


**UNESP**  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**FABRÍCIO BENEDITO DESTRO**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTO SUBMICROMÉTRICO  
DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO EM TUBULAÇÕES DE  
PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO**

**Guaratinguetá**

**2015**

**FABRÍCIO BENEDITO DESTRO**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTO SUBMICROMÉTRICO  
DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO EM TUBULAÇÕES DE  
PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia  
do Campus de Guaratinguetá,  
Universidade Estadual Paulista,  
para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Mecânica  
na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões  
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelino Pereira do Nascimento

**Guaratinguetá  
2015**

D477d

Destro, Fabrício Benedito

Desenvolvimento de recobrimento submicrométrico de óxido de nióbio para aplicação em tubos de prospecção de petróleo / Fabrício Benedito Destro – Guaratinguetá, 2015.

88 f : il.

Bibliografia: f. 85-88

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelino Pereira do Nascimento

1. Filmes finos 2. Corrosão 3. Nióbio I. Título

CDU 539.23

*FABRICIO BENEDITO DESTRO*

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
p/ Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coordenador

*BANCA EXAMINADORA:*

  
Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI  
UNESP/BAURU

## DADOS CURRICULARES

FABRÍCIO BENEDITO DESTRO

NASCIMENTO	19.08.1987 – BRAGANÇA PAULISTA / SP
FILIAÇÃO	Sebastião Destro Maria Aparecida Fornari Destro
2006/2011	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, UNESP – Campus de Guaratinguetá
2013/2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível Mestrado, UNESP – Campus de Guaratinguetá

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a todos que, nos bons e nos maus momentos, continuaram acreditando em mim, me transmitindo a coragem e a vontade de continuar seguindo em frente, sempre com um sorriso no rosto e determinação em mente. À família pela educação, aos amigos, pela confiança, à minha namorada pela lealdade e pelo amor. E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje.



## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões*, pela orientação, pela amizade, pelas conversas (tanto em relação ao trabalho quanto outros assuntos mais pessoais), pela ajuda inestimável e pela força em todos os momentos difíceis,

Ao *Prof. Dr. Marcelino Pereira do Nascimento*, pela força durante o desenvolvimento da dissertação e pela paciência,

À *Prof.<sup>a</sup> Dra. Heloisa Andréa Acciari*, pela prontidão em ajudar durante o trabalho,

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, em especial: “Neto”, Célio, Wilson e Manoel, sem a prontidão e ajuda destes a pesquisa não teria sido possível,

Aos meus pais, *Maria Aparecida Fornari Destro* e *Sebastião Destro* e à minha irmã *Janaina Fornari Destro da Silva*, por serem os principais incentivadores em tudo o que eu fiz e faço na minha vida,

À minha namorada *Gabriela Oliveira Preto*, pelo amor e pelo apoio, fundamentais para que eu pudesse sempre seguir em frente,

Ao CNPq, pelo apoio financeiro concedido durante a pesquisa.



“Os poetas reclamam que a ciência  
retira a beleza das estrelas.  
Mas eu posso vê-las  
de noite no deserto, e senti-las.  
Vejo menos ou mais?”

Richard Feynman

DESTRO, F. B. **Desenvolvimento de recobrimento submicrométrico de óxido de nióbio para aplicação em tubulações de prospecção de petróleo.** 2014. 88f Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2015.

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a produção e caracterização físico-química e morfológica de filmes finos de óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), obtidos pela técnica de *spin-coating*, buscando propriedades eletroquímicas e anticorrosivas superiores aos materiais existentes no mercado. Também foram realizados estudos quantitativos e qualitativos quanto a tais propriedades, com o intuito de simular aplicações no campo de prospecção de petróleo e gás *offshore*. A primeira etapa do estudo foi realizar a produção de tais filmes pelo método dos precursores poliméricos, utilizando uma solução precursora de citrato de nióbio aplicada pela técnica de *spin-coating*, seguido de tratamento térmico a 300 °C por 1 hora e 650 °C por 2 horas. Para a caracterização do filme fino e constatação da presença de óxido de nióbio, foram empregadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura com avaliação de composição química na superfície pela técnica de energia dispersiva por raios X (EDX), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) e análise de rugosidade por meio de microscopia óptica em modo confocal. A análise eletroquímica consistiu em ensaios de polarização cíclica (CP) e, posteriormente, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), comparando diferentes condições do revestimento de filmes finos. Os filmes foram depositados inicialmente em substratos de aço ABNT 4130 e, posteriormente, num aço API 5L X80. Levando-se em conta que os substratos de aço 4130 apresentavam mudança de coloração na superfície após tratamento térmico, alta taxa de corrosão atmosférica e ausência de repetibilidade nos ensaios de polarização cíclica para avaliação das propriedades eletroquímicas, optou-se pela deposição em substratos de aço API 5L X80 para minimizar tais efeitos. Verificou-se que com a alteração do substrato, o efeito de mudança de coloração foi reduzido bem como a taxa de corrosão atmosférica, embora os ensaios eletroquímicos continuassem com baixa repetibilidade. Dessa forma, para avaliação do aumento da resistência à corrosão produzido pelo filme fino, adotou-se a técnica de espectroscopia de impedância no estado sólido (EIS).

**Palavras-chave:** óxido de nióbio, filmes finos, corrosão, spin coating, precursores poliméricos.

DESTRO, F. B. **Development of a submicrometric coating of niobium oxide for application in oil prospecting offshore tubes**. 2014. 88p. Dissertação (Masters Degree in Mechanical Engineering). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2015.

### ABSTRACT

In this work is presented a study on the production and physical and chemical characterization and morphology of niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) thin films, obtained by the spin-coating technique, seeking electrochemical and corrosion properties superior in comparison with the materials currently existing. Also, quantitative and qualitative studies were realized to evaluate such properties, simulating the application in the offshore oil & gas industry. The first step in this study was to realize the fabrication of such films using the polymeric precursor method, using a niobium citrate precursor solution applied by the spin-coating technique, followed by a heat treatment of 300 °C for 1 hour and 650 °C for 2 hours. To characterize the thin film and to confirm the presence of niobium oxide, were used the techniques of scanning electron microscopy (SEM) with chemical composition evaluation by X-ray dispersive energy (EDX), X-ray diffraction (XRD), X-photoelectrons spectroscopy (XPS) and roughness analysis by using optical microscopy in confocal mode. The electrochemical analysis consisted in cyclic polarization tests and, later, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), comparing different conditions of the thin film coating. The thin films were deposited initially in ABNT 4130 steel substrates and posteriorly in an API 5L X80 substrate. Taking into account that the 4130 substrates presented change of color on the surface after annealing, high atmospheric corrosion rate and lack of repeatability in the cyclic polarization tests to evaluate electrochemical properties, it was decided to deposit the films in API 5L X80 steel substrates to minimize such effects. It was verified that with the change of substrate, the effect of color change was reduced as well as the atmospheric corrosion rate, although the electrochemical tests continued with low repeatability. Thereby, to evaluate the improvement of the corrosion resistance produced by the thin film, it was decided to use the impedance spectroscopy in solid state (EIS) technique.

**Keywords:** niobium oxide, thin films, corrosion, spin coating, polymeric precursors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dados cristalográficos para o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	24
Figura 2 – Célula unitária para o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	25
Figura 3 – Esquema das reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.....	28
Figura 4 - Esquema do processo de deposição de um filme pela técnica <i>spin-coating</i> .....	29
Figura 5 - Esquema das reações desenvolvidas na síntese do citrato de nióbio.....	33
Figura 6 - Viscosímetro Brookfield utilizado nas análises de viscosidade .....	34
Figura 7 - Esquema de corte longitudinal do semi tubo API 5L X80 .....	36
Figura 8 - Vista superior (a), (b) frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”. .....	38
Figura 9 - Arranjo esquemático experimental para levantamento de curvas de polarização ...	44
Figura 10 - Ilustração de uma curva de polarização cíclica .....	45
Figura 11 - (a) Circuito equivalente (representativo da Figura 8b), (b) Medidas de espectroscopia de impedância em função da frequência (R <sub>el</sub> , C <sub>el</sub> - resistência e capacitância dos elétrodos, R <sub>cg</sub> , C <sub>cg</sub> - resistência e capacitância dos contornos de grãos, R <sub>g</sub> , C <sub>g</sub> - resistência e capacitância dos grãos). .....	46
Figura 12 - Estruturas do citrato de Nb em (a) pH ácido e (b) pH neutro.....	48
Figura 13 - Espectro de absorção na região do ultravioleta para as soluções de complexo nióbio-ácido cítrico em diferente pH.....	49
Figura 14 - Curva de TG para os citratos de Nb preparados em diferentes pHs.....	50
Figura 15 - Curva de DTA para os citratos de Nb preparados em diferentes pHs .....	50
Figura 16 - Resultados TG/DTG para a solução de citrato de nióbio utilizada.....	51
Figura 17 – Gráfico Tensão de Cisalhamento <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para a solução de citrato de nióbio .....	53

