

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA MECÂNICA

TAYLOR WESLEY SOBJAK

**ANÁLISE DE CORROSÃO EM AÇO STRENX 700 COM
REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE TITÂNIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

GUARAPUAVA
2019

TAYLOR WESLEY SOBJAK

**ANÁLISE DE CORROSÃO EM AÇO STRENX 700 COM
REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE TITÂNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a. Dra Viviane Teleginski Mazur

GUARAPUAVA
2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Guarapuava
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação de Engenharia Mecânica
Bacharelado em Engenharia Mecânica



TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DE CORROSÃO EM AÇO STRENX 700 COM REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE TITÂNIO

por

TAYLOR WESLLEY SOBJAK

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 6 de dezembro de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Viviane Teleginski Mazur
Prof.(a) Orientador(a)

Maurício Marlon Mazur
Membro titular

Rolf de Campos Intema
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, professora Dra. Viviane Teleginsk Mazur, pela dedicação e orientação nesta minha trajetória de crescimento em conhecimento.

Agradeço ao Laboratório de Plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela disposição espaço e recursos para a preparação das amostras.

Aos Laboratórios C-LABMU da UEPG e Laboratório de Caracterização Eletroquímica da Universidade Estadual do Centro-Oeste, onde foram realizados os ensaios, pela infraestrutura e recursos disponibilizados.

À UTFPR de Guarapuava por toda infraestrutura, bem como o auxílio recebido pelo edital de apoio à realização de TCCs.

Aos meus familiares e amigos que me apoiaram e deram suporte ao longo de todos os anos de trajetória.

RESUMO

SOBJAK, Taylor. Análise de corrosão em aço STREX 700 com revestimento de óxido de titânio. 2019. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Coordenação de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Guarapuava, 2019.

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) possuem características de resistência desejadas em projetos de estrutura metálicas e maquinários agrícolas, as propriedades mecânicas permitem a redução de até 20% do peso de estruturas projetadas quando comparadas ao aço carbono. Apesar das diferenças de composições químicas e propriedades mecânicas entre os chamados aços carbono e ARBL, todos são susceptíveis a corrosão, que acarretam em desgastes e quebras, gerando elevados custos para as empresas. Neste trabalho foi aplicado um revestimento de óxido de titânio em aço ARBL, utilizando *Plasma Magnetron Sputtering* (PMS), com o objetivo de avaliar os efeitos do revestimento na taxa de corrosão do material. Para isso amostras de aço STREX 700 foram preparadas e revestidas com titânio em três diferentes tempos de deposição e submetidas processos de oxidação do titânio por tratamento térmico, em forno tipo mufla, e químico, com uso de solução de NaOH. Após oxidação das amostras, foram realizadas análises por microscopia óptica e por emissão de campo e realizadas análises eletroquímicas em solução aerada de NaCl (3,5%), medindo o potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão, micropolarização e macropolarização. Com os dados obtidos das análises experimentais foi calculada a taxa de corrosão em mm/ano tanto do metal base (MB) quanto para o revestido. Os resultados de corrosão obtidos indicam que o revestimento de titânio oxidado por tratamento térmico apresentou redução da taxa de corrosão anual entre 22,5% e 72,0%, quando comparado ao MB (TT).

Palavras-chave: Plasma Magnetron Sputtering. Resistência à corrosão. Oxidação à quente. Oxidação química.

ABSTRACT

SOBJAK, Taylor. Corrosion analysis in STRENX 700 steel with titanium oxide. 2019. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Coordenação de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Guarapuava, 2019.

High Strength and Low Alloy Steels (HSLA) have the desired strength properties in metal frame designs and agricultural machinery, the mechanical properties allow up to 20% reduction in the weight of engineered frames compared to carbon steel. Despite the differences in chemical composition and mechanical properties between carbon and ARBL steels, all is susceptible to corrosion, taking to wear and tear, resulting in high costs for companies. In this work, an ARBL steel titanium oxide coating was applied using Plasma Magnetron Sputtering (PMS) to evaluate the effects of the coating on the corrosion rate of the material. For this, STRENX 700 steel samples was prepared and coated with titanium in three different deposition times and submitted to titanium oxidation processes by heat treatment, in muffle furnace, and chemical, using NaOH solution. After oxidation of the samples, analyzes performed by optical microscopy and field emission and electrochemical analyzes was performed in aerated solution of NaCl (3,5%), measuring open circuit potential, micropolarization and macropolarization. The data obtained from the experimental analyzes was calculated the corrosion rate in mm/year of both base metal (MB) and coated metal. The corrosion results obtained indicate that the heat treated oxidized titanium coating showed a reduction of the annual corrosion rate between 22.5% and 72.0%, when compared to MB (TT).

Keywords: Plasma Magnetron Sputtering. Corrosion resistance. Hot oxidation. Chemical oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura do Aço STREX 700, ou Domex 700.	17
Figura 2 – Estrutura cristalina das fases anatase, rutilo e broquita, do dióxido de titânio.	18
Figura 3 – Diferenças entre os tipos de equipamentos de plasma <i>sputtering</i> convencionais e o PMS. (A) Sputtering convencional. (B) Magnetron Sputtering.	20
Figura 4 – Pilha eletroquímica com eletrodo de ferro e cobre, imerso em solução de 1M de seus íons.	23
Figura 5 – Célula eletroquímica convencional.	24
Figura 6 – Representação esquemática do cálculo de resistência de polarização (R_p), por meio da análise de resultados da micropolarização.	26
Figura 7 – Representação esquemática do cálculo da corrente de corrosão anódica (i_{corr}), por meio da análise de resultados da macropolarização.	27
Figura 8 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.	28
Figura 9 – Amostras (A) antes e (B) após o processo de retífica.	30
Figura 10 – (A) Equipamento de ultrassom e (B) processo de limpeza das amostras, em álcool isopropílico.	31
Figura 11 – Desenho ilustrativo de um Plasma Magnetron Sputtering.	31
Figura 12 – Equipamento de <i>Plasma Magnetron Sputtering</i> , utilizado para deposição do revestimento. (A) Equipamento aberto para inserção das amostras. (B) Equipamento em operação, processo de deposição em andamento.	32
Figura 13 – Micrografia do aço STREX 700. (A) Menor magnificação. (B) Maior magnificação.	35
Figura 14 – Aspecto da lâmina de vidro (A) antes da deposição e (B) após deposição do revestimento.	36
Figura 15 – Aspecto das amostras após deposição do revestimento de titânio.	36
Figura 16 – (A) Pontos de espectros analisados em FEG, (B) resultados das análises no espectro 1 e (C) resultados das análises no espectro 2.	37
Figura 17 – Aspecto das amostras com revestimento de Ti após oxidação (A) por tratamento térmico, (B) após 3 dias do tratamento térmico e (C) após oxidação por processo químico.	38
Figura 18 – Potencial de circuito aberto das amostras submetidas ao tratamento térmico para oxidação do revestimento.	40
Figura 19 – Micropolarização das amostras submetidas ao tratamento térmico para oxidação do revestimento.	41
Figura 20 – Macropolarização das amostras submetidas ao tratamento térmico para oxidação do revestimento.	42
Figura 21 – Imagens de pontos de corrosão, amostra MB (TT). Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão.	44

Figura 22 – Imagens de pontos de corrosão, amostra TT-3min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.	45
Figura 23 – Imagens de pontos de corrosão, amostra TT-5min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.	46
Figura 24 – Imagens de pontos de corrosão, amostra TT-10min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.	47
Figura 25 – Potencial de circuito aberto das amostras submetidas à oxidação do revestimento em meio de NaOH.	48
Figura 26 – Micropolarização das amostras submetidas à oxidação do revestimento. meio de NaOH.	49
Figura 27 – Macropolarização das amostras submetidas à oxidação do revestimento, em meio de NaOH.	50
Figura 28 – Imagens de pontos de corrosão, amostra MB.	52
Figura 29 – Imagens de pontos de corrosão, amostra PQ-3min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.	53
Figura 30 – Imagens de pontos de corrosão, amostra PQ-5min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.	54
Figura 31 – Imagens de pontos de corrosão, amostra PQ-10min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do dióxido de titânio em fases anatase e rutilo.	18
Tabela 2 – Trabalhos realizados utilizando técnicas e equipamento de PMS para deposição de revestimento.	21
Tabela 3 – Série galvânica dos metais.	22
Tabela 4 – Composição química e propriedades mecânicas do aço STREX 700.	29
Tabela 5 – Resultados dos ensaios de caracterização eletroquímica, realizado em amostras oxidadas por tratamento térmico.	43
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de caracterização eletroquímica, realizado em amostras oxidadas por processo químico e resultados do metal base.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CVD	Deposição Química de Vapor (em inglês - <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
EA	Eletrodo auxiliar
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
FEG	Microscopia de emissão de campo (em inglês - <i>Field Emission Gun</i>)
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HSLA	<i>High Strength Low Alloy</i>
MB	Metal Base
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscópio Óptico
MR	Metal Revestido
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
OCP	Potencial de circuito aberto (em inglês - <i>Open Circuit Potential</i>)
PMS	<i>Plasma Magnetron Sputtering</i>
PQ	Processo Químico
PVD	Deposição Física de Vapor (em inglês - <i>Physical Vapor Deposition</i>)
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio

TT	Tratamento Térmico
WSA	<i>World Steel Association</i>)
ZTA	Zona Termicamente Afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

β_a	Reta anódica (V/dec)
β_c	Reta catódica (V/dec)
i_{corr}	Corrente de corrosão (A/cm^2)
R_p	Resistência à polarização (Ω)
$taxa_{corr}$	Taxa de corrosão (mm/ano)

SUMÁRIO

1	– INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2	– REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA - ARBL	16
2.1.1	Aço STREX 700	16
2.2	DIÓXIDO DE TITÂNIO	17
2.2.1	Processo de oxidação por tratamento térmico	19
2.2.2	Processo de oxidação por reação química	19
2.3	REVESTIMENTOS DE PROTEÇÃO	19
2.3.1	Processo de deposição de revestimentos com a técnica de plasma <i>sputtering</i>	20
2.4	CORROSÃO	21
2.4.1	Corrosão Galvânica ou Eletroquímica	22
2.5	ANÁLISES DE CORROSÃO COM CÉLULA ELETROQUÍMICA	23
2.5.1	Potencial de Circuito Aberto	24
2.5.2	Micropolarização	25
2.5.3	Macropolarização	26
3	– MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1	AMOSTRAS E PREPARAÇÃO DO AÇO STREX 700	29
3.2	PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO	30
3.3	FORMAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO	32
3.3.1	Oxidação do revestimento por tratamento térmico	33
3.3.2	Oxidação do revestimento por processo químico	33
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	33
3.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	34
4	– RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO METAL BASE	35
4.2	DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS SOBRE O SUBSTRATO	35
4.3	ANÁLISE DE CORROSÃO TiO_x OXIDADO POR TRATAMENTO TÉRMICO (TT)	39
4.3.1	Ensaio Potencial Circuito Aberto	39
4.3.2	Micropolarização	40
4.3.3	Macropolarização	41
4.3.4	Taxa de Corrosão	42

4.3.5	Caracterização das amostras após ensaio de corrosão	43
4.4	ANÁLISE DE CORROSÃO TiO _x OXIDADO POR PROCESSO QUÍMICO (PQ)	47
4.4.1	Ensaio Potencial Circuito Aberto	47
4.4.2	Micropolarização	48
4.4.3	Macropolarização	49
4.4.4	Taxa de Corrosão	50
4.4.5	Caracterização das amostras após ensaio de corrosão	51
5	– CONCLUSÃO	56
6	– SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	57
	Referências	58

1 INTRODUÇÃO

O aço é um dos materiais mais utilizados mundialmente na construção civil e no setor industrial. A Agência Nacional de Mineração, em sua publicação de 2017, mostrou que a oferta mundial de aço bruto chegou a 1,628 bilhão de toneladas no ano de 2016 e, segundo projeções da *World Steel Association* (WSA), a expectativa é que o consumo de aço seja dobrado até 2050 (Valor Econômico, 2012). O Brasil foi o nono maior produtor mundial de aço bruto, sendo responsável pela produção de 31,275 milhões de toneladas em 2016. Já em 2018, segundo o Instituto Aço Brasil, a produção brasileira foi de 35,4 milhões de toneladas (Agência Nacional de Mineração, 2017; Instituto Aço Brasil, 2018).

Aços são ligas metálicas formadas por ferro e carbono, podendo conter adição de outros elementos químicos em diferentes concentrações, que conferem aos mesmos os nomes de: aços de baixa, média ou alta liga. A adição de elementos aos aços permitem obter propriedades variadas, como os aços inoxidáveis, que possuem cromo e níquel que melhoram a resistência mecânica e de corrosão. Já aços de alta resistência possuem combinações de elementos de liga que possibilitam aumentar substancialmente sua resistência mecânica, devido ao processamento específico que gera microestrutura diferenciada (CORTEZ, 2017). Neste sentido, por suas características mecânicas, os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) têm ganho espaço no mercado, principalmente em áreas de estruturas metálicas e maquinários pesados (caminhões, máquinas agrícolas), tendo em vista que suas propriedades permitem redução de até 20% do peso de estruturas projetadas, quando comparado ao aço carbono (CARPENEDO, 2014; BORKO; HADZIMA; JACKOVÁ, 2017).

Apesar das diferenças de composição química e das propriedades mecânicas dos aços, todos são suscetíveis a corrosão, seja ela em maior ou menor grau para determinado meio de exposição. A corrosão é um processo de decomposição que ocorre ao longo do tempo, que causa variações em nas propriedades físicas e/ou mecânicas do material, sendo um problema recorrente encontrado em todas as áreas da engenharia, por isso constantemente são realizados estudos para mitigar seus efeitos (CALLISTER, 2008). Os processos de prevenção à corrosão acarretam em elevados custos para as empresas, estima-se que cerca de 5% do Produto Interno Bruto (PIB) de um país industrializado é gasto em reparos, prevenção e manutenção de materiais que passaram pelos processos de decomposição ocasionados pela corrosão (CALLISTER, 2008). A Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estimou com base nos estudos americanos que, em 2004, os custos causados por corrosão no Brasil se aproximavam de 15 bilhões de dólares (ABRACO, 2004). É importante ressaltar que este elevado custo é resultante da troca, adição ou reposição de metal no produto que passou por processo corrosivo (GENTIL, 2011).

Existem diferentes maneiras de prolongar a vida útil do material e reduzir as necessidades de manutenção ocasionadas por processos corrosivos, utilizando inibidores, pinturas, vernizes, óleos anticorrosivos ou revestimentos (GENTIL, 2011). Revestimentos são camadas protetoras aplicadas na superfície do material para protegê-lo de danos provenientes do ambiente

externo. As características do revestimento variam conforme a composição química e o processo de deposição (TATSCH, 2006), dentre os quais pode ser a deposição física, chamada Deposição Física de Vapor, em inglês *Physical Vapor Deposition* (PVD). Dentro do método de deposição por PVD, o método *Magnetron Sputtering* tem se consolidado na indústria ao longo das últimas décadas. O *Magnetron Sputtering* convencional permite a deposição de revestimentos de elevada qualidade, de modo homogêneo e sem que haja alterações de propriedades do substrato (KELLY; ARNELL, 2000). O *Sputtering* consiste na retirada de material de um alvo na forma de íons, que se condensam na superfície do substrato, formando o revestimento (TATSCH, 2006).

Revestimentos podem ser realizados com diferentes materiais e o titânio é um deles. As características de alta resistência à fadiga, à elevadas temperaturas, bem como a capacidade de resistência à corrosão, tem despertado interesse do uso do titânio em estudos no meio acadêmico e fabril, principalmente em áreas como a engenharia aeroespacial e a medicina, com uso em próteses (PEREIRA; FERREIRA, 2007; SZESZ, 2010). Os óxidos de titânio, como TiO_2 e TiO também apresentam resistividade à corrosão, sendo uma maneira atraente e viável de se utilizar para a criação de revestimentos protetivos (SZESZ, 2010).

Considerando a importância dos estudos de métodos de proteção de superfícies e a ampla gama de utilização do aço ARBL, neste trabalho foi realizado um estudo sobre os efeitos da corrosão no aço estrutural de alta resistência e baixa liga STREX 700, após a deposição e posterior oxidação de revestimento de titânio, aplicado por meio da técnica de *Plasma Magnetron Sputtering* (PMS).

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos na resistência à corrosão de revestimentos de titânio aplicado por meio da deposição via *Plasma Magnetron Sputtering* em aço STREX 700.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a susceptibilidade à corrosão de amostras de aço STREX 700, com e sem revestimento de titânio;
- Caracterizar os revestimentos morfológicamente;
- Realizar ensaios de corrosão em solução salina, com diferentes condições, variando os parâmetros de tempo de deposição e processo de oxidação do revestimento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA - ARBL

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), também conhecidos pelo termo em inglês *High Strength Low Alloy* (HSLA), são produzidos com a finalidade de proporcionar valores de propriedades mecânicas maiores que de aços convencionais. Aços ARBL são considerados de baixa liga pois, comparados aos aços convencionais, possuem teores de liga menores (COSTA, 2011).

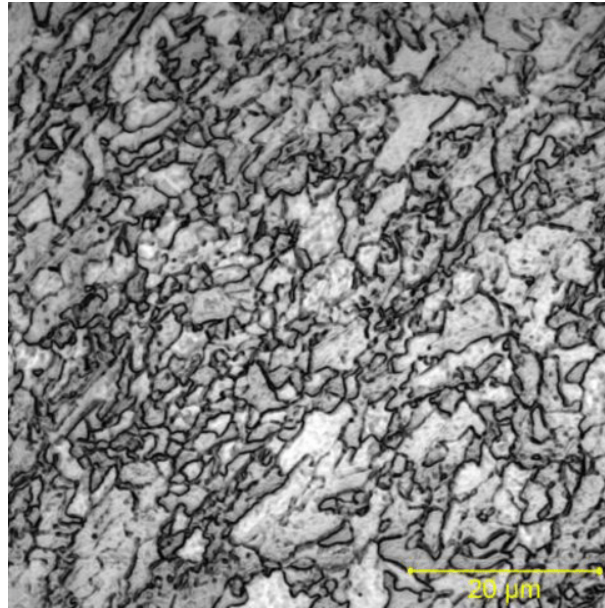
Segundo Costa (2011), os aços ARBL possuem microestruturas com presença de ferrita e perlita, alguns casos matriz ferrita-bainita, bainita e até mesmo martensita temperada. As características de alta resistência do ARBL são proporcionadas por técnicas como: refino do tamanho de grão ferrítico, aumento da densidade de discordância, endurecimento por solução sólida, laminação e até por precipitação. Algumas destas técnicas são realizadas com adição de elementos químicos como nióbio, alumínio, nitrogênio e também vanádio, interferindo também na composição da liga do material.

