



## DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE (MEN/SI) RESISTENTES À CORROSÃO

Alisson Moura Gomes<sup>1</sup>; Flávio Gustavo Ribeiro Freitas<sup>2</sup>; Géssica Santos<sup>3</sup>; José Bezerra de Almeida Neto<sup>4</sup>; Gabriel Francisco da Silva<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo - [alissonmgomes@gmail.com](mailto:alissonmgomes@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo - [flaviogus@hotmail.com](mailto:flaviogus@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo - [gessica.sants@gmail.com](mailto:gessica.sants@gmail.com)

<sup>4</sup> Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo - [jalmeidn@ufs.br](mailto:jalmeidn@ufs.br)

<sup>5</sup> Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo - [gabriel@ufs.br](mailto:gabriel@ufs.br)

### RESUMO

Atualmente muitas pesquisas na indústria do petróleo estão direcionadas a proteção contra a corrosão. Uma alternativa para minimizar esse problema é a deposição de filmes finos, principalmente os nitretos de metais de transição, pois esses apresentam grande estabilidade química. Dentre vários revestimentos utilizados, o TiN tem destacado-se, por apresentar alta dureza e satisfatórias propriedades tribológicas. Porém, pesquisadores vêm propondo melhorias, como por exemplo, adicionar silício ao TiN sendo que estudos recentes mostram que revestimentos de TiN/Si exibiram propriedades superiores as do TiN puro. Este trabalho visa depositar, pelo método de deposição *magnetron sputtering reativo* revestimentos de TiN puro e com diferentes concentrações de Si e caracterizá-los por diversas técnicas de caracterização.

**Palavras-chave:** filmes finos, nitreto de titânio, magnetron sputtering reativo, silício.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria do petróleo é um dos setores que mais cresce no mundo, inclusive no Brasil, com a descoberta das novas jazidas nos últimos anos. Nessa indústria o transporte do petróleo durante a sua produção é realizado através de oleodutos e todo o percurso feito pelo petróleo, desde a rocha geradora até a refinaria, faz com que alguns dos elementos da sua composição venham reagir na forma de corrosão com o material dos oleodutos, de acordo com Yu [2009] e Biomorgi [2012]. Desta maneira, as pesquisas estão crescendo consideravelmente neste ramo, sendo muitas delas direcionadas a proteção contra a corrosão, principalmente a causada pela ação dos

constituintes do petróleo (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, sais, entre outros) [NOGUEIRA, 2002].

Existem diversos processos para melhorar a resistência à corrosão desses dutos, que irão depender do tipo, forma e principalmente do meio ou ambiente corrosivo base do processo. No ambiente atmosférico marinho, o desempenho dos revestimentos metálicos depende de um correto tratamento de superfície, da técnica de aplicação, da espessura aplicada e da capacidade do revestimento atuar como um processo de sacrifício local, na ocasião de se ter pequenos danos do revestimento que irão expor o substrato ao meio corrosivo [PIZA, 2010].

A utilização de revestimentos protetores para o melhoramento da resistência a corrosão, tipo filmes finos, é um dos diversos processos que tem



destaque, devido à adesão de novas e/ou melhoramento das características da superfície revestida. Filmes finos são películas delgadas de um determinado material que é depositado sobre um substrato melhorando suas propriedades [TENTARDINI, 2000]. Dentre os filmes finos existentes frente à corrosão, os nitretos de metais de transição são amplamente estudados devidos aos excelentes resultados apresentados ao longo dos anos [VEPREK, 2005]. E na gama desses metais, um revestimento que tem apresentado propriedades interessantes diante das características desse meio corrosivo é o nitreto de titânio, com sua elevada dureza (20 GPa) e boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito, de acordo com Ma [2006] e Ptsalas [2000]. Entretanto, da mesma forma que apresenta benefícios, existem alguns ajustes que precisam ser reforçados, entre eles a pobre resistência à oxidação a elevadas temperaturas [REBOUTA, 1995].

