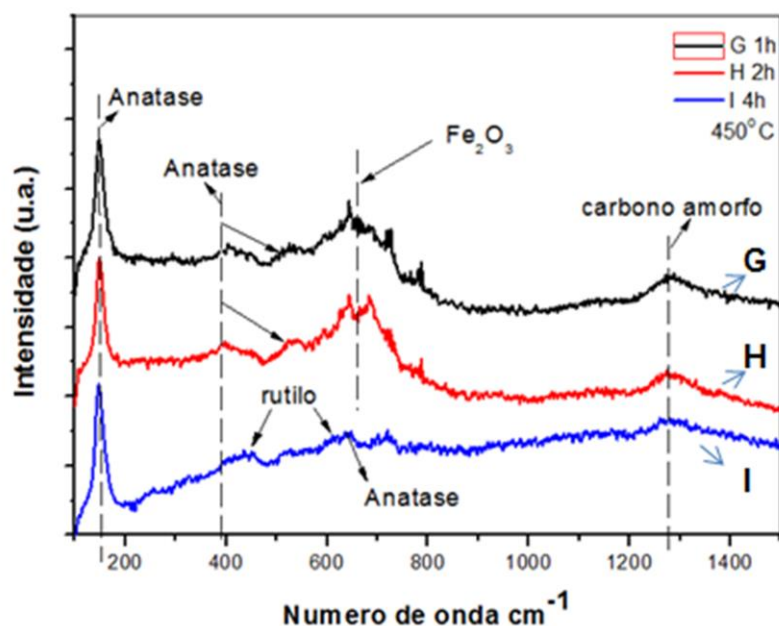
3.3.1 Espectroscopia Raman.

A Figura 3.33 mostra o espectro Raman das amostras G, H e I submetidas à atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 . Nessa atmosfera, verifica-se que houve deposição e que a fase anatase predomina em todas as amostras tratadas com picos bem característico da fase e bastante definido e intensos. Para amostra G com uma 1h de tratamento a banda em torno de $144cm^{-1}$ está bem intensa e estreita informando que filme adquiriu maior cristalinidade nessa atmosfera que nas outras com 20% H_2 e 40% H_2 . A fase anatase surge na banda em torno de $514cm^{-1}$ tanto nessa amostra como nas amostras H e I tratadas em tempos maiores. O óxido de

ferro ainda está presente, porém com picos menos intensos e, na mostra I a quantidade de óxido de ferro é significativamente inferior às amostras G e H como revela a Figura 3.33.

Na mesma figura a amostra H de tratamento mostra que o filme de TiO_2 está mais cristalino com predominância da fase anatase nas mesmas bandas da amostra G. Uma maneira de avaliar qualitativamente o crescimento do filme é observar o espectro do carbono amorfo em torno da banda de 1250cm^{-1} que reduz gradativamente sua intensidade a partir da amostra G passando por H até a mostra I, isso fornece indícios de bom crescimento do filme no decorrer do tempo. Para a amostra I, a fase anatase continua a predominar e com boa cristalinidade na banda de 144cm^{-1} . Surge, discretamente, na banda de 453cm^{-1} a fase rutilo indicando que se houvesse maior tempo de deposição a proporção da fase rutilo no filme seria mais evidente. Na banda 612cm^{-1} o rutilo volta a surgir, porém em transição para a fase anatase (639cm^{-1}) isso também pode ser aferido pela figura 3.34. O fato de surgir rutilo indica que o aumento na concentração de hidrogênio e redução na concentração de argônio facilita a formação da fase rutilo, uma vez que, a transformação entre essas fases se encontra nas proximidades de 600°C . Além do mais, nessa concentração há maior rapidez no processo de cristalinidade e estabilidade da fase anatase como indicado pela figura 3.34.