2.1.1 Aço STRENGTH 700

Também conhecido como Domex, o aço STRENGTH[®], da fabricante SSAB, passou a ser chamado assim em 2015, quando a empresa unificou seu portfólio de produtos (SSAB, 2015). Os aços ARBL, como o STRENGTH, permitem ter características de alta qualidade nos processos de conformação, boa soldabilidade e elevada resistência na Zona Termicamente Afetada (ZTA), havendo redução do aparecimento de trincas e elevada resistência ao impacto (BORKO; HADZIMA; JACKOVÁ, 2017).

O STRENGTH 700 é categorizado como ARBL, possuindo limites de escoamento de 700 MPa e limites de tensões de ruptura entre 750 e 950 MPa (SSAB, 2019).

Figura 1 – Microestrutura do Aço STRENX 700, ou Domex 700.



Fonte: Borko, Hadzima e Jacková (2017).

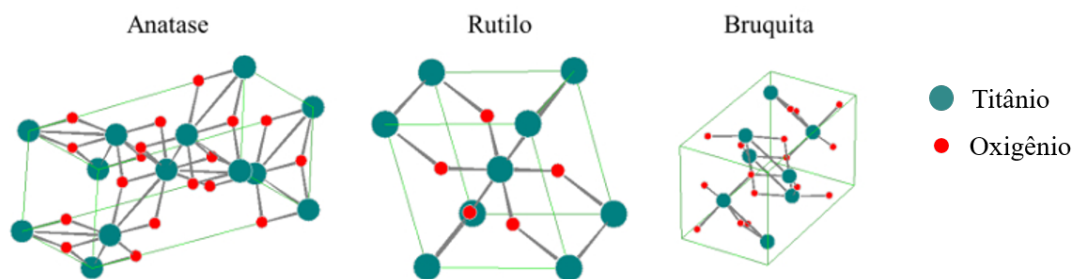
O STRENX 700 possui microestrutura característica dos aços ARBL, na micrografia da Figura 1 é possível observar a região cinza clara, a matriz ferrítica, com tamanho de grãos refinados, com média de 9 microns de diâmetro, que representam aumento na dureza do material (BORKO; HADZIMA; JACKOVÁ, 2017).

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio possui excelente resistência à corrosão atmosférica e ambientes marinhos, é resistente a meios com H_2S e CO_2 . A alta afinidade de reação entre titânio e oxigênio permite que, quando exposto ao ar ou mistura com oxigênio, ocorra a formação de óxidos sobre a superfície do metal, gerando camadas protetivas de modo espontâneo (ISHII; ODA; KANEKO, 2003).

Devido a alta afinidade com o oxigênio, o dióxido de titânio pode ser naturalmente encontrado em diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita (HANAOR; SORRELL, 2011). A estrutura de cada fase é, respectivamente: tetragonal, tetragonal, ortorrômbica, como pode ser observado na Figura 2 (MONTROYA, 2014).

Figura 2 – Estrutura cristalina das fases anatase, rutilo e bruquita, do dióxido de titânio.



Fonte: adaptado de Montoya (2014).

A estrutura existente em cada fase faz com que as propriedades do dióxido de titânio sejam diferentes, a Tabela 1 apresenta dados de referência das fases anatase e rutilo, é possível observar as diferenças nas propriedades físicas e químicas entre as estruturas, dentre elas estão: densidade, a energia de "band-gap" e resistência à compressão. A fase bruquita, assim como outras fases que podem ser obtidas sob alta pressão, são difíceis de serem sintetizadas e por isso são pouco estudadas e detalhadas na literatura (HANAOR; SORRELL, 2011).

Tabela 1 – Propriedades do dióxido de titânio em fases anatase e rutilo.

Propriedade	Anatase	Rutilo
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos em cada célula unitária	4	2
Densidade (kg/m^3)	3894	4250
Band-gap experimental (eV)	3,2	3,0
Índice de refração	2,54	2,79
Solubilidade em HF	Solúvel	Insolúvel
Solubilidade em H_2O	Insolúvel	Insolúvel
Resistência à compressão (GPa)	183	206

Fonte: adaptado de Hanaor e Sorrell (2011).

A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente, já as fases anatase e bruquita são metaestáveis e, em temperaturas entre 750 °C e 915 °C elas se transformam em rutilo. Devido a essas características, a fase anatase é utilizada quando há baixa necessidade de dureza, como o uso de dióxido de titânio como pigmento em indústrias têxtil, aplicações fotovoltaicas, purificações de água e ar (MONTTOYA, 2014; RAFIEIAN et al., 2015). Já a fase rutilo é utilizada na eletrônica, com aplicação em semicondutores, placas fotovoltaicas e revestimentos ópticos (RAFIEIAN et al., 2015).

A baixa taxa de dissolução anódica, baixo atrito e boa resistência do dióxido de titânio o torna um elemento com resistência à corrosão (PADHY et al., 2010). A proteção que o dióxido de titânio gera é de modo similar à proteção galvânica, criando uma barreira para o metal contra processos eletrolíticos (HARTWIG; KLEIN; KARL, 2017).

Além das características acima citadas, também possui boas propriedades dielétricas, catalíticas, estabilidade química e não toxicidade, tornando o dióxido de titânio um bom elemento para ser utilizado em aplicações de revestimentos, sendo permitindo a utilização por diferentes métodos de deposição como: PVD, CVD, dip coating e sol-gel. (MARCELLO; GERÍBOLA; PILLIS, 2014). A boa uniformidade de adesão dos revestimentos de TiO_2 sobre o material aplicado torna-o altamente atraente para aplicações nos setores industriais (RAFIEIAN et al., 2015).

2.2.1 Processo de oxidação por tratamento térmico

A formação de óxido de titânio com tratamento térmico é uma maneira de formar uma camada protetora, de modo simples, sendo realizada em forno com ar ambiente. Apesar da oxidação também ocorrer em condições normais, com a exposição do metal ao ambiente, a oxidação por meio de tratamento térmico acelera a difusão do oxigênio sobre o metal, permitindo obter revestimento mais espesso, com maior resistência à corrosão (ZIMMER, 2011).

2.2.2 Processo de oxidação por reação química

A oxidação do titânio pode ocorrer com o processo de oxidação química, devido a alta afinidade de reação do titânio. Uma maneira de fazer com que ocorra a oxidação é utilizando alcóxidos ou peróxido de hidrogênio, como NaOH, KOH, H_2O_2 . A dissociação destes solutos em água permitem a formação de radicais de OH^\bullet que oxidam o titânio, as semi-reações e reação que ocorrem são demonstradas pela equações 1, 2 e 3 (PRANDO et al., 2019).



2.3 REVESTIMENTOS DE PROTEÇÃO

A expressão "revestimento" é utilizada para fazer referência a determinado material que é aplicado sobre uma superfície, com propósito de proteger o material contra reações corrosivas e deteriorações que ocorrem quando exposto ao ambiente (CALLISTER, 2008).

Existem diferentes métodos de deposição de revestimentos, como: sol-gel, deposição de vapor químico (CVD) e deposição de vapor físico (PVD). Deposição por sol-gel consiste na deposição de revestimento sobre um substrato através da hidrólise ocorrida quando o substrato é submerso na solução, formando o revestimento (BRINKER; SCHERER, 1990). A deposição do tipo CVD ocorre com a aplicação de componentes na fase vapor, que reagem quimicamente com o substrato, formando o revestimento (KERN; SCHUEGRAF, 2001). A deposição por PVD é deposição de vapor físico, que consiste na transformação do material fonte em vapor, que se deposita sobre o substrato. O processo de deposição com uso de PMS é do tipo PVD.

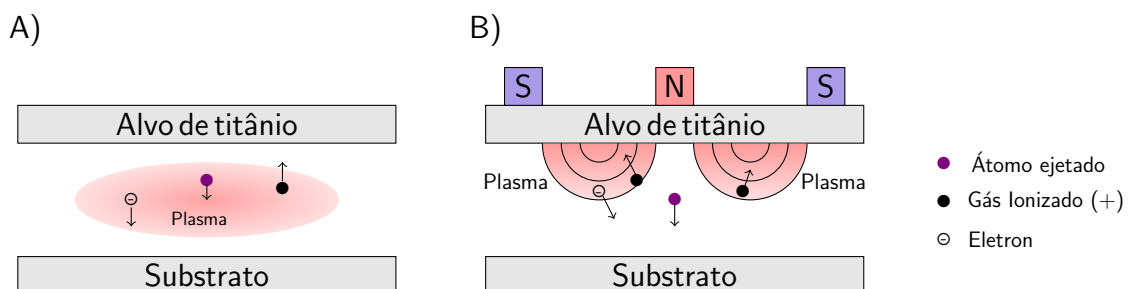
2.3.1 Processo de deposição de revestimentos com a técnica de plasma *sputtering*

Para a realização de deposição de revestimentos utilizando técnicas a plasma é necessário o uso de plasma frio, pois técnicas de plasma quente geram vaporização do material em decorrência das altas temperaturas, não favorecendo a deposição do material no substrato (MAZUR, 2018). Por este motivo, a técnica de PMS é mais vantajosa quando comparada aos plasma *sputtering* convencional, sendo mais empregada pois trabalha com baixa densidade energética e operação em baixa pressão.

O processo de deposição utilizando PMS consiste em aplicar grande quantidade de energia, permitindo que íons carregados positivamente colidam com material que se deseja ser depositado, o alvo. Este "bombardeamento" de íons permitem que átomos do alvo sejam removidos, ficando em suspensão no meio, passando a se depositar sobre o substrato, formando o revestimento desejado (MAZUR, 2018; KELLY; ARNELL, 2000).

A deposição por PMS tem uma taxa de deposição do revestimento melhor quando comparado aos métodos tradicionais de plasma *sputtering*, essa diferença ocorre por haver um campo magnético próximo ao alvo, criado com o uso de ímãs, que aumentam a densidade do plasma e melhoram a dispersão dos átomos do alvo (KELLY; ARNELL, 2000; MAZUR, 2014). Na Figura 3 são apresentados sistemas do tipo plasma *sputtering* e as principais diferenças.

Figura 3 – Diferenças entre os tipos de equipamentos de plasma *sputtering* convencionais e o PMS. (A) Sputtering convencional. (B) Magnetron Sputtering.



Fonte: adaptado de Souza (2019).

A descarga de íons no processo é decorrente do plasma, produzido ao submeter um gás inerte, como o argônio, à um campo elétrico, fazendo com que os átomos do gás se ionizem com cargas positivas e gerem colisões entre as partículas devido a alta energia existente (FREITAS, 2016).

Na Tabela 2, são citados trabalhos realizados recentemente, que utilizaram diferentes técnicas, com uso de PMS para realizar deposição de revestimentos.

Tabela 2 – Trabalhos realizados utilizando técnicas e equipamento de PMS para deposição de revestimento.

Autor	Título do Trabalho
Souza (2019)	Avaliação de revestimentos de filmes finos de TiOx sobre aço API 5L X65 para aplicação anti-incrustante em estruturas e componentes offshore
Borges (2019)	Estudo de corrosão de revestimento de Ferro / Níquel / Cromo em substrato aço Domex 700
Pawlak et al. (2018)	Photo activated performance of titanium oxide coatings deposited by reactive gas impulse magnetron sputtering
Duarte (2010)	Crescimento de filmes finos cristalinos de dióxido de titânio por sistemas magnetron sputtering
Zhang et al. (2009)	Deposition of dense and smooth Ti films using ECR plasma-assisted magnetron sputtering

Fonte: autoria própria.

2.4 CORROSÃO

O processo corrosivo é ocasionado pela reação química ou eletroquímica entre o metal e a superfície ou meio em contato. Esse processo ocorre em todos os tipos de metais, seja ouro, prata, cobre, alumínio ou titânio. Cada um deles tem sua resistência, porém dependendo da agressividade do meio ao metal o processo pode ser acelerado. O processo corrosivo ocorre de acordo com o material metálico, o meio corrosivo e as condições operacionais (GENTIL, 2011).

A corrosão ocorre por meio de mecanismos eletroquímicos, quando há reações químicas que envolvem a transferência de cargas ou elétrons por um meio, ou por mecanismos químicos quando há reações químicas sem geração de corrente elétrica, ou também por esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

2.4.1 Corrosão Galvânica ou Eletroquímica

A corrosão eletroquímica ocorre, normalmente, em materiais que possuem dois tipos de metais em contato ou por meio de eletrólito, com condução de corrente. Neste tipo de corrosão os átomos do metal perdem elétrons para o meio, em uma reação de oxidação, e esta característica de perder ou ganhar elétrons está associada ao potencial de cada material na série galvânica (JONES, 1996).

A Tabela 3 apresenta a série galvânica dos metais e sua análise pode indicar o que ocorre quando dois metais diferentes são colocados em contato, a partir da posição relativa dos metais na tabela é possível estabelecer em qual metal ocorre a reação oxidação e qual ocorre redução (CALLISTER, 2008). Quanto mais próximo do topo da tabela, o metal tende a ser mais inerte.

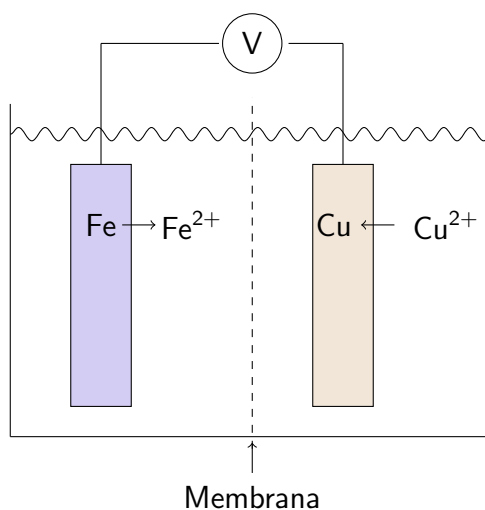
Tabela 3 – Série galvânica dos metais.

	Material
↑ + Catódico (+ Inerte)	Platina
	Ouro
	Grafita
	Titânio
	Prata
	Aços inoxidáveis (passivo)
	Inconel (passivo)
	Níquel (passivo)
	Ligas cobre-níquel
	Cobre
↓ + Anódico (+ Ativo)	Inconel (ativo)
	Níquel (ativo)
	Estanho
	Chumbo
	Aços inoxidáveis (ativo)
	Ferro fundido
	Ferro
	Ligas de alumínio
	Cádmio
	Alumínio
Zinco	
	Magnésio

Fonte: adaptado de Callister (2008).

Na corrosão eletroquímica o material em que ocorre o processo de oxidação é chamado de anodo, e o que reduz, catodo. Um exemplo comum do processo de reação de oxirredução que ocorre com o ferro pode ser verificado na Figura 4.

Figura 4 – Pilha eletroquímica com eletrodo de ferro e cobre, imerso em solução de 1M de seus íons.

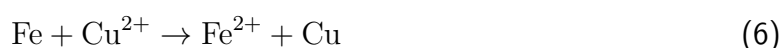


Fonte: adaptado de Callister (2008).

As semi-reações de oxirredução que ocorrem entre o ferro e o cobre são apresentadas nas equações 4 e 5 (CALLISTER, 2008):



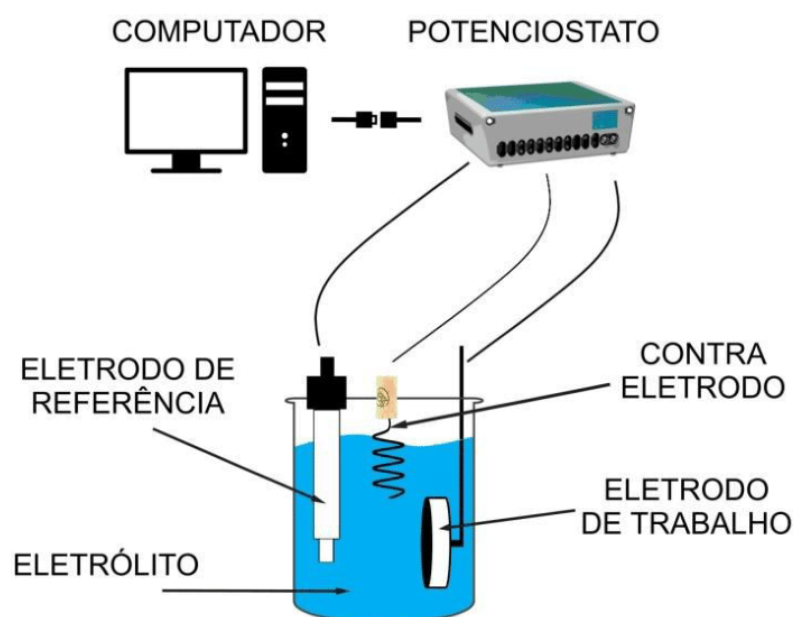
Somando-se as equações 4 e 5 obtém-se uma reação de oxirredução total, conforme equação 6 (CALLISTER, 2008).



2.5 ANÁLISES DE CORROSÃO COM CÉLULA ELETROQUÍMICA

Afim de se estudar o comportamento dos processos corrosivos sobre os materiais, são realizados ensaios utilizando técnicas eletroquímicas para se estimar as taxas de corrosão dos materiais, estas técnicas consistem na passagem de corrente elétrica entre uma solução e o material, gerando reações aceleradas de oxidação (WOLYNEC, 2003). Para realizar estes ensaios é necessário montar uma célula eletroquímica, que consiste em um conjunto de componentes que permitem a realização de análises de corrosão. A Figura 5 ilustra um modelo convencional de célula eletroquímica e os componentes utilizados.