Figura 18 – Análise FT-IR para o filme de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositado sobre substrato de aço ABNT 4130 .....	54
Figura 19 – Análise DRX da amostra de 10 camadas (substrato de aço ABNT 4130).....	55
Figura 20 - Análise DRX da amostra de 15 camadas (substrato de aço ABNT 4130). .....	55
Figura 21 - Análise DRX da amostra de 20 camadas (substrato de aço ABNT 4130) .....	56
Figura 22 - FEG-SEM das amostras de filmes finos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 10, 15 e 20 camadas .....	57
Figura 23 - FEG-SEM da seção transversal das amostras de filmes finos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 15 camadas .....	58
Figura 24 - Resultados da microscopia eletrônica de transmissão para os filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ...	59
Figura 25 – Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 sem recobrimento. ....	60
Figura 26 – Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 sem recobrimento.....	60
Figura 27 - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 com 10 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	61
Figura 28 - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 com 10 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	61
Figura 29 - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 com 15 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	62
Figura 30 - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 com 15 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	62
Figura 31 - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 com 20 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	63
Figura 32 - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 com 20 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	63
Figura 33 – Curvas de potencial-tempo para o aço API 5L X80 sem recobrimento.....	64
Figura 34 – Análise FT-IR para o filme de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10 camadas) depositado sobre substrato de aço API 5L X80.....	65

Figura 35 - Análise FT-IR para o filme de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (15 camadas) depositado sobre substrato de aço API 5L X80.....	65
Figura 36 - Análise FT-IR para o filme de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (20 camadas) depositado sobre substrato de aço API 5L X80.....	66
Figura 37 - Análise DRX do filme fino de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 1 camada (substrato de aço API 5L X80).....	67
Figura 38 - Análise DRX do filme fino de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 2 camadas (substrato de aço API 5L X80).....	67
Figura 39 - Análise DRX do filme fino de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 4 camadas (substrato de aço API 5L X80).....	68
Figura 40 – (a) Micrografia SEM do substrato API 5L X80 sem recobrimento (aumento 5000x).....	70
Figura 40 – (b) Micrografia SEM do substrato API 5L X80 com 1 camada de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (aumento 5000x) e os resultados da análise EDX .....	71
Figura 40 – (c) Micrografia SEM do substrato API 5L X80 com 2 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (aumento 5000x) e os resultados da análise EDX .....	71
Figura 40 – (d) Micrografia SEM do substrato API 5L X80 com 4 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (aumento 5000x) e os resultados da análise EDX .....	72
Figura 41 – (a) Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 sem recobrimento .....	73
Figura 41 – (b) Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 com 1 camada de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	73
Figura 41 – (c) Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 com 2 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	74
Figura 41 – (d) Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 com 4 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	74
Figura 42 – Espectro XPS da região Nb 3d dos filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	76

Figura 43 – Espectro XPS da região O 1s dos filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	76
Figura 44 – Gráfico de Nyquist para os filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em função da espessura, com ampliação da escala para o espectro do filme de 230 nm.....	77
Figura 45 – Percentual de tensões internas <i>versus</i> espessura dos filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositados em substrato de aço API 5L X80.....	79
Figura 46 – Diagrama dielétrico de Bode para a capacitância complexa dos filmes de 2 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositados em substrato de aço API 5L X80 .....	80
Figura 47 – Diagrama dielétrico de Bode para a parte real da capacitância complexa dos filmes de 2 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositados em substrato de aço API 5L X80 .....	81
Figura 48 – Diagrama dielétrico de Bode para a parte imaginária da capacitância complexa dos filmes de 2 camadas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositados em substrato de aço API 5L X80.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reservas e produção mundial de nióbio .....	23
Tabela 2 – Reagentes usados na preparação do precursor polimérico .....	32
Tabela 3 – Composição química do aço ABNT 4130.....	35
Tabela 4 – Composição química do aço API 5L X80 .....	36
Tabela 5 – Dependência das constantes de rede a, b e c e volume da célula unitária para os filmes finos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em função da espessura .....	69
Tabela 6 – Resultados de rugosidade para as diferentes condições de deposição dos filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	75



## LISTA DE ABREVIATURAS

API	-	American Petroleum Institute
CP	-	Polarização cíclica
DNPM	-	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	-	Difração de raios-X
DTA	-	Análise térmica diferencial
EIS	-	Espectroscopia de impedância
FEG-SEM	-	Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo
MET	-	Microscopia eletrônica de transmissão
OCP	-	Potencial de circuito aberto
PETROBRAS	-	Petróleo Brasileiro S.A.
TG	-	Termogravimetria
UHV	-	Ultra alto vácuo
XPS	-	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

t	-	Tonelada
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	Óxido de nióbio
Å	-	Angstrom (10 <sup>-10</sup> m)
g.cm <sup>-1</sup>	-	Gramas por centímetro
°C	-	Graus Celsius
C	-	Carbono
Si	-	Silício
Mn	-	Manganês
Cr	-	Cromo
Mo	-	Molibdênio
P	-	Fósforo
S	-	Enxofre
V	-	Vanádio
Nb	-	Nióbio
Ti	-	Titânio
rpm	-	Rotações por minuto
Pt	-	Platina
nm	-	Nanometro (10 <sup>-9</sup> m)
µm	-	Micrometro (10 <sup>-6</sup> m)
kV	-	Quilovolt (10 <sup>3</sup> V)
mA	-	Miliampére (10 <sup>-3</sup> A)
°	-	Graus
V	-	Volt
η	-	Viscosidade
cm <sup>-1</sup>	-	1/cm
°C/min	-	Graus Celsius por minuto
cPs	-	Centipoise (10 <sup>-2</sup> Ps)
g/cm <sup>3</sup>	-	Gramas por centímetro cúbico
h	-	Horas
A/cm <sup>2</sup>	-	Ampére por centímetro quadrado
V/m	-	Volts por metro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>24</b>
2.1	ÓXIDO DE NIÓBIO .....	24
2.2	CORROSÃO .....	25
2.3	MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....	27
2.4	MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES .....	29
2.4.1	SPIN-COATING .....	29
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	<b>32</b>
4.1	REAGENTES UTILIZADOS .....	32
4.2	SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO .....	32
4.3	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES .....	33
4.4	LIMPEZA E PREPARAÇÃO MATERIALOGRÁFICA DAS SOLUÇÕES .....	34
4.5	DEPOSIÇÃO DOS FILMES .....	37
4.6	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	38
4.6.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) .....	38
4.6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	39
4.6.3	MÉTODO DE RIETVELD .....	39
4.6.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR FEIXE DE EMISSÃO DE CAMPO (FIELD EMISSION GUN - FEG) .....	40
4.6.5	MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL .....	40
4.6.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	41
4.6.7	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS) .....	42
4.6.8	POLARIZAÇÃO CÍCLICA .....	43
4.6.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EIS) .....	45

4.6.10	ANÁLISE DE DEFORMAÇÃO DOS FILMES .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
5.1	SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO .....	47
5.2	VISCOSIDADE .....	52
5.3	SUBSTRATO DE AÇO ABNT 4130 RECOBERTO COM FILME DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	53
5.3.1	ANÁLISE FT-IR .....	53
5.3.2	ANÁLISE DRX.....	54
5.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR FEIXE DE EMISSÃO DE CAMPO.....	56
5.3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	58
5.3.5	POLARIZAÇÃO CÍCLICA.....	59
5.4	SUBSTRATO DE AÇO API 5L X80 RECOBERTO COM FILME DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	63
5.4.1	ANÁLISE FT-IR .....	64
5.4.2	ANÁLISE DE FORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA.....	66
5.4.3	ANÁLISE DE RUGOSIDADE .....	72
5.4.4	ANÁLISE DE XPS.....	75
5.4.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	76
5.4.6	ANÁLISE DE DEFORMAÇÃO DOS FILMES.....	78
5.4.7	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA .....	79
6	CONCLUSÕES.....	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
8	REFERÊNCIAS.....	85

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da camada de pré-sal no litoral brasileiro em 2007 e o início da sua exploração em 2008, a produção brasileira de petróleo no pré-sal vem dando saltos: de 3 mil barris por dia em 2008, para 700 mil barris por dia em dezembro de 2014 (PETROBRAS, 2014). Com o desenvolvimento da tecnologia brasileira na exploração *offshore* de petróleo em regiões ultraprofundas (acima de 7 mil metros de profundidade), a exploração das camadas de pré-sal se tornou um dos grandes atrativos para a indústria, e é vista com muito bons olhos tanto para a matriz energética quanto para as petroquímicas, tanto que até 2018 os investimentos do governo nas áreas de pré-sal para a Petrobras chegarão a US\$ 82 bilhões (PETROBRAS, 2014).