Recentemente, muitos estudos estão com foco na melhora das propriedades físicas e químicas do TiN, como adicionando pequenas quantidades de silício (Si) no TiN. Estudos indicam melhora significativa em algumas propriedades do TiN, a exemplo do aumento da resistência à oxidação e aumento da dureza, de acordo com Vaz [1998], Rebouta [1999], Ma [2005] e Chung [2012].

Foi necessário então estudar novas propriedades a partir da concentração de Si adicionada ao TiN. Então, o presente trabalho visa iniciar um estudo a respeito da influência do silício nas propriedades morfológicas e estruturais do TiN com a adição de Si. Os filmes de TiN/Si serão depositados pela técnica de *magnetron sputtering reativo*, com a presença de dois alvos de alta pureza, silício (com a fonte de energia RF) e titânio (com a fonte de energia DC), num ambiente com gás nitrogênio (reativo) e gás argônio. A caracterização dos filmes foi feita por

microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de raios X por energia dispersa (EDS).

## 1.1. Busca da Anterioridade

### 1.1.1. Filmes finos / *Magnetron Sputtering Reativo*

Filmes finos são películas delgadas de um determinado material que é depositado em um substrato. A espessura destes filmes, normalmente, vai desde poucos angstroms (10-10 m) até alguns micrômetros. [Musil, 2012] Filmes finos não só são interessantes pela sua espessura, mas também porque a razão entre a área de sua superfície e o seu volume é tão grande que as propriedades de superfície se tornam muito importantes, uma vez que, pelo menos ao meio exterior, o material a ser revestido possuirá as mesmas propriedades do filme fino.

Atualmente, o seu uso está presente nos mais diversos setores, como na indústria metalomecânica, em diferentes campos das áreas de engenharia, medicina, odontologia, indústria alimentícia e até nas áreas visando efeitos de decoração.

Existem diversas técnicas para depositar filmes finos, originalmente, podiam-se dividir as diferentes técnicas de deposição em dois grupos: deposição física (PVD) e deposição química (CVD) de vapor. A técnica PVD utiliza câmaras de alto vácuo e consiste em depositar o material que irá compor o filme fino levando-o desde a fonte até o substrato, enquanto que a CVD produz o filme por meio de uma reação química nas proximidades do substrato, sem a utilização de câmaras de vácuo, mas é necessária uma temperatura elevada para gerar o filme fino no substrato. Quando íons, átomos, ou moléculas colidem com um sólido, vários fenômenos podem ser iniciados, dependendo principalmente da



natureza dos átomos do sólido, da partícula incidente (massa, carga) e da energia cinética destas partículas, sendo este último, em grande parte, o fator que determinará qual efeito ocorrerá. Dentre inúmeras técnicas de deposição, destaca-se a técnica de desbastamento iônico, conhecido como *sputtering*. *Sputtering* é a remoção de material da superfície de um sólido através do impacto de partículas energéticas. O material ejetado deste bombardeamento da superfície consiste predominantemente de átomos simples e às vezes *clusters* do mesmo átomo ou de diversos. As partículas ejetadas possuem uma energia entre 10 e 100 eV. Para que o processo de *sputtering* seja eficiente, a partícula incidente deve possuir dimensões atômicas. Uma partícula muito pequena, como um elétron, não possui seção transversal de choque suficiente para ser efetiva, enquanto que uma partícula grande, devido ao seu volume, não interage com átomos individuais ou moléculas da superfície. Por este motivo, os gases se prestam perfeitamente como partículas incidentes no processo de *sputtering*. Para assegurar que não haja nenhuma reação química entre a partícula incidente e o material do alvo, um gás nobre é normalmente utilizado. Geralmente é utilizado o argônio devido ao seu elevado número de massa e a sua facilidade de obtenção na forma pura. A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada devido à obtenção de algumas vantagens frente a outros processos de PVD, tais como, alta pureza e densidade, pequena teor de defeitos, estequiometria e composição controladas, elevadas quantidades de substâncias podem ser depositadas, pequena contaminação por partículas e uniformidade na reprodutividade e espessura. Quando existem ímãs na técnica, ela passa a ser nomeada de *magnetron sputtering*. Tais ímãs são responsáveis pela geração de um campo magnético que promove um aumento na trajetória dos elétrons o que possibilita uma maior probabilidade de