Figura 5 – Célula eletroquímica convencional.



Fonte: Resende et al. (2017).

A célula eletroquímica é constituída por:

- Eletrodo de Trabalho (ET): amostra/metal a qual se deseja medir o potencial de corrosão;
- Eletrodo de Referência (ER): eletrodo qual fornece potencial constante, o qual será utilizado como referência do ensaio. De modo geral, utiliza-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS);
- Contra eletrodo: eletrodo utilizado para permitir o fluxo de corrente no sistema, afim de manter a eletrólise no ET. Opta-se geralmente, pelo uso de eletrodo de platina, por ser metal nobre e inerte quimicamente, garantindo que a eletrólise ocorra no ET.

Além da célula eletroquímica, é necessário o uso de um potenciostato para controlar o potencial e corrente aplicado na célula. Para aquisição de dados e análise dos resultados é utilizado um computador conectado ao potenciostato. É possível realizar técnicas eletroquímicas em diferentes soluções como: ácidas, básicas e salinas, esta solução é chama de eletrólito que é um meio condutor de eletricidade com a dissociação das substâncias presentes, gerando íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions) (NASCIMENTO, 2013).

2.5.1 Potencial de Circuito Aberto

O Potencial de Circuito Aberto, do inglês *Open Circuit Potential* (OCP), é definido como a diferença de potencial que existe entre o metal e um eletrólito. A geração deste potencial é decorrente da distribuição não homogênea de cargas entre os elementos, que acarretam em processo corrosivo do metal (SOUZA et al., 2009). O OCP é utilizado para determinar o

potencial de corrosão (E_{corr}) de um material, para isso é utilizado um eletrodo de referência, que é estável ao meio e este realiza medição direta com relação ao potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Em ensaios com medições eletroquímicas os eletrodos do tipo: calomelano, prata-cloreto de prata ou cobre-sulfato de cobre, são os mais recomendados. O autor ressalta também que o tipo calomelano é muito utilizado em laboratórios, motivado pela fácil preparação e baixa reação com outros componentes, além de fornecer um potencial constante (ideal para o objetivo utilizado) (WOLYNEC, 2003).

Para se conhecer o E_{corr} de um metal, é necessário realizar medições durante o tempo entre 3300 s, sendo o potencial definido como o valor obtido no tempo de 3300 s, conforme norma ASTM G59-97 (2014).

2.5.2 Micropolarização

A micropolarização consiste em aplicar uma variação de potencial entre ± 10 mV e ± 20 mV, em torno do E_{corr} (ASTM, 2014; NASCIMENTO, 2013). A variação de potencial é realizada pelo potenciostato, sendo registrada toda a variação de corrente em determinada velocidade de polarização a qual permite calcular a resistência de polarização (R_p) do material (TELEGINSKI, 2012; NASCIMENTO, 2013). Utilizando a equação 7 é possível calcular a resistência de polarização do material (ASTM, 2014).

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i=0, v \rightarrow 0} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (7)$$

Onde:

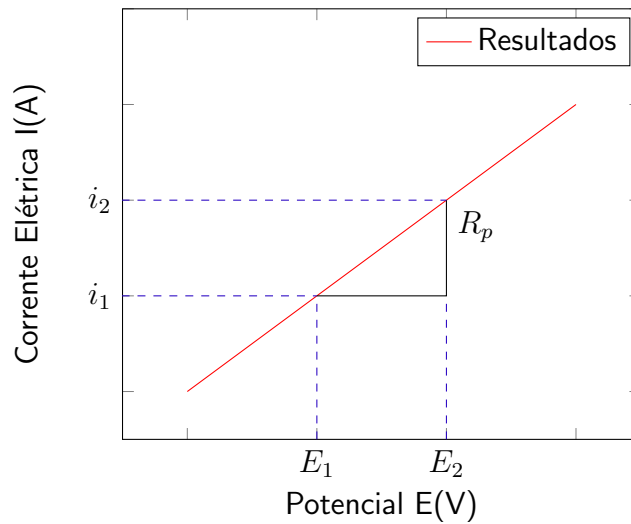
- R_p : resistência à polarização do material ($\Omega \cdot cm^2$);
- ΔE : variação de tensão do potencial de corrosão (V);
- Δi : variação da densidade de corrente para variação de tensão varrida (A/cm^2).

Ressalta-se que:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{E_2 - E_1}{i_2 - i_1} \quad (8)$$

Na Figura 6 é apresentado uma representação gráfica dos resultados obtidos e obtenção do valor da R_p .

Figura 6 – Representação esquemática do cálculo de resistência de polarização (R_p), por meio da análise de resultados da micropolarização.



Fonte: autoria própria.

Com as análises dos resultados da micropolarização são possíveis de calcular R_p utilizando uma regressão linear dos pontos obtidos no ensaio, calculando o inverso do coeficiente angular da reta.

2.5.3 Macropolarização

A macropolarização consiste em aplicar uma variação de potencial entre ± 100 mV e ± 150 mV em torno do E_{corr} , conforme norma ASTM G59-97 (2014). O resultado obtido é relacionado às reações anódicas e catódicas da amostra que, seguindo a análise de Tafel é possível determinar a inclinação das retas catódicas (β_c) e anódicas (β_a), e calcular a corrente de corrosão (i_{corr}), utilizando a equação 9 (ASTM, 2014; TELEGINSKI, 2012; WOLYNEC, 2003).

$$i_{corr} = \frac{|\beta_c| \cdot \beta_a}{2,303 \cdot R_p \cdot (|\beta_c| + \beta_a)} \quad (9)$$

Sendo:

- β_c : inclinação de Tafel catódica (V/dec);
- β_a : inclinação de Tafel anódica (V/dec).

Utilizando a equação 10 é possível encontrar a taxa de corrosão do material, estimada em mm/ano.

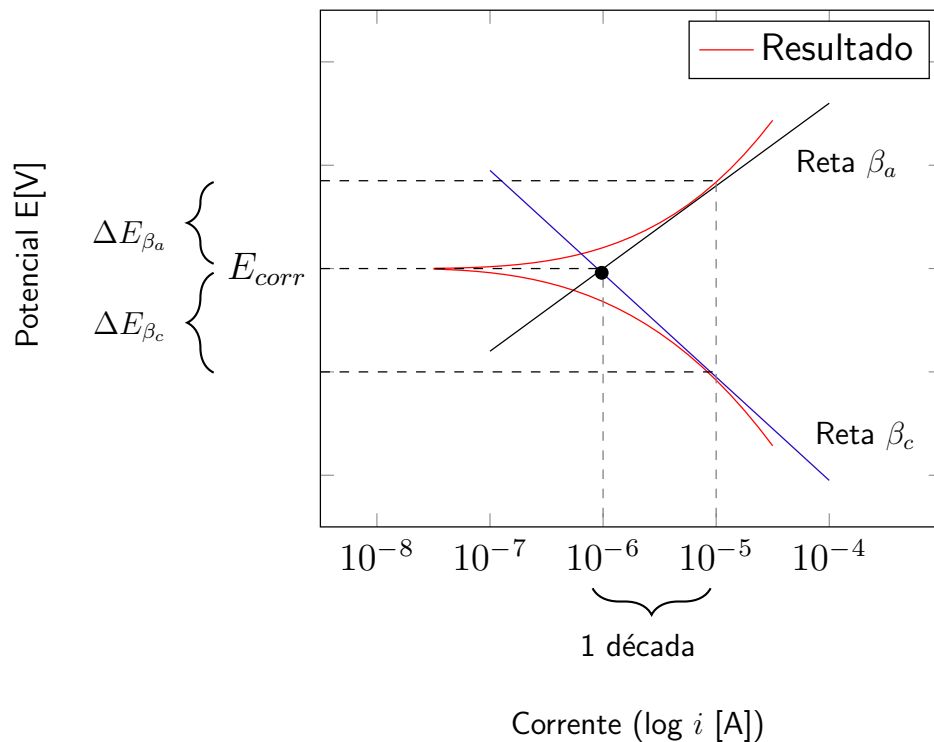
$$taxa_{corr} = \frac{PA \cdot i_{corr} \cdot t}{n \cdot \rho \cdot S \cdot F} \quad (10)$$

Sendo:

- PA: peso atômico do material estudado (g/mol);
- t: tempo de corrosão equivalente à um ano, em segundos ($3153,6 \cdot 10^4$ s);
- n: número de elétrons na reação;
- ρ : densidade dos elementos em questão (g/cm³);
- S: área de contato do eletrodo (cm²);
- F: constante de Faraday (96487 Coulomb).

Na Figura 7 é possível visualizar um gráfico de potencial por corrente elétrica, onde E[V] representa o potencial e log i [A] a corrente elétrica.

Figura 7 – Representação esquemática do cálculo da corrente de corrosão anódica (i_{corr}), por meio da análise de resultados da macropolarização.



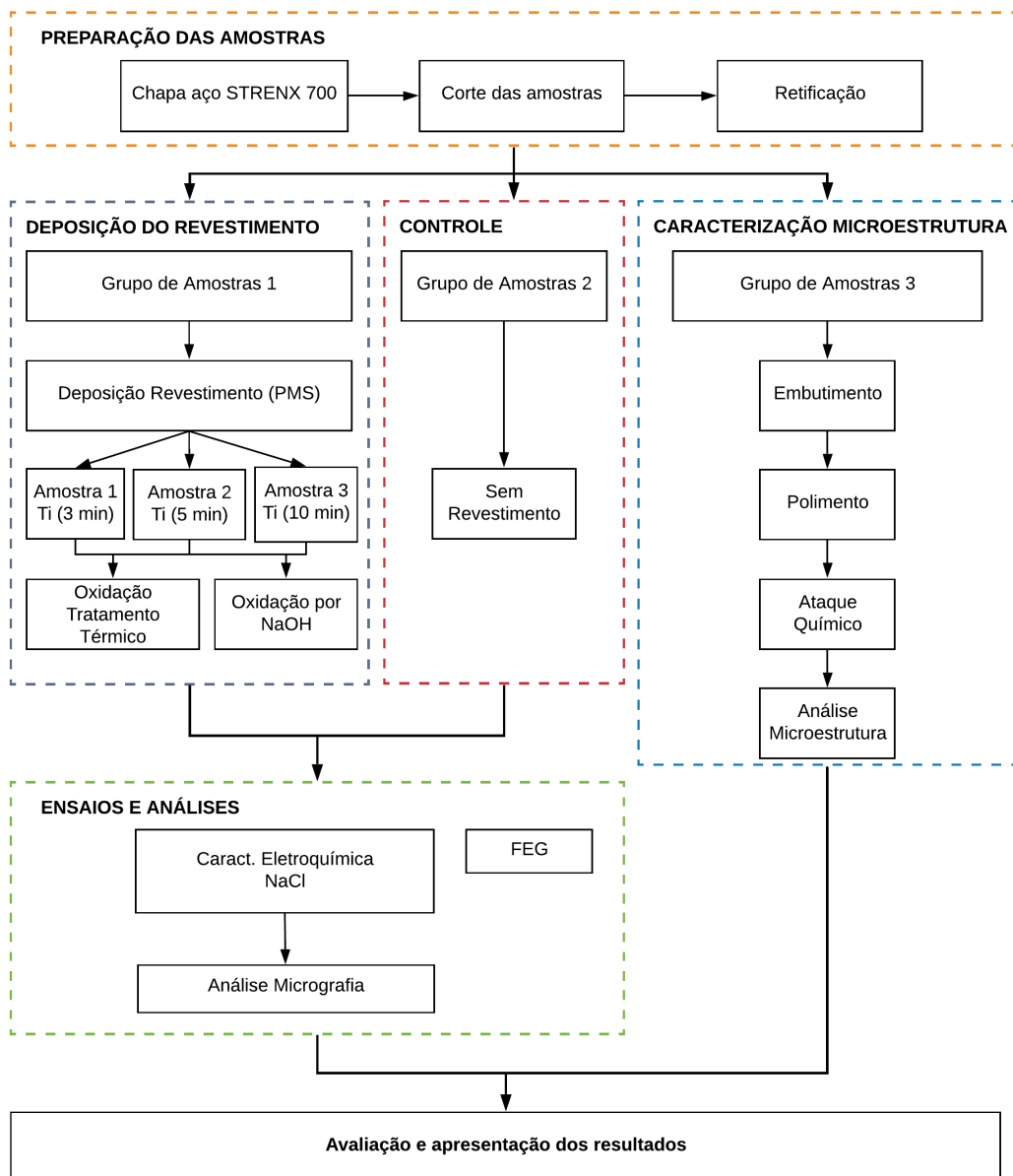
Fonte: autoria própria.

A partir das retas traçadas na Figura 7 é possível calcular a inclinação das retas β_a e β_c utilizando os valores de tensão obtidos no intervalo de uma década. O E_{corr} e i_{corr} são encontrados pelo ponto de interseção das retas β_a e β_c .

3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os métodos e materiais utilizados para preparação das amostras, execução dos ensaios e obtenção dos resultados. As etapas realizadas neste trabalho seguiram o fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.



Fonte: autoria própria.

As amostras foram identificadas da seguinte maneira: sigla MB para metal base, quando o substrato não recebeu revestimento. O material com revestimento oxidado em tratamento térmico recebeu sigla TT, seguido do tempo de deposição: TT-3min, TT-5min, TT-10min. E, para amostras oxidadas com processo químico: PQ-3min, PQ-5min, PQ-10min.

3.1 AMOSTRAS E PREPARAÇÃO DO AÇO STRENX 700

Neste trabalho foi utilizada uma chapa laminada de 5 mm de espessura do aço STRENX 700, a composição química e propriedades mecânicas do material são apresentadas na Tabela 4, de acordo com informações do fabricante.

Tabela 4 – Composição química e propriedades mecânicas do aço STRENX 700.

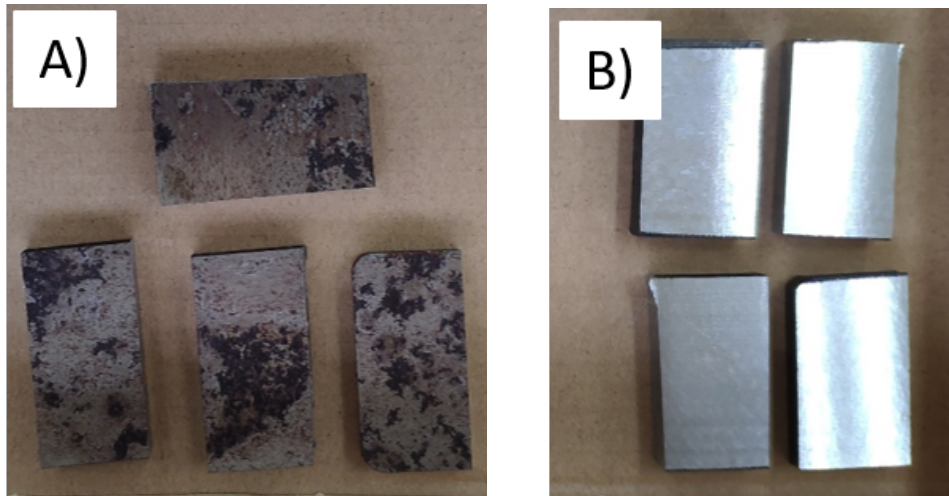
Composição química								
C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	Nb [%]	V [%]	Ti [%]
0,12	0,21	2,10	0,020	0,010	0,015	0,09	0,20	0,15
Propriedades mecânicas								
Módulo de Young [Mpa]			Resistência à tração [MPa]			Alongamento [%]		
700			750 - 950			12		

Fonte: adaptado de SSAB (2019).

Foram cortadas 8 amostras, com medidas de 25 x 15 x 5 mm. Os cortes foram feitos com disco de corte para metais ferrosos, liso, de dureza HRC 35 a 60, realizados em cortadora metalográfica, da marca Teclago, modelo CM60.

Após o corte, as amostras foram retificadas utilizando rebolo de óxido de alumínio, em retificadora manual, marca Eurostec, modelo KGS150. A retificação foi realizada afim de proporcionar superfície planas, livre de possíveis processos corrosivos e sujeiras, permitindo a aderência uniforme do revestimento sobre as amostras. O processo de retífica foi realizado com avanços entre 0,5 e 1,5 mm em cada passe e, fluxo constante de fluido de corte. Foram realizados passes sobre as amostras até a superfície adquirir aspecto brilhante, estar livre de riscos, sujeitas e imperfeições. Após a retificação as amostras foram limpas com água corrente, detergente neutro e secas utilizando soprador térmico. Na Figura 9 pode se observar a diferença entre as amostras antes e depois do processo de retífica.

Figura 9 – Amostras (A) antes e (B) após o processo de retífica.



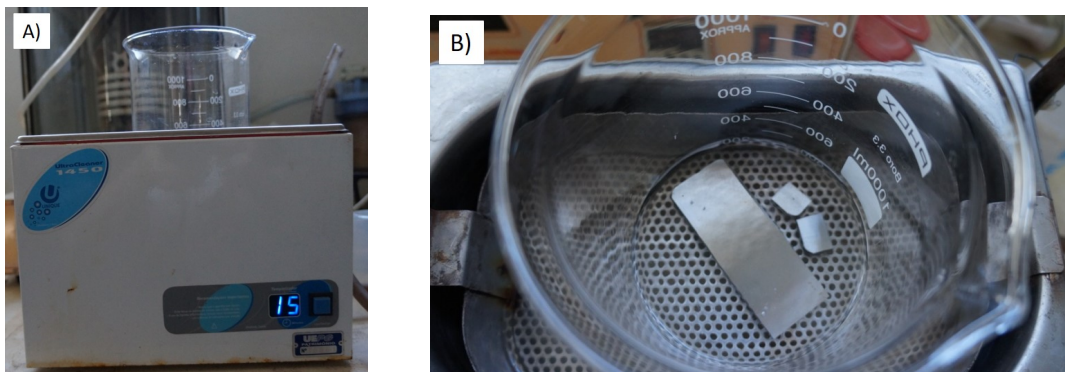
Fonte: autoria própria.