No entanto, a área de extração deve levar em conta um fator ambiental determinante: a corrosão dos materiais. Tanto as tubulações utilizadas na prospecção quanto cascos de navios e outros equipamentos estão em contato com um meio agressivo e propício para corrosão, a água do mar. Isso acaba se tornando um desafio fundamental para linhas de pesquisa tanto no mundo acadêmico quanto para as indústrias, pois os danos resultantes de um ataque corrosivo de algum componente crítico podem gerar prejuízos econômicos e acidentes ambientais catastróficos em ambientes marinhos.

Existem formas de proteção contra tais ataques, e estas são definidas basicamente pela modificação do processo em si, do meio corrosivo, do metal sob corrosão ou pela aplicação de revestimentos protetores (GENTIL, 1996). O presente trabalho baseia-se no desenvolvimento de um filme fino de óxido de nióbio e sua consequente avaliação no aumento da resistência à corrosão de um substrato de aço, utilizado na fabricação de tubulações para prospecção de petróleo/gás segundo a norma API (*American Petroleum Institute*).

O desenvolvimento de filmes cerâmicos de óxido de nióbio vem tomando destaque nos dias atuais por apresentar propriedades interessantes quanto à sua resistência à corrosão, devido à sua alta estabilidade e baixa reatividade química (KAMADA et al, 2004). Essas são propriedades interessantes para o desenvolvimento de tubulações *offshore*, cujos materiais se apresentam em ambientes agressivos, o que

requer um desenvolvimento constante de técnicas ou processos que sejam industrialmente viáveis e que aumentem a vida útil do componente.

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados (GRAHAM et al., 2001) indicando que o revestimento de óxido de nióbio pode ser aplicado tanto externa quanto internamente nas tubulações para prospecção de petróleo. Existem trabalhos anteriores que tratam da corrosão de aços revestidos com óxido de nióbio, obtido por outras vias de processamento, em simulação de ambientes marinhos (MARIANO, 2001) com resultados que mostram boas propriedades mecânicas para o revestimento em aços baixo carbono, além da manutenção de sua ductilidade; e de corrosão pelo solo (SILVA et al., 2009), mostrando resultados promissores, e apresentando ainda propriedades como boa ductilidade (o que mantém a coesão substrato-revestimento) e alta dureza da camada superficial.

Existem inúmeros métodos para a obtenção de tais filmes, como o método dos precursores poliméricos, sol-gel, aspersão térmica, deposição química (ou física) de vapor, etc. As técnicas podem ser agrupadas, basicamente, em quatro categorias (WACHTMAN et al., 1993): processos de deposição atômica, processos de deposição de particulados, *coatings* brutos (*bulk coatings*) e modificação de superfície. O método dos precursores poliméricos é um método de processamento de filmes finos brutos, e a obtenção de filmes é bem fundamentada na literatura (KO et al, 2002), e a grande vantagem da utilização desse método em relação a outros é o baixo custo; e se dá pela utilização de citratos metálicos (no caso, o citrato de nióbio). Este é depositado no substrato metálico pela técnica de *spin-coating*, e, por fim, a aplicação de temperatura (até a faixa de 600-700 °C) ocasiona a decomposição do citrato e consequente formação do óxido de nióbio na superfície do substrato.

A motivação com relação à escolha como objeto de estudo de filmes nanométricos de óxido de nióbio, além das vantagens citadas acima, é o fato de que o nióbio é um metal estratégico para a indústria petroquímica brasileira, pois o país possui cerca de 99% das reservas mundiais, além de ser também o maior produtor mundial, como mostrado na Tabela 1 (DNPM, 2010).

**Tabela 1** - Reservas e produção mundial de nióbio (DNPM, 2010).

Discriminação Países	Reservas 2009 <sup>(p)</sup> (t)	Produção <sup>(1)</sup> (t)		
		2008 <sup>(r)</sup>	2009 <sup>(p)</sup>	(%)
<b>Brasil</b>	<b>4.499.106<sup>(2)</sup></b>	<b>144.514</b>	<b>165.723</b>	<b>97,2</b>
Canadá	46.000	4.380	4.300	2,5
Outros	21.000	483	400	0,24
<b>TOTAL</b>	<b>4.566.106</b>	<b>149.377</b>	<b>170.423</b>	<b>100,0</b>

Fonte: DIPLAM/DNPM, USGS - *Mineral Commodity Summaries -2010*.

(1) dados referentes à Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério, (2) reserva lavrável (vide apêndice), (p) preliminar, (r) revisado.

O método de deposição do filme fino de óxido de nióbio escolhido foi o método dos precursores poliméricos, ou método de Pechini (GALVÃO et al, 2014, SIMÕES et al, 2004). Este envolve a complexação de cátions metálicos, no caso, nióbio, e ácidos carboxílicos polifuncionais, seguido de polimerização promovida pela adição de etilenoglicol e consequente poliesterificação (PECHINI, 1967). A solução resultante é então depositada sobre o substrato desejado. Um posterior tratamento térmico causa a volatilização da matéria orgânica, restando apenas o óxido metálico. No caso, o método de deposição utilizado foi o *spin-coating*. Por fim, é realizada a decomposição térmica da solução precursora depositada, originando a formação de óxido de nióbio. Este método para produção de filmes finos apresenta como vantagens baixo custo, misturas homogêneas no nível molecular, bom controle estequiométrico, baixa temperatura de processamento, uso de um sistema de produção baseado em meios aquosos e possibilidade de recobrir grandes áreas de substrato.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ÓXIDO DE NIÓBIO

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é um sólido incolor e inerte. É o precursor principal para todos os materiais que contém nióbio, como ligas que o utilizam na forma elementar; mas certas aplicações especiais incluem capacitores e vidros ópticos (CARDELLI, 2008). Aplicações como filmes finos do material descrito incluem: baterias de íon de lítio (YOO et al, 2013), sensores de gás (VÁZQUEZ et al, 2014), material eletro-óptico (MOHAMMADI et al, 2013), como material semicondutor em geral (MARDARE et al, 2014), material dielétrico (CHEN et al, 2012), entre outros, mostrando que o óxido de nióbio, mesmo na forma de filmes finos, já é um material de interesse bastante promissor em aplicações avançadas em eletrônica.

É uma cerâmica de estrutura cristalina complexa, com 12 isômeros estruturais identificados, sendo as fases mais comuns denominadas T-ortorrômbica, TT-pseudohexagonal, M-tetragonal e H-monoclínica (ROSARIO et al., 2005). A Figura 1 apresenta os dados cristalográficos para a estrutura monoclínica.

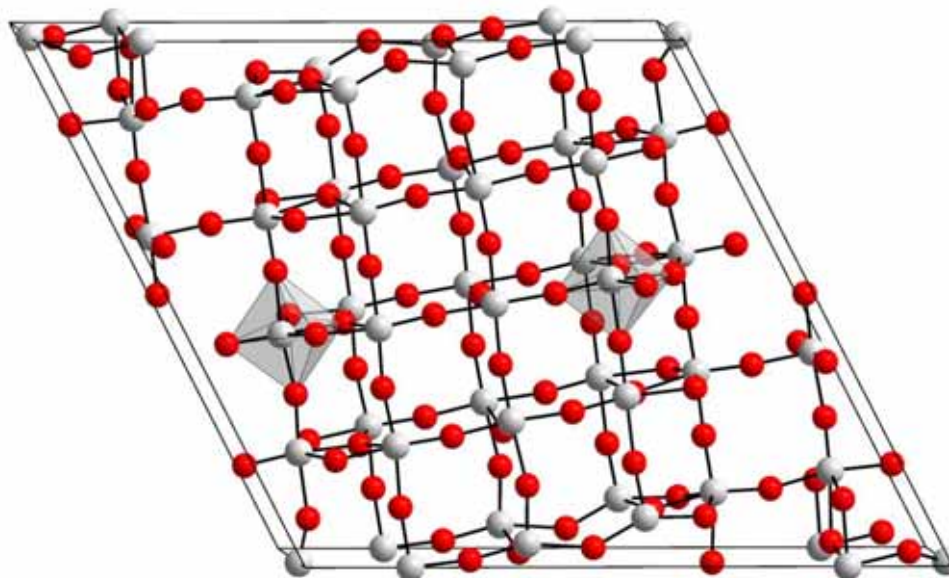
**Figura 1** - Dados cristalográficos para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (GATEHOUSE et al, 1964).

