



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO – PRPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FILMES FINOS FORMADOS POR
PLASMA EM AÇO AISI 316L UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA DE
HASTELLOY**

Mestrando: Renan Matos Monção

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina – Piauí

2022

RENAN MATOS MONÇÃO

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FILMES FINOS FORMADOS POR
PLASMA EM AÇO AISI 316L UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA DE
HASTELLOY**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

**Teresina – Piauí
2022**

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jorn. Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

M737e Monção, Renan Matos.
Estudo da resistência à corrosão de filmes finos formados por plasma em aço AISI 316L utilizando gaiola catódica de Hastelloy / Renan Matos Monção. – 2022.
57 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Teresina, 2022.
“Orientador: Prof. Dr. Romulo Ribeiro Magalhães de Sousa.”

1. Engenharia de materiais. 2. Resistência à corrosão. 3. Deposição por plasma. 4. Hastelloy C276. I. Título.

CDD: 620.11

RENAN MATOS MONÇÃO

**“ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FILMES FINOS
FORMADOS POR PLASMA EM AÇO AISI 316L UTILIZANDO GAIOLA
CATÓDICA DE HASTELLOY”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aprovada em: 11/03/2022

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
(Orientador - Presidente)

Acesso Remoto

Profa. Dra. Fernanda Roberta Marciano
Universidade Federal do Piauí
(Examinadora Interna)

Acesso Remoto

Prof. Dr. Thercio Henrique de Carvalho Costa
Universidade Federal do Rio Grande Norte
(Examinador Externo à Instituição)

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a Deus pela vida a mim
concedida em toda sua sabedoria, e aos meus pais,
que são minha base de formação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pelas oportunidades, pois a ele tudo pertence e guarda em sua sabedoria divina.

Aos meus pais, Socorro e Jalder, por toda minha formação educacional e de caráter. O seu apoio verdadeiro em todos os momentos e decisões me fortalecem e me guiam. Agradeço também a minha irmã por me permitir ser seu exemplo nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, que considero como um segundo pai, Professor Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa, pela amizade, confiança e orientação em todos estes anos de LABPLASMA. O período de aprendizado nestes anos corroborou para meu amadurecimento de forma grandiosa.

À minha namorada Caroline por todo o amor compartilhado e por sempre estar presente para me ajudar a construir minha jornada.

Agradeço aos amigos do LABPLASMA, Petteson, Brenda, Luiz, André, Isaías, Paulo e todos os outros que fazem parte desta grande família e me ajudaram de forma indescritível neste período do mestrado.

Agradeço aos professores Cleânio, Thercio e Rafael pelas grandes contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores dos LIMAV, em especial ao Edgar e Luciano que compartilharam conhecimento que levarei para toda a vida. Ao secretário e amigo Kelson da coordenação do curso, por ser um exemplo de servidor e sempre estar disposto a ajudar os alunos descomplicando e dando suporte às nossas atividades durante essa etapa importante da nossa formação.

Novamente ao professor Thercio e à professora Fernanda por aceitarem o convite para participação da banca de defesa deste trabalho mesmo com todas as adversidades com relação ao tempo.

Agradeço ao meu primo Vinicius Luiz Monção Cunha, que também me ajudou bastante nestes últimos dois anos e que hoje descansa em paz em um lugar melhor.

E a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta na minha vida acadêmica bem como na elaboração deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi investigado o uso de Hastelloy C-276 como gaiola catódica para a deposição de filmes finos sobre o substrato de aço AISI 316L por plasma. Os filmes foram tratados a 350, 375 e 400°C por 4 horas com uma mistura hidrogênio-nitrogênio na proporção de 40% e 60%, respectivamente, por potencial flutuante. Os filmes finos foram examinados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e polarização potenciodinâmica. Os resultados da espectroscopia indicaram a formação de várias fases como FeNi₃, CrNi e MoN_{1/2}. Os filmes preparados a 375 °C apresentaram excelente resistência à corrosão com menor potencial de corrosão negativo (-0,020 V). O aumento e diminuição dos teores de FeNi₃ e CrNi acompanham o aumento da temperatura aplicada, o que não tem efeito positivo na resistência à corrosão dos filmes.

Palavras-chave: Resistência a Corrosão; Deposição por Plasma; Gaiola Catódica; Hastelloy C276;

ABSTRACT

In this work, the use of Hastelloy C-276 as a cathodic cage for the deposition of thin films on AISI 316L steel substrate by plasma was investigated. The films were treated at 350, 375 and 400°C for 4 hours with a hydrogen-nitrogen mixture in the ratio of 40% and 60%, respectively, by floating potential. The thin films were examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and potentiodynamic polarization. The spectroscopy results indicated the formation of various phases such as FeNi₃, CrNi and MoN_{1/2}. The films prepared at 375 °C showed excellent corrosion resistance with lowest negative corrosion potential (-0.020 V). The increase and decrease of FeNi₃ and CrNi contents follow the increase of applied temperature, which has no positive effect on the corrosion resistance of the films.

Keywords: Corrosion Resistance; Plasma Deposition; Cathodic Cage; Hastelloy C276.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Passividade de aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial ...	7
Figura 2: Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes.....	8
Figura 3: Composição e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis da série 300.....	9
Figura 4: Arranjo Gaiola Catódica - Amostra.....	17
Figura 5: Amostra de Aço Inoxidável 316L pós processo de polimento	20
Figura 6: Gaiola Catódica de Hastelloy C276.....	20
Figura 7: Imagem do reator de tratamento a plasma do LabPlasma – UFPI.....	21
Figura 8: Isolante de Alumina	22
Figura 9: Micrografias eletrônicas da seção transversal das amostras tratadas a 350°C (a), 375°C (b) e 400°C (c).....	24
Figura 10: Padrões experimentais DRX da amostra sem tratamento (a) e dos revestimentos obtidos a 350°C(b), 375°C(c) e 400°C(d).	26
Figura 11: Valores percentuais experimentais da composição química dos revestimentos tratados em diferentes temperaturas.	27
Figura 12: Espectro Raman da amostra sem tratamento e dos revestimentos obtidos a 350°C, 375°C e 400°C.....	28
Figura 13: Curvas de Polarização Potenciodinâmicas da amostra sem tratamento e dos revestimentos obtidos a 350°C, 375°C e 400°C.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições químicas de Aço inoxidável AISI 316L e Hastelloy C276 em % de peso.....	19
Tabela 2: Medidas de espessura da camada de compostos nas amostras tratadas a 350, 375 e 400°C.....	24
Tabela 3: Valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização.	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

∅	Diâmetro
°C	Graus celsius
A	Ampere
A/V	Razão área/ volume
AgCl	Cloreto de Prata
AISI	American Institute of Steel and Iron
Al	Alumínio
ASPN	Active Screen Plasma Nitriding
C	Carbono
cm	Centímetro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CVD	Chemical Vapor Deposition
DGC	Deposição com Gaiola Catódica
E_{corr}	Potencial de Corrosão
Fe	Ferro
$Fe_{2-3}N$	Nitreto de Ferro
FeN	Nitreto de Ferro
GPa	Giga pascal
H	Hidrogênio
H ₂	Gás hidrogênio
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
KCl	Cloreto de Potássio
kV	Quilovolts
mA	Miliampere
mm	Milímetros
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mW	Miliwatts

N ₂	Gás nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
Nb	Nióbio
NC	Nitretação convencional
NGC	Nitretação com Gaiola Catódica
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo
Pa	Pascal
PVD	Physical Vapor Deposition
S	Enxofre
Si	Silício
Ti	Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
V	Volts
V0	Potencial nulo
W	Tungstênio
θ	Grau theta
μm	Micrometro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	4
2.	OBJETIVOS	6
2.1.	GERAL	6
2.2.	ESPECIFICOS	6
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	7
3.1.	AÇOS INOXIDÁVEIS	7
3.1.1.	Aços Inoxidáveis Austeníticos	8
3.2.	O PLASMA	10
3.3.	O PROCESSO DE TRATAMENTO POR PLASMA	11
3.3.1.	Formação e Morfologia da Camada Nitretada	13
3.4.	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	14
3.4.1.	Deposição por Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>).....	15
3.4.2.	Deposição a plasma com gaiola catódica	16
3.5.	SUPERLIGAS DE NÍQUEL	17
3.5.1.	Superliga Hastelloy C276.....	17
4.	PARTE EXPERIMENTAL	19
4.1.	MATERIAL.....	19
4.2.	TRATAMENTO	20
4.3.	CARACTERIZAÇÃO	22
4.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
4.3.2.	Difração de Raio - X	22

4.3.3.	Espectroscopia Raman	22
4.3.4.	Polarização Potenciodinâmica.....	22
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
5.1.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	24
5.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS - X.....	25
5.3.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	28
5.4.	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	28
6.	CONCLUSÕES	32
7.	REFERÊNCIAS.....	33
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
	ANEXO A.....	44
	ANEXO B.....	45

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a deposição de filmes finos tem sido uma alternativa estratégica para obter melhores propriedades de superfície. O desenvolvimento de revestimentos de proteção em substratos metálicos permitiu uma boa resistência ao desgaste, (HARIGAI et al., 2019; JIANG et al., 2019; MWEMA et al., 2019; ÖZKAN, 2020; SERRA et al., 2019) proteção contra corrosão, [(LOU et al., 2019; MELIA et al., 2020; PERCIVAL et al., 2020; SHEN et al., 2020; WEI et al., 2019) melhor dureza superficial,(CAI et al., 2019; KANNAN; SHANMUGAM; SREEDHAR, 2020; RUAN et al., 2020; XIE et al., 2018; ZHAO et al., 2017) e melhor biocompatibilidade (BELINE et al., 2020; KANIA; PILARCZYK; SZINDLER, 2020; KANNAN; SHANMUGAM; SREEDHAR, 2020; KULKARNI et al., 2015).

O aço AISI 316L, conhecido por ser uma liga com características de biocompatibilidade, possui um custo de aplicação menor que o Titânio que também é utilizado nesta área e apresenta boa resistência à corrosão. Contudo, a resistência mecânica do aço AISI 316L não é superior à do titânio, que é um biomaterial com maior percentual de biocompatibilidade. O Titânio dispõe de um menor módulo de elasticidade (110 GPa) e menor índice de corrosão e desgaste que o aço inoxidável. (RODRIGUES, 2013).

O processo de deposição por plasma é uma técnica promissora para fabricar filmes finos para aplicações como a pulverização por magnetron, (GODOY et al., 2019; GOWTHAM; ARUNNELLAIPPAN; RAMESHBABU, 2016; KAR et al., 2020; MACÍAS et al., 2019) catodos ocos, (NAEEM et al., 2020; SAHU et al., 2019) telas ativas, (CRESPI et al., 2011; LIN; TANG, 2015) e eletrólise de plasma (CHENG et al., 2013; DURDU; USTA; BERKEM, 2016; ZHANG et al., 2019). O processo de deposição em gaiola catódica tem sido usado para a deposição de filmes finos com propriedades físico-químicas melhoradas com composições bem definidas como nitreto de ferro, (DE SOUSA et al., 2007, 2013; NAEEM et al., 2017) nitreto de titânio, (DE SOUSA et al., 2015; ESCALADA et al., 2013; LIBÓRIO et al., 2020) óxido de titânio, (DE SOUSA et al., 2016) óxido de cobre,(FERNADES et al., 2020; FERNANDES et al., 2018) e nitreto de molibdênio.(LEITAO et al., 2019). Portanto, a deposição de filmes finos por plasma revela-se uma técnica promissora para aplicações práticas das novas tecnologias de transformação de superfícies.

Adachi e Ueda investigaram a resistência ao desgaste e à corrosão da aplicação de nitratação e cementação por plasma em AISI 316L (ADACHI; UEDA, 2018). Os revestimentos obtidos exibiram uma fase prolongada de austenita, que foi crucial para a excelente resistência à corrosão e ao desgaste. Daure et al investigaram a resistência ao desgaste do cromo depositado

por deposição de vapor físico (PVD) e do cromo duro eletrodepositado sobre o aço AISI 316. Os autores encontraram diferenças na textura dos revestimentos depositados pelas duas técnicas e que o cromo depositado por PVD apresentava menor dureza (DAURE et al., 2018). Entretanto, devido à orientação dos cristais de cromo, o revestimento exibia boa resistência à corrosão.

Łępicka et al estudaram a resposta tribológica dos revestimentos de TiN depositados em substratos AISI 316LVM e Ti-6Al-4V (ŁĘPICKA et al., 2019). Eles observaram uma dependência entre o módulo elástico do substrato e o substrato com a camada depositada. Shukla et al investigaram a resistência à corrosão, propriedades mecânicas e estruturais dos filmes de Ti/TiN multicamadas depositados sobre o AISI 316L (SHUKLA et al., 2017). Os autores descobriram que um número maior de interfaces entre os filmes apresentava maior resistência à corrosão em comparação com o filme de TiN. Além disso, verificou-se que o aumento da resistência à corrosão por pitting era devido à presença de titânio. Fonseca et al depositaram revestimentos de NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$ no AISI 316L para investigar o comportamento anticorrosivo e encontraram melhor resistência à corrosão em comparação com o substrato não tratado (FONSECA et al., 2019). O estudo indicou ainda que os compostos Nb_2O_5 e $Al(OH)_3$ foram os principais contribuidores para as propriedades superiores de corrosão.