Observa-se na Figura 9 (A) amostras com aspecto opaco e manchas escuras, decorrente da oxidação do metal ocasionada devido aos processos de fabricação e armazenamento das chapas. Já a Figura 9 (B) as amostras apresentam aspecto brilhante, superfícies plana e possivelmente limpas.

3.2 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO

Antes de ser realizada a deposição de titânio metálico no substrato, as amostras foram limpas em equipamento de ultrassom do Laboratório de Plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), utilizando álcool isopropílico, o equipamento utilizado foi da marca Unique, modelo UltraCleaner 1450, conforme Figura 10. Após o ultrassom, as amostras foram limpas novamente com álcool isopropílico e secas em estufa a 70 °C, durante 10 minutos e então inseridas no equipamento PMS.

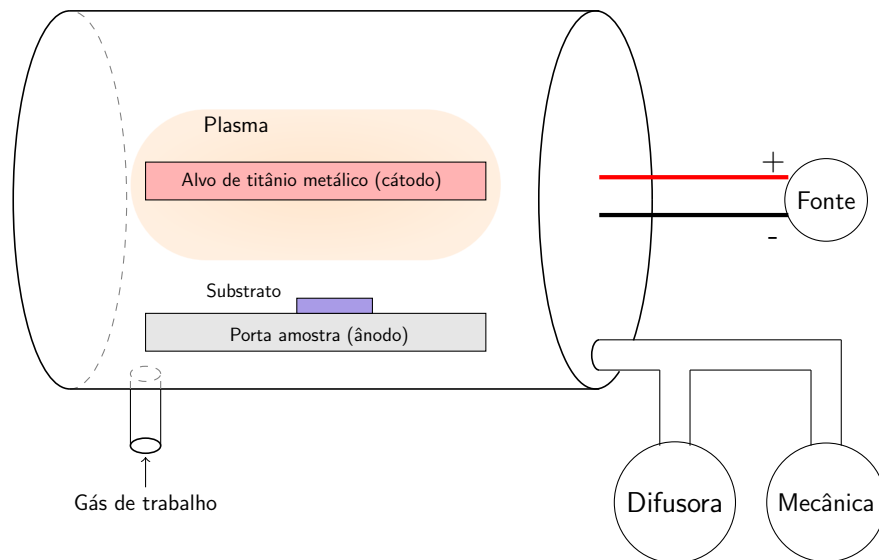
Figura 10 – (A) Equipamento de ultrassom e (B) processo de limpeza das amostras, em álcool isopropílico.



Fonte: autoria própria.

A câmara do equipamento PMS (Laboratório de Plasma da UEPG) foi ligada a duas bombas de vácuo, uma mecânica e outra difusora, permitindo baixar a pressão da mesma. Na câmara havia uma entrada para injetar o gás de trabalho e o fornecimento de energia ao sistema foi realizado utilizando uma fonte de corrente contínua. O reator e sistema utilizado neste trabalho é esquematizado pela Figura 11.

Figura 11 – Desenho ilustrativo de um Plasma Magnetron Sputtering.



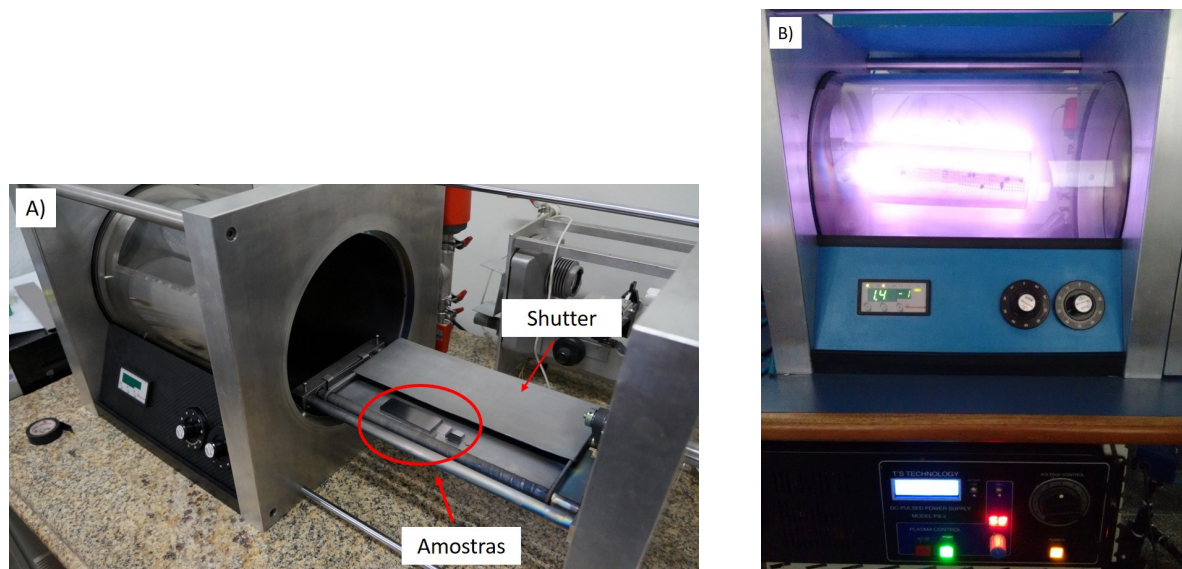
Fonte: adaptado de Mazur (2014).

Para realizar o procedimento de deposição foi necessário criar uma atmosfera controlada, para isso foi gerado vácuo, atingindo pressão de 1.10^{-2} mbar, utilizando bomba mecânica e então, acionando a bomba difusora, foi alcançado patamar de pressão da câmara próximos à 1.10^{-5} mbar. Inseriu-se então o gás de trabalho, utilizou-se gás argônio, com pureza de 99,999%, atingindo pressão de 3.10^{-3} mbar na câmara. Durante a deposição o equipamento apresentou picos de tensão de trabalho de 320 V, corrente de 1,28 A e potência de 0,67 kW,

a deposição foi realizada em ciclos de trabalho de 50% e frequência PWM de 20 kHz. Os parâmetros adotados foram baseados em trabalhos anteriores de Mazur (2014).

Os tempos de deposição foram de 3, 5 e 10 minutos, afim de obter filmes homogêneos para avaliar seus efeitos na taxa de corrosão. Para cada variação do tempo de deposição foram utilizadas 2 amostras. Na Figura 12, podemos observar o equipamento utilizado.

Figura 12 – Equipamento de *Plasma Magnetron Sputtering*, utilizado para deposição do revestimento. (A) Equipamento aberto para inserção das amostras. (B) Equipamento em operação, processo de deposição em andamento.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 12 (A) mostra a câmara do PMS aberta, com o shutter deslocado e as amostras já inseridas no porta amostras para deposição do revestimento. Na imagem Figura 12 (B) é possível observar o processo de deposição, com a abertura do plasma.

3.3 FORMAÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO

Após a deposição do titânio metálico as amostras foram submetidas a processos de oxidação, com finalidade de se obter revestimento de óxido de titânio. Foram adotados dois métodos para realizar a oxidação, um utilizando tratamento térmico e outro, a partir de processo químico, com uso de solução de NaOH.

3.3.1 Oxidação do revestimento por tratamento térmico

As amostras TT foram tratadas em forno tipo mufla, da marca Zezimaq, modelo 200C - 2RP. O tratamento ocorreu em temperatura de 400 ± 5 °C, em ar atmosférico, permanecendo no patamar de temperatura durante 60 minutos. O resfriamento das amostras foi realizado dentro do forno, retirando-as após chegarem à temperatura ambiente.

3.3.2 Oxidação do revestimento por processo químico

Este procedimento de oxidação consistiu em colocar as amostras PQ em contato com solução de NaOH. Para isso, utilizou-se becker de 250 ml, adicionando 30 ml de solução de NaOH em 10M de concentração. As amostras ficaram em contato com a solução durante 24 horas, em condições de temperatura e pressão normais. Após retiradas da solução, as amostras foram limpas apenas em água corrente e secas utilizando soprador térmico.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foram realizadas análises por microscopia óptica e por emissão de efeito de campo sobre superfície das amostras, afim de avaliar as características do MB e revestimento, pré e pós processo corrosivo.

Para analisar as amostras e obter imagens utilizou-se Microscópio Óptico (MO), marca e modelo OLYMPUS BX51 e câmera digital acoplada, da marca OLYMPUS, modelo UC30. Durante a análise das amostras no microscópio, foram obtidas imagens com uso de diferentes lentes e escalas, através do software do equipamento.

As imagens de microscopia por canhão de emissão de campo, em inglês *Field Emission Gun* (FEG), foram realizadas no Laboratório C-LABMU, da UEPG. O equipamento utilizado foi da marca Tescan, modelo Mira 3, com sistema EDS - espectroscopia por dispersão de energia. As imagens obtidas foram de uma amostra PQ, para melhor obtenção das imagens de FEG, foi necessário realizar um risco sobre a amostra, com uso de estilete, permitindo o levantamento do revestimento.

Para analisar a microestrutura inicial do MB algumas amostras do substrato foram embutidas, utilizou-se embutidora da marca Teclago, modelo EM30D. Para realizar o embutimento foi utilizado desmoldante na matriz de embutimento, sendo então posicionada a amostra e adicionado a baquelite em pó. O procedimento foi iniciado seguindo as instruções e padrões definidos pelo fabricante, a pressão interna do equipamento foi mantida entre 100 e 110 bar e temperatura máxima de 170 °C, durante 8 minutos. Em seguida realizou-se

o resfriamento do equipamento e amostras utilizando água corrente, este procedimento foi controlado automaticamente pelo equipamento.

Após embutidas, foi realizado o processo metalográfico, sendo realizado manualmente, em lixadeira metalográfica utilizando lixas com granulometrias de #240, #360, #480, #600 e #1200. O lixamento foi iniciado em lixa de maior para a menor granulometria, a passagem para a lixa subsequente ocorreu após se observar que a superfície da amostra apresentava riscos paralelos e plano único.

Após lixadas em lixa #1200 as amostras foram polidas com uso de alumina de 1 e 0,5 μm , em politriz metalográfica, marca Teclago, modelo PL02E. O processo de polimento foi executado até se obter superfície brilhante, lisa, livre de riscos e planos.

As amostras foram submetidas ao ataque químico, utilizando-se nital 3%, por imersão durante 10 s. Após o procedimento, as amostras foram lavadas sob água corrente, secas e então analisadas em MO.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os ensaios de caracterização eletroquímica foram realizados no Laboratório de Caracterização Eletroquímica da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Câmpus CEDETEG.

Antes da realização de cada ensaio, as amostras foram limpas com uso de álcool isopropílico e secas. Os ensaios seguiram a padronização da Norma ASTM G59-97, os parâmetros de Potencial de Circuito Aberto foram medidos durante 55 minutos (3300 s), a amostra, definida como Eletrodo de Trabalho, teve uma área de 0,785 cm² exposta ao eletrólito, o ensaio ocorreu em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Como eletrólito utilizou-se solução aerada de NaCl em concentração de 3,5%, o Eletrodo de Referência (ER) de Ag/KCl e contra eletro de platina.

Os ensaios de micropolarização foram realizados com a variação de tensão de ± 10 mV e, para macropolarização a tensão foi variada em ± 100 mV em torno do E_{corr} de cada ensaio. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo apresentado na Seção 4.3 os valores representativos dos ensaios realizados, também foram realizados os cálculos de taxa de corrosão, utilizando a metodologia apresentada na Subseção 2.5.3, utilizando as equações 9 e 10.

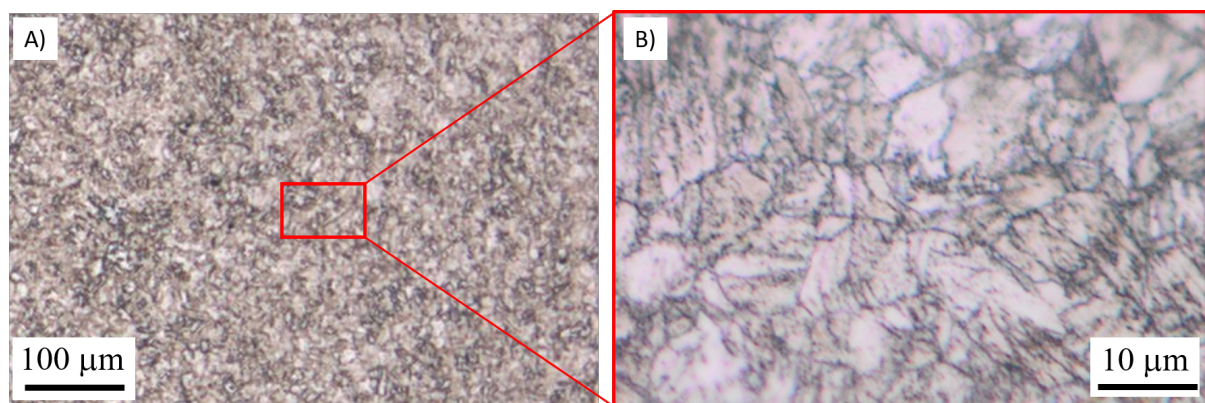
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nos ensaios e discussões realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Este capítulo apresenta a caracterização do metal base, os resultados de deposição do revestimento sobre as amostras, as análises de corrosão do material e as taxas de corrosão, comparando os resultados entre as condições definidas de oxidação por tratamento térmico e processo químico.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO METAL BASE

A Figura 13 apresenta a micrografia do aço STRENGTH 700, obtida com microscopia óptica. Na Figura 13 (A) é apresentada a região de ampliação da micrografia realizada, sendo possível observar o aspecto homogêneo da microestrutura.

Figura 13 – Micrografia do aço STRENGTH 700. (A) Menor magnificação. (B) Maior magnificação.



Fonte: autoria própria.

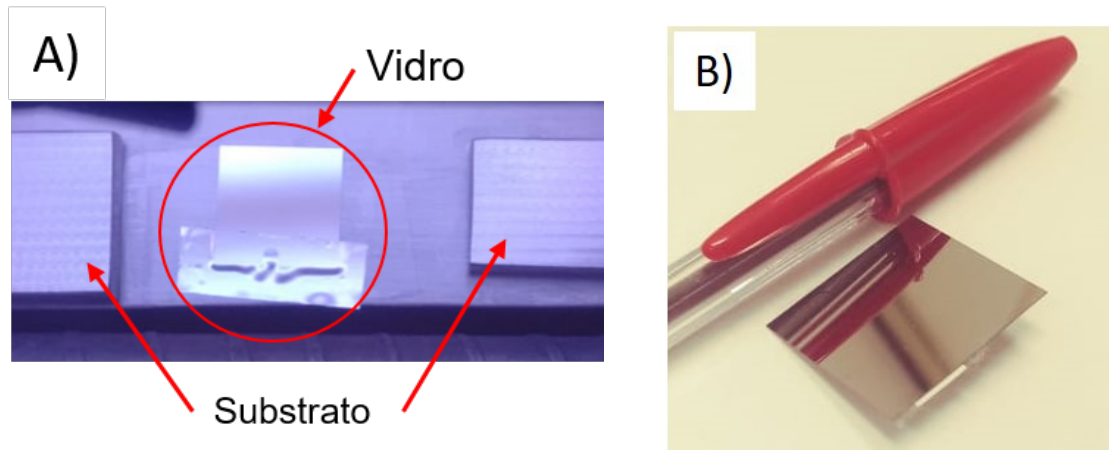
A Figura 13 (B) é uma magnificação da Figura 13 (A), a imagem apresenta regiões claras e escuras que correspondem aos grãos de ferrita, em maior quantidade, e seus contornos de grão. Observou-se grãos de tamanho variável, menores que $10 \mu m$. O tamanho de grão reduzido contribui para melhorar a propriedade de dureza e resistência da liga. Os resultados obtidos são semelhantes aos descritos na literatura por Borko, Hadzima e Jacková (2017) e também apresentados recentemente por Borges (2019).

4.2 DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS SOBRE O SUBSTRATO

A Figura 14 (A) apresenta uma fotografia do substrato na câmara do equipamento de PMS, realizando a deposição do revestimento. Foram colocadas amostras do substrato

de aço STRENX 700, conforme indicado na imagem, e no meio, foi inserido uma lâmina de vidro de microscópio transparente, afim de identificar e controlar visualmente a deposição do revestimento sobre o substrato.

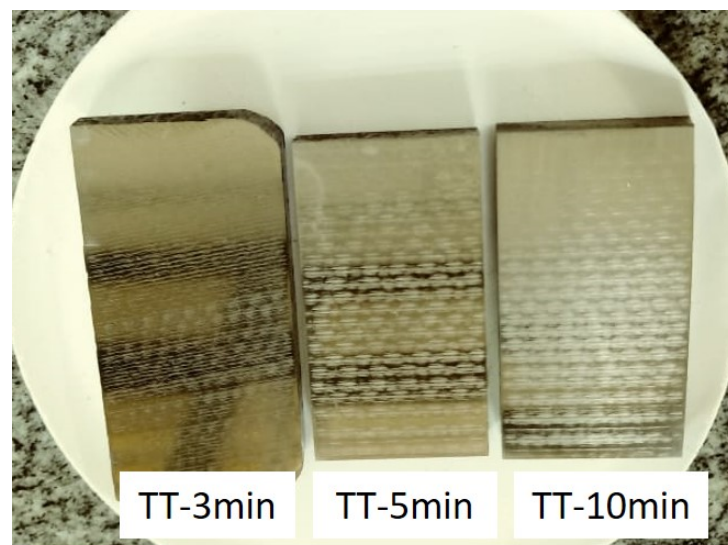
Figura 14 – Aspecto da lâmina de vidro (A) antes da deposição e (B) após deposição do revestimento.



Fonte: autoria própria.

A Figura 14 (B) é uma fotografia da lâmina de vidro após deposição do revestimento, nota-se um aspecto brilhante e metálico sobre o vidro, sendo possível ver em sua superfície a imagem refletida dos materiais próximos. Esta mudança de aspecto do vidro mostra que houve deposição do titânio metálico sobre as amostras. A Figura 15 apresenta as amostras após a deposição do revestimento, observa-se regiões amareladas e escuras que são reflexos e sombras do ambiente onde foi realizado as imagens, ao se comparar com Figura 9 (B) também é possível notar a alta reflexão do material, semelhante ao vidro após deposição.