Sistema	Monoclínico
Dimensões da célula unitária	$a = 21,16, b = 3,822, c = 19,35 \text{ \AA}; \beta = 119^\circ 50'$
Deflexões ausentes sistemáticas	Nenhuma
Possíveis grupos espaciais	P2 (No. 3), Pm (No. 6), P2/m (No. 10)
	$Dm^* = 4,55 \text{ g.cm}^{-1}$
	$D_x (\text{para } Z = 14) = 4,55 \text{ g.cm}^{-1}$
	$\mu = 502 \text{ cm}^{-1}$

Sua estrutura cristalina possui várias formas polimórficas, todas baseadas largamente em átomos de nióbio coordenados octaetricamente (NICO et al, 2011). A forma mais comum encontrada é H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monoclínica, que possui uma estrutura complexa, ilustrada na Figura 2, onde os átomos de oxigênio estão representados por esferas vermelhas, e os átomos de nióbio, por esferas cinzas.



**Figura 2** - Célula unitária para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (GATEHOUSE et al, 1964).



## 2.2 CORROSÃO

De uma forma universalmente difundida e aceita, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico (embora algumas literaturas também definam como corrosão a deterioração de materiais não metálicos como concreto, borracha e madeira po/r ação do meio ambiente) por ação química ou eletroquímica do meio, aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996). A consequência desse processo pode causar alterações indesejáveis como diminuição de propriedades mecânicas ou variações químicas ou estruturais, o que pode eventualmente levar à falha do componente em questão.

Processos corrosivos são frequentes e ocorrem em atividades variadas, como nas indústrias química, petrolífera, naval, construção civil, automotiva, e até na odontologia e medicina, com a utilização de próteses, por exemplo. Como consequência da degradação do material sob ação de um processo corrosivo, podem ocorrer perdas econômicas relativas aos custos de manutenção/substituição de componentes corroídos, e outras perdas indiretas como paralisações para limpeza/substituição, perda ou contaminação do produto e superdimensionamento de projetos devido ao desconhecimento das taxas de corrosão em campo.

Aços de baixa liga possuem baixo custo e alta resistência. No entanto, a baixa resistência à corrosão é ainda questionável para a maioria das aplicações onde o material está em contato com compostos químicos. Há uma contínua investigação

quanto ao aumento da resistência à corrosão ao mesmo tempo em que o material mantém suas propriedades (GUO et al., 2008; MELCHERS, 2003). Em adição, aços de baixa liga são largamente utilizados na fabricação de grandes componentes estruturais como dessulfurizadores de gases de combustão (FGD) (KOCH et al, 1998).

A estrutura química dos aços e as técnicas de processamento necessitam ser cuidadosamente projetadas para atingir uma boa resistência à corrosão. Acredita-se que o  $Nb_2O_5$  pode aumentar a resistência do aço sem perdas significativas de ductilidade e tenacidade, além de aumentar a resistência à corrosão localizada (MEYER et al, 1977; HOOGENDOORN et al, 1977). Além do mais, possui uma boa combinação de resistência à fadiga térmica, alta resistência à temperatura, e resistência à corrosão em sistemas de escape automotivos (FUJITA et al, 2004; YAZAWA et al, 2003). Pentóxido de nióbio pode ser reduzido a um óxido com menor estado de oxidação e a nióbio metálico. No entanto, a redução eletroquímica do  $Nb_2O_5$  em soluções aquosas na ausência de um agente complexante é difícil (POURBAIX, 1966). Em adição, quando ligas de nióbio e vários metais como Ti, Cr, Al e Mo, são expostos a condições oxidantes, os óxidos mistos que se formam na superfície afetam o potencial de eletrodo e resistência à corrosão de tais ligas. (FELTON, 1996).

Como os óxidos de nióbio possuem um efeito significativo na resistência à corrosão e propriedades mecânicas de aços baixa liga, é importante examinar o efeito do recobrimento deste com um *coating* de  $Nb_2O_5$ . Portanto,  $Nb_2O_5$  é considerado um bom elemento protetivo para o uso como recobrimento para melhoria do comportamento corrosivo de aços em aplicações biomédicas (VELTEN et al, 2004). O efeito do tamanho de grãos em filmes finos são diferentes dos materiais na forma de *bulk*, pois incluem não somente tamanho de grão mas também espessura do filme. É difícil distinguir os efeitos de tamanho derivados da espessura do filme porque o tamanho de grão de filmes finos geralmente muda com a espessura se os filmes forem preparados pelo método dos precursores poliméricos (FOSCHINI et al, 2013). Além disso, já foi reportado que a dependência da espessura num filme policristalino é diferente daquela para filmes crescidos epitaxialmente (HAYASHI et al, 1994).

### 2.3. MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

No caso de filmes finos a difusão atômica não é mais determinada por processos em materiais *bulk*. Para um filme fino, contornos de grãos e outros defeitos microestruturais assumem um papel mais importante. Contornos de grãos e defeitos extensos oferecem caminhos os quais podem transportar átomos de impurezas através dos filmes, portanto, dominando o tráfego atômico.

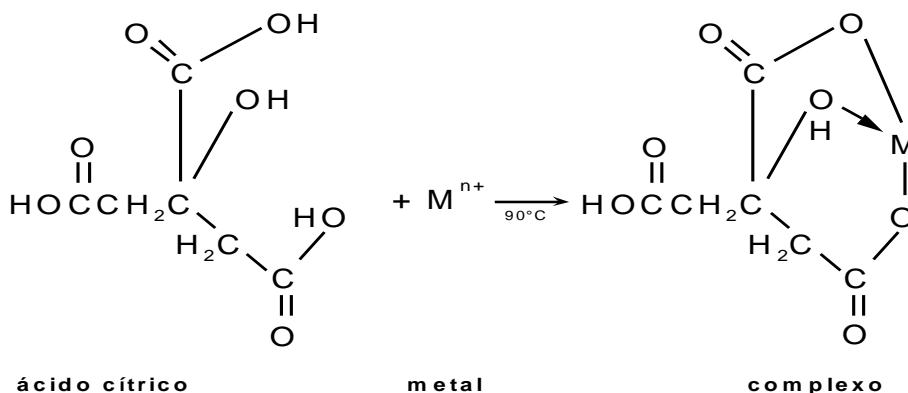
Um método que vem sendo muito estudado para a obtenção de filmes finos é o método dos precursores poliméricos ou método Pechini. Este método tem sido aplicado com êxito na fabricação de tais filmes e é baseado na capacidade que certos ácidos fracos têm para formar quelatos de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais em solução aquosa). A solução do sal no ácido é misturada com um álcool polihidroxilado (normalmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 120°C), até que seja obtida uma solução translúcida (MANFROI, 2009).

Durante o aquecimento ocorre a esterificação, o álcool esterifica as moléculas complexas e as não complexas do ácido para gerar água a qual é removida. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a polimerização com os cátions quelatos distribuídos atômica e molecularmente ao longo da estrutura molecular da resina. Os resíduos orgânicos podem ser removidos pela calcinação da mistura no intervalo entre 300 e 400°C (MIAGAVA, 2009).

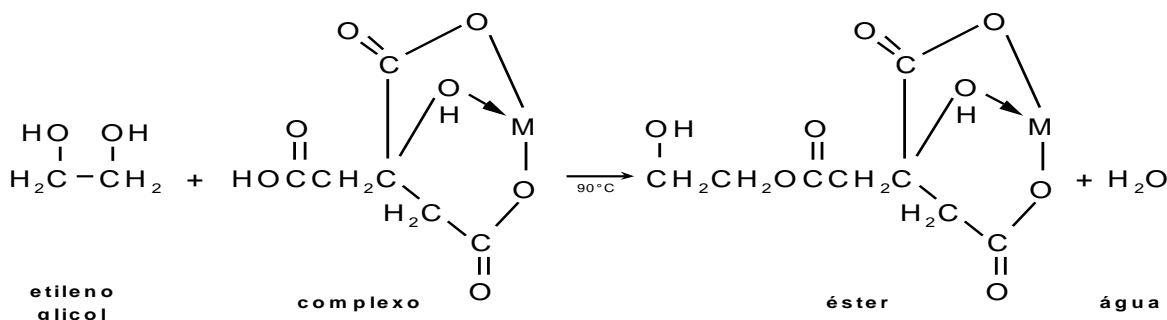
Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico como ilustra a Figura 3. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos. Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala (BIASOTO, 2010).

**Figura 3** - Esquema das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos.

### Reação de complexação do metal com ácido cítrico



### Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol



O método dos precursores poliméricos surge como uma boa alternativa, principalmente por envolver etapas de baixo custo, permitir um melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese, além da possibilidade de trabalhar em soluções aquosas e de não exigir cuidado especial com atmosfera.