O Hastelloy C-276 é uma superliga de níquel-molibdênio-cromo com adição de tungstênio projetada para excelente resistência à corrosão em uma variedade de ambientes agressivos (PIZZATTO et al., 2020; QIU et al., 2020). O alto teor de níquel e molibdênio proporciona maior resistência à corrosão. O cromo proporciona resistência a meios oxidantes, e o baixo teor de carbono minimiza a formação de carboneto no limite do grão, tornando a liga adequada para aplicações que requerem processos de soldagem. Embora existam várias variações da liga de níquel Hastelloy, a Hastelloy C-276 é de longe a mais comumente usada.(PARONI, 2016).

O presente trabalho objetiva realizar a deposição de filmes finos utilizando a liga Hastelloy C-276 como uma gaiola catódica no processo de deposição por plasma. Foi investigada a influência da composição do filme (devido aos elementos cromo, níquel e molibdênio contidos na liga Hastelloy) sobre a resistência à corrosão do aço AISI 316L utilizado como substrato. Os filmes foram formados a temperaturas de 350, 375 e 400°C em 4 horas.

2. OBJETIVOS

2.1.GERAL

Estudar a influência da aplicação da técnica de deposição por plasma com gaiola catódica de Hastelloy no aço AISI 316L, avaliando principalmente a resistência a corrosão neste processo.

2.2.ESPECIFICOS

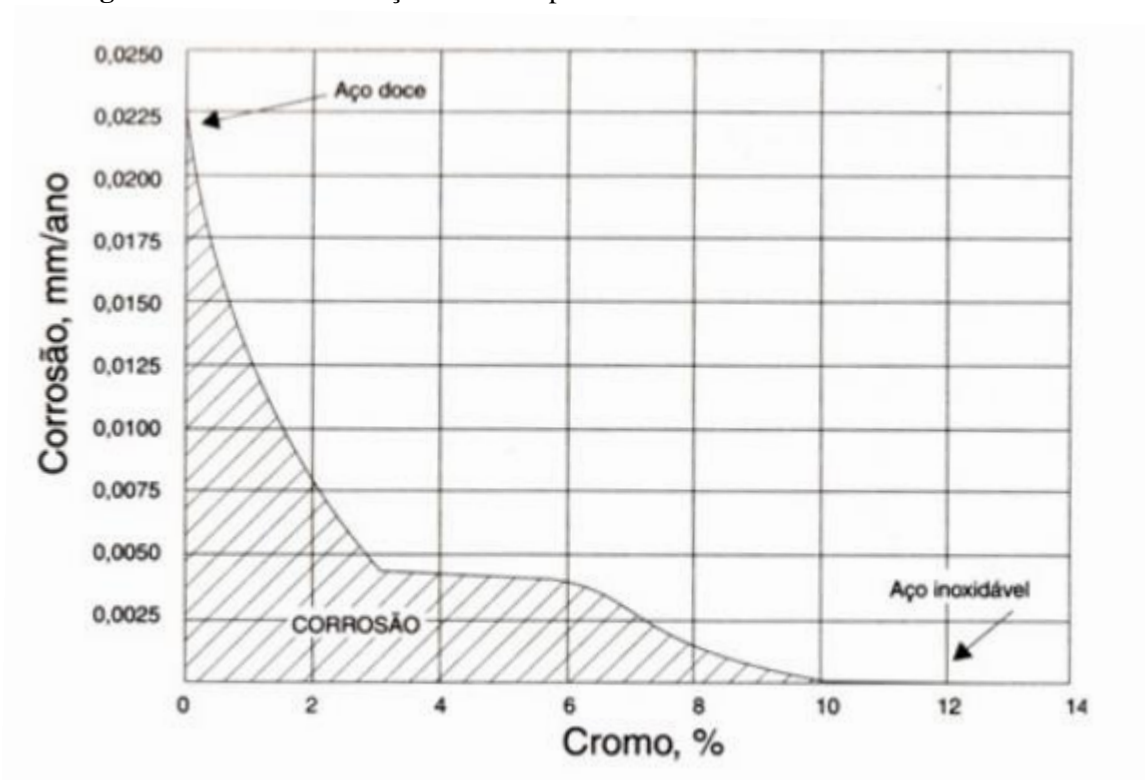
- Realizar as deposições com gaiola de Hastelloy em amostras de aço AISI 316L;
- Realizar MEV para observar a seção transversal e o aspecto do revestimento.
- Realizar ensaios de DRX e Espectroscopia Raman para descobrir as fases presentes no revestimento pós tratamento.
- Realizar ensaios de Corrosão para avaliar o grau de influência do tratamento no potencial de corrosão do material.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

O Aço Inoxidável é definido como um grupo de ligas ferrosas resistentes a oxidação e corrosão, que contenham no mínimo 12% de cromo como observado na Figura 1. Outros metais atuam como elementos de liga, mas o cromo é o mais importante e sua presença é indispensável para se conferir a resistência à corrosão desejada. (TEBECHERANI, 2001).

Figura 1: Passividade de aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial



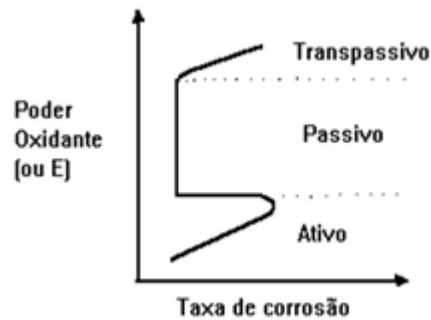
Fonte: (CHIAVERINI, 2015)

Os elementos de liga presentes no aço inoxidável reagem com extrema facilidade e tendem a voltar à fase natural. O Cr em particular ao realizar esse processo possibilita a formação de um filme que torna a liga mais resistente à corrosão, a este fenômeno é dado o nome de passividade.

Nos aços inoxidáveis, o filme passivo se forma pela reação entre a água e o metal base, e está constituído por um oxihidróxido dos metais Cr e Fe. Em geral, os aços inoxidáveis apresentam uma boa resistência à corrosão em meio oxidantes, que facilitam a formação e a conservação dos filmes passivos. (HÉCTOR; CARBÓ, 2008)

Na Figura 2 é apresentado o comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes.

Figura 2: Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes



Fonte: (TEBECHERANI, 2001)

Observa-se que em um primeiro momento a corrente de corrosão aumenta conforme aumenta-se o poder oxidante da solução igualando o comportamento dos demais metais. Porém ao atingir o limite da região ativa ela sofre uma brusca diminuição na taxa de corrosão. Isso ocorre devido ao meio passar a ser suficientemente oxidante e então inicia-se a formação do filme passivo. Após a proporção do agente oxidante se tornar muito alta, o aço tende novamente a corroer (TEBECHERANI, 2001).

3.1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis apresentam uma boa resistência a corrosão, porém dependendo da aplicação é interessante que outras características além da resistência a corrosão sejam consideradas. Pensando nisso acrescenta-se outros elementos de liga para que o aço inoxidável adquira essas características (TEBECHERANI, 2001).

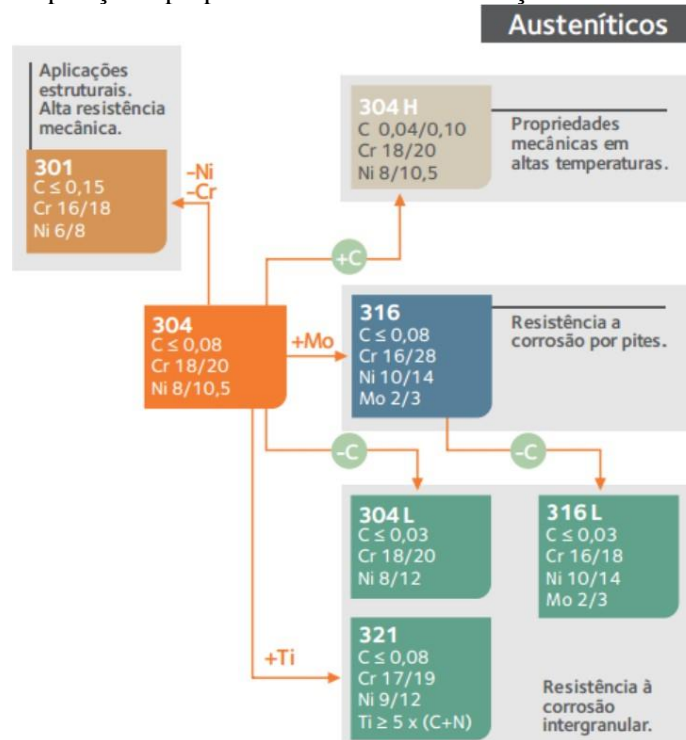
Os aços inoxidáveis austeníticos, têm excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade e excelente soldabilidade. Os inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1.150°C) e em baixíssimas temperaturas (HÉCTOR; CARBÓ, 2008).

Ao adicionar Níquel como elemento de liga obtém-se uma mudança na estrutura, transformando ligas ferríticas em ligas austeníticas lhes conferindo alta resistência e tenacidade. Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela sua excelente resistência à corrosão em muitos meios agressivos (TEBECHERANI, 2001).

Diferentes concentrações dos outros elementos como Molibdênio, titânio e nióbio, conferem diferentes características aos aços inoxidáveis austeníticos.

Na Figura 3 estão dispostos os principais aços austeníticos bem como suas composições características e propriedades.

Figura 3: Composição e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis da série 300



Fonte: (HÉCTOR; CARBÓ, 2008)

Uma desvantagem a ser observada é a menor resistência à oxidação cíclica do que os inoxidáveis ferríticos, seu limite de resistência à fadiga é apenas cerca de 30% da resistência à tração (50 a 60% para os aços inoxidáveis ferríticos). Isso, combinado com seus altos coeficientes de expansão térmica, os torna especialmente suscetíveis à fadiga térmica (MCGUIRE, 2008).

3.1.1.1. Aço Inoxidável 316L

O aço inoxidável 316L (AISI 316L), um aço comum, oferece uma boa gama de aplicações nas indústrias naval, energética, aeroespacial, semicondutora e médica, graças à sua boa resistência à corrosão. (GRAY et al., 2017)

O uso de implantes cirúrgicos sempre foi um desafio para a medicina. Os biomateriais, que são utilizados nesse tipo de aplicação, possuem propriedades que os tornam utilizáveis no corpo humano (RODRIGUES, 2013). Eles possuem o que é chamado de biocompatibilidade, ou seja, devem se adequar aos tecidos do corpo sem provocar nenhum tipo de rejeição, seja alérgica, de irritabilidade ou infecciosa. (RODRIGUES, 2013).

O AISI 316L é um dos biomateriais mais utilizados para aplicações de implantes ortopédicos devido a suas excelentes propriedades de resistência à biocorrosão, biocompatibilidade considerável e preço mais favorável em comparação com o titânio. (SINGH

et al., 2018). Contudo, a resistência mecânica desse material não é superior à do titânio, que é um biomaterial com maior percentual de biocompatibilidade. O Titânio dispõe de um menor módulo de elasticidade (110 GPa) e menor índice de corrosão e desgaste que o aço inoxidável. (RODRIGUES, 2013).

Segundo Carlo Bellabarba, Sohail K. Mirza, Jens R. Chapman, em Biomateriais e suas aplicações na cirurgia da coluna, “o módulo de elasticidade do aço AISI 316L é aproximadamente 200 GPa, que é 12 vezes maior que a do osso cortical e 80% maior que a do Titânio (BELLABARBA; MIRZA; CHAPMAN, 2007)”.

No entanto, o estudo da utilização de implantes ortopédicos ainda tem muito o que melhorar, visto que os biomateriais utilizados atualmente ainda apresentam falhas mecânicas, desgaste, instabilidade interfacial, índices de corrosão, etc. o que acarreta a limitação da vida útil desses implantes. (RODRIGUES, 2013).

3.2.O PLASMA

O plasma, conhecido como o quarto estado da matéria, pode ser criado aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos em um meio de baixa pressão. O plasma consiste em partículas neutras (átomos e moléculas) e partículas carregadas (elétrons e íons). Macroscopicamente, os plasmas são eletricamente neutros, o que significa que a soma da densidade eletrônica e da densidade iônica negativa deve ser igual à densidade iônica positiva. Se a carga do plasma estiver desequilibrada, os elétrons se movem automaticamente para neutralizar os efeitos desse desequilíbrio. (AIT GOUGAM; TRIBECHÉ, 2011; BURM, 2012; CHAPMAN, 1980). Ao aplicar uma diferença de potencial de cerca de 300 V entre os dois eletrodos em um sistema de baixa tensão, as partículas carregadas tendem a se mover e colidir com partículas neutras, criando mais elétrons e íons livres. Esses choques eventualmente produzem descargas elétricas chamadas descargas luminosas. (ALVES, 2002; ALVES JR, 2001).

Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual a densidade de íons positivos. Um importante parâmetro do plasma é o grau de ionização, que é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Plasma com um grau de ionização muito menor que a unidade é dito fracamente ionizado. Este tipo de plasma, também denominado de plasma frio, é utilizado no processo da nitretação iônica. Em geral as características do plasma diferem-se dependendo dos átomos e moléculas constituintes, densidade, energia e grau de ionização. Existe, entretanto, uma característica que independe

destes parâmetros chamada de quaseneutralidade. As cargas livres no plasma podem mover-se em resposta a qualquer campo elétrico no sentido de neutralizá-lo. Se uma carga qualquer é inserida num plasma ou um campo elétrico é imposto, produzindo um potencial V_0 , as cargas livres, compostas de elétrons na grande maioria, se moverão formando uma blindagem elétrica, denominada blindagem de Debye, a qual modificará o potencial original, atenuando-o exponencialmente com um comprimento de decaimento característico, λ_D , chamado de comprimento de Debye. Para os plasmas de interesse na nitretação iônica, λ_D é da ordem de 0,1 mm (ALVES JR, 2001).

Um outro conceito importante no estudo de plasma é o da oscilação do plasma. Quando há um desbalanceamento de carga num plasma, os elétrons presentes movem-se no sentido de neutralizar os seus efeitos. Este movimento é oscilatório em torno da carga, cuja frequência de oscilação é denominada de frequência do plasma.

O tratamento da superfície de materiais com plasma encontra ampla gama de aplicações nas áreas como a siderúrgica, biomédica, aeroespacial, microeletrônica e no tratamento de resíduos tóxicos. Os métodos baseados em plasma mostram-se eficazes para o tratamento de diversos tipos de materiais e de superfícies, desde corpos metálicos até polímeros, cerâmicas e semicondutores.

Para que a descarga de plasma seja altamente sustentada, uma tensão mínima deve ser alcançada. Durante o processo de nitretação, esta voltagem varia de 500 V a 650 V a uma pressão de 150 Pa, e a atmosfera consistia de nitrogênio e hidrogênio. A região onde ocorre esta alta descarga sustentada é chamada de descarga Townsend (ALVES, 2002).

Na ionização, a colisão de uma molécula com elétrons mais energéticos libera um cátion e dois elétrons. Quando a energia da colisão não é suficiente para retirar um elétron e ionizar uma molécula, ocorre apenas a sua excitação. Com a excitação os elétrons ocupam níveis mais energéticos, quando esse estado de maior energia é cessado, os elétrons voltam a ocupar níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons. A dissociação acontece quando moléculas se chocam contra os elétrons livres, originando átomos neutros, excitados ou ionizados. A recombinação ocorre quando íons se chocam contra uma superfície, provocando a liberação de elétrons superficiais, esses elétrons se combinam com cátions, dando origem à átomos neutros (ALVES JR, 2001).

3.3.O PROCESSO DE TRATAMENTO POR PLASMA

Uma das vantagens da nitretação a plasma é a possibilidade de tratamento em baixas temperaturas (tão baixas quanto 350 °C). Essas condições permitem a aplicação em peças que

passaram por tratamento térmico anterior e em peças de aço inoxidável, onde a exposição a elevadas temperaturas favoreceria a precipitação de nitretos de cromo, e como consequência, a diminuição na resistência à corrosão (CZERWIEC; RENEVIER; MICHEL, 2000; FERREIRA; BRUNATTO; CARDOSO, 2015; LARISCH; BRUSKY; SPIES, 1999; PINEDO; MAGNABOSCO, 2015).

A nitretação por plasma convencional (NC), é um processo bem aceito industrialmente, porque apresenta várias vantagens em relação aos outros processos de nitretação (a gás e em banho de sais), tais como maior economia de gases e menor duração do processo, uma vez que a velocidade de difusão do nitrogênio é maior. Os principais objetivos da nitretação a plasma se enquadram em aumentar a resistência ao desgaste, dureza e a resistência à corrosão das peças tratadas por esse processo (ALVES JR, 2001).

Uma técnica alternativa de nitretação iônica é a ASPN (Active Screen Plasma Nitriding), onde as amostras ficam envolvidas por uma tela polarizada catodicamente e com ela é possível obter uma camada nitretada perfeitamente uniforme independentemente da forma da amostra. Desta forma o plasma atua na tela e não nas superfícies das amostras (SOUSA, 2007).

O tratamento de nitretação a plasma apresenta alguns problemas relacionados ao fato de que a peça de trabalho faz parte do cátodo. A intensidade com que esses problemas influenciam no tratamento está relacionada, principalmente, com a geometria da peça, detalhes como a presença de furos de pequeno diâmetro e a razão área sobre volume influenciam a uniformidade do plasma (LI et al., 2010).

Peças complexas, que contém descontinuidades como furos profundos, especialmente os cegos, podem apresentar o efeito conhecido como “cátodo oco”. Nesse efeito, o plasma fica concentrado na região das descontinuidades, aumentando a taxa de sputtering e a temperatura, o que diminui a uniformidade da camada nitretada. O tamanho do furo, a pressão do gás e a densidade de corrente, são os fatores de maior influência na ocorrência do efeito de cátodo oco. (ALVES JR, 2001; GRÜN; GÜNTER, 1991; LEPICKA; GRADZKA-DAHLKE, 2016).

O confinamento do plasma na região das descontinuidades, pode gerar uma corrente localizada superior à descarga anômala, resultando na abertura de arco, com isso se estabelecerá uma queda de potencial e o potencial resultante será inferior à tensão de ruptura e a descarga deixa de ser alto-sustentada, culminando com a neutralização do plasma. Quando a fonte utilizada for de alta tensão, pode ocorrer a fusão do plasma. (ALVES JR, 2001).

Outro defeito associado à nitretação convencional é o efeito de borda, que consiste na formação de anéis de restrição na região próxima às bordas. Os anéis podem ser detectados

visualmente por uma coloração não uniforme da superfície nitretada e apresentam como principal inconveniente a redução brusca de dureza entre regiões da superfície. (ALVES JR, 2001).

O efeito da razão área/volume (A/V) deve ser observado. Quanto maior for a área das peças, maior será a entrada de energia e conseqüentemente o aquecimento. Nessas situações pode ocorrer o superaquecimento de regiões com maior razão A/V . A mesma relação vale para peças diferentes que são tratadas juntas (ALVES JR, 2001; GRÜN; GÜNTER, 1991).

Uma técnica derivada da ASPN é a nitretação em gaiola catódica (NGC). Esta técnica utiliza o efeito do catodo oco para aumentar a eficiência do processo de nitretação, proporcionando um aumento de dureza e espessura de camada (SOUSA, 2007).

A deposição com gaiola catódica (DGC) trata-se de uma mudança nos elementos da técnica NGC. Na técnica NGC o substrato e o material da gaiola é o mesmo. Já na técnica DGC o material da gaiola difere do material do substrato assim como a atmosfera gasosa de plasma. Notou-se então que o material a ser depositado no substrato dependerá da atmosfera gasosa de plasma ao qual está submetido e do material da gaiola utilizada no processo.

3.3.1. Formação e Morfologia da Camada Nitretada

O modelo mais aceito para descrever a formação da camada nitretada é o modelo de Kölbl, representado na Figura 6. Segundo esse modelo, a camada é formada a partir da aceleração das espécies ativas do plasma em direção à superfície das peças, ocorrendo assim, o bombardeamento iônico, que é responsável pela pulverização dos átomos da superfície (sputtering), esses átomos reagem com nitrogênio presente no plasma, formando nitretos instáveis da forma FeN , que posteriormente são depositados na superfície das peças. O nitreto FeN é, então, recombinado para dar origem a nitretos mais estáveis da forma $Fe_{2-3}N$, o nitrogênio liberado se difunde para o interior das peças (formando a camada de difusão) ou, volta para o plasma. (SAEED et al., 2013; ZHAO et al., 2006).

Na nitretação a plasma são formadas duas zonas características, uma zona de difusão e uma camada de compostos. A camada de compostos se forma antes da zona de difusão, enquanto na nitretação convencional essa camada só é formada depois da saturação da matriz, assim, a nitretação a plasma é mais dinâmica, pois a dissociação de compostos por bombardeamento ocorre paralelamente à formação de novos compostos. A maior velocidade da nitretação pode ser creditada à formação imediata de nitretos, que aumenta a concentração

de nitrogênio muito acima dos valores observados na nitretação convencional. (ALVES JR, 2001)

A taxa de sputtering depende da pressão do gás, da composição da mistura, da tensão e da temperatura, modificando esses parâmetros é possível produzir camadas nitretadas com aspectos diferentes. Com o aumento da taxa de sputtering, haverá um conseqüente aumento do número de dissociações e defeitos na rede, assim espera-se um aumento na espessura da zona de difusão e diminuição da camada de compostos. (ALVES JR, 2001)

Em geral, as resistências ao desgaste e à corrosão podem ser aumentadas como o aumento da espessura da camada de compostos. (WANG; YANG; WANG, 2017)

Além da relação entre as espessuras da camada de compostos e da zona de difusão, pode-se modificar a relação entre as fases que constituem a camada de compostos. Camadas monofásicas apresentam propriedades mecânicas superiores com relação às camadas polifásicas, o que se deve a região de transição entre diferentes estruturas cristalinas das camadas polifásicas, que com a aplicação de tensões pode originar micro trincas. Uma camada monofásica ϵ - Fe_{2-3}N , tem maior resistência à corrosão, resistência ao deslizamento (scuffing) e maior dureza quando comparada à camada monofásica γ' - Fe_4N , mas possui maior coeficiente de atrito e menor ductilidade (ALVES JR, 2001).

3.4.DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Filmes finos são materiais com espessura menor que alguns micrômetros, cuja formação pode ser dividida nas etapas de produção das espécies (atômicas, moleculares ou iônicas), o transporte destas espécies até o substrato, e a condensação sobre o substrato (WASA; KITABATAKE; ADACHI, 2004).

Filmes finos são aplicados em diferentes setores industriais: microeletrônica, automotiva, médica, química, embalagens entre outras. Podem ser aplicados com objetivo de aumentar a dureza superficial e a resistência à corrosão, diminuir o atrito de componentes mecânicos e melhorar o aspecto ótico de bijuterias (MACHUNO et al., 2016).

As técnicas de deposição são divididas em dois grupos principais: Deposição Química de Vapor - CVD e Deposição Física de Vapor - PVD (MERCHE; VANDENCASTEELE; RENIERS, 2012).

Na Deposição Química De Vapor - CVD, o precursor gasoso reage quimicamente com outra molécula ou com o substrato aquecido para criar a molécula a ser depositada. Os processos por CVD geralmente envolvem técnicas de fácil operação. A limitação, geralmente, está nas

elevadas temperaturas de tratamento, que inviabilizam a deposição em substratos com baixo ponto de fusão ou em substratos metálicos submetidos a tratamento térmico antes da deposição. (MERCHE; VANDENCASTEELE; RENIERS, 2012; WASA; KITABATAKE; ADACHI, 2004).

Na Deposição Física De Vapor – PVD, são empregadas tecnologias de deposição que envolvem um processo físico para depositar revestimentos finos. As espécies que constituem o filme são arrancadas de uma fonte por evaporação ou por sputtering, podendo, ou não, combinarem-se com espécies ativas, posteriormente são condensadas sobre o substrato. Entre as diferentes técnicas de PVD pode-se destacar: a deposição por feixe de elétrons, a deposição por evaporação térmica e a deposição por pulverização catódica (sputtering). (INSPEKTOR; SALVADOR, 2014; MERCHE; VANDENCASTEELE; RENIERS, 2012; WASA; KITABATAKE; ADACHI, 2004).

Entre os processos de deposição física de vapor, as técnicas assistidas por plasma se destacam pela qualidade dos filmes depositados, baixo custo e controle do processo. A técnica de deposição adotada no presente trabalho, é a técnica de deposição por sputtering e, por esse motivo, exige um maior detalhamento.

A adesão da camada depositada (filme fino), é melhorada quando é antecedida por um processo de nitretação, devido esta produzir uma camada de elevada dureza superficial que se reduz de forma gradual na direção do núcleo, o que resulta em menores gradientes de tensão entre a camada depositada e o substrato, prevenindo assim a delaminação do filme. (BASHIR et al., 2017; ROUSSEAU et al., 2015).