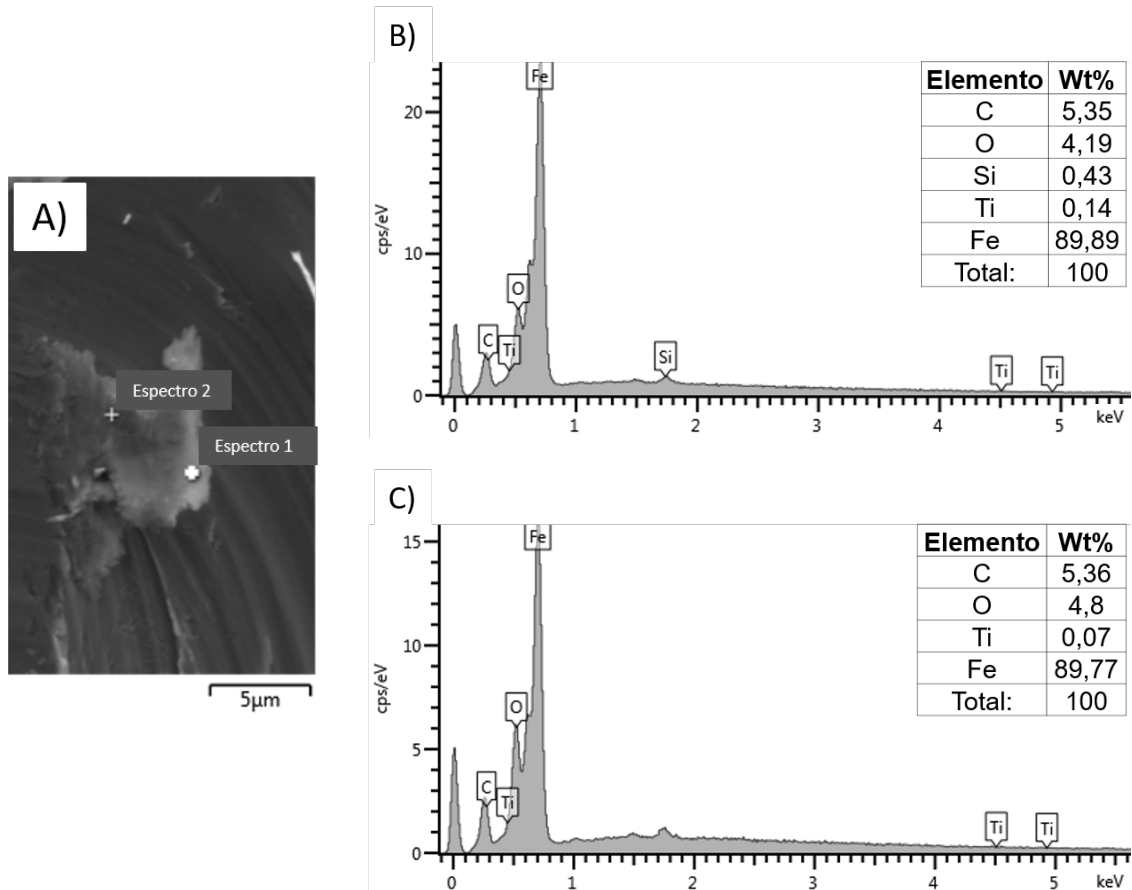
Figura 15 – Aspecto das amostras após deposição do revestimento de titânio.



Fonte: autoria própria.

Afim de analisar a composição química das amostras, foi realizado ensaio de FEG sobre a amostra PQ-10min. Na Figura 16 (A) são apresentados os pontos analisados sobre o revestimento.

Figura 16 – (A) Pontos de espectros analisados em FEG, (B) resultados das análises no espectro 1 e (C) resultados das análises no espectro 2.

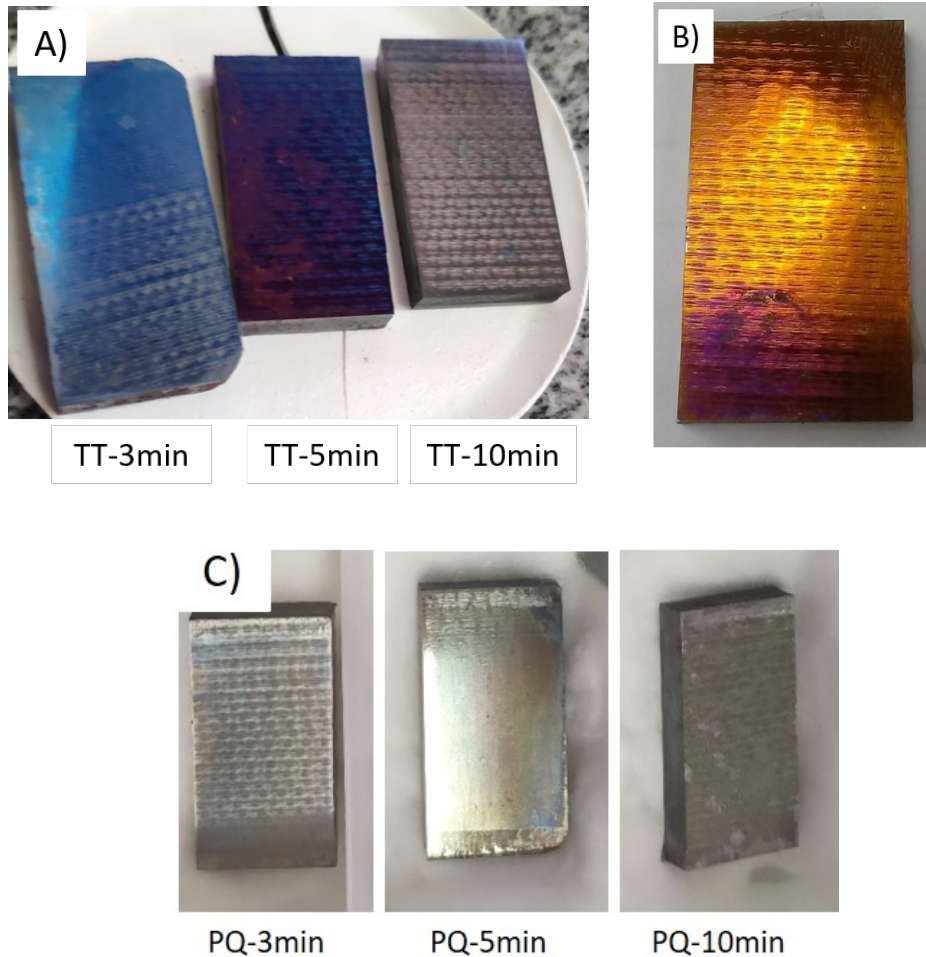


Fonte: autoria própria.

Nas Figura 16 (B) e (C) foi possível observar os gráficos gerados e as tabelas com o percentual dos elementos encontrados na composição da amostra. Os resultados apresentados são, respectivamente, correspondentes ao espectro 1 e espectro 2 e apontaram para presença de Ti em quantidades de 0,14% e 0,07% em cada um dos resultados. As análises apresentaram baixas quantidades de Ti sobre o substrato pois o revestimento foi muito fino, sabendo que a taxa de deposição de material do equipamento utilizado é de 0,50 *nm* por segundo, calculou-se que as amostras poderiam apresentar camadas de revestimento de até 90, 150 e 300 *nm*, para os tempos de deposição de 3, 5 e 10 minutos, respectivamente.

Afim de comparar os aspectos e características dos revestimentos após o processo de oxidação, foram feitas imagens das amostras e apresentadas na Figura 17.

Figura 17 – Aspecto das amostras com revestimento de Ti após oxidação (A) por tratamento térmico, (B) após 3 dias do tratamento térmico e (C) após oxidação por processo químico.



Fonte: autoria própria.

Foi possível observar na Figura 17 (A) que, após o processo de oxidação por tratamento térmico as amostras TT-3min e TT-5min passaram a apresentar tons de cor azul e, as amostras TT-10min, coloração cinza. As alterações de cor são decorrentes das espessuras do óxido de titânio, que interfere na refração da luz, tais resultados corroboram com trabalho de Souza (2019), que observou variações de cor em decorrência da espessura e de Kumar et al. (2010), que observaram variações da coloração do metal em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. A Figura 17 (B) é uma imagem da amostra TT-10min após 3 dias da realização do tratamento térmico, foi possível observar que houve alteração na tonalidade do material, passando a ter coloração com aspecto amarelo e laranja, que se intensificou até o terceiro dia, tal ocorrência sugere que houve continuação do processo de oxidação do revestimento, mesmo em temperatura ambiente.

As amostras expostas à solução de NaOH passaram a ter aspecto fosco e escuro, tais características foram ocasionadas pelas reações químicas entre a solução e o Ti, como

apresentado na Figura 17 (C). A variação de coloração também foi observada por Prando et al. (2019), os quais relacionaram os resultados à variação de espessura do revestimento em contato com a solução. Foi possível notar, também, que as amostras de PQ-10min tiveram escamação do revestimento, como pode ser observado na Figura 17 (C).

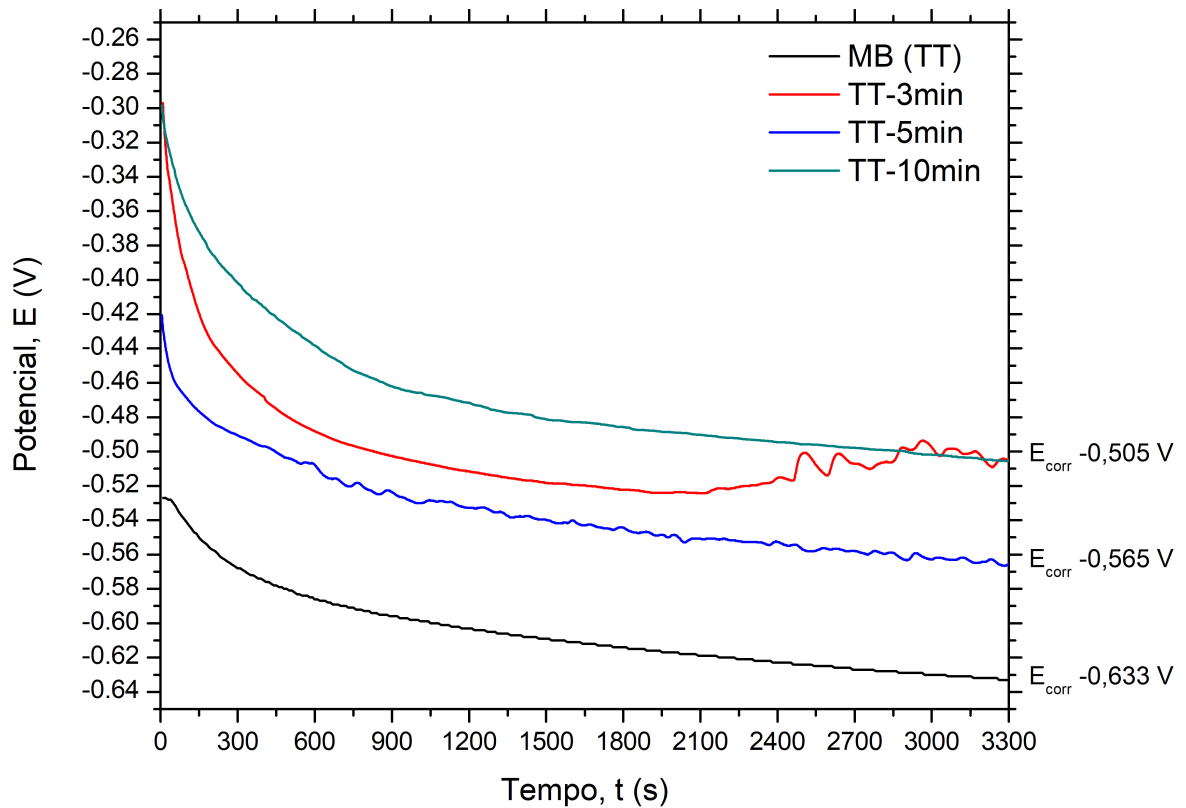
4.3 ANÁLISE DE CORROSÃO TiO_x OXIDADO POR TRATAMENTO TÉRMICO (TT)

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão do material com revestimento oxidado tratado termicamente.

4.3.1 Ensaio Potencial Circuito Aberto

Na Figura 18 é apresentado o gráfico de OCP para as diferentes amostras com oxidação em tratamento térmico e o E_{corr} de cada amostra aos 3300 s, tempo final de ensaio. Os valores obtidos foram: -0,505 V para amostras com tempo de deposição do revestimento de 3 e 10 minutos, -0,565 V para 5 minutos e -0,633 V sobre a superfície do metal base. O aumento do potencial apresentado nos resultados de todos os materiais com revestimento, quando comparado ao MB (TT), indicam que o revestimento aplicado formou uma barreira para o processo corrosivo, pois, quanto mais positivo o potencial, menor é a tendência de oxidação do material, apresentando maior resistência à corrosão, a qual pode acontecer devido à concentração dos óxidos na superfície, conforme relatado por Helleis et al. (2019).

Figura 18 – Potencial de circuito aberto das amostras submetidas ao tratamento térmico para oxidação do revestimento.



Fonte: autoria própria.

As curvas apresentadas na Figura 18 mostram a tendência de estabilização do potencial, tendo em vista que, quando comparado aos primeiros 600 s, elas apresentam um comportamento mais horizontal ao final do ensaio. A curva de TT-3min é uma exceção, apresentando oscilação a partir dos 2400 s, possivelmente ocasionada por alguma reação que passou a ocorrer no ET a partir deste tempo. A redução e posterior elevação do potencial neste caso pode estar associada a possível dissolução do substrato e/ou do revestimento, Pereira et al. (2000) obtiveram resultados similares em seu trabalho.

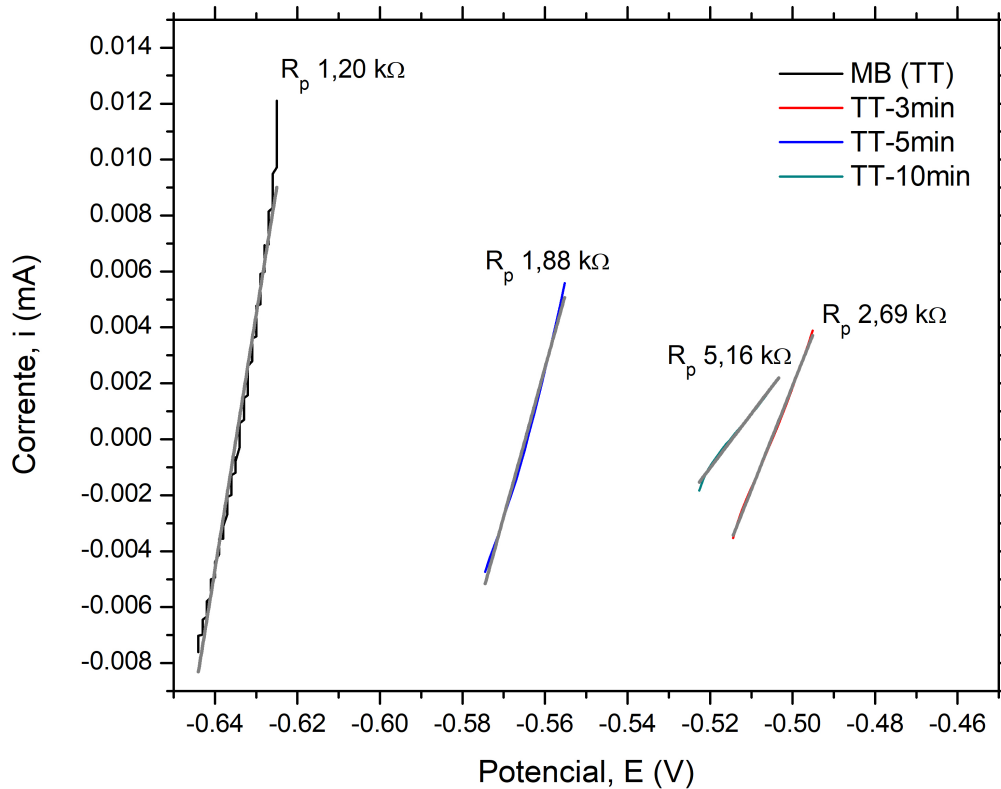
4.3.2 Micropolarização

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de OCP de cada amostra, foi aplicado uma variação de potencial de ± 10 mV sobre o E_{corr} correspondente. A partir dos resultados de variação de potencial e corrente, calculou-se a resistência de polarização das amostras, utilizando a equação 7.

Na Figura 19 são apresentadas as curvas geradas no ensaio e a resistência à polarização de cada amostra. Foi possível analisar que, a resistência à polarização do material é menor quanto maior for variação de corrente sobre a variação do potencial. Na Figura 19 também

são apresentadas, em cinza, as linhas de referência utilizadas para calcular a resistência de polarização de cada amostra.

Figura 19 – Micropolarização das amostras submetidas ao tratamento térmico para oxidação do revestimento.