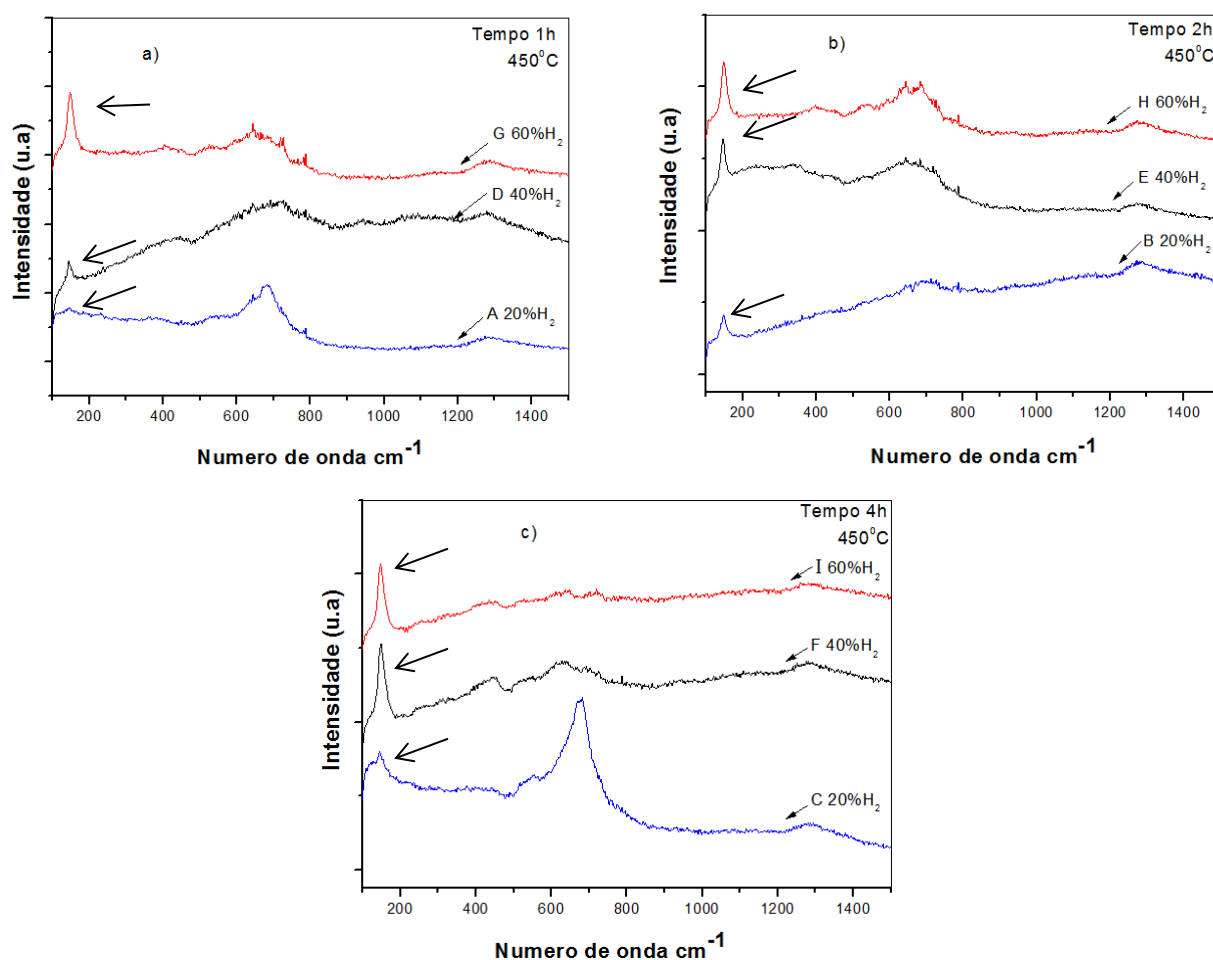
Figura 3.33- Espectro Raman das amostras GHI submetida à atmosfera com $60\%\text{H}_2/20\%\text{Ar}/20\%\text{O}_2$ na temperatura de 450°C nos tempos 1h, 2h e 4h.



Fonte: (Autor).

A Figura 3.34 mostra o espectro Raman das amostras em atmosferas diferentes, mas com tempos constantes. Em 3.39(a) o tempo é de 1h para amostras ADG segundo o quadro 2.6 em que a concentração de hidrogênio aumenta 20% de uma atmosfera para outra, enquanto a quantidade de argônio vai reduzindo na mesma proporção. Observa-se que, quanto maior for a concentração de H_2 na atmosfera, mais rapidamente o filme começa a se formar, principalmente a fase anatase, Figura 3.34(a) e 3.34(b). A formação da fase rutilo também é facilitada com um teor maior de H_2 e menor teor de Ar, bem como, a cristalinidade do filme. Observando a Figura 3.34(c), nota-se que a banda do carbono amorfo some quase por completo na amostra I quando a atmosfera é composta com 60% H_2 e 20%Ar, assim como, o óxido de ferro na mesma figura.

Figura 3.34 – Espectro Raman das amostras nos tempos de 1h (a), 2h (b) e 4h (c) com concentração de hidrogênio e argônio diferente em cada atmosfera.