colisão com os átomos de argônio, ionizando-os e tornando a reação autossustentável. O *magnetron sputtering* possibilita a deposição de metais, nitretos, óxidos e carbetos sobre qualquer superfície sólida, levando a resultados satisfatórios dependendo do controle dos parâmetros de deposição empregados. E, quando é adicionado um gás reagente a técnica de *sputtering*, essa então passa a ser denominada de *sputtering reativo*, de acordo com Aguzzoli [2009], Bunshad [1982], Holland [1985], Hübler [1994] e Tentardini [2000].

### 1.1.2. Nitreto de Titânio (TiN)

O sucesso do nitreto de titânio (TiN) como camada protetora de aços em situações com características tribocorrosivas, pode ser atribuído as propriedades que ele possui, tais como: alta dureza, resistência a corrosão e ao desgaste mecânico, boa adesão à maioria dos substratos de aço, ter características cerâmicas, alta condutibilidade elétrica, ser quimicamente estável, além de ter uma alta razão entre as propriedades de dureza e módulo de elasticidade (H/E), estabelecendo ótimo comportamento quanto ao desgaste mecânico [HÜBLER, 2001].

No entanto, em determinadas temperaturas sua resistência à oxidação torna-se a principal deficiência. Nas últimas décadas, pesquisas incessantes estão avaliando elementos para essa melhoria, e um que vem se destacando é o silício. Pesquisas indicam melhora significativa em algumas propriedades do TiN, por exemplo, o aumento da resistência à oxidação, o aumento da dureza, de acordo com Vaz [1998], Rebouta [1999], Ma [2005] e Chung [2012]. Os filmes de TiN/Si podem ser preparados tanto por deposição de vapor químico (CVD) quanto por deposição física de vapor (PVD), de acordo com Veprek [2005] e Chung [2012].



## 2. METODOLOGIA

Treinamento no equipamento modelo load-locked AJA ORION 8 Sputtering System (figura 1): ligar e desligar o equipamento; abertura da câmara principal (figura 2) e limpeza; troca de alvos nas fontes. A figura 3 ilustra as fontes, visualizando de baixo para cima a primeira é a fonte RF e a segunda é a fonte DC;

Caracterização de aços 22Cr, 25Cr que serão utilizados como substrato para ensaios de corrosão e filmes de zircônio através da técnica de difração de raios X, conforme pode ser visto nas figuras 4 e 5, respectivamente;

Deposições de filmes (TiN) para encontrar o filme estequiométrico, variando os fluxos dos gases durante a deposição através da equação  $(N_2/N_2+Ar)$ , variando a potência do alvo de Ti, variando as temperaturas;

Deposição do TiN estequiométrico com adição de Si, variando a potência do alvo de Si e fixando os parâmetros do TiN estequiométrico;

Deposição do filme  $Si_2N_3$  com os mesmos parâmetros do TiN estequiométrico;