3.4.1. Deposição por Pulverização Catódica (*Sputtering*)

Os átomos pulverizados chegam ao substrato na forma atômica ou molecular e se difundem pela superfície. O filme começa a se formar a partir do aparecimento de ilhas no substrato, o crescimento e coalescimento dessas ilhas dá origem a um filme homogêneo, que aumenta de espessura a medida que mais átomos pulverizados chegam à superfície. (MACHUNO et al., 2016)

Um fator importante para a pulverização catódica é a pressão na câmara de vácuo. Ela deve ser baixa, para permitir a retirada de material do alvo e o seu deslocamento em direção ao substrato. Mas deve ser alta o suficiente para permitir a manutenção do plasma através das colisões entre os átomos neutros e os elétrons secundários. (WENDER et al., 2013)

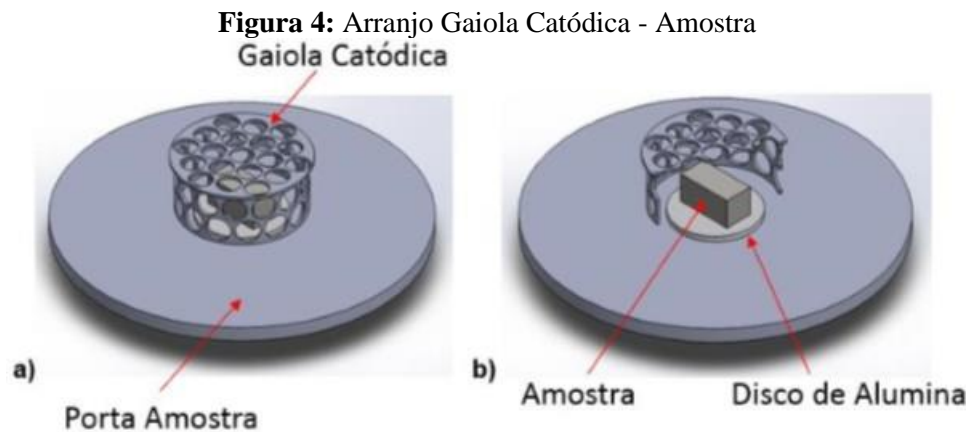
Além da pressão, os principais parâmetros que controlam o processo de pulverização catódica são a tensão, a corrente e a distância entre o alvo e o substrato. O ajuste desses parâmetros controla a taxa de pulverização catódica, velocidade dos átomos ejetados e permite a obtenção de filmes com características diferentes. (WENDER et al., 2013)

A aplicação da técnica de pulverização catódica a plasma depende do tipo de fonte utilizada. Se for utilizada fonte de tensão contínua, somente materiais isolantes poderão ser utilizados como alvos. Quando a fonte de tensão é alternada, podem ser utilizados materiais isolantes e condutores como alvo. (ALVES JR, 2001)

A deposição por pulverização catódica convencional é limitada por uma baixa taxa de deposição e baixa eficiência de ionização do plasma. O processo conhecido como magnetron sputtering permite superar essas limitações. A técnica utiliza um campo magnético com um pólo formado por um ímã posicionado no eixo central do alvo, o outro pólo é constituído por ímãs dispostos em forma de anel em torno do limite externo do alvo. Essa configuração aprisiona os elétrons secundários na região do alvo, aumentando a densidade do plasma nessas regiões e conseqüentemente as taxas de pulverização e deposição. (KELLY; ARNELL, 2000; WENDER et al., 2013).

3.4.2. Deposição a plasma com gaiola catódica

Afim de aumentar a eficiência do processo de Nitretação foi desenvolvido uma nova técnica de deposição utilizando "gaiola ionizante" ou gaiola catódica. A gaiola catódica é um dispositivo que consiste de uma tela em forma de cilindro geralmente de 0,8 mm de espessura, o diâmetro dos furos da tela é de 8 mm e a distância entre centros de furos adjacentes de 9,2 mm. Gaiolas de titânio nessas mesmas dimensões também são utilizadas quando se deseja obter amostras com deposição de nitreto de titânio. Através dela é possível utilização de múltiplos cátodos, possibilitando a obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais. O efeito de múltiplos cátodos indica que o plasma e conseqüentemente o sputtering se dá sobre a gaiola e não sobre a amostra. A deposição utilizando gaiola catódica ocorre via sputtering por plasma convencional, que utiliza uma fonte da tensão contínua e com uma gaiola catódica que envolve a amostra a ser tratada que é alocada sobre um material isolante, normalmente discos de alumina, sobre o porta amostra. Este arranjo pode ser observado na Figura 4 As vantagens desse processo são a deposição de uma camada uniforme, independente da forma geométrica e das dimensões das amostras (ARAUJO et al., 2008).



Fonte: (ABREU, 2018)

3.5.SUPERLIGAS DE NÍQUEL

As superligas são assim denominadas por apresentarem uma ou mais propriedades muito acima das ligas convencionais (aços ferramenta, aços inoxidáveis, aços carbono, etc). As mais conhecidas são a base de níquel, mas elas existem também a base cobre, ferro e outros metais (FARINA, 2008).

O níquel é um dos metais mais importantes usados na engenharia. Quando puro, ele apresenta características como boa resistência à corrosão e oxidação, boa resistência mecânica e elevada ductilidade, mesmo quando exposto a temperaturas muito baixas. Seu ponto de fusão é em aproximadamente 1453°C (DA SILVA et al., 2017).

Uma característica que favorece a aplicação do níquel em ligas é a sua facilidade de solubilização. Entre Ni e Cu, por exemplo, a solubilidade é total. A ligas à base de níquel empregam o cromo para obter resistência à corrosão e oxidação, isso ocorre através da formação de uma película protetora de óxido de cromo. Essas ligas são semelhantes aos aços austeníticos e têm mecanismos de endurecimento parecidos (DA SILVA et al., 2017; FERREIRA, 2014).

As ligas de níquel são empregadas em diversas aplicações, que incluem a indústria aeronáutica, automobilística, naval, petroquímica, na produção de turbinas a gás, de reatores nucleares e veículos espaciais. Propriedades como a alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, alta resistência à fluência, alta resistência à fadiga e boa resistência à corrosão, justificam sua utilização (RIVERO, 2019).

3.5.1. Superliga Hastelloy C276

As condições que, a elevadas temperaturas, proporcionam boa resistência, boa estabilidade microestrutural e outras propriedades ótimas, geralmente conflitam com requisitos como a resistência à corrosão. É o que ocorre no caso da superliga Hastelloy C276, uma liga

que tem como base níquel, cromo e molibdênio, com adição de tungstênio, onde a resistência à corrosão foi considerada mais importante no projeto e desenvolvimento da superliga (SILVA; MEI, 2010).

A superliga Hastelloy C276 apresenta elevada resistência à corrosão por pites e em frestas devido ao alto teor de Ni e Mo presente na liga, enquanto a resistência em meios oxidantes é conferida pela presença de Cr. A resistência mecânica é atrelada ao Mo, Co e W, que formam uma solução sólida (FERREIRA, 2014).

A superliga Hastelloy C276, é uma liga que apresenta elevada resistência quando exposta a meios químicos oxidantes (como férrico e cloretos cúpricos), meios aquecidos e contaminados, cloro, ácido fórmico, ácido acético, água do mar e soluções de salinas. Ela pode ser empregada em processos químicos, controle de poluição, indústria de produção de papel celulose, tratamento de resíduos industriais e urbanos, recuperação de gases, controle de poluição, rede de dutos, amortecedores, pilha de gás de sistemas de reaquecimento, sistemas de ventilação, sistemas de trocadores de calor e várias outras aplicações (FERREIRA, 2014).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAL

Os materiais utilizados neste estudo foram o aço inoxidável AISI 316L para preparar os substratos da amostra e a liga Hastelloy C276 foi utilizada como a gaiola catódica. A tabela 1 mostra a composição química de cada material.

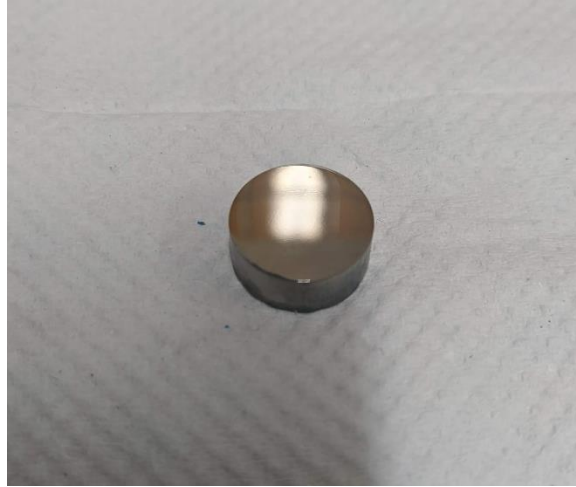
Tabela 1: Composições químicas de Aço inoxidável AISI 316L e Hastelloy C276 em % de peso.

AISI 316L									
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Fe
0.02	1.35	0.43	0.03	0.008	16.8	10.1	2.1	0.02	Balance

Gaiola Catódica (Hastelloy C276)							
Ni	Cr	Mo	Fe	W	Co	Mn	C
57.0	14.5-16.5	15.0-17.0	4.0-7.0	3.0-3.4	2.5	1.0	0.01

As amostras foram usinadas com uma geometria circular de 25 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Após a usinagem, foram lixadas com lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh de granulometria. A gaiola foi fresada a partir de uma folha Hastelloy C276. Suas dimensões eram 50 mm [altura] × 90 mm (Ø), com furos uniformemente espaçados de 8 mm (Ø) com espaçamento centro a centro de 9 mm. A gaiola foi lixada com lixa de 600 mesh. Tanto a gaiola quanto as amostras foram polidas com uma roda de feltro usando abrasivos 1 e 0,3 µm de alumina e limpas por imersão em acetona sob agitação ultra-sônica, seguida de secagem com um secador convencional. Após este processo, os espécimes e a gaiola foram colocados na câmara de tratamento

Figura 5: Amostra de Aço Inoxidável 316L pós processo de polimento



Fonte: A autoria própria (2020).

Figura 6: Gaiola Catódica de Hastelloy C276



Fonte: A autoria própria (2022).

4.2. TRATAMENTO

Os tratamentos foram realizados no reator de plasma no domínio do Laboratório de Tratamento de Materiais por Plasma – LabPlasma, da Universidade Federal do Piauí – UFPI. A Figura 15 mostra uma imagem do reator utilizado no tratamento. Foi utilizada uma fonte de tensão contínua com tensão e corrente máximas de 1200 V e 2 A, respectivamente. O reator é apresentado na Figura 7. A câmara de vácuo tem um diâmetro de 30 cm e uma altura de 40 cm e é feita de aço inoxidável.

Figura 7: Imagem do reator de tratamento a plasma do LabPlasma – UFPI.



Fonte: A autoria própria (2020).

O plasma é formado na gaiola catódica, que atuou como o cátodo (a parede da câmara é o ânodo). Ao mesmo tempo, as amostras permaneceram em potencial flutuante porque foram posicionadas sobre uma superfície isolante, a alumina, apresentada na Figura 8.

Antes da fase de deposição do filme, as amostras passam por uma fase de pré-sputtering durante 1 hora a 350 °C em uma mistura gasosa com um fluxo de $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 e $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de Ar para remover óxidos e impurezas da superfície da gaiola. Na fase de sputtering as amostras foram submetidas a temperaturas de tratamento de 350, 375, 400°C em uma mistura gasosa de $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 e $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 durante 4 horas para determinar o melhor parâmetro de tratamento. Esta faixa de temperatura (350-400 °C) é devida ao seguinte fator:

- Para temperaturas acima de 450 °C, há precipitação de nitretos de cromo, que deterioram a resistência à corrosão dos filmes (ABDALLAH; KAKHIA; ALSADAT, 2020; LI; HSU, 2019; MWEMA et al., 2019).

Figura 8: Isolante de Alumina



Fonte: Autoria própria (2022).

4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A espessura dos revestimentos depositados foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM), modelo FEI COMPANY QUANTA FEG 250, com uma aceleração de 20 kV. A aderência dos revestimentos foi avaliada com o teste de aderência VDI Rockwell C usando um isômetro de tamanho duro (modelo ISH-BRV) e de acordo com a norma VDI 3198.

4.3.2. Difração de Raio - X

Os filmes depositados foram caracterizados por padrões de difração de raios X (XRD) usando um difratômetro Shimadzu Labx-XRD 600 com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operado a uma tensão de 45 kV, uma corrente de 40 mA, e uma faixa 2θ de 10° a 110° com uma velocidade de varredura de 1°min^{-1} .

4.3.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com um espectrômetro SENTERRA (Bruker, Alemanha) equipado com um laser He-Ne ($\lambda = 532 \text{ nm}$) e um dispositivo acoplado de carga operando de 85 a 950 cm^{-1} . O dispositivo tinha uma resolução de 3 cm^{-1} , e a incidência do raio laser na amostra foi mantida em $0,2 \text{ mW}$.