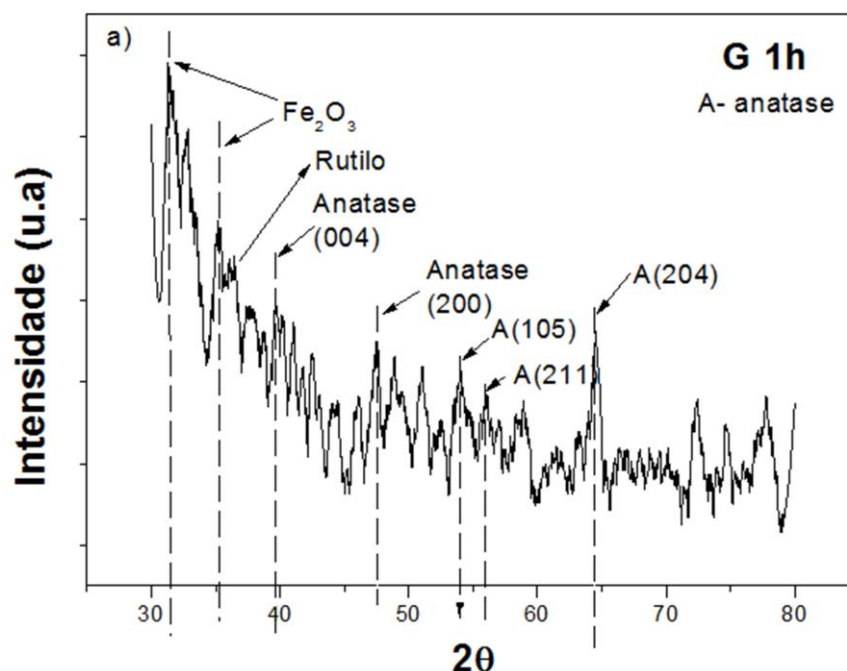


Fonte: (Autor).

3.3.2 A difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD).

O difratograma da amostra G, Figura 3.35, confirma o discutido no espectro Raman. Nota-se da figura que um teor maior de hidrogênio contribui mais para a formação do filme de TiO_2 , principalmente, a fase anatase. Os planos dessa fase que surgem no espectro são os (004), (200), (105), (211) e (204), já a fase rutilo é identificado em torno do ângulo 2θ igual a $36,5^\circ$. Outro ponto é a cristalinidade do filme, percebe-se que os picos estão mais estreitos indicando grãos menores, logo maior cristalinidade em pouco tempo de tratamento. Uma maior concentração do hidrogênio parece influenciar na distribuição do filme pela superfície, pois não se identifica as fases alfa e gama do ferro quando comparado com Figura 3.28 da amostra D que foi tratada no mesmo tempo de 1h, mas com uma quantidade menor de hidrogênio na atmosfera.

Figura 3.35 - Difratograma da amostra G tratada a 450°C durante 1h na atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 .

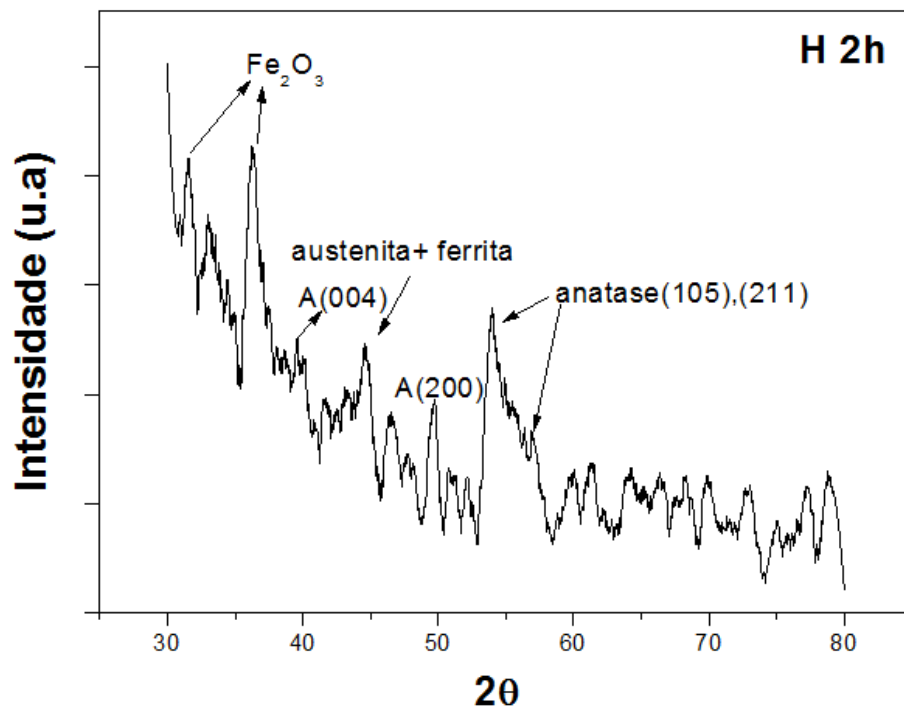


Fonte: (Autor)