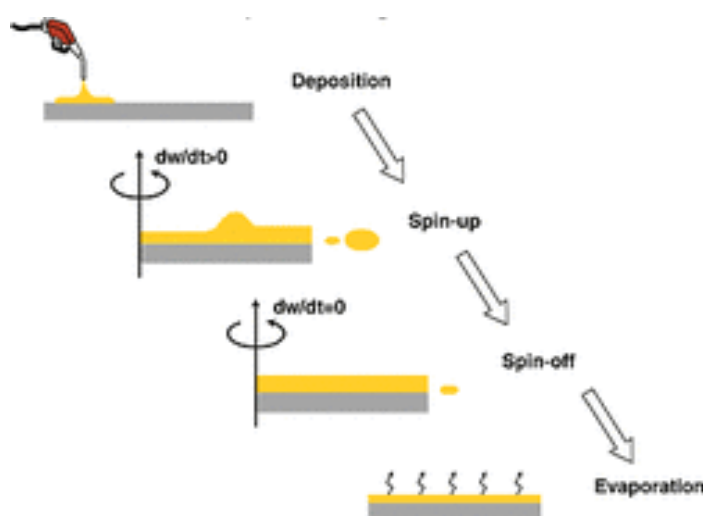
Os métodos químicos de síntese permitem o controle do tamanho das partículas cerâmicas que é um ponto crítico para uma baixa temperatura de sinterização, permitindo produzir partículas de tamanho nanométrico. A síntese utilizando precursores alcoóxidos de metais produz partículas estequiométricas na ordem de 50-1000 Å, com controle da distribuição de tamanho. As principais desvantagens deste método são: baixo rendimento, matérias primas caras e longo tempo de processamento.

## 2. 4 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

### 2. 4. 1. SPIN-COATING

Para a deposição dos filmes obtidos pelo método Pechini, utilizou-se a técnica de *spin-coating*, a qual consiste de um processo simples para deposição rápida de revestimentos ou filmes finos em substratos relativamente planos (Figura 4). O substrato a ser recoberto é segurado por dispositivo elétrico rotativo, com auxílio de vácuo para prender o substrato, e a solução é gotejada em uma das faces do substrato. O ato de girar causa um espalhamento da solução formando um revestimento uniforme, do material escolhido, na superfície do substrato. A física da rotação do substrato leva a uma condição de escoamento de fluido em que a aceleração rotacional é exatamente balanceada pelo arraste viscoso provocado na solução, tendo sido primeiramente descrita por Emslie, Bonnie e Peck (EBP) (EMSLIE et al, 1958).

**Figura 4** - Esquema do processo de deposição de um filme pela técnica *spin-coating*.



Quanto aos estágios relacionados à técnica, primeiramente temos a deposição da solução sobre o substrato, fornecendo, geralmente, um excesso substancial de solução, comparado à quantidade realmente necessária para obtenção da espessura final do filme. Uma questão importante a ser considerada neste estágio é se a solução molha completamente a superfície do substrato. O segundo estágio relaciona-se à aceleração do substrato até sua velocidade de rotação desejada, geralmente caracterizada por remoção rápida do fluido da superfície do substrato, devido ao movimento rotacional. Em seguida, tem-se a rotação do substrato com velocidade constante, atingindo

predominância das forças de fluxo viscoso sob o comportamento do mesmo, causando redução de sua espessura. No quarto estágio, temos a predominância da evaporação do solvente no comportamento do fluido, quando a espessura atinge um ponto no qual efeitos de viscosidade são mínimos, acontecendo simultaneamente ao terceiro (BIRNIE III, 2004).

### **3. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo a fabricação de um filme fino nanométrico de óxido de nióbio depositado em substrato de aço pelo do método dos precursores poliméricos, utilizando a técnica de “spin-coating” para deposição. Outro objetivo desse trabalho foi a avaliação do eventual aumento da resistência à corrosão pela presença do revestimento utilizando-se a técnica de EIS, bem como a compreensão do efeito das tensões residuais entre substrato/filme na rugosidade superficial do recobrimento e na qualidade final das propriedades de adesão.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Na Tabela 4 estão resumidas as características químicas dos reagentes utilizados neste estudo.

**Tabela 2** - Reagentes usados na preparação do precursor polimérico.

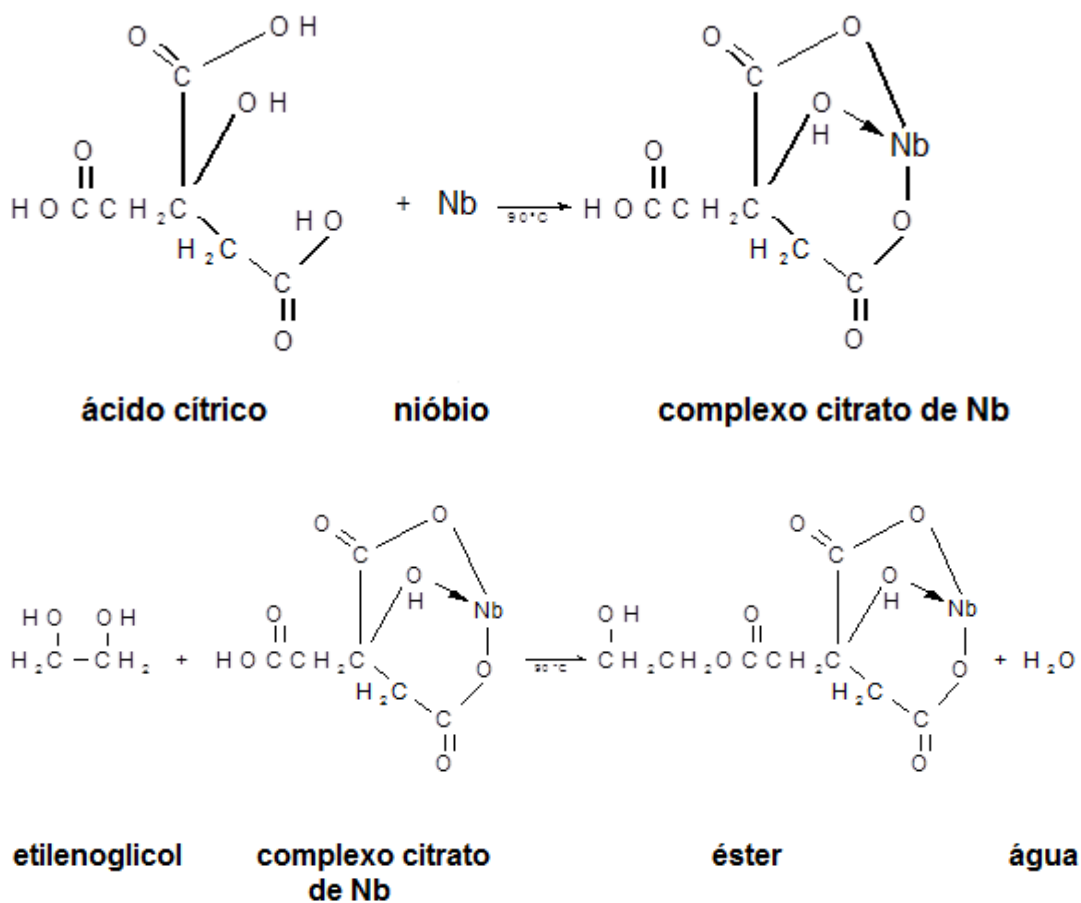
Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
<b>Etóxido de nióbio (V)</b>	99,999%	Inorgthech	$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$
<b>Etilenoglicol</b>	99,5	Merck	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
<b>Ácido cítrico</b>	99,5	Merck	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>Ácido nítrico</b>	99,5	Merck	$\text{HNO}_3$

### 4.2. SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO

O etóxido de nióbio foi adicionado a etilenoglicol pré aquecido (60 °C) e a solução foi mantida sob agitação e aquecimento em banho-maria. Em seguida adicionou-se ácido cítrico. A solução de citrato de nióbio, após ser concentrada e filtrada, foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria. A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol). A reação para formação do citrato de nióbio (analogamente à Figura 3) é esquematizada na Figura 5.



**Figura 5** - Esquema das reações desenvolvidas na síntese do citrato de nióbio.



#### 4.3. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES

Para o ajuste do comportamento reológico da resina polimérica utilizamos o viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro (IQ-UNESP-ARARAQUARA), idêntico ao ilustrado na Figura 6. Seguindo as recomendações do fabricante introduziu-se uma quantidade mínima de 5 mL dentro da cápsula, na qual coloca-se um *spindle* (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura de dados. Para a realização das medidas utilizou-se o spindle-SC4-18.

**Figura 6** – Viscosímetro Brookfield utilizado nas análises de viscosidade.



#### 4.4 LIMPEZA E PREPARAÇÃO MATERIALOGRÁFICA DOS SUBSTRATOS

Previamente à deposição, foi necessário a realização de uma preparação metalográfica do substrato, cujo material utilizado foi o aço ABNT 4130 de composição mostrada na Tabela 2. O material foi fornecido na forma de uma chapa de espessura aproximada de 1 mm. A fim de facilitar tanto o processamento do filme quanto a posterior caracterização, várias amostras desse substrato foram cortadas numa serra de fita ROMARFRA modelo RMF.400-S com dimensões aproximadas de 15 mm de comprimento por 15 mm de largura.