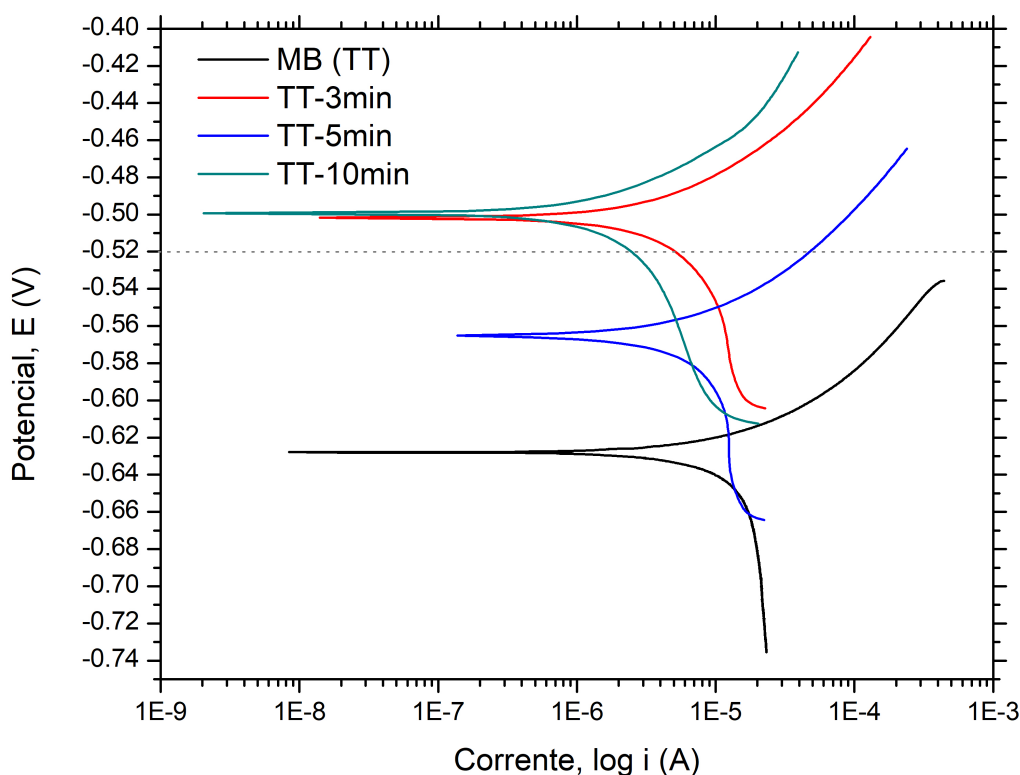
Fonte: autoria própria.

Observa-se uma variação da R_p entre 1,88 e 5,16 $\text{k}\Omega$ para as amostras com revestimento e para MB (TT), R_p de 1,20 $\text{k}\Omega$. É possível afirmar que o revestimento atuou como camada protetiva, aumentando a resistência à corrosão em todos os ensaios. O revestimento com tempo de deposição de 10 minutos apresentou maior R_p , indicando ser o mais resistente ao processo de corrosão no meio de NaCl, quando comparado às outras amostras.

4.3.3 Macropolarização

Da mesma maneira que foi realizada a micropolarização, realizou-se a macropolarização, neste caso, aplicando uma variação de $\pm 100 \text{ mV}$ sobre o E_{corr} . Na Figura 20 é apresentado as curvas de polarização das amostras, nota-se que, de modo geral a amostra MB (TT) apresenta menor resistência à corrosão, apresentando a curva de polarização abaixo do potencial dos demais ensaios.

Figura 20 – Macropolarização das amostras submetidas ao tratamento térmico para oxidação do revestimento.



Fonte: autoria própria.

Assumindo o potencial -0,52 V como referencial, conforme linha tracejada apresentada na Figura 20, nota-se que TT-5min, por possuir a maior parte da curva anódica (braço superior ao E_{corr}) abaixo do potencial de referência, é possível afirmar que o processo de reação anódica de dissolução do material já está em andamento neste potencial, a mesma consideração é feita para MB (TT). Já para as amostras TT-3min e TT-10min observa-se que, sobre o mesmo potencial definido, as amostras apresentam pontos de reação catódica (braço inferior da curva), nestes casos o processo de reação anódica ocorre apenas em potenciais acima de -0,50 V, mostrando haver um aumento da resistência à corrosão do material nestas condições.

4.3.4 Taxa de Corrosão

As taxas de corrosão obtidas com os resultados e cálculos realizados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de caracterização eletroquímica, realizado em amostras oxidadas por tratamento térmico.

Parâmetros	E_{corr} (V)	R_p (k Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	$taxa_{corr}$ (mm/ano)
MB (TT)	-0,633	1,10	0,0078	0,0460	$1,50 \cdot 10^{-6}$	0,022
TT - 3 min	-0,505	2,69	0,0030	0,0103	$3,74 \cdot 10^{-7}$	0,006
TT - 5 min	-0,565	1,88	0,0083	0,0121	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,017
TT - 10 min	-0,506	5,16	0,0110	0,0085	$4,04 \cdot 10^{-7}$	0,006

Fonte: autoria própria.

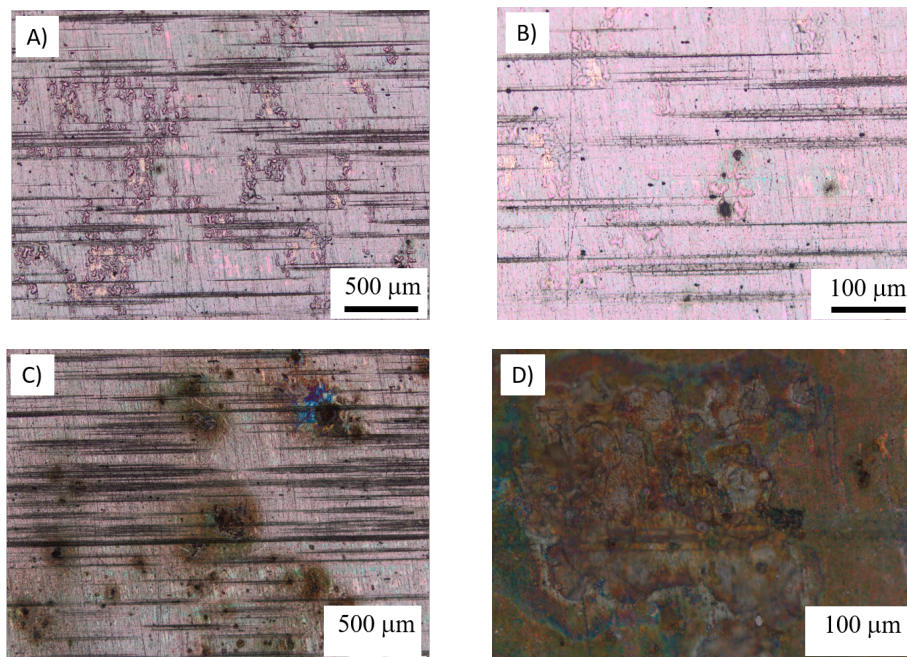
O revestimento de titânio oxidado por tratamento térmico apresentou diminuição da taxa de corrosão entre 0,005 e 0,016 mm/ano em comparação ao MB (TT), essa diminuição representa uma redução entre 22,5% e 72,0% da taxa de corrosão anual, um aumento significativo da vida útil do metal.

4.3.5 Caracterização das amostras após ensaio de corrosão

A caracterização das amostras foi obtida com a utilização de MO, após os ensaios de corrosão, e estão apresentada nas Figura 21, Figura 22, Figura 23 e Figura 24, mostrando diferentes regiões das amostras, permitindo analisar o tipo de corrosão existentes ou que ocorreram durante os ensaios.

Na Figura 21 é possível notar as áreas de corrosão do metal base, foi possível observar que, de modo geral, o MB (TT) apresentou locais de corrosão pontuais, com amplas áreas de ataque, porém, corrosão possivelmente profunda, observada pela falta de foco das imagens durante análise no MO. Também, é possível observar que o metal base apresentava pontos de corrosão por pites fora da área de ensaio, antes mesmo dos ensaio de corrosão, conforme Figura 21 (A) e (B), esta corrosão pré-existente foi ocasionados ao longo do tempo, possivelmente devido exposição ao ambiente e tipo de microestrutura do substrato.

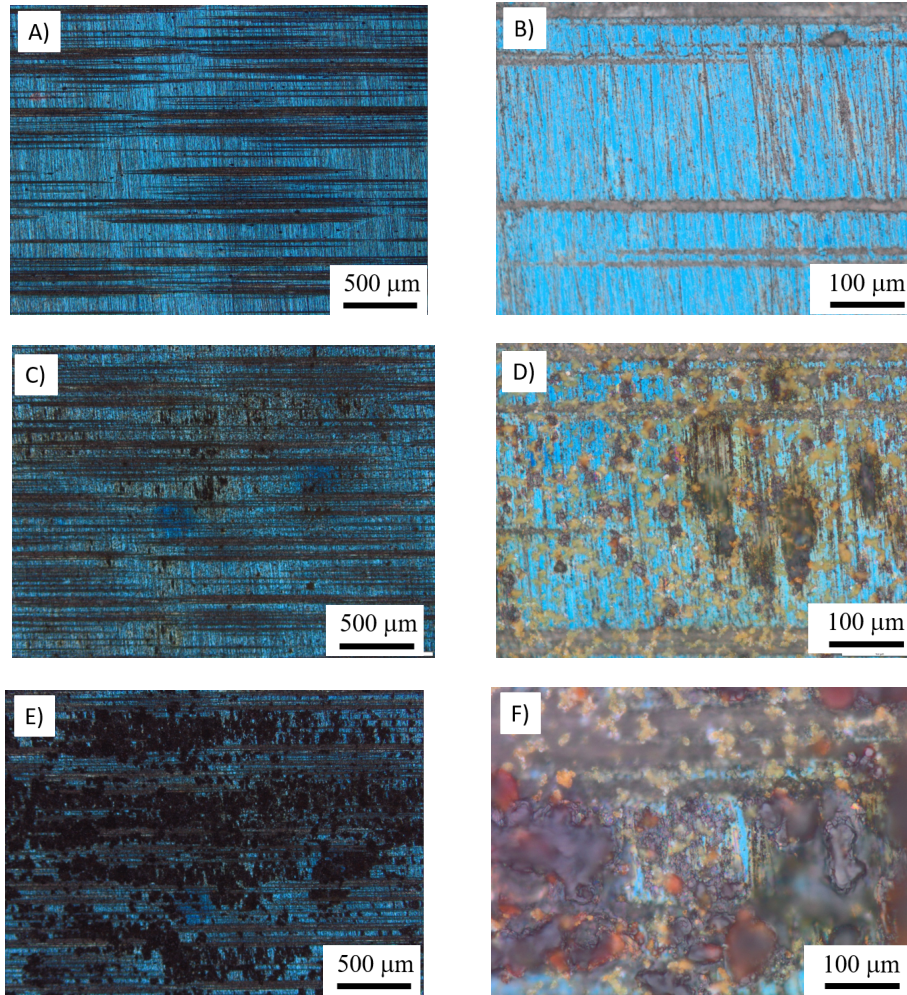
Figura 21 – Imagens de pontos de corrosão, amostra MB (TT). Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão.



Fonte: autoria própria.

A Figura 22 apresenta a caracterização das amostras TT-3min. As Figura 22 (A) e (B) não apresentam superfície do revestimento com processo corrosivo, o aspecto azul é decorrente do revestimento oxidado e as ranhuras são possíveis falhas decorrentes do acabamento superficial, da deposição e/ou oxidação do revestimento. As amostras de material com revestimento apresentaram menores áreas de corrosão e em região superficial, como mostra Figura 22 (C). O processo corrosivo removeu parte do revestimento de titânio em algumas regiões e os pontos de corrosão apresentado são característicos de corrosão tipo alveolar, como observado na Figura 22 (D). Em regiões próximas ao O-ring de vedação, utilizado no ensaio, ocorreram processos corrosivos com maior intensidade, sendo esses contantes, notável pelo aspecto mais escuro em toda a amostra. Na Figura 22 (F) também é possível observar que a corrosão nesses pontos foi, possivelmente mais profunda, levando em consideração que estas regiões apresentaram desfoque ao serem analisadas no MO, semelhantes às imagens do MB.

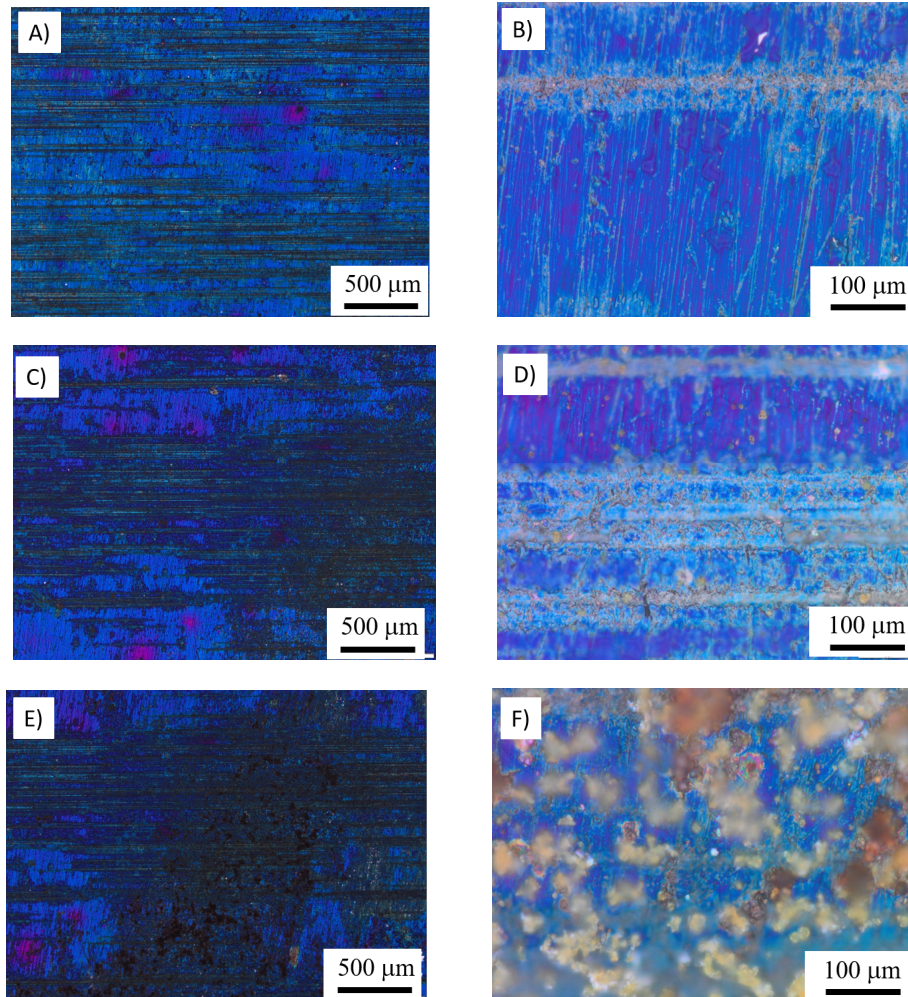
Figura 22 – Imagens de pontos de corrosão, amostra TT-3min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.



Fonte: autoria própria.

De modo similar à amostra TT-3min, o processo de corrosão na amostra TT-5min apresentou superfície com pequenos pontos de corrosão por pite, similar ao MB, Figura 22 (A) e (B). A região ensaiada apresentou pontos de corrosão mais concentrados ao lado direito da Figura 23 (C), ao aproximar, não foi observado grandes pontos de corrosão, apenas que houve remoção do revestimento em alguns locais, notados pela diferença de cor na superfície da amostra. Da mesma maneira que ocorreu na TT-3min, a região que mais apresentou corrosão foi próximo à região de contato do O-ring, a corrosão elevada nesta região pode estar relacionada à pressão gerada pelo anel de vedação, potencializando o processo corrosivo.

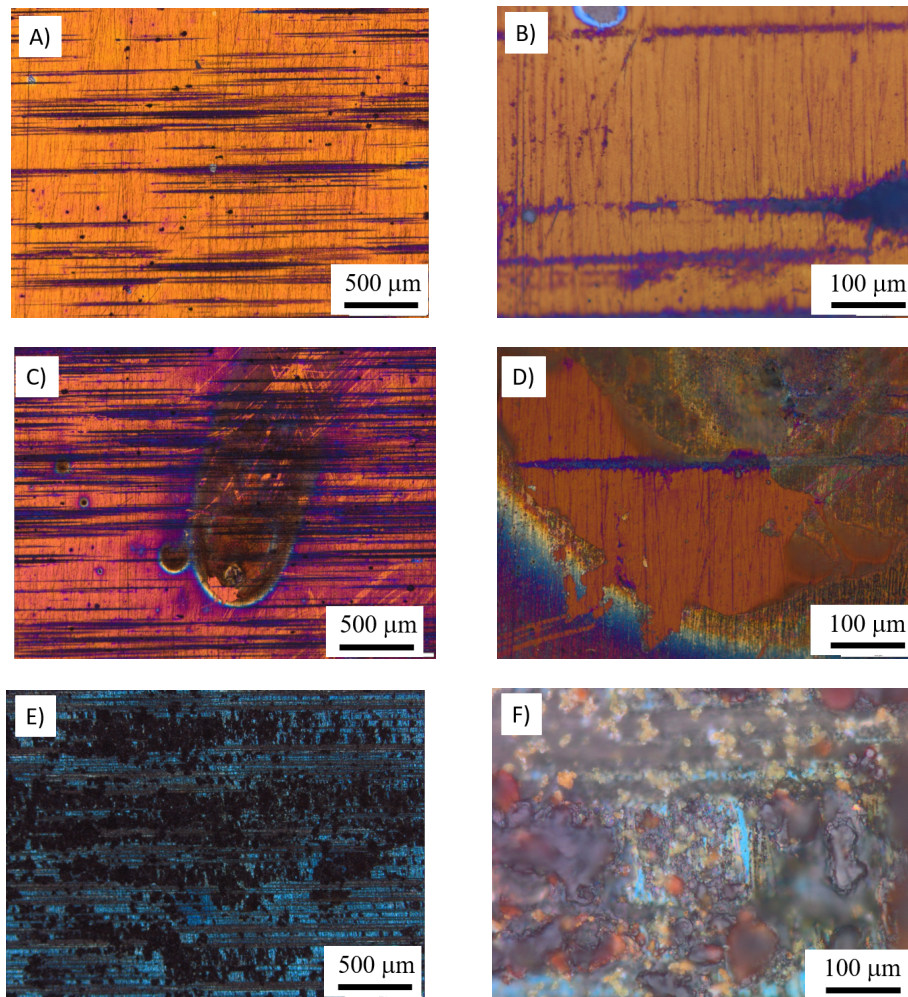
Figura 23 – Imagens de pontos de corrosão, amostra TT-5min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.



Fonte: autoria própria.

A Figura 24 apresenta os resultados de caracterização das amostras TT-10min, mostram que, inicialmente o revestimento não apresentou corrosão, além dos pontos de corrosão por pites, Figura 24 (A) e (B), também encontrados nas demais amostras. Nas Figura 24 (C) e (D) é possível notar que ocorreram pequenos pontos de corrosão, do tipo alveolar, e houve remoção parcial do revestimento, sendo notável pela diferença de cor do revestimento, passando de amarelo para aspecto azul ao redor do ponto de corrosão. Próximo ao O-ring as amostras também apresentaram mais pontos de corrosão.