O difratograma da amostra H tratada em 2h na mesma atmosfera, Figura 3.36, reforça a hipótese de melhoria na cristalinidade do filme. Percebe-se que os picos continuam se tornando mais estreitos até mesmo a camada de óxido de ferro

se tornar mais cristalino. Nessa figura os planos (105) e (211) da fase anatase parecem estar se misturando. A hipótese para tal acontecimento é a possível existência de tensões na rede cristalina do substrato e do filme que causa deslocamento nos planos unindo ou aproximando eles. Além do mais, Planos do rutilo não puderam ser identificados devido a tais tensões que, hipoteticamente, fizeram o óxido de ferro filtrar o espectro do rutilo gerando o aparecimento das fases do ferro (alfa e gama) no espectro e além de aumentar a quantidade de ruído.

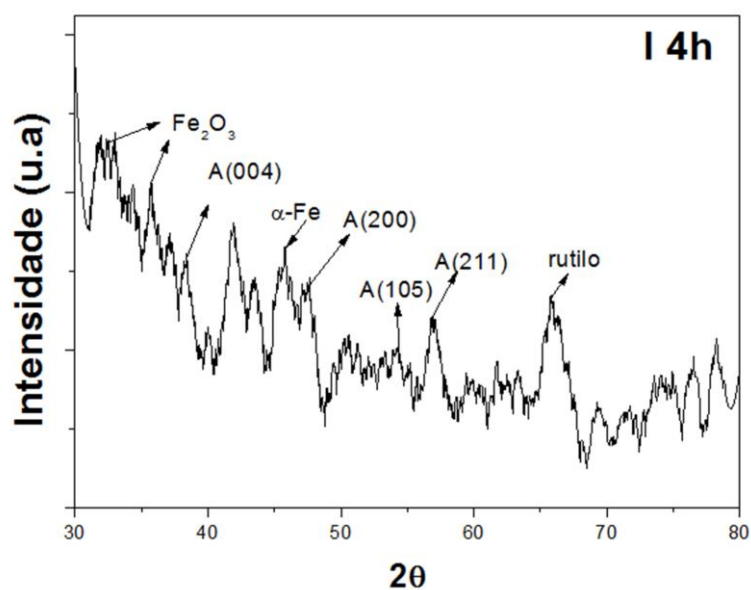
Figura 3.36 - Difratograma da amostra H tratada a 450°C durante 2h na atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2



Fonte: (Autor)

Na Figura 3.37, nota-se o difratograma da amostra I tratada durante 4h a 450°C na mesma atmosfera, a fase anatase está bem estabilizada confirmando o espectro Raman da Figura 3.34. Percebe-se que os planos da anatase estão mais cristalinos. A difração dos raios X não identificou nenhum plano da fase rutilo reforçando o também visto no espectro da Figura 3.34.

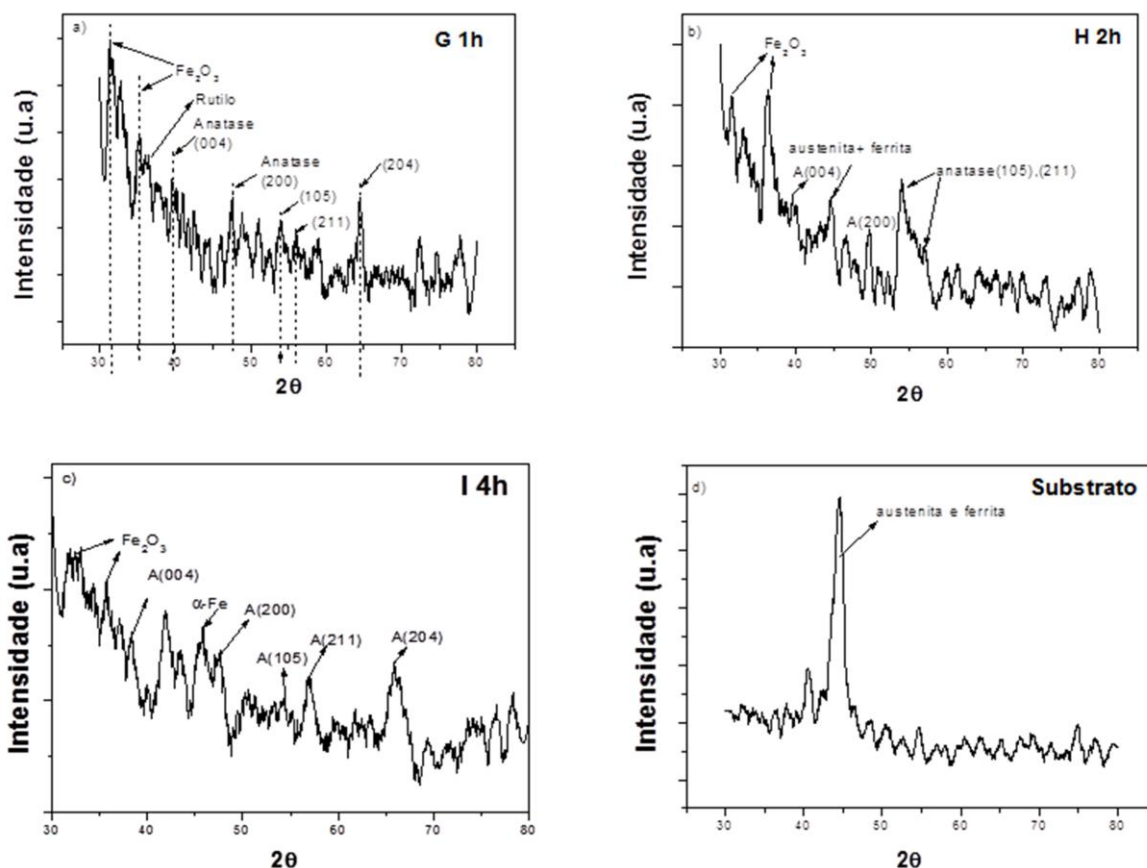
Figura 3.37 - Difratoograma da amostra I tratada a 450°C durante 4h na atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2