4.3.4. Polarização Potenciodinâmica

As medições de polarização potenciodinâmica foram realizadas utilizando um potenciostato AutoLab, modelo PGSTAT302N, com uma solução de NaCl 3,5 wt% selecionada

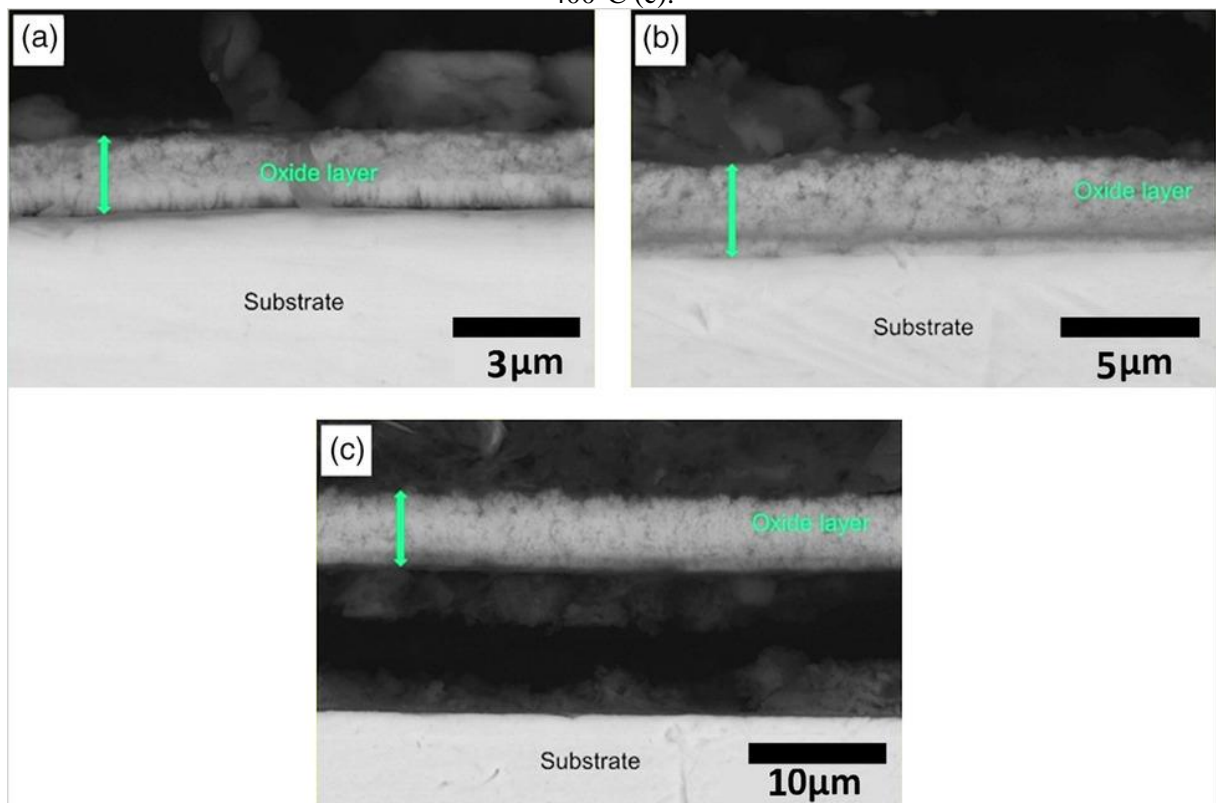
por ser uma solução agressiva rica em íons cloreto. O eletrodo de trabalho era de aço 316L, modificado com os filmes finos Hastelloy. O eletrodo de referência era Ag/AgCl em solução saturada de KCl e o contra-eletrodo era uma folha de platina. A densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram determinados usando o método de extrapolação Tafel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A figura 9 mostra as micrografias MEV da seção transversal das amostras de seções tratadas a 350, 375 e 400 °C. Todos os tratamentos resultaram na formação de uma camada superficial. As espessuras médias do filme estão listadas na Tabela 2. Elas mostram que a espessura da camada aumenta com o aumento da temperatura do sistema de deposição por plasma em gaiola catódica (CCPD).

Figura 9: Micrografias eletrônicas da seção transversal das amostras tratadas a 350°C (a), 375°C (b) e 400°C (c).



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 2: Medidas de espessura da camada de compostos nas amostras tratadas a 350, 375 e 400°C

Amostra	Espessura Média (μm)	Desvio Padrão (S)
350 °C	1.86	0.03
375 °C	3.41	0.08
400 °C	5.61	0.23

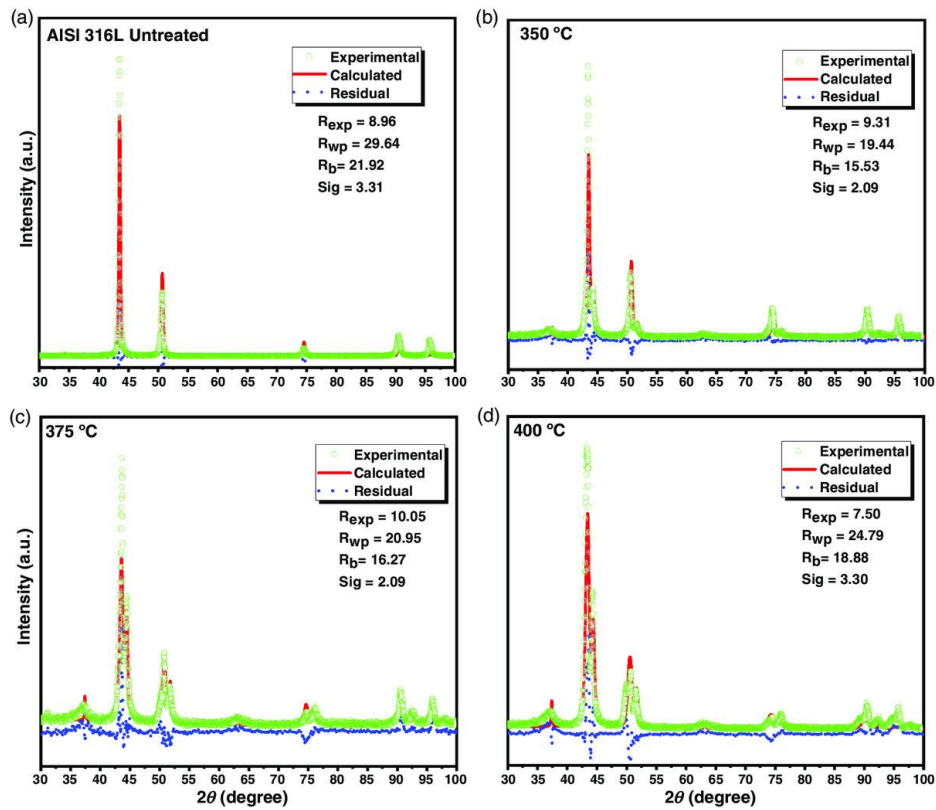
Fonte: Autoria própria (2020).

O aumento da espessura da camada segue vários estudos (KAR et al., 2020; MALKIYA RASALIN PRINCE et al., 2020; ÖZKAN, 2020). Os resultados estão de acordo com os modelos de crescimento de camada apresentados em trabalhos anteriores para amostras tratadas com potencial flutuante,(JIANG et al., 2019; SERRA et al., 2019) que apontam a pulverização da gaiola ou malha ativa como o principal mecanismo para o crescimento da camada. Outro fator importante é a uniformidade da camada depositada com baixos valores de desvio padrão para todas as amostras. Foi constatado anteriormente que a deposição de filmes de PVD em altas tensões favorece uma menor densidade de defeitos (MACÍAS et al., 2019), o que se deve a uma maior taxa de alvo durante a pulverização e conseqüentemente uma maior taxa de deposição no substrato, como evidenciado pelo filme de maior espessura na deposição a 400 °C. A maior taxa de deposição melhora as condições para uma cobertura completa do substrato. Assim, o fator decisivo é a maior mobilidade atômica causada pelo aumento da temperatura, o que resulta em filmes mais densos que reduzem o número de vazios e poros.(HARIGAI et al., 2019)

5.2.DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

A Figura 10 mostra os padrões experimentais DRX, bem como os perfis calculados usando a rotina Rietveld (MAIA; CUNHA LIMA, 2019) e suas respectivas diferenças entre os padrões experimentais e as amostras processadas.

Figura 10: Padrões experimentais DRX da amostra sem tratamento (a) e dos revestimentos obtidos a 350°C(b), 375°C(c) e 400°C(d).



Fonte: Autoria própria (2020).

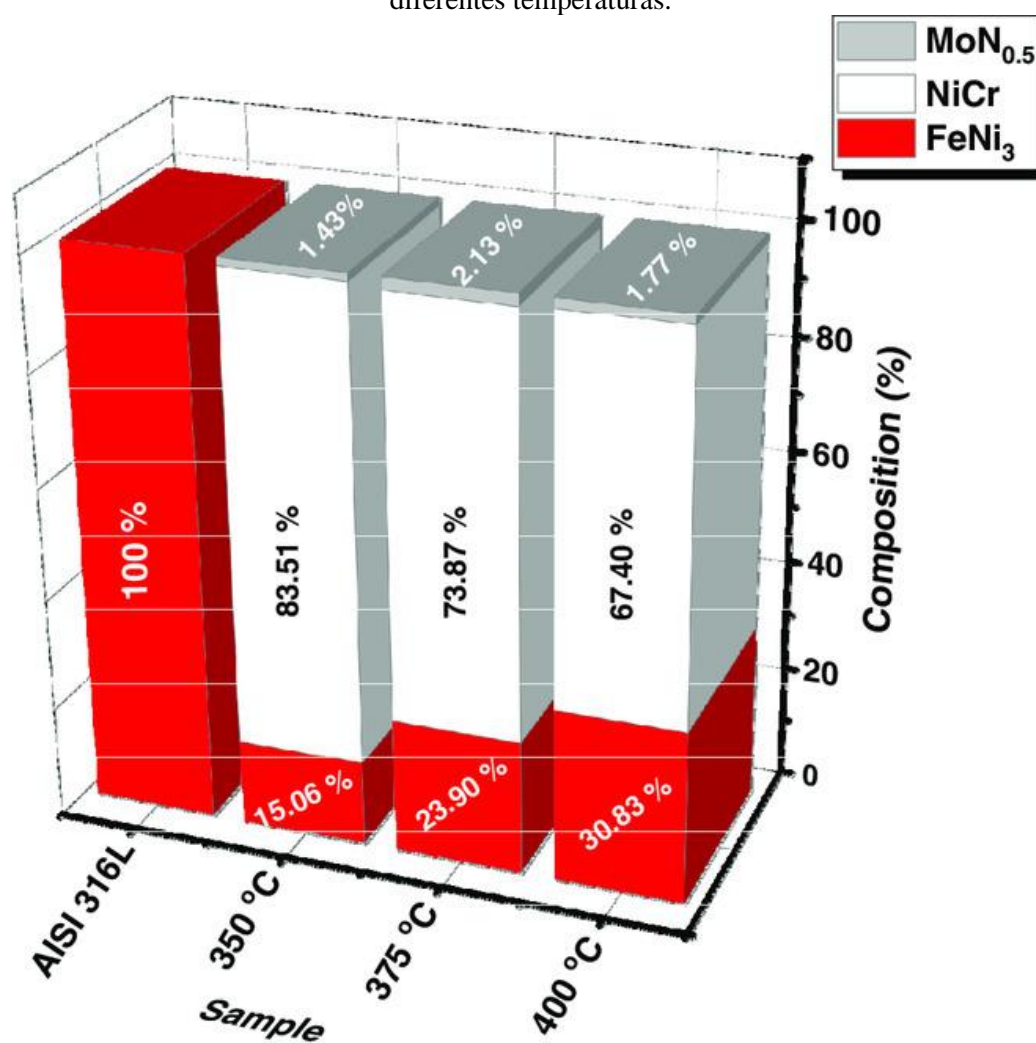
De acordo com a análise dos padrões DRX mostrados na Figura 10, os planos cristalográficos dos filmes depositados estão associados a uma mistura das fases: NiCr,(TAYLOR, 2017) FeNi₃ (LUTTS; GIELEN, 1970) e MoN_{1/2} (BULL et al., 2006). As respectivas posições destes picos são consistentes com os resultados relatados em Estrutura de Dados de Cristais Inorgânicos (ICSD), Base Nos. 1525375, (TAYLOR, 2017) 1524833 (LUTTS; GIELEN, 1970), e 1528388, (BULL et al., 2006) que foram usados para modelar o perfil teórico do DRX com suas posições específicas. Estudos anteriores sobre o AISI 316L mostram que a precipitação de elementos da composição deste aço, especialmente o cromo, ocorre apenas a temperaturas superiores ou iguais a 450 °C (ABDALLAH; KAKHIA; ALSADAT, 2020; LI; HSU, 2019; MWEMA et al., 2019), de modo que o cromo contido nos filmes se origina da gaiola catódica.

Os parâmetros R_p (%) 4.141, R_{exp} (%) = 3.304, R_{wp} (%) = 5.694, $\chi^2 = 2.969$ e GOF = 1.723 obtidos com o refinamento demonstram esta concordância. (ABDALLAH; KAKHIA; ALSADAT, 2020; GODOY et al., 2019; LI; HSU, 2019; MAIA; CUNHA LIMA, 2019; MWEMA et al., 2019). Os parâmetros experimentais da rede, as posições atômicas e as

ocupações das posições calculadas com o método de refinamento Rietveld (MAIA; CUNHA LIMA, 2019) são mostrados na Figura 10.

A Figura 11 mostra que os valores percentuais da composição química dos revestimentos diferem significativamente com o aumento da temperatura, indicando que a concentração de NiCr diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a concentração de FeNi₃ aumenta. O aumento na formação da fase de FeNi₃ está relacionado com a difusão do ferro; o coeficiente de difusão do ferro aumenta nesta faixa de temperatura (350-400 °C), enquanto que o do cromo permanece constante. A concentração da fase de MoN_{1/2} mostrou pouca variação nesta faixa de temperatura (PIZZATTO et al., 2020; QIU et al., 2020). Foi observado que o filme com a maior concentração de MoN_{0,5} foi depositado a 375 °C.

Figura 11: Valores percentuais experimentais da composição química dos revestimentos tratados em diferentes temperaturas.