Figura 24 – Imagens de pontos de corrosão, amostra TT-10min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.



Fonte: autoria própria.

4.4 ANÁLISE DE CORROSÃO TiO_x OXIDADO POR PROCESSO QUÍMICO (PQ)

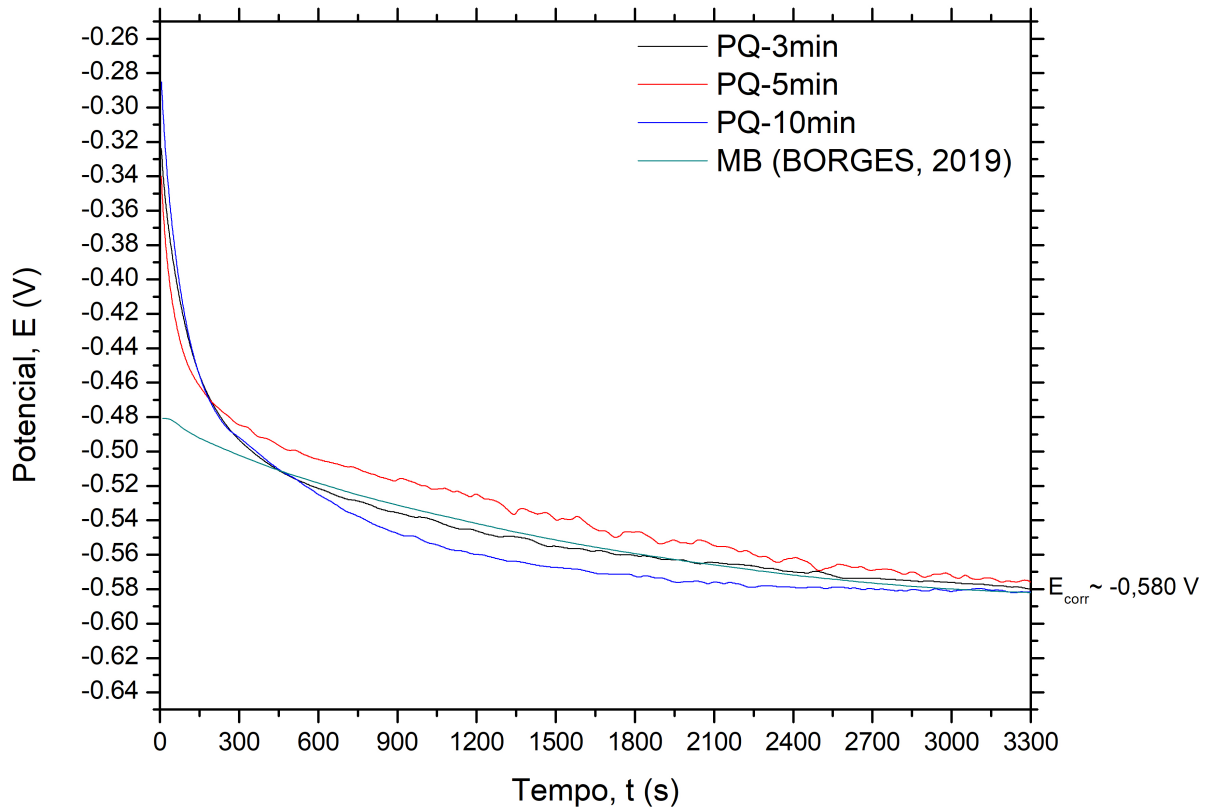
Nesta seção são apresentados os resultados e discussões sobre os ensaios de corrosão sobre o material com revestimento oxidado em NaOH.

4.4.1 Ensaio Potencial Circuito Aberto

Na Figura 25 é apresentado o gráfico de OCP com os resultados de E_{corr} , obtidos durante os ensaios das amostras oxidadas em solução de NaOH. Afim de analisar o desempenho deste processo com o substrato em condições semelhantes, também foi inserido o resultado do

metal base (MB), publicado por Borges (2019).

Figura 25 – Potencial de circuito aberto das amostras submetidas à oxidação do revestimento em meio de NaOH.



Fonte: autoria própria.

Nota-se, pela Figura 25, que aos 55 minutos de ensaio, o potencial de E_{corr} de todas as amostras estava próximo à -0,580 V, indicando ser este o potencial de corrosão do material, apresentando também tendência de estabilização do potencial pela inclinação próxima à horizontal, similar ao ocorrido com as amostras com oxidação por tratamento térmico.

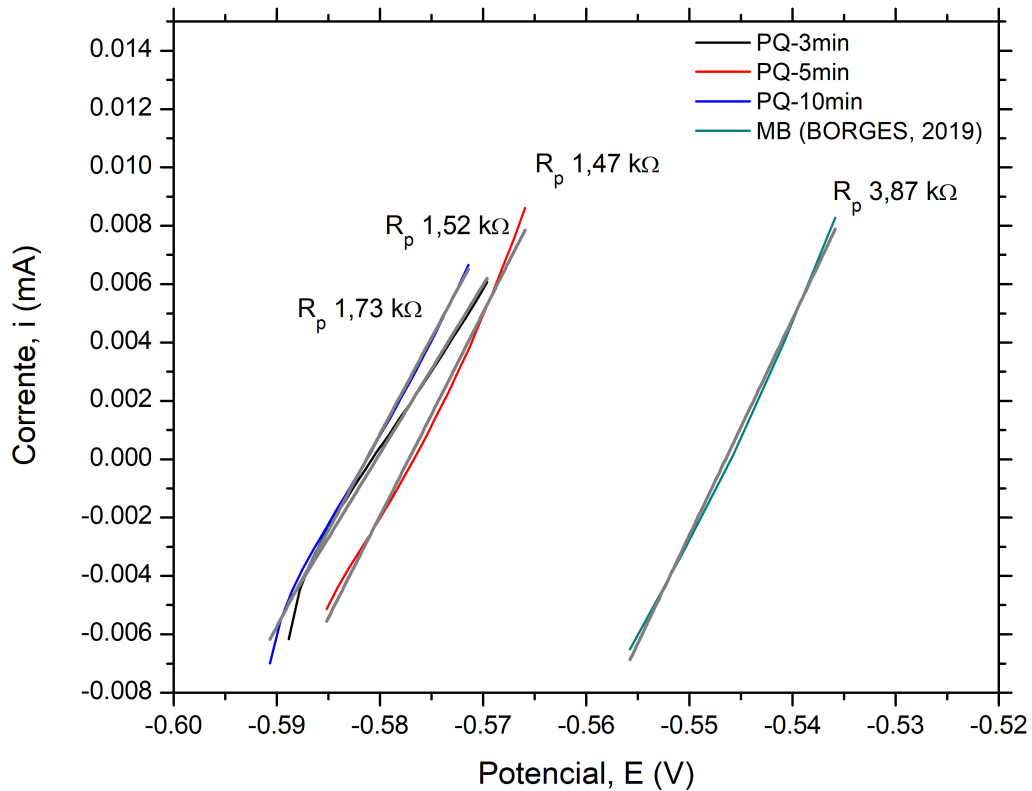
Observa-se, entretanto, que o revestimento oxidado em NaOH apresenta potencial, no mínimo, 0,015 V menor do que o tratamento térmico, demonstrando uma maior suscetibilidade aos processos corrosivos quando aço submetido ao tratamento com NaOH.

4.4.2 Micropolarização

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de OCP de cada amostra, foi aplicado uma variação de potencial de ± 10 mV sobre o E_{corr} correspondente. A partir dos resultados de variação de potencial e corrente, calculou-se a resistência de polarização das amostras, utilizando a equação 7. As curvas resultantes do ensaio e a resistência à polarização de cada amostra são apresentados na Figura 26, são também apresentados os valores de resistência

à polarização e gráficos dos ensaios realizados e valores apresentados por Borges (2019). Os resultados foram obtidos e apresentados do mesmo modo que descrito na Subseção 4.3.2.

Figura 26 – Micropolarização das amostras submetidas à oxidação do revestimento. meio de NaOH.



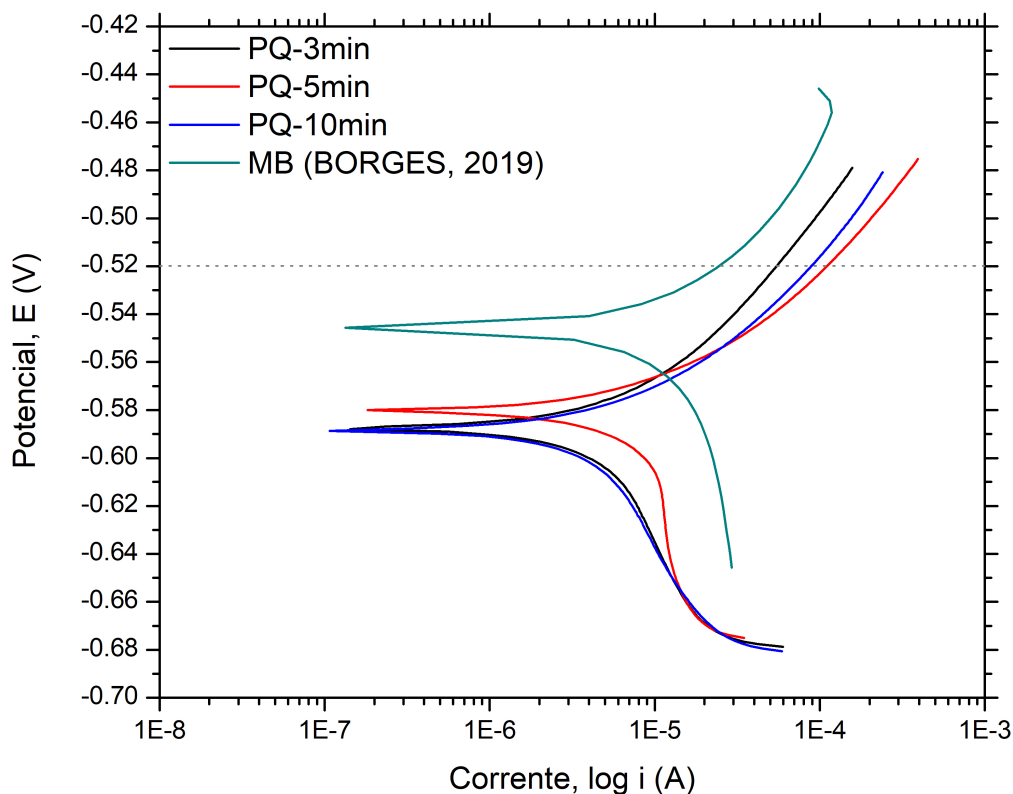
Fonte: autoria própria.

Observou-se uma resistência à polarização R_p muito próxima entre as amostras PQ-3min, PQ-5min e PQ-10min, variando entre 1,47 e 1,73 $\text{k}\Omega$. O metal base apresenta R_p de 3,87 $\text{k}\Omega$, apresentando maior resistência à polarização quando comparado com as amostras com revestimento.

4.4.3 Macropolarização

Na Figura 27 são apresentados os resultados e análises gráficas realizadas sobre as curvas da macropolarização das amostras que tiveram o revestimento oxidado em solução de NaOH.

Figura 27 – Macropolarização das amostras submetidas à oxidação do revestimento, em meio de NaOH.



Fonte: autoria própria.

Nota-se que as curvas da macropolarização das amostras PQ estão próximas, porém, é possível notar diferenças sobre o braço anódico dos resultados, na faixa de potencial onde ocorre a dissolução do material, do substrato para a solução. Comparando o potencial definido em -0,52 V, nota-se que a amostra PQ-3min apresenta valor de corrente menores que os valores das demais amostras sobre mesmo potencial, indicando ser este o mais protetivo entre as amostras com revestimento.

O revestimento realizado com processo químico não trouxe benefícios quando comparado ao metal base, pois, as reações anódicas de cada ensaio estão acima da curva de reação catódica do MB, tendo este melhores resultados de proteção.

4.4.4 Taxa de Corrosão

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos durante os ensaios e cálculos de taxa de corrosão.

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de caracterização eletroquímica, realizado em amostras oxidadas por processo químico e resultados do metal base.

Parâmetros	E_{corr} (V)	R_p (k Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	$taxa_{corr}$ (mm/ano)
MB (BORGES, 2019)	-0,593	3,87	0,0160	0,0170	$9,16 \cdot 10^{-7}$	0,014
PQ - 3 min	-0,580	1,73	0,0090	0,0095	$1,16 \cdot 10^{-6}$	0,017
PQ - 5 min	-0,576	1,47	0,0140	0,0162	$2,21 \cdot 10^{-6}$	0,033
PQ - 10 min	-0,582	1,52	0,0090	0,0095	$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,020

Fonte: autoria própria.

Nota-se que, as amostras onde se realizou processo de oxidação do revestimento por processo químico apresentaram aumento da taxa de corrosão quando comparado ao MB trabalhado por Borges (2019), a taxa se elevou entre 0,003 e 0,019 mm/ano, significando um aumento de 20% e 130%, respectivamente, na taxa de deterioração do material.

De todas as amostras com revestimento em processo químico, apenas a amostra PQ-3min apresentou resultados próximos ao MB do trabalho de Borges (2019), havendo melhoras da resistência a corrosão quando comparado ao metal base que passou por tratamento térmico (MB (TT)). Os resultados que apresentaram piora da taxa de corrosão podem apontar para falhas na formação da camada de óxido, tornando-a instável em decorrência da deterioração do revestimento durante a oxidação, expondo o substrato ou até mesmo havendo formação de outro composto sobre a superfície do mesmo, acelerando o processo corrosivo e elevando a taxa de corrosão.

4.4.5 Caracterização das amostras após ensaio de corrosão

A caracterização das amostras foi realizada com a utilização de MO, após os ensaios de corrosão, e estão apresentada nas Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31, mostrando diferentes regiões das amostras, permitindo analisar o tipo de corrosão pré-existent ou, que ocorreram durante os ensaios.

Figura 28 – Imagens de pontos de corrosão, amostra MB.

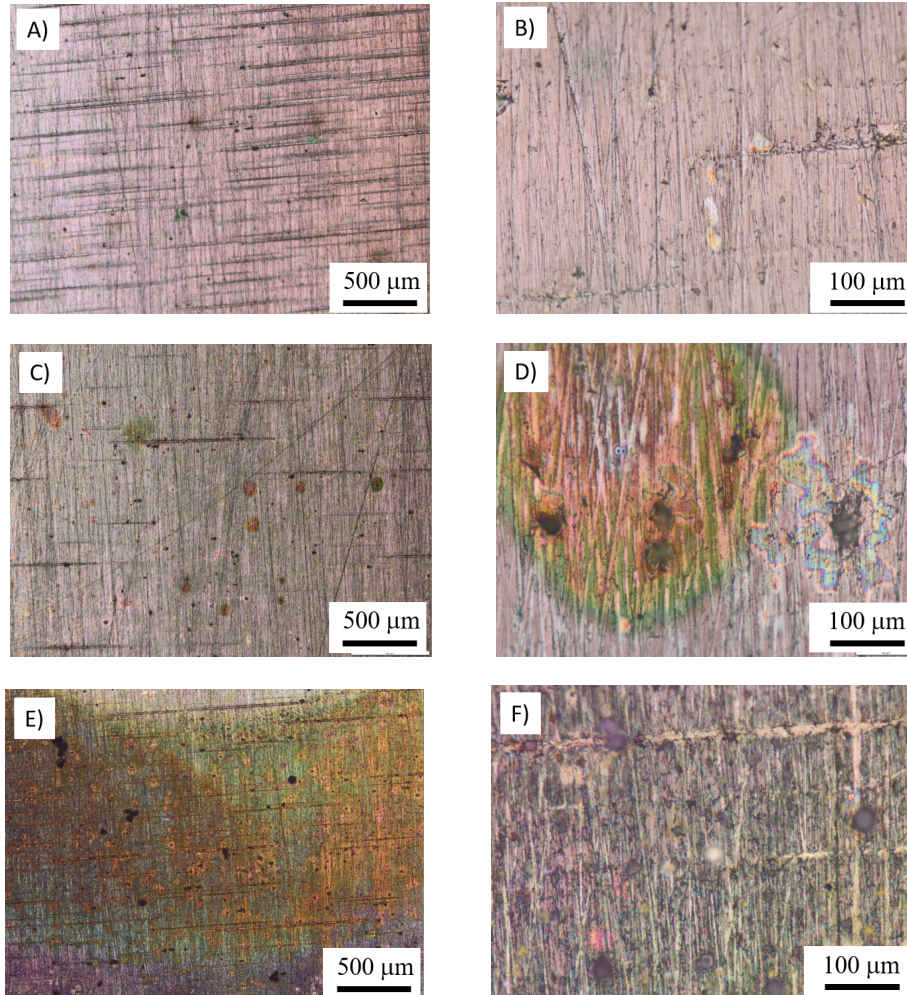


Fonte: adaptado de Borges (2019).

A Figura 28 apresenta grandes áreas de corrosão, os pontos pretos que, segundo o autor, a corrosão apresentada é do tipo corrosão por pites.

A Figura 29 apresenta a caracterização das amostras PQ-3min, sendo notável, nas Figura 22 (A) e Figura 29 (B) a superfície do revestimento sem corrosão, as ranhuras são características do processo de retificação. O material apresentou características de corrosão generalizada, como observado na Figura 29 (D). Amostras de material com revestimento apresentaram áreas de corrosão generalizadas, e pontos mais intensos de corrosão próximos ao O-ring, como apresentado pelas Figura 29 (E) e (F).