Fonte: (Autor).

Para melhor visualizar a influência do teor de hidrogênio na atmosfera reuniu-se na Figura 3.38 os difratogramas das amostras G, H e I.

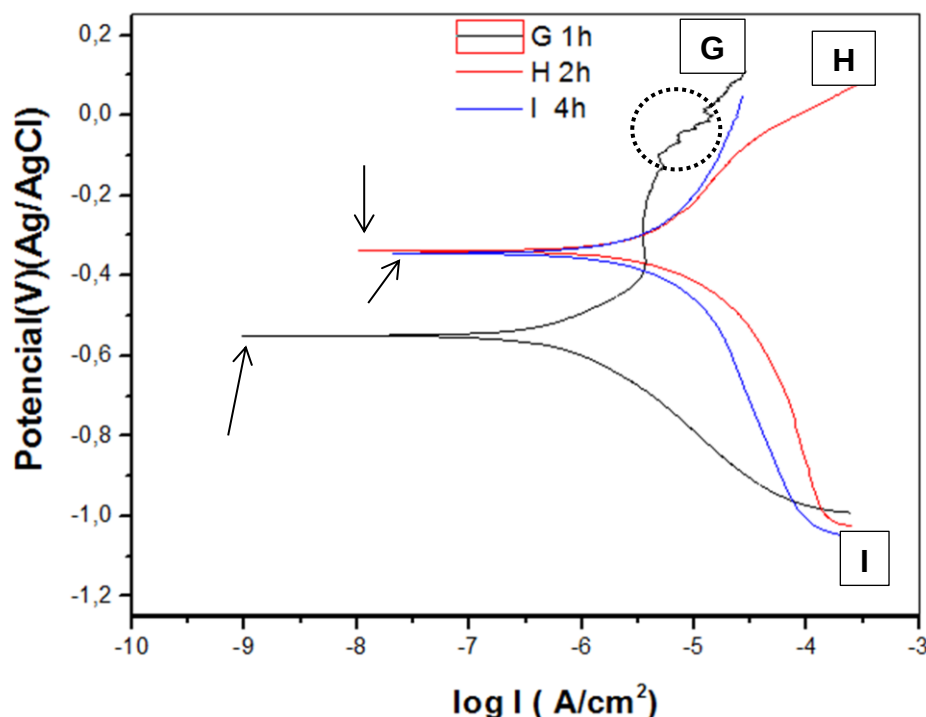
Figura 3.38- Difratoogramas das amostras GHI submetidas a atmosfera contendo 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 tratadas a 450°C.



Fonte: (Autor)

3.3.3 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras G, H e I submetidas à atmosfera com 60% H_2 /20%Ar/20% O_2 nos tempos 1, 2 e 4 horas na temperatura de 450°C

Figura 3. 39- Curvas e polarização potenciodinâmica das amostras GHI tratadas em 1h, 2h e 4h a 450°C.



Fonte: (Autor).