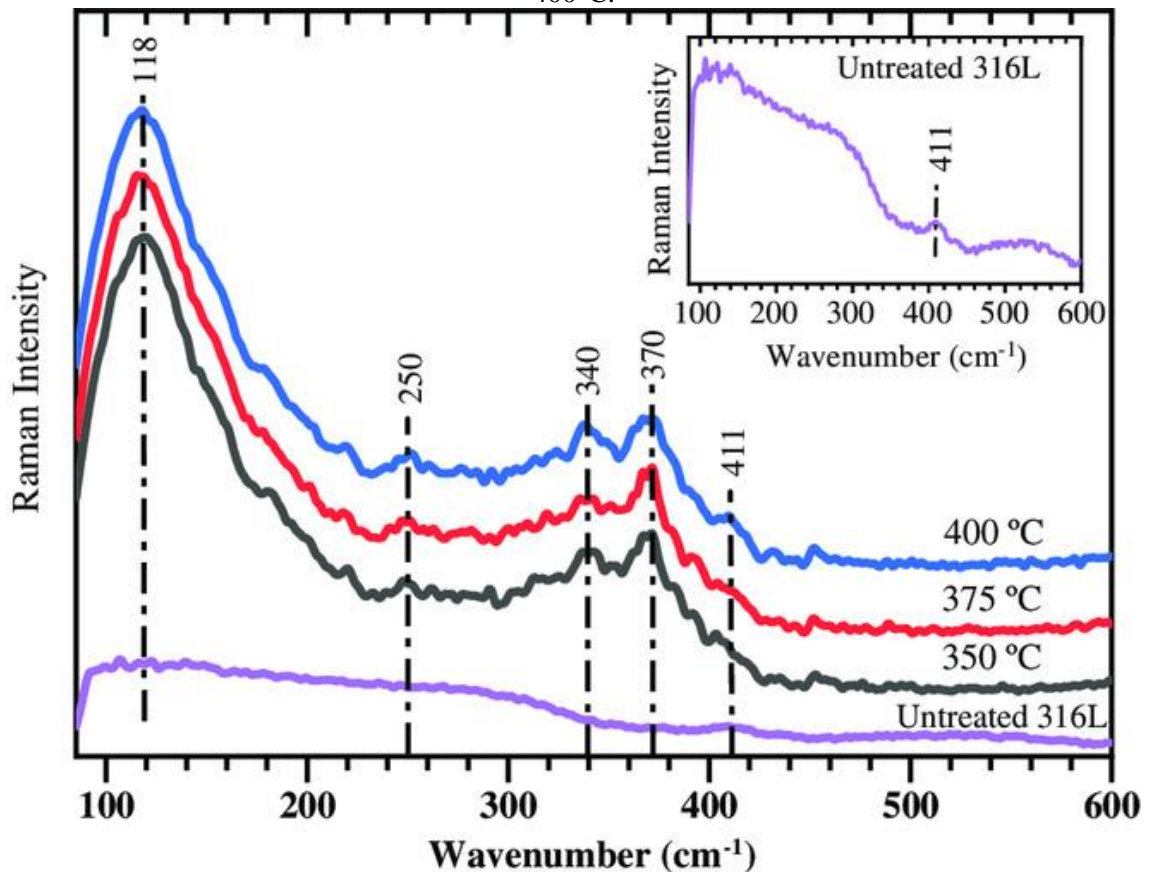


Fonte: Autoria própria (2020).

5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A figura 12 mostra os espectros Raman do substrato puro e os filmes finos depositados a 350, 375 e 400 °C. A análise Raman mostra a presença de um pico Raman fraco a 411 cm⁻¹ no aço 316L não tratado. Os outros espectros mostram três picos a 339, 375 e 410 cm⁻¹, correspondendo aos modos ativos característicos para pirite (Ni_xFe_{1-x}S₂ (x = 0,10 mol%)) (KHALID et al., 2015). Entretanto, a intensidade aumenta com o aumento da temperatura. Estes resultados indicam um aumento na concentração de FeNi₃ com o aumento da temperatura, o que é consistente com os resultados do DRX.

Figura 12: Espectro Raman da amostra sem tratamento e dos revestimentos obtidos a 350°C, 375°C e 400°C.



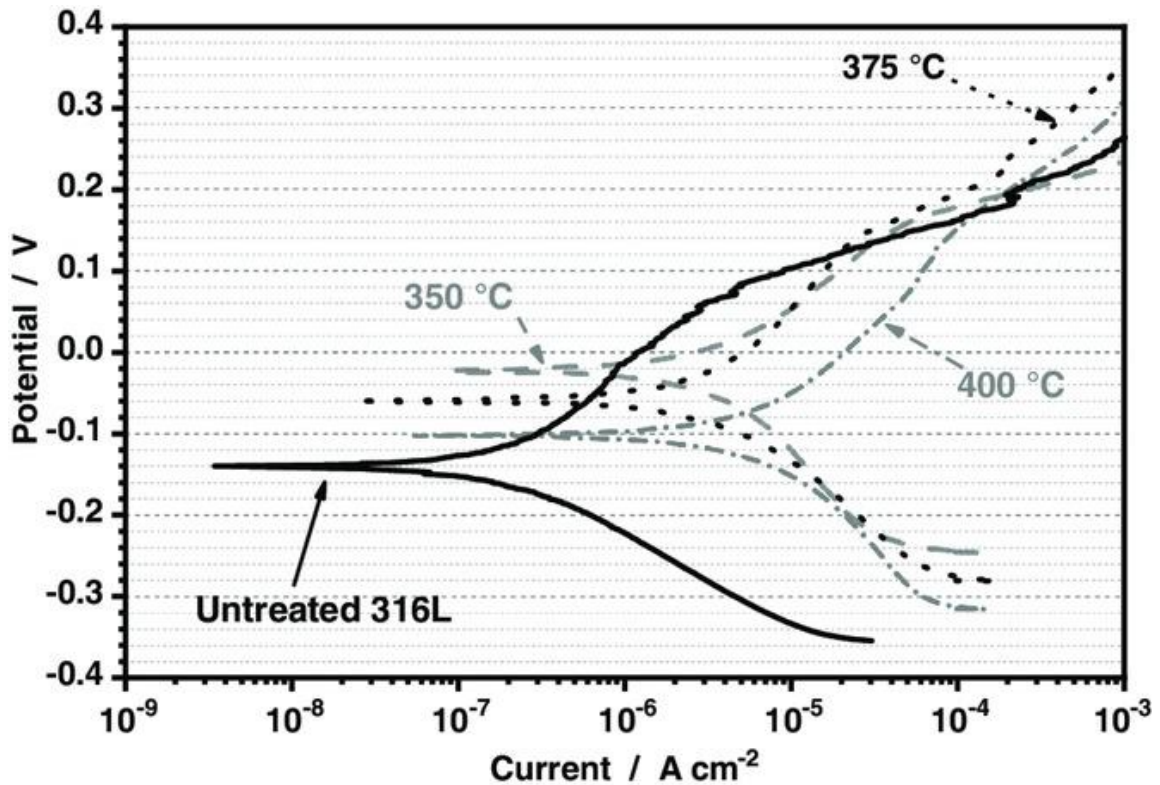
Fonte: Autoria própria (2020).

5.4. POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A Figura 13 mostra as curvas de polarização para os substratos de aço inoxidável 316L não tratados e para as amostras tratadas a 350, 375 e 400 °C, como descrito anteriormente. Os experimentos foram realizados utilizando uma solução de NaCl 3,5 wt% como meio corrosivo. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos

das curvas de polarização são mostrados na Tabela 3. O substrato não tratado mostrou um E_{corr} que se deslocou para um valor mais negativo ($E_{\text{corr}} = -0,141 \text{ V}$) comparado com as amostras tratadas. Para as amostras tratadas, os potenciais de corrosão se deslocaram para valores menos negativos quanto mais baixa era a temperatura aplicada. Isto significa que a amostra com uma camada obtida a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($E_{\text{corr}} = -0,020 \text{ V}$) é termodinamicamente menos suscetível à corrosão em comparação com as outras amostras tratadas. Embora as amostras tratadas tivessem valores menos negativos de E_{corr} , elas tinham valores mais altos de i_{corr} (i_{corr} entre $3,2$ e $6,6 \mu\text{A cm}^{-2}$) em comparação com o substrato não tratado ($i_{\text{corr}} = 0,17 \mu\text{A cm}^{-2}$). Os valores mais altos de i_{corr} indicam uma dissolução mais fácil dos filmes. O valor de i_{corr} semelhante dos substratos tratados indica que eles têm morfologia semelhante. Isto é confirmado pelas imagens da seção transversal mostradas na Figura 9. Entretanto, as diferenças nos potenciais de corrosão, que foram menos negativas para as amostras tratadas a temperaturas mais baixas, são uma indicação de que a natureza dos filmes é diferente da das amostras. Além disso, a amostra tratada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou corrosão anódica mais alta, indicando que o aumento de temperatura não é consistente com a proteção anticorrosiva. Embora a espessura do filme da amostra obtida a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ seja a maior, a interação entre o filme e a superfície do substrato é fraca. Isto é confirmado pela imagem da seção transversal mostrada na Figura 2c, onde se pode ver que o filme da amostra obtida a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se destacou da superfície do aço durante o preparo da amostra.

Figura 13: Curvas de Polarização Potenciodinâmicas da amostra sem tratamento e dos revestimentos obtidos a 350°C, 375°C e 400°C.



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 3: Valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização.

Temperatura Aplicada	Amostra Sem Tratamento	350 °C	375 °C	400 °C
E_{corr} (V)	-0.141	-0.020	-0.049	-0.246
i_{corr} (A/cm ²)	1.7×10^{-7}	3.4×10^{-6}	3.2×10^{-6}	6.6×10^{-6}

Fonte: Autoria própria (2020).

O fato dos valores E_{corr} dos aços tratados estarem muito próximos uns dos outros sugere que a selecionada para proteção contra corrosão é a que tem um valor E_{corr} menos negativo, ou seja, a obtida a uma temperatura de 350°C. Entretanto, pode-se observar que os ramos anódicos das curvas das tratadas têm perfis diferentes. Note que todas as curvas terminam em 1 mA cm^{-2} . A amostra obtida a 375°C mostra uma maior resistência à dissolução do filme, atingindo um valor de 1 mA cm^{-2} em comparação com as outras amostras. O perfil da curva

anódica para as tratadas a 350 e 375 °C mostra que a dissolução do filme se torna mais eficaz a cerca de 0,15 V, enquanto que o filme formado a 400 °C mostra um perfil com dissolução contínua do filme.

Do refinamento de Rietveld resulta na Figura 11, a fase mais abundante encontrada no filme depositado à base de Hastelloy é o NiCr. O conteúdo de NiCr diminuiu com o aumento da temperatura à medida que o filme era depositado. Esta fase ajuda a melhorar a resistência à corrosão da liga 316L revestida com filme à base de Hastelloy. Entretanto, outra fase que consiste no FeNi₃ mostrou maior concentração com o aumento da temperatura. A fase de FeNi₃ afeta a resistência à corrosão porque é facilmente solúvel no meio corrosivo utilizado (solução de NaCl 3,5 wt%), o que diminui a resistência à corrosão. O efeito negativo do FeNi₃ sobre a resistência à corrosão pode ser observado na amostra tratada a 400 °C, onde a região anódica da curva de polarização é deslocado para uma maior densidade de corrente. (WEI et al., 2019)

Embora o estudo utilize aço não tratado para comparação, as amostras têm superfícies completamente diferentes. No processo de formação de camadas pela deposição por plasma com gaiola catódica, os substratos polidos têm baixa rugosidade superficial. Quando os revestimentos são formados, a rugosidade superficial aumenta, e isto contribui para que as amostras tratadas tenham um i_{corr} mais alto do que o aço polido e não tratado. Pode-se concluir que a proteção anticorrosiva das amostras tratadas a temperaturas mais baixas, por exemplo 350 e 375 °C, é melhorada em comparação com as amostras tratadas a 400 °C. O aumento da espessura do filme não se reflete na melhoria da proteção anticorrosiva. Os resultados aqui descritos mostram que é possível produzir revestimentos uniformes quando se utiliza a gaiola Hastelloy, e que estes estudos podem ser realizados para melhorar a aderência dos revestimentos à superfície do substrato, especialmente quando tratados a temperaturas mais altas.

6. CONCLUSÕES

As imagens MEV mostram a formação de filmes finos uniformes em todos os espécimes tratados a 350, 375, e 400 °C. Os filmes obtidos aumentaram de espessura com a temperatura aplicada.

A análise das medidas de DRX nos mostra que fases com materiais característicos da liga de Hastelloy C276, foram formadas após o tratamento e com base no refinamento sob rotina Rietveld foi possível estimar valores percentuais da composição química dos revestimentos, que indicaram que a concentração de NiCr diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a concentração de FeNi₃ aumenta. E que a fase MoN_{0,6}, característica por conferir maior dureza superficial, está presente em maior quantidade na amostra tratada a 375°C.

Os espectros Raman mostram três picos bem definidos aparecendo nas amostras tratadas, que aumentam de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento. Estes picos são modos ativos característicos para pirite que justificam a formação de FeNi₃, o que corrobora os resultados das medidas DRX.