### 2.1. Figuras

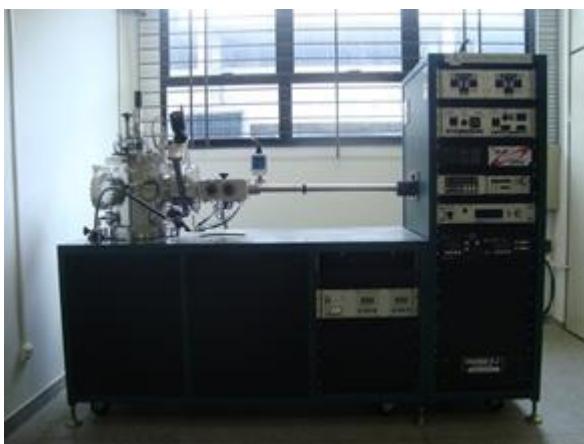


Figura 1: Equipamento Modelo load-locked AJA ORION 8 Sputtering System



Figura 2: Câmara principal



Figura 3: Interior da câmara principal

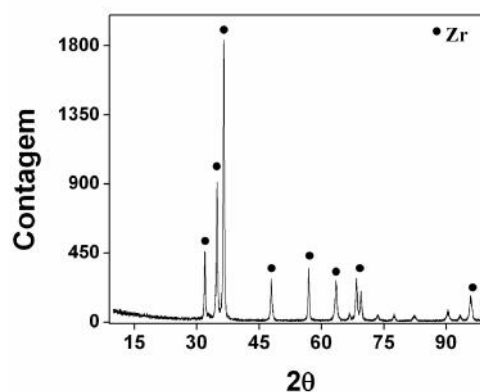


Figura 4: Difratoograma de Raios X do filme de Zr

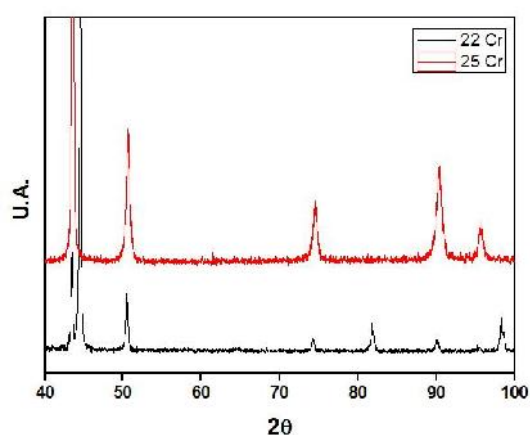


Figura 5: Difratoograma de Raios X dos aços 22Cr e 25Cr

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obter filmes com melhores performances foi necessário descobrir a relação  $N_2/(Ar+N_2)$  que favorece a deposição de um filme estequiométrico, ou seja, relação Ti/N próxima a 1 [Benkahoul, 2004]. O TiN estequiométrico apresenta uma coloração metálica semelhante a do ouro [Lamni, 2004]. Tanto o teor baixo de  $N_2$  quanto o excesso favorecem a formação de outros compostos, de acordo com Veprek [2005] e Lamni [2004], e, portanto, a coloração será diferente daquela obtida para o TiN estequiométrico. Desta forma, filmes de TiN foram depositados com pressões parciais de  $N_2$  diversas até encontrar a razão  $N_2/(Ar+N_2)$  que se aproximasse da composição estequiométrica. A Tabela 1 lista alguns dos filmes depositados com as respectivas razões  $N_2/(Ar+N_2)$  utilizadas.

Tabela 1: Pressão parcial de  $N_2$  utilizada para deposição dos filmes de TiN e  $Si_3N_4$ .

Destaque na cor vermelha para o filme estequiométrico.

Filme	Razão $N_2/(Ar+N_2)$
TiN	0,143
<b>TiN</b>	<b>0,095</b>
TiN	0,071
TiN	0,048
$Si_3N_4$	0,095

O filme estequiométrico encontrado foi o 19/2 TiN, figura 6.



Figura 6: Filmes depositados

As taxas de deposição dos filmes de TiN e  $Si_3N_4$  foram determinadas utilizando o medidor de espessura acoplado ao equipamento. Para os filmes finos de TiN foi utilizada uma potência de 120W e para o  $Si_3N_4$  de 100W. Os resultados para o TiN e  $Si_3N_4$  foram: 1,35 e 0,27 A/s, respectivamente. Estes resultados permitiram estimar o tempo de deposição necessário para formar um filme de 200 nm de espessura, que é suficiente para realizar os ensaios de DRX proposto neste relatório.

O filme de TiN cuja coloração mais se aproximaram da cor dourada característica do ouro foram os filmes depositados com pressão parcial de  $N_2$  de 10% (19/2Ti). A figura 7 mostra o padrão de DRX encontrado para o filme de TiN.