A Figura 3.39 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% das amostras G, H e I. As amostras H e I apresentaram potenciais de corrosão -0,338V (vs Ag/AgCl) e -0,344V (vs Ag/AgCl) e densidade de correntes de corrosão semelhantes $2,492 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ e $2,285 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, respectivamente, e nenhuma evidência de ataque localizado ou pite. Isso evidencia boa uniformidade do filme nesses tempos para essa atmosfera. A amostra G tratada por uma 1h apresentou resultado desfavorável frente às amostras H e I. O potencial de corrosão está deslocado para regiões de potenciais mais negativos indicando baixa proteção do substrato. Os resultados da amostra G quando confrontados com os do substrato ($E_{\text{corr}} = -0,412 \text{ V vs. Ag/AgCl}$; $I_{\text{corr}} = 6,317 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$), nota-se que o filme passivo do substrato protege mais que o filme de TiO_2 depositado para o tempo de tratamento de 1h nessa atmosfera essa redução do potencial de corrosão é um indício de pouca

espessura e distribuição do filme. Nota-se também regiões com flutuações na densidade de corrente na região transpassiva da curva de polarização da Figura 3.39. Estas flutuações estão associadas à formação de pites metaestável, segundo Zuo et al (2014).

Quadro 3.6- Valores médios dos parâmetros de polarização.

		$E_{corr} (V)$ vs Ag/AgCl	$I_{corr} (A/cm^2)$	$R_p(\Omega/cm^2)$
G-1h	60% H ₂	-0,550	$7,519 \times 10^{-7}$	$5,157 \times 10^4$
H-2h	20% Ar	-0,338	$2,492 \times 10^{-6}$	$9,670 \times 10^3$
I-4h	20% O ₂	-0,344	$2,285 \times 10^{-6}$	$1,313 \times 10^3$
D-1h	40% H ₂	-0,447	$1,969 \times 10^{-5}$	$1,856 \times 10^3$
E-2h	40% Ar	-0,345	$9,582 \times 10^{-7}$	$2,605 \times 10^4$
F-4h	20% O ₂	-0,416	$1,471 \times 10^{-5}$	$2,727 \times 10^3$
A-1h	20% H ₂	-0,337	$1,582 \times 10^{-5}$	$4,068 \times 10^3$
B-2h	60% Ar	-0,286	$5,273 \times 10^{-8}$	$2,069 \times 10^5$
C- 4h	20% O ₂	-0,275	$1,024 \times 10^{-5}$	$1,019 \times 10^4$
DUPLEX		-0,412	$63,17 \times 10^{-9}$	$5,264 \times 10^7$

Fonte: (Autor)

Capítulo 4

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

As conclusões gerais deste trabalho são:

- 1) Em todas as amostras identificou-se a formação do composto TiO_2 depositada no substrato como esperado da técnica em gaiola catódica. Os espectros Raman mostraram que para uma mesma atmosfera a cristalinidade do filme é função do tempo de tratamento, indicando que quanto maior o tempo mais cristalino se torna o filme.
- 2) O espectro Raman e os ensaios de DRX revelaram que a proporção entre o hidrogênio e argônio influencia na velocidade de cristalização do filme, pois se percebe que o tempo de cristalinidade do filme é significativamente reduzido para maiores teores de hidrogênio e menores teores de argônio na atmosfera, sendo que a fase anatase é mais evidente em todos os ensaios.
- 3) A atmosfera que contém 60% H_2 /40%Ar foi a que apresentou melhores resultados em termos de cristalinidade e crescimento do filme, além de formar mais rapidamente a fase anatase. A fase rutilo também foi identificada mesmo abaixo da temperatura de transformação, porém a fase anatase predomina em todas as amostras.
- 4) Os ensaios de corrosão mostraram que nas atmosferas em que o filme depositado é mais amorfo os potenciais de corrosão são menores, desse modo, a atmosfera que contém 20% H_2 e 60%Ar foi a que apresentou melhores resultados em termos de proteção do substrato, principalmente para o tempo de 2h.

Em suma, os objetivos principais desse trabalho foram alcançados, pois mostra a versatilidade da técnica em gaiola catódica e que influências a atmosfera com diferentes teores entre Ar/ H_2 produz na formação do filme de TiO_2 .

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Produção de filmes de TiO_2 em aços mais susceptíveis ao ataque de íons de cloro e avaliar a formação dos pites metaestáveis e estáveis.
- 2) Depositar filmes de TiO_2 em outras temperaturas de tratamento tanto maiores quanto menores nas mesmas condições atmosféricas de deposição deste trabalho e aferir a espessura de camada, cristalinidade, rugosidade, uniformidade, aderência, resistência de polarização e impedância do filme.
- 3) Depositar filmes de TiO_2 nas mesmas condições atmosféricas desenvolvidas nesse trabalho e realizar tratamento térmico no filme, logo após, quantificar as propriedades mecânicas comparando antes e depois.
- 4) Depositar filmes de TiO_2 nas mesmas condições atmosféricas desenvolvidas nesse trabalho mudando o tipo de substrato utilizado como vidro e silício avaliando além das propriedades estruturais do filme as propriedades ópticas.
- 5) Depositar filmes de TiO_2 nas mesmas condições atmosféricas desenvolvidas nesse trabalho modificando as dimensões da gaiola ou utilizando superposição de gaiolas aferindo as propriedades estruturais e ópticas do filme.