Os testes de polarização potenciodinâmica evidenciam que a condição de tratamento a 375 °C é uma boa escolha para a aplicação do filme Hastelloy, onde as fases MoN_{0,6} e NiCr precipitam de forma equilibrada e exibem a menor densidade de corrente de corrosão. Portanto, o tratamento de plasma com gaiola catódica de Hastelloy é eficiente e permite a deposição de camadas finas e consideravelmente resistentes ao ataque de íons cloreto.

Em suma, os resultados mostram que filmes finos uniformes e homogêneos foram depositados sobre o substrato de aço 316L. A expectativa é de que os elementos presentes no revestimento depositado, consigam contribuir positivamente para uma melhoria nas propriedades tribológicas do material tratado, o que é característica da técnica de tratamento por plasma. Entretanto, temperaturas de tratamento mais altas (> 400 °C) não são recomendadas para o aço inoxidável austenítico AISI 316L, pois a resistência à corrosão do filme depositado diminui.

7. REFERÊNCIAS

ABDALLAH, B.; KAKHIA, M.; ALSADAT, W. Deposition of TiN and TiAlVN thin films by DC magnetron sputtering: Composition, corrosion and mechanical study. **International Journal of Structural Integrity**, v. 11, n. 6, p. 819–831, 25 set. 2020.

ADACHI, S.; UEDA, N. Wear and Corrosion Properties of Cold-Sprayed AISI 316L Coatings Treated by Combined Plasma Carburizing and Nitriding at Low Temperature. **Coatings 2018**, Vol. 8, Page 456, v. 8, n. 12, p. 456, 10 dez. 2018.

AIT GOUGAM, L.; TRIBECHÉ, M. Debye shielding in a nonextensive plasma. **Physics of Plasmas**, v. 18, n. 6, 2011.

ALVES, C. A. F. C. ESTUDO DA NITRETAÇÃO A PLASMA APLICADA EM FERRAMENTAS PARA FRESAMENTO. 2002.

ALVES JR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: [s.n.].

ARAÚJO, F. O. DE et al. DEPOSIÇÃO DE FILME METÁLICO EM AMOSTRAS DE VIDRO EM GAIOLA CATÓDICA | Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. **RBAV**, v. 27, n. 3, 2008.

BASHIR, M. I. et al. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 327, p. 59–65, 2017.

BELINE, T. et al. β -Ta₂O₅ thin film for implant surface modification triggers superior anti-corrosion performance and cytocompatibility of titanium. **Applied Surface Science**, v. 520, p. 146326, 1 ago. 2020.

BELLABARBA, C.; MIRZA, S. K.; CHAPMAN, J. R. **Biomateriais e suas aplicações na Cirurgia da Coluna**. [s.l.: s.n.].

- BULL, C. L. et al. Crystal structure and high-pressure properties of γ -Mo₂N determined by neutron powder diffraction and X-ray diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 6, p. 1762–1767, 1 jun. 2006.
- BURM, K. T. A. L. Plasma: The fourth state of matter. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 32, n. 2, p. 401–407, 2012.
- CAI, Y. P. et al. High hardness dual-phase high entropy alloy thin films produced by interface alloying. **Scripta Materialia**, v. 162, p. 281–285, 15 mar. 2019.
- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York: [s.n.].
- CHENG, Y. LIANG et al. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 217, p. 129–139, 25 fev. 2013.
- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. [s.l.] Blucher, 2015.
- CRESPI, Â. E. et al. Carbon nitride film deposition by active screen plasma nitriding. **Materials Letters**, v. 65, n. 19–20, p. 2985–2988, 1 out. 2011.
- CZERWIEC, T. U.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267–277, 2000.
- DA SILVA, S. S. et al. Deposição de filmes finos de nitreto de titânio em plasma com efeito de comprimento de catodo oco em gaiola catódica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.
- DAURE, J. L. et al. A comparison of the galling wear behaviour of PVD Cr and electroplated hard Cr thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 40–47, 25 set. 2018.
- DE SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 465, n. 1–2, p. 223–227, 15 set. 2007.
- DE SOUSA, R. R. M. et al. Uniformity of temperature in cathodic cage technique in nitriding of austenitic stainless steel AISI 316. <http://dx->

[doi.ez17.periodicos.capes.gov.br/10.1179/174329408X326830](https://doi.org/10.1179/174329408X326830), v. 24, n. 4, p. 313–318, jul. 2013.

DE SOUSA, R. R. M. et al. Thin Tin and TiO₂ Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 347–352, 1 mar. 2015.

DE SOUSA, R. R. M. et al. Deposition of TiO₂ Film on Duplex Stainless Steel Substrate Using the Cathodic Cage Plasma Technique. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 1207–1212, 15 set. 2016.

DURDU, S.; USTA, M.; BERKEM, A. S. Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 301, p. 85–93, 15 set. 2016.

ESCALADA, L. et al. Microstructure and corrosion behavior of AISI 316L duplex treated by means of ion nitriding and plasma based ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 223, p. 41–46, 25 maio 2013.

FARINA, A. **Metalografia das Ligas e Superligas de Níquel**. [s.l: s.n.].

FERNADES, F. et al. Novel synthesis of copper oxide on fabric samples by cathodic cage plasma deposition. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 3, p. 520–526, 1 mar. 2020.

FERNANDES, F. DE M. et al. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBRE POR GAIOLA CATÓDICA: ANÁLISE DO CONFINAMENTO DO PLASMA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA ESPESSURA DA TAMPA DA GAIOLA CATÓDICA. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 3, p. 296–302, 1 out. 2018.

FERREIRA, L. DA S. **Microestrutura e propriedades de revestimentos de liga Hastelloy C276 (NiCrMoW) obtidos por plasma com arco transferido sobre aços API 5L e AISI 316L**. [s.l: s.n.].

FERREIRA, L. M.; BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding : Dependence of Substrate Composition. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 622–627, 2015.

FONSECA, R. M. et al. Corrosion behavior of magnetron sputtered NbN and Nb_{1-x}Al_xN coatings on AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 378, p. 124987, 25 nov. 2019.

GODOY, Y. C. et al. Corrosion Resistant TiTaN and TiTaAlN Thin Films Grown by Hybrid HiPIMS/DCMS Using Synchronized Pulsed Substrate Bias with No External Substrate Heating. **Coatings 2019, Vol. 9, Page 841**, v. 9, n. 12, p. 841, 9 dez. 2019.

GOWTHAM, S.; ARUNNELLAIPPAN, T.; RAMESHBABU, N. An investigation on pulsed DC plasma electrolytic oxidation of cp-Ti and its corrosion behaviour in simulated body fluid. **Surface and Coatings Technology**, v. 301, p. 63–73, 15 set. 2016.

GRAY, G. T. et al. Structure/property (constitutive and spallation response) of additively manufactured 316L stainless steel. **Acta Materialia**, v. 138, p. 140–149, 1 out. 2017.

GRÜN, R.; GÜNTER, H.-J. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering**, v. 140, p. 435–441, 1991.

HARIGAI, T. et al. Wear-resistive and electrically conductive nitrogen-containing DLC film consisting of ultra-thin multilayers prepared by using filtered arc deposition. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 58, n. SE, p. SEED05, 1 jun. 2019.

HÉCTOR, E.; CARBÓ, M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações ArcelorMittal Inox Brasil**. [s.l: s.n.].

INSPEKTOR, A.; SALVADOR, P. A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 257, p. 138–153, 2014.

JIANG, Y. et al. Enhanced wettability and wear resistance on TiO₂/PDA thin films prepared by sol-gel dip coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 375, p. 334–340, 15 out. 2019.

KANIA, A.; PILARCZYK, W.; SZINDLER, M. M. Structure and corrosion behavior of TiO₂ thin films deposited onto Mg-based alloy using magnetron sputtering and sol-gel. **Thin Solid Films**, v. 701, p. 137945, 1 maio 2020.

KANNAN, A. R.; SHANMUGAM, N. S.; SREEDHAR, G. Studies on corrosion behavior of AISI 316L cold metal transfer weldments in physiological solutions: [https://doi-org.ez17.periodicos.capes.gov.br/10.1177/0954408920936799](https://doi.org.ez17.periodicos.capes.gov.br/10.1177/0954408920936799), v. 234, n. 6, p. 644–656, 26 jun. 2020.

KAR, S. et al. Study of the effect of normal load on friction coefficient and wear properties of CNx thin films. **AIP Advances**, v. 10, n. 6, 1 jun. 2020.

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

KHALID, S. et al. Transition metal doped pyrite (FeS₂) thin films: structural properties and evaluation of optical band gap energies. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 46, p. 12068–12076, 19 nov. 2015.

KULKARNI, M. et al. Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 129, p. 47–53, 1 maio 2015.

LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 205–211, 1999.

LEITAO, A. B. V. et al. Novel synthesis of molybdenum nitride/oxide on AISI-316 steel assisted with active screen plasma treatment. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p. 116501, 19 set. 2019.

ŁĘPICKA, M. et al. Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy. **Wear**, v. 422–423, p. 68–80, 15 mar. 2019.

LEPICKA, M.; GRADZKA-DAHLKE, M. DIRECT CURRENT AND PULSED DIRECT CURRENT PLASMA NITRIDING OF FERROUS MATERIALS A CRITICAL REVIEW.

Acta Mechanica et Automatica, v. 10, p. 150–158, 2016.

LI, K. Y.; HSU, S. M. A quantitative wear measurement method on production engine parts: Effect of DLC thin films on wear. **Wear**, v. 426–427, p. 462–470, 30 abr. 2019.

LI, Y. et al. Surface & Coatings Technology Plasma nitriding of 42CrMo low alloy steels at anodic or cathodic potentials. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 15, p. 2337–2342, 2010.

LIBÓRIO, M. S. et al. Surface modification of M2 steel by combination of cathodic cage plasma deposition and magnetron sputtered MoS₂-TiN multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 384, p. 125327, 25 fev. 2020.

LIN, Y. W.; TANG, C. Electrochemical Synthesis and Deposition of Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Silver Microstructures on a Screen-Printed Carbon Electrode. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 44, p. 24865–24874, 15 out. 2015.

LOU, B. S. et al. Corrosion property and biocompatibility evaluation of Fe–Zr–Nb thin film metallic glasses. **Thin Solid Films**, v. 691, p. 137615, 1 dez. 2019.

ABREU, L. H. P. DE. NITRETAÇÃO A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA CAMADA NITRETADA EM FERRAMENTAS DE CONFORMAÇÃO. [s.l: s.n.].

LUTTS, A.; GIELEN, P. M. The Order-Disorder Transformation in FeNi₃. **physica status solidi (b)**, v. 41, n. 1, p. K81–K84, 1 jan. 1970.

MACHUNO, L. G. B. et al. Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica. **Revista Matéria**, v. 21, p. 492–500, 2016.

MACÍAS, H. A. et al. Influence of Si-addition on wear and oxidation resistance of TiWSixN thin films. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17363–17375, 1 out. 2019.

MAIA, C. H. M.; CUNHA LIMA, R. O. Comparative study of surface modification techniques through average flank wear in high speed steel tools coated with thin TiN film. **Surface and Coatings Technology**, v. 366, p. 124–130, 25 maio 2019.

MALKIYA RASALIN PRINCE, R. et al. Surface structural features and wear analysis of a multilayer Ti6Al4V-B4C thin film coated AISI 1040 steel. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, 2020.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. [s.l.] ASM International, 2008.

MELIA, M. A. et al. Influence of Clay size on corrosion protection by Clay nanocomposite thin films. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105489, 1 mar. 2020.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 13, p. 4219–4236, 2012.

MWEMA, F. M. et al. Evolution of microstructure and wear properties of aluminum thin films with sputtering substrate temperature. **2019 IEEE 10th International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies, ICMIMT 2019**, p. 31–36, 13 maio 2019.

NAEEM, M. et al. Improved surface properties of AISI-304 by novel duplex cathodic cage plasma nitriding. **Materials Letters**, v. 189, p. 213–216, 15 fev. 2017.

NAEEM, M. et al. Novel antibacterial silver coating on PET fabric assisted with hollow-cathode glow discharge. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 11, p. 2896–2905, 1 nov. 2020.

ÖZKAN, D. Friction and wear enhancement of magnetron sputtered bilayer Cr–N/TiB₂ thin-film coatings. **Wear**, v. 454–455, 15 ago. 2020.

PARONI, A. S. M. **Estudo do comportamento eletroquímico da liga UNS N07090 em diferentes concentrações de ácido sulfúrico.** São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 21 out. 2016.

PERCIVAL, S. J. et al. Nanoscale thin film corrosion barriers enabled by multilayer polymer clay nanocomposites. **Surface and Coatings Technology**, v. 383, p. 125228, 15 fev. 2020.

PINEDO, C. E.; MAGNABOSCO, R. MECANISMOS DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 NITRETADO A ALTA E BAIXA TEMPERATURA. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, p. 257–264, 2015.

PIZZATTO, L. E. H. S. R. A. et al. Effect of Laser Power and Substrate on the Hastelloy C276™ Coatings Features Deposited by Laser Cladding. **Materials Research**, v. 23, n. 2, 1 jun. 2020.

QIU, Z. et al. Microstructure and mechanical properties of wire arc additively manufactured Hastelloy C276 alloy. **Materials & Design**, v. 195, p. 109007, 1 out. 2020.