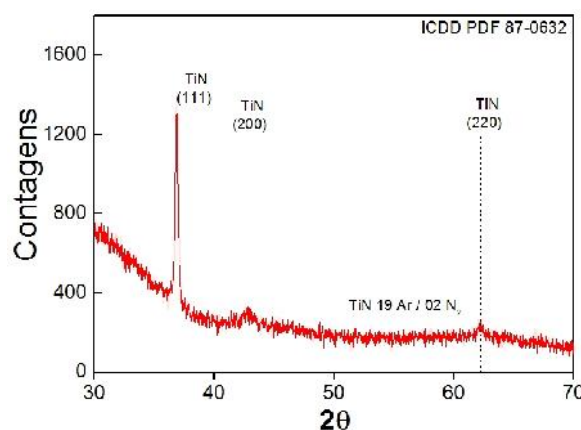


Figura 7: Difratoograma de Raios X do TiN Estequiométrico

Os resultados de DRX dos filmes de TiN apresentaram os picos característicos desta estrutura como o (111), (200), (220). Estes picos não estão defasados, mas, apresentam uma forte orientação preferencial no plano (111), ou seja, o



índice de textura deste material é elevado. Esta também é uma característica dos filmes depositados por RMS, pois os grãos se desenvolvem na direção de crescimento do filme.

No filme estequiométrico do TiN foi adicionado Si, variando a potência aplicada sobre o alvo de Si (40 e 60 W). Este procedimento permite alterar a taxa de deposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e, conseqüentemente, alterar a concentração de Si nos filmes.

A relação Si/Ti dos filmes finos de Ti-Si-N foi verificado através do EDS. Como o substrato utilizado para o DRX foi vidro e este impediria a determinação da quantidade de silício nos filmes finos, foi proposto depositar os revestimentos em vidro revestido com folhas de papel de alumínio, a fim de eliminar o sinal de silício do substrato. Antes da deposição foi realizada uma análise de EDS somente do papel alumínio e este não apresentou a presença de silício ou titânio em sua composição.

A Figura 8 ilustra a análise de EDS para o filme fino de Ti-Si-N com 40 W de potência no alvo de silício. Nesta análise é possível verificar os picos característicos do Si e do Ti provenientes do filme fino, semelhante a análise do EDS do Ti-Si-N com 60 W. O maior pico é de alumínio do substrato, porém este não foi avaliado, uma vez que o objetivo desta análise era determinar a quantidade de Ti e Si no revestimento.

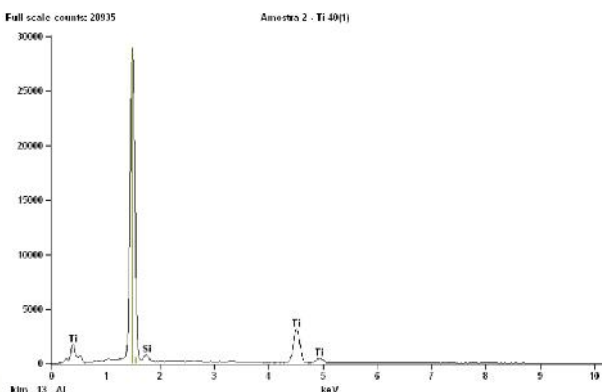


Figura 8: EDS do Ti-Si-N 40W

## 4. CONCLUSÕES

As análises foram suficientes para certificar de que existe a presença de silício nos revestimentos e que existem uma atuação mútua da deposição de ambas as fontes.

Ao comparar os resultados dos filmes com e sem adição de Si, pode-se perceber que o silício provoca uma redução da intensidade e alargamento dos picos (111) e (200), o que permite inferir uma redução do tamanho do cristalito ou perda de cristalinidade da estrutura. Verificou-se também que a adição de Si favoreceu o aumento do pico (220), ou seja, contribuiu para eliminar a textura dos filmes [Hübler, 1994].

Verificou-se, ainda, que existe uma evolução da estrutura com o aumento do teor de Si. Os picos do filme depositado com 60 W apresentam menor intensidade e são mais largos do que o filme com 40 W, fato que demonstra tendência de que o filme assuma uma estrutura amorfa com maiores adições de Si, de acordo com Patscheider [2001] e Benkahoul [2004].