**Tabela 3** - Composição química do aço ABNT 4130.

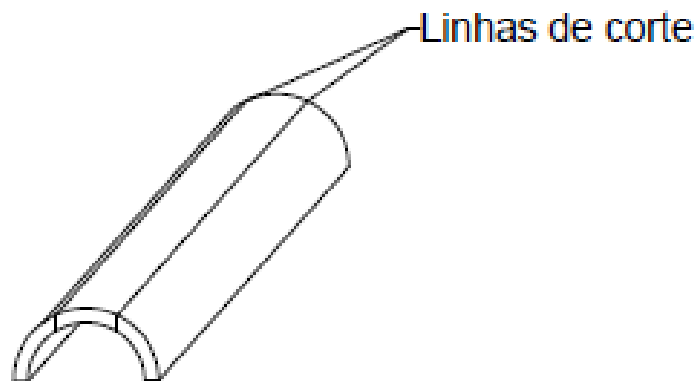
Composição química do aço (% massa)				
C	Si	Mn	Cr	Mo
0,30	0,25	0,50	0,95	0,20

A fim de remover os produtos da oxidação superficial e preparar uma superfície favorável à deposição, tais amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício, de granulometria 220 e 320, seguida de limpeza ultrassônica em acetona. Por fim, foi feita a decapagem das amostras por imersão em uma solução de ácido clorídrico ~ 20% por 1 minuto, seguido de enxague em água, água deionizada e álcool isopropílico.

A preparação do substrato de aço API 5L X80, fornecido pela empresa PERSICO PIZZAMIGLIO S.A. e cuja composição está descrita na Tabela 3, foi realizada de maneira diferente. O material foi fornecido na forma de um semi tubo, e duas seções longitudinais laterais foram retiradas com o uso de uma serra de fita ROMARFRA, modelo RMF.400-S, conforme esquema mostrado na Figura 7. Ambas as seções resultantes foram usinadas numa máquina de eletroerosão +GF+ AgieCharmilles, modelo FW 2U, a fim de remover a curvatura (de espessura 1 mm) de modo a possibilitar uma superfície plana para a deposição de um filme fino de óxido de nióbio. As chapas foram cortadas numa serra de arco manual, resultando em amostras com dimensões aproximadas de 15 mm de largura por 15 mm de comprimento.

**Tabela 4** - Composição química do aço API 5L X80.

Composição química do aço fornecido (% massa)							
C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
0,043	0,307	1,376	0,0128	0,0045	0,0613	-	0,0081

**Figura 7** - Esquema de corte longitudinal do semi tubo API 5L X80.

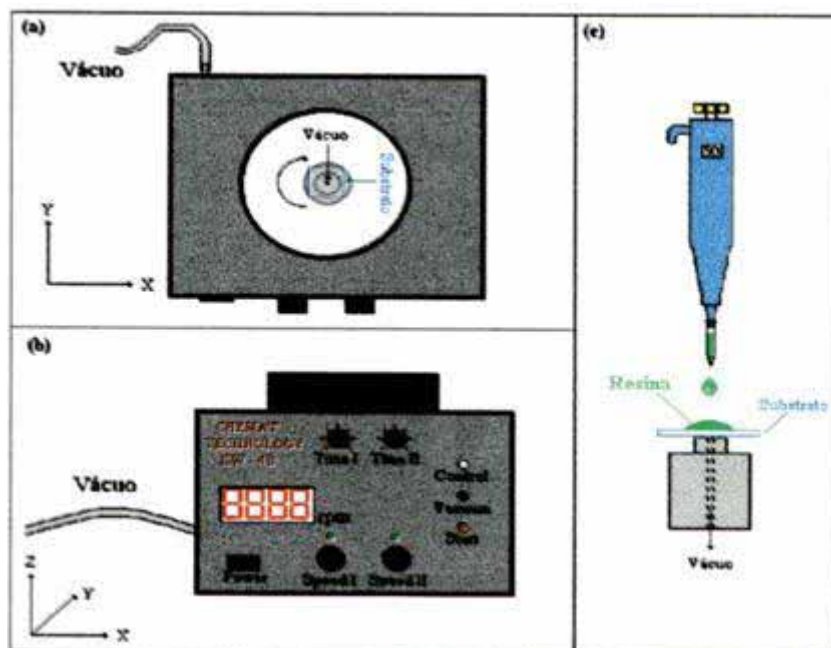
A preparação metalográfica foi realizada da seguinte maneira: lixamento com lixas de carvão de silício até a granulometria 600, cujo procedimento já foi estabelecido em estudos anteriores com recobrimentos de nióbio (RAMÍREZ ET AL, 2011). O polimento foi realizado com solução aquosa de pasta de alumina como abrasivo. Por fim, foi realizada uma limpeza ultrassônica desse material em acetona e etanol por 15 minutos, consecutivamente, num procedimento já estabelecido para obtenção de recobrimentos de óxido de nióbio amorfo (ROJAS et al, 2012).

#### 4.5. DEPOSIÇÃO DOS FILMES

A técnica de deposição utilizada foi *spin-coating* com multicamadas (Figura 8). Consiste em gotejar a solução sobre o substrato de aço, espalhando-a uniformemente em sua superfície devido à rotação aplicada na peça. Utilizou-se o Spin Laurell – WS-400BZ. Parâmetros foram ajustados com velocidade e tempo de rotação do substrato, fixados em 5000 rpm durante 30 segundos seguido de um aquecimento a 150 °C numa chapa de aquecimento, num ciclo que se repetia no máximo 3 vezes por amostra, durante uma nova deposição da solução precursora. A espessura do filme foi controlada pela deposição gradual de camadas, de no máximo 3 por vez, seguida de tratamento térmico em patamares de 350 °C por 1 h a 3 °C/min, e 650 °C por 2 h a 5 °C/min, para o substrato ABNT 4130.

Para o substrato de aço API 5L X80, a deposição da solução precursora e subsequente decomposição térmica foi realizada de maneira análoga, a única diferença foi que não houve repetição no ciclo deposição-aquecimento na chapa, de modo que o tratamento térmico (em temperaturas análogas à condição anterior) foi realizado após cada camada. O número de condições de deposição definido foi de 1, 2 e 4 camadas, devido ao fato de que, para maiores espessuras, o filme se destacava do substrato, de maneira visível a olho nu devido as diferenças estruturais e térmicas entre o substrato e o filme e a elevada viscosidade da resina polimérica de citrato de nióbio. Para uma solução precursora de elevada viscosidade e com várias deposições, durante a decomposição da matéria orgânica, ao invés da obtenção de um filme fino, notou-se a formação de partículas de óxido na superfície do substrato. Independentemente do tipo de aço empregado para deposição do filme notou-se um intervalo crítico de espessura na qual o filme mantém sua integridade e aspecto homogêneo. Assim, foi formulada a hipótese de que tais fatores afetaram a repetibilidade das medidas eletroquímicas. Desta forma, tal ensaio foi descartado. Portanto, foi realizado um ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica no estado sólido. A fim de também relacionar a morfologia do material com as propriedades anticorrosivas, foi realizada uma análise microscópica de rugosidade num microscópio óptico Leica DCM3D em modo confocal.

**Figura 8** - Vista superior (a), (b) frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”.



#### 4.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

##### 4.6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Esta técnica mede a variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (TG), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos. Fez-se o TG da resina a fim de acompanhar as reações de decomposição da matéria orgânica e formação dos óxidos cerâmicos. O equipamento utilizado foi o Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (Unesp-Instituto de Química). O padrão utilizado, foi a alfa alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e fluxo de ar sintético de  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  (TECHNISHES HANDBUCH).

#### 4.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizados, difratados e refletidos. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos é dada pela relação (1):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

É a lei fundamental da cristalografia de raio-X, conhecida como Lei de Bragg:  $n$ =número de ondas,  $d$ =distância interplanar,  $\lambda$ =comprimento de onda do feixe monocromático e  $\theta$  = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos ( $\theta$ ), para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar (MARADUDIN, MILLS, 1975).

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases formadas nos filmes. A formação de fase cristalina foi acompanhada mediante difratometria de raios-X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação  $K\alpha$  de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (IQ-UNESP-ARARAQUARA). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada  $0,02^\circ$ .