RIVERO, L. E. H. S. **Avaliação de revestimentos de superliga Hastelloy® C276 depositados a laser sobre diferentes substratos.** [s.l: s.n.].

RODRIGUES, L. B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 2, 4 out. 2013.

ROUSSEAU, A. F. et al. Microstructural and tribological characterisation of a nitriding/TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools. **Surface and Coatings Technology**, v. 272, p. 403–408, 2015.

RUAN, D. B. et al. Role of tungsten dopants in indium oxide thin-film transistor on radiation hardness technology. **Applied Physics Letters**, v. 116, n. 18, p. 182104, 4 maio 2020.

SAEED, A. et al. Validity of “sputtering and re-condensation” model in active screen cage plasma nitriding process. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 173–178, 2013.

- SAHU, B. B. et al. Comparison of plasma properties in normal and multiple holes hollow cathode RF PECVD and their utility in a-SiNx:H thin film deposition. **Vacuum**, v. 160, p. 316–324, 1 fev. 2019.
- SERRA, E. C. et al. Influence of WS₂ content on high temperature wear performance of magnetron sputtered TiN-WS_x thin films. **Ceramics International**, v. 45, n. 16, p. 19918–19924, 1 nov. 2019.
- SHEN, M. X. et al. Anti-corrosion and corrosive wear properties of AISI 316L stainless steel with surface nanocrystallization by surface mechanical rolling treatment. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 8, n. 3, p. 035009, 30 jul. 2020.
- SHUKLA, K. et al. Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316L. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 167–174, 15 set. 2017.
- SILVA, A. L. V. DA C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. [s.l.] Editora Blücher, 2010.
- SINGH, D. et al. In-vitro studies of SS 316 L biomedical implants prepared by FDM, vapor smoothing and investment casting. **Composites Part B: Engineering**, v. 132, p. 107–114, 1 jan. 2018.
- SOUSA, R. R. M. DE. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Natal: [s.n.].
- TAYLOR, A. Constitution of Nickel-Rich Quaternary Alloys of the Ni-Cr-Ti-Al System. **JOM** **1956 8:10**, v. 8, n. 10, p. 1356–1362, 12 jan. 2017.
- TEBECHERANI, C. DE T. P. **Aços inoxidáveis**. **PipeSystem**, 2001.
- WANG, E.; YANG, H.; WANG, L. The thicker compound layer formed by different NH₃-N₂ mixtures for plasma nitriding AISI 5140 steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 1320–1323, 2017.

WASA, KIYOTAKA.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**. [s.l: s.n.].

WEI, X. et al. Fabrication, Corrosion, and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Cu–Zr–Al Metallic Glass Thin Film. **Materials** **2019**, Vol. **12**, Page **4147**, v. 12, n. 24, p. 4147, 11 dez. 2019.

WENDER, H. et al. Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 17–18, p. 2468–2483, 2013.

XIE, T. et al. The evolution of hardness in Cu-W alloy thin films. **Materials Science and Engineering: A**, v. 729, p. 170–177, 27 jun. 2018.

ZHANG, Z. et al. Direct preparation of nanostructured Ni coatings on aluminium alloy 6061 by cathode plasma electrolytic deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 370, p. 130–135, 25 jul. 2019.

ZHAO, C. et al. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2320–2325, 2006.

ZHAO, S. et al. High strain rate sensitivity of hardness in quinary Ti-Zr-Hf-Cu-Ni high entropy metallic glass thin films. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 94, p. 100–105, 1 out. 2017.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de Nanodureza nas amostras tratadas.
2. Realizar ensaios de Desgaste Abrasivo e Adesão nas amostras tratadas.
3. Aplicar a técnica de tratamento duplex por plasma com gaiola catódica da liga Hastelloy C-276 em aço 316L para avaliar propriedades tribológicas de solicitações mecânicas como resistência ao desgaste e adesão.
4. Comparar o resultado com as amostras submetidas ao tratamento duplex supracitado.

ANEXO A

Artigo publicado a partir deste trabalho:

ORIGINAL PAPER



Evaluation of Corrosion Resistance of Thin Films Formed on AISI 316L Steel by Plasma Using Hastelloy as Cathodic Cage

Renan Matos Monção, Edgar Alves Araújo Júnior, Rafael Marinho Bandeira, Caíque Diego de Abreu Lima, Cleânio da Luz Lima, Michelle Cequeira Feitor, Thércio Henrique de Carvalho Costa,* and Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Herein, the use of Hastelloy C-276 as a cathodic cage for the deposition of thin films on the AISI 316L steel substrate by plasma is investigated. The films are processed through floating potential at 350, 375, 400, and 425 °C for 4 h, using a hydrogen–nitrogen mixture in the proportion of 40% and 60%, respectively. The thin films are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and potentiodynamic polarization. The spectroscopy results point out the formation of different phases such as FeNi₃, CrNi, and MoN_{1/2}. Films acquired at 375 °C present superior corrosion resistance with less negative corrosion potential (−0.020 V). The increase and decrease in FeNi₃ and CrNi contents follow the improvement of the applied temperature, which is unbeneficial to the corrosion resistance of the films.

1. Introduction

In the past decades, the deposition of thin films has been a strategic alternative to provide improved surface properties. The development of protective layers on metallic substrates has

enabled good wear resistance,^[1–10] corrosion protection,^[11–24] enhanced surface hardness,^[25–34] and superior biocompatibility.^[18,20,35–40]

Plasma deposition procedure is a promising technique that can be used to supply thin films, aiming at applications such as magnetron sputtering,^[2,3,6,10,12,18,35–37] hollow cathode,^[41,42] active screen,^[43–45] and plasma electrolytic.^[37,46–50] The cathodic cage deposition process has been used for the deposition of thin films with improved physical–chemical properties with well-defined compositions such as iron nitride,^[51–53] titanium nitride,^[54–57] titanium oxide,^[58] copper oxide,^[59–61] and molybdenum nitride.^[62] Therefore, the

deposition of thin films by plasma proves to be a promising technique for practical applications of new surface conversion technologies.

Adachi and Ueda^[63] studied the wear and corrosion resistance of the nitriding and carburizing plasma deposition on AISI 316L. The acquired films presented an expanded austenite phase that was crucial to provide superior corrosion and wear resistances. Daure et al.^[64] evaluated the wear resistance by the excoriation of chromium-deposited via physical vapor deposition (PVD) and electroplated hard chromium on AISI 316 steel. The authors found differences in textures displayed by the films deposited from the two techniques and that the chromium deposited by PVD exhibited less hardness. Still, due to the orientation of the chromium crystals, the film presented good resistance to corrosion.

Łępicka et al.^[65] studied the tribological response of TiN films deposited on AISI 316LVM and Ti–6Al–4V substrates. They observed dependence between the elasticity module of the substrate and the substrate with the deposited film. Shukla et al.^[66] evaluated the corrosion resistance, mechanical, and structural properties of Ti/TiN multilayer films deposited on AISI 316L. The authors stated the existence of an increased number of interfaces between the layers providing higher corrosion resistance compared with the TiN layer. In addition, there was an increase in pitting corrosion resistance being attributed to the presence of titanium. Fonseca et al.^[67] deposited NbN and Nb_{1–x}Al_xN films on AISI 316L to evaluate the corrosion behavior and found improved corrosion resistance compared with the substrate

R. M. Monção, E. A. A. Júnior, Prof. R. R. M. de Sousa
Materials Science and Engineering Post-graduation
Federal University of Piauí, UFPI
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Bairro Ininga, Teresina,
PI 64049-550, Brazil

Dr. R. M. Bandeira
Chemical Department
Federal University of Piauí, UFPI
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Bairro Ininga, Teresina,
PI 64049-550, Brazil

C. D. de Abreu Lima, Prof. C. da Luz Lima
Physical Department
Federal University of Piauí, UFPI
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella. Bairro Ininga, Teresina,
PI 64049-550, Brazil

Prof. M. C. Feitor, Dr. T. H. C. Costa
Mechanical Engineering Post-graduation
Federal University of Rio Grande do Norte, UFRN
Campus Universitário Lagoa Nova, Natal, RN 59078-970, Brazil
E-mail: thercioc@ufrn.edu.br

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.202000578>.

DOI: 10.1002/pssa.202000578

ANEXO B

Relação de participação em artigos no Período do Mestrado:

SILVA, D. L. ; ANDRADE, M. V. M. ; MONÇÃO, R. M. ; BRAZ, D. C. ; SILVA, M. R. ; SOUSA, R. R. M. . Germination, wettability, and imbibition of dormant seeds of *Desmanthus virgatus* after low-pressure plasma treatment. *ACTA VETERINARIA BRASILICA (UFERSA)*, v. 16, p. 71-77, 2022.

BRAZ, DANILO CAVALCANTE ; SILVA, DINNARA LAYZA DA ; ROCHA-SILVA, MÉRIK ; SOUSA, RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE ; MONÇÃO, RENAN MATOS ; LIMA, CLEÂNIO DA LUZ ; ANDRADE, MARIA VERÔNICA MEIRA DE . EFFECT OF LOW-PRESSURE PLASMA TREATMENT ON THE SEED SURFACE STRUCTURE OF *Desmanthus virgatus* L. WILLD.. *Revista Árvore (on-line)*, v. 46, p. 1, 2022.

MONÇÃO, RENAN MATOS; DANELON, MIGUEL RUBIRA ; ALMEIDA, LARISSA SOLANO DE ; ROSSINO, LUCIANA SGARBI ; MARCIANO, FERNANDA ROBERTA ; COSTA, THÉRCIO HENRIQUE DE CARVALHO ; FEITOR, MICHELLE CEQUEIRA ; NASCIMENTO, RUBEN MARIBONDO DO ; SOUSA, RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE . Molybdenum Oxide Coatings Deposited on Plasma Nitrided Surfaces. *MATERIALS RESEARCH*, v. 25, p. 1, 2022.

NAEEM, M. ; TORRES, A.V.R. ; SERRA, P.L.C. ; MONÇÃO, R.M. ; JUNIOR, C.A. ANTÔNIO ; ROSSINO, L.S. ; COSTA, T.H.C. ; COSTA, C.L.S.C. ; IQBAL, JAVED ; SOUSA, R.R.M. . Combined plasma treatment of AISI-1045 steel by hastelloy deposition and plasma nitriding. *JOURNAL OF BUILDING ENGINEERING*, v. 47, p. 103882, 2022.

COSTA, PABLO MATHEUS OLIVEIRA ; SERRA, PETTESON LINNIKER CARVALHO ; MONÇÃO, RENAN MATOS ; MENEZES, ALAN SILVA DE ; BORGES, FERDINANDO MARCO RODRIGUES ; COSTA, THERCIO HENRIQUE DE CARVALHO ; SOUSA, RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE . Influence of Hastelloy's Cathodic Cage Plasma Deposition on Corrosion Resistance of AISI 304 Stainless Steel and of AISI D6 Tool Steel. *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, v. 24, p. 1-11, 2021.

COSTA, E. S. ; SOUSA, R. R. M. ; MONCAO, R. M. ; LIBORIO, M. S. ; COSTA, T. H. C. ; MONÇÃO, R. M. . Nitretação e deposição por plasma em ferramentas de aços AISI M2 e D2 utilizadas na conformação e estampagem de pregos: um estudo de viabilidade. *Materia-Rio de Janeiro*, v. 26, p. 1, 2021.

JÚNIOR, JOSÉ WELITON NOGUEIRA ; MONÇÃO, RENAN MATOS ; BANDEIRA, RAFAEL MARINHO ; RIBEIRO DOS SANTOS JÚNIOR, JOSÉ ; ARAUJO, JEFFERSON FERRAZ DAMASCENO FELIX ; MOURA, JOÃO VICTOR BARBOSA ; LIMA, LUCAS BATISTA SILVA ; SANTOS, FRANCISCO ERONI P. ; LIMA, CLEÂNIO DA LUZ ; COSTA, THÉRCIO HENRIQUE DE CARVALHO ; DE SOUSA, RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES . Growth of α -Fe₂O₃ thin films by plasma deposition: Studies of structural, morphological, electrochemical, and thermal-optical properties. *THIN SOLID FILMS*, v. 736, p. 138919, 2021.

SHICA, JOÃO PAULO MONTALVÁN ; SOUSA, RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE ; COSTA, THERCIO HENRIQUE DE CARVALHO ; MONÇÃO, RENAN MATOS ; SERRA, PETTESON LINNIKER CARVALHO ; BARBOSA, MARCOS GUILHERME C. BRAULIO ; MACEDO, FRANCISCO RAFAEL CAMPOS DE ; ABREU, LUIZ HENRIQUE PORTELA DE . PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: DEPOSIÇÃO POR PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA EM PASTILHAS REVESTIDAS DE METAL DURO / TECHNOLOGICAL PROSPECTION:

CATHODIC CAGE PLASMA DEPOSITION IN HARD METAL DISCS. Brazilian Journal of Development, v. 7, p. 19421-19427, 2021.

ABREU, L. H. P. ; NAEEM, M. ; BORGES, W. F. A. ; MONÇÃO, R. M. ; SOUSA, R. R. M. ; ABRAR, M. ; IQBAL, JAVED . Synthesis of TiN and TiO₂ thin films by cathodic cage plasma deposition: a brief review. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, v. 42, p. 496, 2020.