### 4.1. Perspectivas

Encontrar a concentração ideal do Si no TiN à 450°C para melhoria das propriedades desse revestimento frente à corrosão.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores orientadores, aos colegas colaboradores e ao PRH 45 pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUZZOLI C., ET AL., **Atomic transport and chemical reaction in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided steel**, Applied Physics A, *Materials Science & Processing*, v. 94. pp. 263-269.



2009.

BENKAHOUL, M., SANDU, C.S., TABET, N., PARLINSKA-WOJTAN, M., KARIMI, A., LÉVY, F., **Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering**, *Surface & Coatings Technology*. v. 188-189. pp. 435-439, 2004.

BIOMORGI J. ET.AL., **Internal corrosion studies in hydrocarbons production pipelines located at Venezuelan Northeastern**, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90. pp. 1159–1167. 2012.

BUNSHAD, R.F. **Deposition Technologies for Films and Coatings**. USA: Noyes Publications, 1982. p.582, 1982.

CHUNG C.K. ET AL., **Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti–Si–N thin films using magnetron reactive co-sputtering**, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 537. pp. 318–322. 2012.

HOLLAND, L. **Vacuum Deposition of Thin Films**. 2.ed. London: Chapman. 1985.

HÜBLER, R., COZZA, A., MARCONDES, T. L., SOUZA, R. B., FIORI, F. F., **Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films**. *Surface and Coatings Technology*. v.142-144. pp.1078-1083. 2001.

HÜBLER, R., **Ion Beam Mixing of Ti-TiN Multilayers for Tribological and Corrosion Protection**. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*. v. 175-177. pp. 630-636. 2001.

HÜBLER, R. **Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e**

**Multicamadas de Ti/TiN**. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.

LAMNI, R., MARTINEZ, E., SPRINGER, S.G., SANJINES, R., SCHMID, P.E., LEVY, F., **Optical and electronic properties of magnetron sputtered ZrN<sub>x</sub> thin films**, *Thin Solid Films*. v. 447-448. pp. 316-321, 2004.

MA CH, et al. **Nanohardness of nanocrystalline TiN thin films**. *Surface and Coatings Technology*. v. 200. pp. 3868-3875. 2006.

MA D. et al., **The tribological and structural characterization of nano-structured Ti–Si–N films coated by pulsed-d.c. plasma enhanced CVD**, *Vacuum*. v. 79. pp. 7-13. 2005.

Musil, J., **“Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness”**, *Surface & Coatings Technology*. v. 207. pp. 50-65, 2012.

NOGUEIRA P. M., **Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno em dutos de transporte de petróleo**, *Bol. Téc. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 45 (2): abr./jun., 2002.

PATSALAS P, ET AL. **The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films**. *Surface and Coatings Technology*. v. 125. pp.335–40.2000.

PATSCHEIDER, J., ZEHNDER, T., DISERENS, M., **Structure–performance relations in nanocomposite coatings**, *Surface & Coatings Technology*. v. 146-147. pp. 201-208, 2001.



PERCHARSKY, V.K., ZAVALIJ, P.Y., **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York: Springer, 2005.

PIZA M., **Ações para proteção contra corrosão**, Corrosão & Proteção, Ed. 32, p. 15-18, 2010.

REBOUTA L., ET AL. **Characterization of titanium silicon nitride deposited by PVD**. *Vacuum*. v. 52. pp. 209-214. 1999.

REBOUTA L., ET AL. **Oxidation resistance of (Ti,Al,Zr,Si)N coatings in air**. *Surface and Coatings Technology*. v. 76-77. pp. 70-74. 1995.

TENTARDINI, E.K. **Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos**. Porto Alegre, 2000. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Pós-Graduação em Engenharia, PUCRS, 2000.

VAZ F., ET AL. **Physical and mechanical properties of  $Ti_{1-x}Si_xN$  films**, *Surface and Coatings Technology*. v. 110-101. pp.110-115. 1998.

VEPREK S. ET AL. **Different approaches to superhard coatings and nanocomposites**. *Thin Solid Films*. v. 476, pp.1-29. 2005.

YU L. ET AL., **A method of probabilistic analysis for steel pipeline with correlated corrosion defects**, *Corrosion Science*. v. 51. pp. 3050-3056. 2009.