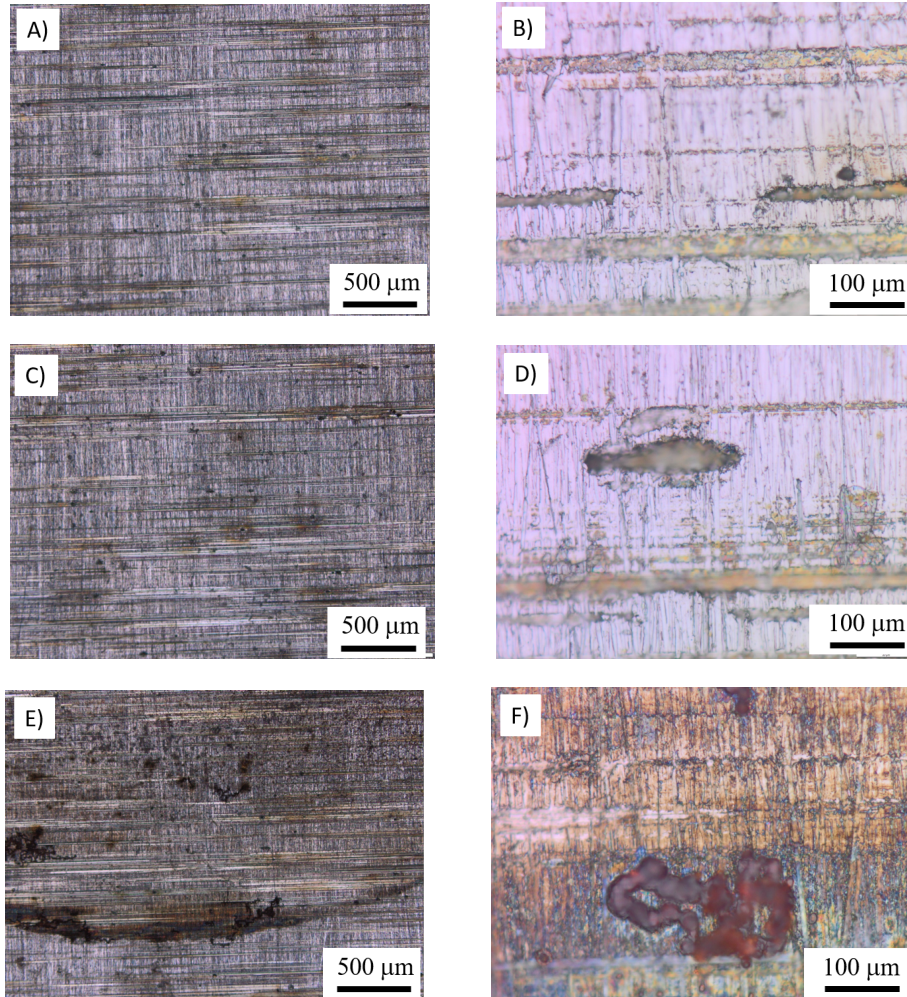
Figura 29 – Imagens de pontos de corrosão, amostra PQ-3min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.



Fonte: autoria própria.

A Figura 30 apresenta a caracterização das amostras PQ-5min. Nota-se nas Figura 30 (A) e (B) que as amostras apresentaram pequenos pontos de corrosão por pite fora da área de ensaio de corrosão, ocasionadas antes do processo corrosivo. Nas Figura 30 (C) e (D) foi possível observar a ocorrência de pequenos pontos de corrosão. As Figura 30 (E) e (F) apresentam pontos de corrosão maiores, sendo possível observar corrosão do tipo alveolar sobre a amostra, com alto grau de intensidade, sugerindo já estar em processo de corrosão do substrato.

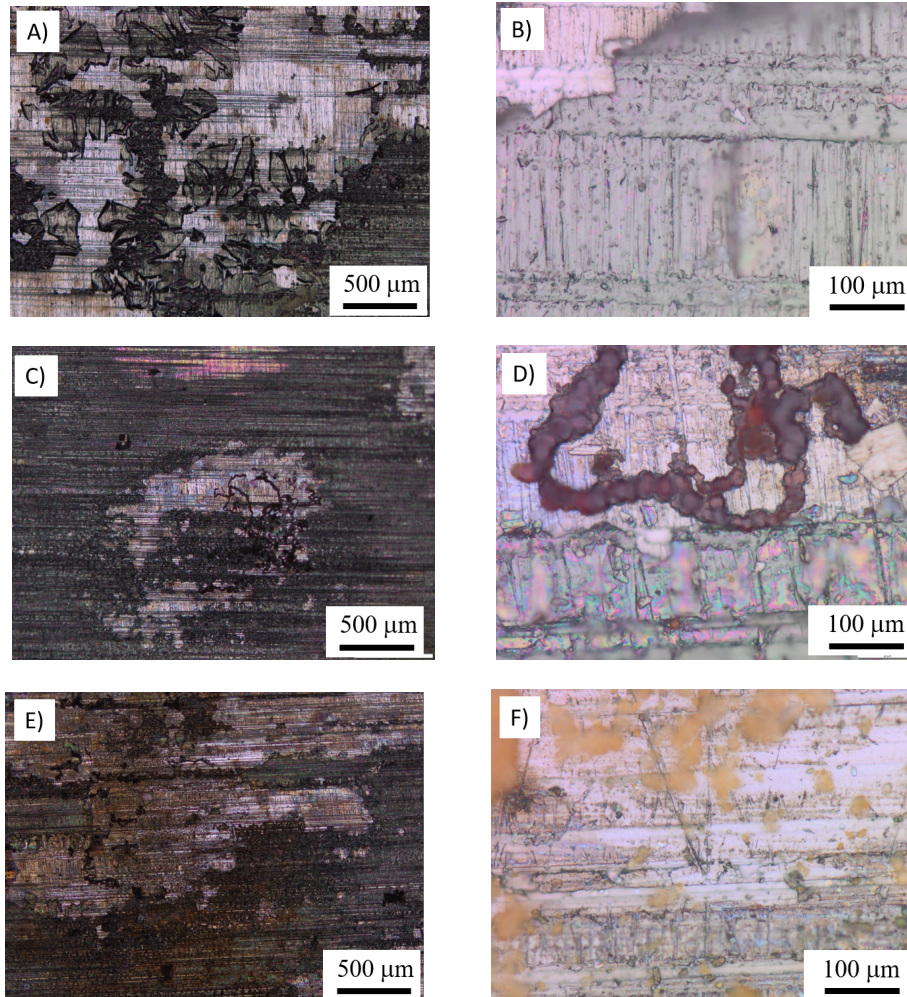
Figura 30 – Imagens de pontos de corrosão, amostra PQ-5min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.



Fonte: autoria própria.

A Figura 31 apresenta um processo corrosivo mais agressivo e generalizado, é possível notar áreas escuras em todas as imagens. A Figura 31 (D) apresenta características de processo corrosivo piliforme e em placas ocorridos nas amostras. O material apresentou corrosão agressiva próximos contato com o o-ring, havendo remoção do revestimento, expondo material base.

Figura 31 – Imagens de pontos de corrosão, amostra PQ-10min. Região (A e B) fora da área do ensaio de corrosão, (C e D) na área do ensaio de corrosão, (E e F) corrosão ocasionada próximo ao O-ring.



Fonte: autoria própria.

Tratamentos alcalinos do titânio demonstraram que a camada natural de óxido de titânio é dissolvida na solução alcalina pela ação dos grupos hidroxila (SZESZ, 2010). Esse procedimento aumenta a porosidade e rugosidade do titânio, deixando o revestimento frágil, podendo se desprender do substrato (SZESZ, 2010). Apesar de tais parâmetros não terem sido analisados, trabalhos como de Szesz (2010), Brandalize e Netto (2016) e Passos (2014) demonstraram que, quando o titânio é submetido a diferentes concentrações e períodos de exposição à solução de NaOH, há aumento da porosidade e rugosidade do material durante a oxidação do mesmo. O aumento da corrosão nas amostras do presente estudo pode ter sido agravado pelo aumento da porosidade e rugosidade do material e pela fragilidade do revestimento de óxido de titânio.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo avaliou os efeitos na resistência à corrosão que revestimentos de titânio promovem no aço STREX 700, quando aplicados por meio da deposição via *Plasma Magnetron Sputtering* e oxidados por meio de tratamento térmico e químico.

Por meio do ensaio FEG e pelo processo de oxidação do revestimento, foi possível concluir que o processo de deposição por PMS foi eficiente, havendo deposição de titânio sobre o substrato.

Dada a homogeneidade da microestrutura, totalmente ferrítica, conclui-se que os processos corrosivos gerados foram do tipo alveolar e, os pontos de corrosão por pites observados nas amostras eram pré-existent.

Neste estudo foi observado que revestimentos de titânio aumentam em até 2,33 vezes o tempo de exposição do substrato, prolongando assim a sua vida útil. E, que revestimentos mais espessos, quanto tratados termicamente, apresentam maior eficiência na resistência à corrosão ocasionadas por solução salina de NaCl.

Já para os revestimento oxidados por processo químico, em solução NaOH, não foram apresentados benefícios de resistência à corrosão para o aço STREX 700.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- Realizar ensaios utilizando soluções ácidas, como H_2SO_4 ;
- Avaliar o comportamento do revestimento e a resistência à corrosão ao prolongar o tempo de deposição do revestimento sobre o substrato, aumentando sua espessura;
- Analisar metodologias para melhorar o ancoramento dos revestimentos sobre o substrato;
- Estudar o comportamento do revestimento e a influência da temperatura de tratamento térmico no processo de oxidação e corrosão do revestimento;

Referências

- ABRACO. **Palestra: A nova ABRACO**. 2004. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm>>. Acesso em: 22 out. 2019.
- Agência Nacional de Mineração. **Sumário mineral 2017 (ano base 2016)**. [S.l.], 2017. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/aco_sm_2017>. Acesso em: 25 out. 2019.
- ASTM. ASTM G59-97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. **ASTM G59-97**, 2014.
- BORGES, G. C. **Estudo de corrosão de revestimento Ferro/Níquel/Cromo em substrato de aço Domex 700**. 44 p. — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, PR, 2019. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/11554>>.
- BORKO, K.; HADZIMA, B.; JACKOVÁ, M. N. Corrosion Resistance of Domex 700 Steel After Combined Surface Treatment in Chloride Environment. **Procedia Engineering**, v. 192, p. 58–63, 2017. ISSN 18777058. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705817325560>>.
- BRANDALIZE, D. C.; NETTO, J. P. T. E. S. **Influência do tempo e da concentração de hidróxido de sódio na oxidação eletrolítica de titânio por plasma**. 53 p. — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9400>>.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science**. 1. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 462 p.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008. 705 p. ISBN 8521612885.
- CARPENEDO, M. **Utilização de aços de alta resistência e baixa liga na redução de peso de máquinas agrícolas colheitadeiras de grãos**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. 117 p. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/96478>>.
- CORTEZ, L. A. d. R. e. Uso das estruturas de aço no Brasil. **Cadernos da graduação**, Editora Universitária Tiradentes, Alagoas, AL, p. 217–228, Novembro 2017.
- COSTA, V. M. **Caracterização mecânica e metalúrgica de juntas dissimilares de aços de alta resistência e baixa liga**. 54 p., Porto Alegre, RS, 2011. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/60677>>.
- DUARTE, D. A. **Crescimento de filmes finos cristalinos de dióxido de titânio por sistemas magnetron sputtering**. 141 p. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2010.
- FREITAS, R. S. d. **Deposição e caracterização de nitreto de titânio com diferentes gaiolas catódicas em substrato de silício**. Teresina, PI: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, 2016. 56 p.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011. 360 p. ISBN 9788521618041.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2 2011. ISSN 0022-2461. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-010-5113-0>>.

HARTWIG, A.; KLEIN, O.; KARL, H. Sputtered titanium dioxide thin films for galvanic corrosion protection of AISI 304 stainless steel coupled with carbon fiber reinforced plastics. **Thin Solid Films**, Elsevier B.V., v. 621, p. 211–219, 1 2017. ISSN 00406090. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.002https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609016308161>>.

HELLEIS, R. et al. Caracterização de revestimento de nióbio e titânio como protetor da corrosão do aço-carbono (sae 1020). In: **23ª CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 04 a 08 de Novembro de 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brasil**. Foz do Iguaçu, PR: [s.n.], 2019. p. 5292–5301.

Instituto Aço Brasil. **Dados do Setor - Produção aço bruto**. 2018. Disponível em: <<https://institutoacobrasil.net.br/site/dados-do-setor/>>. Acesso em: 29 out. 2019.

ISHII, M.; ODA, T.; KANEKO, M. Titanium and its alloys as key materials for corrosion protection engineering. In: **Nippon Steel Technical Report**. Nippon Steel Technical Report, 2003. p. 49–56. ISSN 0300306X. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/3f26/af42d4258027fc8a62441ce51f788c4d6c3e.pdf>>.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ, EUA: Prentice Hall, 1996. 572 p. ISBN 9780133599930.

KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 3 2000. ISSN 0042207X. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X9900189X>>.

KERN, W.; SCHUEGRAF, K. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. In: _____. **Handbook of thin film deposition processes and techniques**. 2. ed. Norwich: Noyes Publications, 2001. cap. 1, p. 11–44. ISBN 0815514425.

KUMAR, S. et al. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 337–346, 2010. ISSN 02540584.

MARCELLO, B. A.; GERÍBOLA, G. A.; PILLIS, M. F. Caracterização de filmes finos de TiO₂ crescidos sobre borossilicato. In: 21^oCBECIMAT. **Anais do 21^oCBECIMAT**. Cuiabá, MT, 2014. v. 1, p. 768–775. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/104-087.pdf>>.

MAZUR, M. M. **Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasma cc pulsado para isoladores elétricos de porcelana**. Ponta Grossa, PR: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2014. 88 p. Disponível em: <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/1454>>.

MAZUR, M. M. **Desenvolvimnto de superfícies funcionais com filmes de titânio, para isoladores elétricos cerâmicos “outdoor”, utilizando a técnica de plasma pulsado “magnetron sputtering” (PMS)**. 197 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2018. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/1884/58387>>.

MONTOYA, A. C. **Produção de Filmes de Dióxido de Titânio para Aplicações Fotovoltaicas**. Itajubá, MG: Universidade Federal de Itajubá, 2014. 78 p. Disponível em: <<https://saturno.unifei.edu.br/bim/0044773.pdf>>.

NASCIMENTO, C. L. d. **Diagnóstico de corrosividade em eletrodo de aterramento elétrico cobreado**. Curitiba, PR: Universidade Federal do Paraná, 2013. 114 p. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/32030>>.

PADHY, N. et al. Corrosion performance of TiO₂ coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier B.V., v. 204, n. 16-17, p. 2782–2788, 5 2010. ISSN 02578972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.047><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210001544><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210001544>>.

PASSOS, A. P. **Estudo da preparação de titania nanoporosa sobre titânio por oxidação anódica**. Belo Horizonte, MG: Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, 2014. 65 p. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/062/46062683.pdf?r=1&r=1>.

PAWLAK, W. et al. Photo activated performance of titanium oxide coatings deposited by reactive gas impulse magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 349, n. June, p. 647–654, 9 2018. ISSN 02578972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.057><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897218306327>>.

PEREIRA, E. V.; FERREIRA, P. **Aplicação de titânio e suas ligas na construção - Estudo da corrosão galvânica do par aço inoxidável/titânio em meio alcalino**. Lisboa, PT, 2007. 62 p. Disponível em: <<http://repositorio.lnec.pt:8080/jspui/handle/123456789/16129>>.

PEREIRA, M. C. et al. Efeito Do Tratamento Térmico Na Corrosão Das Ligas de Alumínio 2024 e 7050 em meio salino. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 20, p. 63–66, 2000.

PRANDO, D. et al. Chemical oxidation as repairing technique to restore corrosion resistance on damaged anodized titanium. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 364, n. September 2018, p. 225–230, 2019. ISSN 02578972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.005>>.

RAFIEIAN, D. et al. Controlled formation of anatase and rutile TiO₂ thin films by reactive magnetron sputtering. **AIP Advances**, v. 5, n. 9, p. 097168, 9 2015. ISSN 2158-3226. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4931925>>.

RESENDE, C. et al. Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com CO₂ e ions cloretos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 699–716, 2017. ISSN 19846835. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=753&nomeArquivo=v9n2a17.pdf>.

SOUZA, A. R. et al. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica. In: **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Fortaleza, CE: Sociedade Brasileira de Química, 2009. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1040-1.pdf>>.

SOUZA, K. F. d. **Avaliação de revestimentos de filmes finos de TiOx sobre aço API 5L X65 para aplicação anti-incrustante em estruturas e componentes offshore**. 95 p. — Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, SC, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/197556>>.

SSAB. **SSAB is launching Strenx – the new brand for high-strength steels**. 2015. Disponível em: <<https://www.ssab.com/company/newsroom/media-archive/2015/4/20/ssab-is-launching-strenx--the-new-brand-for-high-strength-steels>>. Acesso em: 2 out. 2019.

SSAB. **Data Sheet Strenx® 700MC**. 2019. Disponível em: <<https://www.ssab.com.br/products/brands/strenx/products/strenx-700-mc>>. Acesso em: 25 mai. 2019.

SZESZ, E. M. **Produção e caracterização de modificações superficiais em titânio para aplicação biomédica**. Curitiba, PR: Universidade Federal do Paraná, 2010. 92 p. Disponível em: <<https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/25497>>.

TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. In: **Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS**. Campinas, SP: [s.n.], 2006. cap. 11, p. 22. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap11.pdf>>.

TELEGINSKI, V. **Resistência à corrosão e simulação numérica da temperatura e tensões induzidas na refusão superficial a laser da liga aeroespacial Al-1,5% Fe**. Ponta Grossa, PR: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012. 94 p. Disponível em: <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/1418>>.

Valor Econômico. **Em 2050, consumo mundial de aço será em 3 bilhões de toneladas ao ano**. 2012. Disponível em: <<https://www.valor.com.br/empresas/2730132/em-2050-consumo-mundial-de-aco-sera-em-3-bilhoes-de-toneladas-ao-ano>>. Acesso em: 10 jul. 2019.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP - Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 192 p. ISBN 85-314-1749-4.

ZHANG, L. et al. Deposition of dense and smooth Ti films using ECR plasma-assisted magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier B.V., v. 203, n. 22, p. 3356–3360, 8 2009. ISSN 02578972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.04.022https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897209003776>>.

ZIMMER, C. G. **Influência da oxidação térmica sobre as propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. 77 p. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/35620>>.