REFERÊNCIAS.

REFERÊNCIAS.

ALMEIDA, R. M. **Preparação e caracterização do TiO₂ sulfatado por algumas técnicas físico-químicas e suas utilização como catalizador em algumas reações.** UFSC, 2001.

ALVES JÚNIOR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações.** 1º Edição. Natal, RN: EDUFRN, 2001.

ARAÚJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/94468/Rusiene%20Monteiro%20de%20Alemeida.PDF?sequence=1>> acessado em 06/01/2015.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal Minas Gerais, 2008.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular.** Dissertação de mestrado do programa de pós-graduação em engenharia ambiental. Florianópolis-SC: UFSC, 2012.

BALDIN, G. C. A. **Caracterização frente à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex endurecidos superficialmente por nitretação a plasma.** Porto Alegre, 2010.

BENTO, C. A. S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura.** Dissertação de Mestrado da universidade de São Paulo. São Carlos-SP, 2013.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: cacterísticas gerais, tratamentos térmicos, principais tipos.** 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e materiais, 2005.

COSTA, D. M. P. **Deposition a plasma de nitretos de titânio: Análise comparativa das técnicas cátodo oco e gaiola catódica.** 2014. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais). Instituto Federal do Piauí, Teresina.

DAUDT, N. D. F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: UFRGN, 2012.

DE FARIAS, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. **Uma Demonstração sobre o espalhamento inelástico de Luz: Repetindo o Experimento De Raman.** QUÍMICA NOVA, 20 (3) (1997).

FARIAS, D. L. A. **Entenda o que é espectroscopia Raman**. Instituto de química da USP, São Paulo - SP: USP, 2011. Disponível em: <http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf> acessado em 28/07/2015.

DIEBOLD, Ulrike. **The Surface science of titanium dioxide**. *Surface science reports*, v. 48, p.53-229, 2003.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. **Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst**. *Catalysts*, 3, (2013) 36-73.

FERRONI, M.; GUIDI, V.; MARTINELLI, G.; et al. **Characterization of a Nanosized TiO₂ Gas Sensor**. *Nanostructured Materials*, v.7, n.7, p. 709-718, 1996.

FERNANDES, A. **Análise de Pigmentos por técnicas de Espectroscopia e Difração de raios X**. Dissertação (Mestrado) do programa de pós-graduação em Física da Universidade de Coimbra. Coimbra: Universidade de Coimbra, 2011.

FITZPATRICK, R. **Introduction to plasma physics: A graduate level course**. University of Texas Austin, 2006.

FUSHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, Donald A. **TiO₂ Photocatalysis and surface related phenomena**. *Surface science reports*, v. 63,p.515-582,2008.

GOBBO, L. A. **CAPÍTULO III: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/joserabelo/capituloiii-difracao-deraiosx>> Acessado em 20/11/2015.

HANAOR,D.A.H.; SORREL, C.C. **Review of anatase to rutile phase transformation**. *J. Mater. Sci.* 46 (2006) 885-874.

HANDBOOK. **High performance stainless steel**. Filand: Outokumpu Oyj, 2013.

HENDERSON, MICHEL A. **A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis**. *Surface science reports*, v.66, p.185-297, 2011.

JOSEPH, A.; SATYAPAL, M.; KHANNA, A.S. **Effect of temperature in the plasma nitriding of dulex Stainless steels**. *IJET*. 2 (2013) 2277-3754.

KAHN, H. PMI-2201: **Apostila difração de raios X**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas, 2009. Disponível:<http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO> Acessado em 03/08/2012.

LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I- pinturas rupestres**. Dissertação (mestrado) Instituto de química da universidade de São Paulo: USP, 2005.

LOPES, I. M. F. **Avaliação do desempenho frente a corrosão de um aço galvanizado em extratos aquoso de solo**. Dissertação de mestrado da Rede Temática em engenharia de Materiais – REDEMAT. Ouro Preto: REDEMATE, 2012.

- MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável com UNS S31803(SF 2205)**. Doutorado (tese) da universidade de são Paulo. USP, 2001
- MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. **Aços inoxidáveis duplex e superduplex: Obtenção e caracterização**. São Paulo: USP, 2007.
- MANSUR, H.S. **Material Didático. Livro Biomateriais. Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais**. Minas- MG, UFMG, 2004. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part03.pdf>> Acessado em 05/08/2015.
- MARANGONI, J. **Investigação da transformação da ferrita em austenita induzida por deformação em aço inoxidável duplex**. FEI, 2011.
- MELO, J. V. S. DE. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar**. Dissertação (mestrado) do programa de pós-graduação em engenharia civil da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC: UFSC, 2011.
- MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. São Paulo: SENAI, 2001.
- MOURA, J. A. Capítulo 3: **Técnicas de crescimento de filmes finos**. Univasf, 2010.
- NETO, J. T. S. **Propriedades ópticas e estruturais dos filmes finos de TiO₂ produzidos pelo método Sol-gel**. Dissertação (Mestrado) do programa de mestrado em engenharia de materiais do centro federal de educação tecnológica de Minas Gerais. Belorizonte –MG: Cefet-MG, 2013.
- NÚCLEO INOX. **Coletânea de informações técnicas: Aço Inoxidáveis**, 2006.
- OHRING, M. **Materials science of thin films**. 2ed. Academic press, 2002.
- PADILHA, A. F.; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos: Microestrutura e propriedades**. Hemus, 1994.
- PIMENTA, G.S. **apostila de corrosão, 2009**. Disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAbSgAB/apostila-corrosao>> acessado em 05/08/2015.
- PILLIS, M. F.; et al. **Caracterização de filmes de nitretos de titânio obtidos por MOCVD**. São Paulo: IPEN, 2009. Disponível em :<<https://www.ipen.br/biblioteca/2009/eventos/14240.pdf>> acessado em 10/11/2015.
- PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. Dissertação (mestrado) do programa de pós-graduação santa Maria. Santa Maria – RS: UFSM, 2012.
- PONTE, H. A. **Fundamentos da corrosão**. UFPR, 2003.

REN, Feng.; et al. **Fabrication and properties of TiO₂ nanofilms on different substrates by a novel and universal method of Ti-ion implantation and subsequent annealing.** Nanotechnology. 24(2013) 957-4484.

ROSÉN, D. **Studies of the Reactive Sputtering Process and its application in electro-acoustic devis.** Uppsala Universitet, 2006. Disponível em :
< <http://swepub.kb.se/bib/swepub:oai:DiVA.org:uu-6320?tab2=abs&language=en>>
Acessado em: 10/10/2015.

ROSSITI, Sérgio M. **O efeito do nióbio na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável superduplex fundido,** Tese (doutorado). São Carlos – SP, 2000.

SALEIRO, G. T. **Avaliação das fases cristalina de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha.** Cerâmica 56 (2010) 162-167.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Ouro Preto, 2007.

SILVA, S. S.; et al. **Nanocompositos semicondutores ZnO/TiO₂: Testes fotocatalíticos.** Quim. Nova. 33 (2010) 85 - 89.

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases.** In: *Duplex stainless steel Conference*, Ohio - USA: ASM Metals, 1982. p. 693-756.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

_____. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

_____. **Nitretação em gaiola catódica: Influência do tempo de tratamento.** Rev. Matéria. 13 (2008) 119-124.

_____. **Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho frio.** Rev. Matéria. 14 (2008) 861-868.

STRAPASSO, **Estudo da influência do lubrificante solido MoS₂ na propriedade de revestimento protetores de TiN.** Dissertação de mestrado de pós-graduação em materiais da universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul: UCS, 2010.

TATSCH, P. J. **Deposição de filmes finos.** In: UNICAMP (Ed.). **Oficina de Microfabricação: Projeto e Constução de CI's MOS** (cap. 11). Campinas: Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, 2000.

TAKIMI, A.; FALCADE, T. **Filmes finos: Método de Deposição**. UFRGS, 2009. Disponível em: < http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/cvd_20pvd_20dlc.pdf > acessado em: 28/05/2015.

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

VIEIRA, A. L. **Deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de catodo oco**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2009.

WASA, K., KITABATAKE, M., ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology – Sputtering of Compound Materials**. William Andrew Inc., Springer, 2004.

YONEKUBO, A. E. **Caracterização do aço inoxidável superduplex UNS S32520 (UR 52N) processado por moinho de alta energia**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta gross. Ponta Grossa, 2010.

ZHANG, J. et al. **UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂ I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk**. J. Phys Chem. B. 110(2006) 927-935.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico**. Dissertação de mestrado do programa de pós-graduação da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, UFSCar, 2010.

ZUO, Y.; et al. **The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions**. Corros. Sci. 80 (2014) 111–119.