#### 4.6.3 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina resolve muitos dos problemas usuais em difração de raios X. Por exemplo, possibilita obter dimensões precisas de celas unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de cristalito, deformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, problemas comuns na análise quantitativa de fases (AQF). Os efeitos da orientação preferencial, extinção e outras aberrações sistemáticas são “diluídas” sobre todo o padrão de difração, usado no método de Rietveld. A orientação pode ser minimizada com a preparação cuidadosa do pó no porta amostra para análise de raios X, pode também ser corrigida teoricamente através do método de March-Dollase (HILL, HOWARD, 1987). Recomenda-se uma perfeita homogeneização para que a

amostragem do material na superfície seja representativa de toda a amostra. Para a determinação da estrutura do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  os dados de DRX foram coletados no intervalo de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com incremento de  $D2\theta = 0,02^\circ$  e tempo de contagem por ponto de 12 s. Utilizou-se tubo de cobre com radiações  $k\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  e  $k\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$  (relação  $k\alpha_1/k\alpha_2 = 0,005$ ), fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 0,6 mm, 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural.

#### 4.6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR FEIXE DE EMISSÃO DE CAMPO (FIELD EMISSION GUN - FEG)

A operação do feixe de emissão de campo depende do princípio físico chamado emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta curvada de tungstênio muito fina com um campo elétrico aplicado. A diferença de potencial de aceleração do feixe de elétrons é a diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o segundo ânodo. A diferença de potencial positiva de até 2000 V no primeiro ânodo controla a quantidade da emissão de elétrons. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca FEG-VP Zeiss Supra 35 (BRINKER, SCHERER, 1990).

#### 4.6.5 MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL

O microscópio óptico é um instrumento usado para ampliar e regular, com uma série de lentes multicoloridas e ultravioleta, capazes de enxergar através da luz estruturas pequenas e grandes, impossíveis de visualizar a olho nu, por isso também conhecido como microscópio de luz (utilizando luz ou "fótons"). É constituído por uma parte mecânica, que suporta e permite controlar a distância focal entre a lente e o objeto de interesse e por uma parte óptica que amplia as imagens.

Um microscópio composto é um microscópio que utiliza uma lente perto do objeto que está sendo visto para coletar a luz (chamado de lente objetiva) que se concentra uma imagem real do objeto no interior do microscópio. Aquela imagem é então aumentada por



uma segunda lente ou um grupo de lentes (chamado ocular) que dá ao observador uma imagem virtual ampliada invertida do objeto. A utilização de um microscópio composto permite tanto maior ampliação, redução da aberração cromática e lentes objetivas intercambiáveis para ajustar a ampliação. Um microscópio composto também faz ajustes de iluminação mais avançados, tais como contraste possível de fase. Ele é muito utilizado para ampliar imagens que não são vistas a olho nu.

A Microscopia Confocal é uma técnica imagiológica desenvolvida primariamente por Marvin Minsky, em 1955. Apesar do funcionamento do Microscópio Confocal ser semelhante ao do Microscópio de fluorescência, o primeiro é utilizado para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais através da utilização de um orifício de abertura, pinhole, que permite uma grande definição de imagem em amostras mais espessas que o plano focal (WIKIPEDIA, 2014).

O microscópio óptico utilizado em modo confocal foi o Leica DCM3D (FEG-UNESP).

#### 4.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

É uma técnica que possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X (KESTENBACH, 1994). A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Depois, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir  $10^{-5}$  mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento.

Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela.

O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais. A preparação das amostras dos filmes para análise da seção transversal por MET (Philips CM-20) foi feita cortando-se dois pedaços menores do que ~3 mm de largura por ~2 cm de comprimento, as quais foram coladas pelas faces do filme através da resina epóxi (IQ-UNESP-ARARAQUARA). Durante o tratamento de cura da resina, deve ser aplicada uma pressão para assegurar um volume mínimo de resina entre os filmes. Deste sanduíche, foram cortados 3 ou 4 amostras com, aproximadamente, 200 µm de espessura. Cada amostra foi então afinada por polimento mecânico até atingir a espessura aproximada de 30 µm, quando então foi colada num suporte de cobre com furo de 2x1 mm<sup>2</sup>. Estas amostras foram afinadas por feixe iônico (Ion Beam Milling - Bal- Tec Modelo RES 010) em ambos os lados com um ângulo de incidência de ~ 10° e tensão/corrente nos canhões de 3,5 kV e 1,5 mA.

#### 4.6.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Uma das técnicas usadas para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais é o ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), também chamado de XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). O processo fotoelétrico é um processo de interação direta do fóton com o átomo. Este é referido como UPS quando luz ultravioleta incide na amostra, e XPS quando são usados raios-X, por esse motivo, em análise de materiais, a escala de energia do fóton que interessa corresponde a região ultravioleta do raios X. O XPS/ESCA só começou a ser usado a partir dos anos 50, apesar dos estudos sobre fotoemissão terem sido iniciados no início do século XX. Esta técnica só passou a ser utilizada com o aperfeiçoamento dos sistemas de bombeamento de UHV (vácuo ultra-alto), sendo que pesquisadores dirigidos por Siegbahn, fizeram as primeiras medidas de energia de elétrons liberados por irradiação de raio-x. Este grupo mostrou, numa série de publicações, que o XPS podia ser usado para identificar não apenas elementos químicos, mas também, compostos químicos. Mais tarde, foi descoberto que os fotoelétrons de energia mais baixa emergiam das camadas mais superficiais dos materiais

sólidos. Com essas descobertas, começaram a aparecer os sistemas comerciais de XPS no final dos anos 60 e início dos anos 70, com a função de medir as propriedades dos sólidos. Exemplos de medidas precisas de picos de fotoelétrons demonstraram a habilidade e inabilidade para caracterizar filmes finos. Esta técnica pode ser empregada para análise de contaminação de filmes finos, medida de composição elementar de materiais isolantes (por exemplo polímeros, vidros), identificação do estado químico de elementos (por exemplo metal ou óxido) e estimar quantitativamente camadas (PARK, 1999). Para calibração do equipamento utilizou-se o elemento oxigênio como padrão de ajuste da linha de base do espectro.

A análise XPS foi realizada numa pressão menor que  $10^{-7}$  Pa, utilizando um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV (IQ-UNESP-ARARAQUARA).

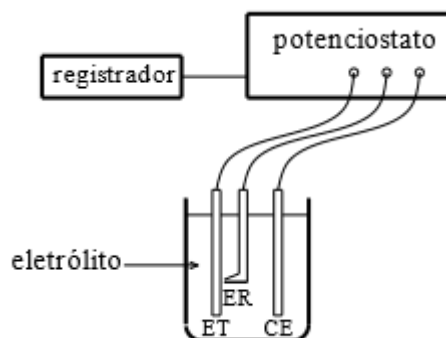
#### 4.6.8 POLARIZAÇÃO CÍCLICA

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface condutor metálico/condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *open circuit potential*), ou potencial de equilíbrio. Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A

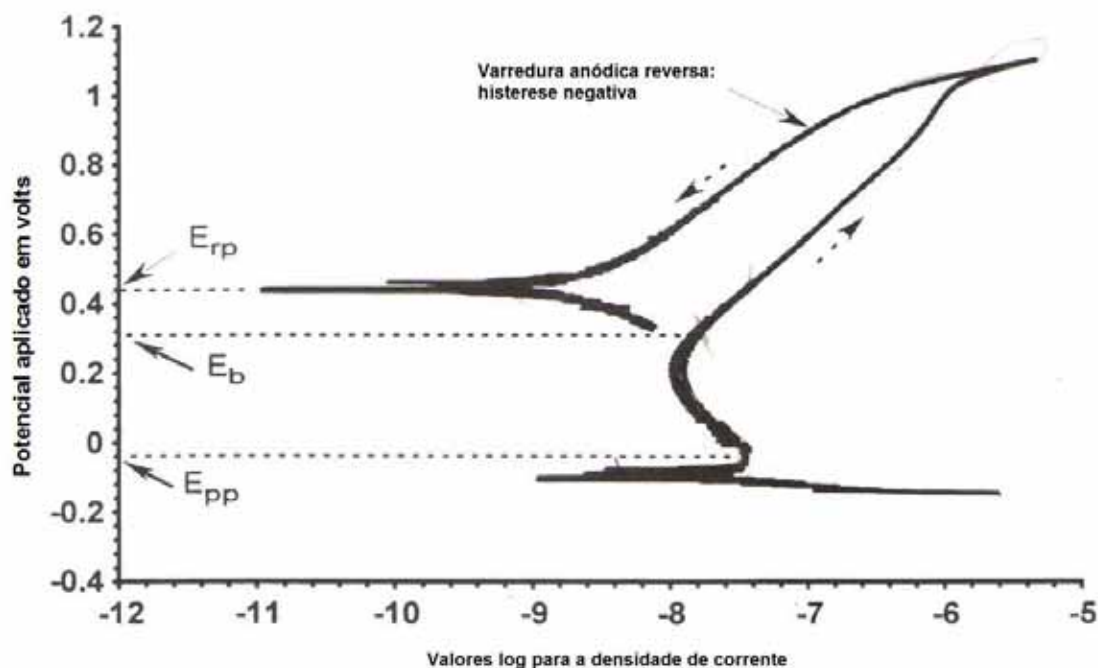
Figura 9 ilustra esquematicamente um arranjo para a obtenção dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

**Figura 9** - arranjo esquemático experimental para obtenção de curvas de polarização (WOLYNEC, 2013).



Existem alguns métodos de polarização eletroquímica e eles variam entre si basicamente de acordo com a faixa de potenciais aplicados ao material em teste. No caso do presente trabalho, o procedimento utilizado é o da polarização cíclica. Este é um processo no qual a faixa de variação de potenciais aplicados é de aproximadamente 1500 mV. A partir do momento em que se atinge a região transpassiva, é feita uma varredura reversa em direção a potenciais mais negativos. Esse processo é particularmente útil para a avaliação de aços inoxidáveis, que são sujeitos à corrosão por pites, pois o processo permite ter uma ideia bem clara sobre a cinética de corrosão nesses casos (SOUZA, 2005). Um exemplo de uma curva de polarização cíclica está mostrado na Figura 10.

**Figura 10** - ilustração de uma curva de polarização cíclica (TAIT, 1994).



A obtenção das curvas de polarização cíclica foi realizada num potenciostato AUTOLAB PGSTAT 320N, a fim de se conhecer as características eletroquímicas tanto do substrato puro quanto dos recobertos com o filme fino e avaliar algum eventual aumento na resistência à corrosão. A solução preparada para a célula foi de NaCl 3,56%, segundo a norma ASTM G61 e o eletrodo de referência utilizado foi o Ag\AgCl. Primeiramente foram obtidos valores de referência através do ensaio do substrato puro: foi obtido o potencial de circuito aberto (OCP) por um período de tempo de 4 h, seguido da varredura potenciodinâmica a uma taxa de 0,000166 V/s. O pico máximo da varredura foi definido de forma que a densidade de corrente  $i$  não ultrapassasse 5 mA, o que, para o substrato sem recobrimento, o valor obtido foi de 0,3 V na varredura direta. Este mesmo parâmetro foi seguido para todas as outras amostras.

#### 4.6.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EIS)

A espectroscopia de impedância (EIS) é uma técnica conhecida na pesquisa das propriedades elétricas das células eletroquímicas, condutores iônicos como polímeros, cerâmicas e vidros. Esta técnica foi utilizada para obter informação sobre as características elétricas (condutividade) do sistema analisado.

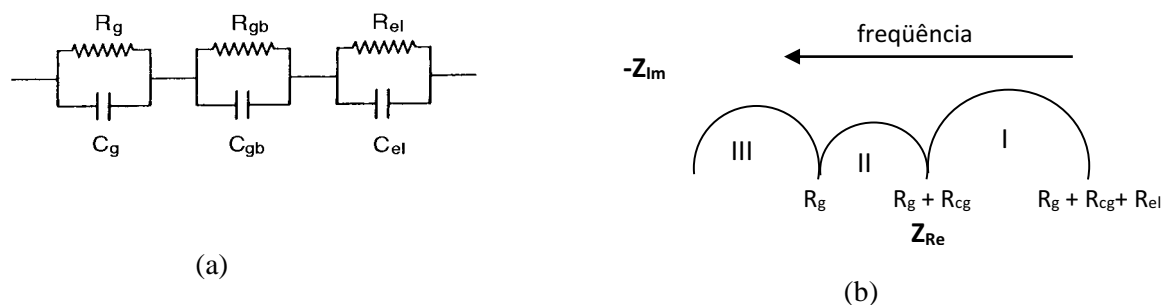
A impedância poder ser representada na forma de vetores como mostra a equação (2) abaixo:

$$Z = Z' + j Z'' \quad (2)$$

sendo  $Z'$  a parte real da impedância e  $Z''$  a parte imaginária .

Os diagramas de impedância consistem na sua representação no plano complexo e são representados pelo oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real para cada frequência, diagrama de Nyquist. A associação de circuitos elétricos submetidos a uma diferença de potencial senoidal responde em termos de impedância e pode ser representado por circuito elétrico equivalente ou por uma associação de circuitos, conforme ilustrado na Figura 11.

**Figura 11** - (a) Circuito equivalente (representativo da Figura 3b). (b) Medidas de espectroscopia de impedância em função da frequência ( $R_{el}$ ,  $C_{el}$  - resistência e capacitância dos eletrodos,  $R_{cg}$ ,  $C_{cg}$  - resistência e capacitância dos contornos de grãos,  $R_g$ ,  $C_g$  - resistência e capacitância dos grãos).



O uso da análise de espectroscopia de impedância é selecionado para o estudo dos mecanismos responsáveis pelas propriedades dielétricas de materiais policristalinos (FANG et al, 2004; WEST et al, 2004), particularmente para se obter informações sobre defeitos dielétricos não intrínsecos. O propósito do uso da análise de espectroscopia dielétrica (BÖTTCHER et al, 1992; JONSCHER et al, 1990) ao invés da impedância eletroquímica tradicional é demonstrar que diagramas dielétricos complexos da resposta de frequência de materiais policristalinos pode, algumas vezes, revelar mais informações sobre os processos de relaxação envolvido nos contornos de grão e relaxação dipolar dielétrica do que os diagramas de impedância.

Medições das partes real ( $C'$ ) e imaginária ( $C''$ ) da capacitância complexa foram realizadas com um analisador de resposta de frequência (HP 4192), utilizando

frequências variando entre 100 Hz até 1 MHz, com amplitude de voltagem igual a 1 V. O ensaio de EIS foi realizado com o uso de um sistema Parstat 2263 (IQ-UNESP-ARARAQUARA) com um software comercial para as medidas AC.

#### 4.6.10 ANÁLISE DE DEFORMAÇÃO DOS FILMES

Para estimar quantitativamente as tensões internas nos filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as larguras a meia altura ( $\Delta k$ ) dos picos DRX foram aplicados para cada pico com o vetor de espalhamento  $k = (4\pi/\lambda) \sin$  usando uma função Lorentziana dupla. Uma deformação interna pode ser determinada pela equação (3):

$$\Delta k = 2\pi/D + (\Delta d/d) k \quad (3)$$

Onde D é o tamanho de grão efetivo sugerido por Sherrer enquanto  $\Delta d/d$  é a tensão interna derivada da equação de Bragg.

Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo Rint 2000 com radiação K $\alpha$  de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (IQ-UNESP-ARARAQUARA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO

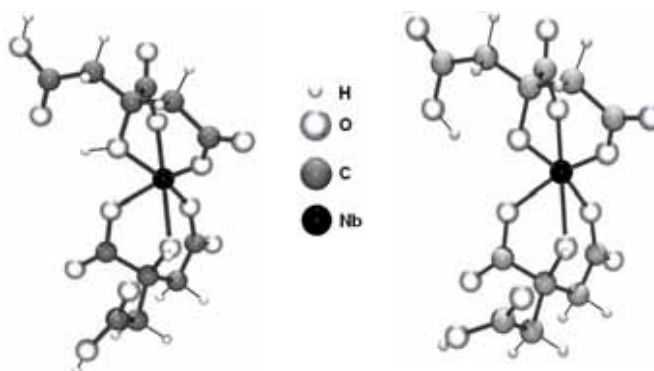
Sabe-se que o método Pechini envolve essencialmente a reação de um ácido  $\alpha$ -carboxílico com um ou mais cátions metálicos. Porém esta reação apresenta uma função, na qual podemos separar os cátions metálicos formadores da rede e os modificadores. A chave da obtenção, tanto da fase perovskita quanto da fase pirocloro, estão intimamente relacionadas com as estruturas oriundas desta função química.

Na preparação dos sistemas Nb(V)-ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, espera-se que o grupo COO<sup>-</sup> atue como monodentado, uma vez que a estabilização de tais compostos envolve a formação do anel quelato. Por intermédio de cálculos teóricos constatou-se

que o sítio de Nb complexado com dois ácidos cítricos (bidentado), em pH ácido adquire configuração piramidal com base quadrada e em pH neutro configuração tetragonal. Observa-se que o sítio tetracoordenado é mais energético em relação ao sítio pentacoordenado.

Observando-se as estruturas dos citratos de Nb na Figura 12 há duas carboxilas desimpedidas em ambas as estruturas. Porém no citrato de Nb em pH ácido a molécula é mais simétrica, por causa do maior número de hidrogênios ligados, o que aumenta a possibilidade de uma interação homogênea em qualquer das carboxilas. No entanto, no citrato de Nb em pH neutro há menor número de hidrogênios, diminuindo a simetria da molécula e as possibilidades de uma interação homogênea, uma vez que o Nb é diretamente afetado pelos hidrogênios.

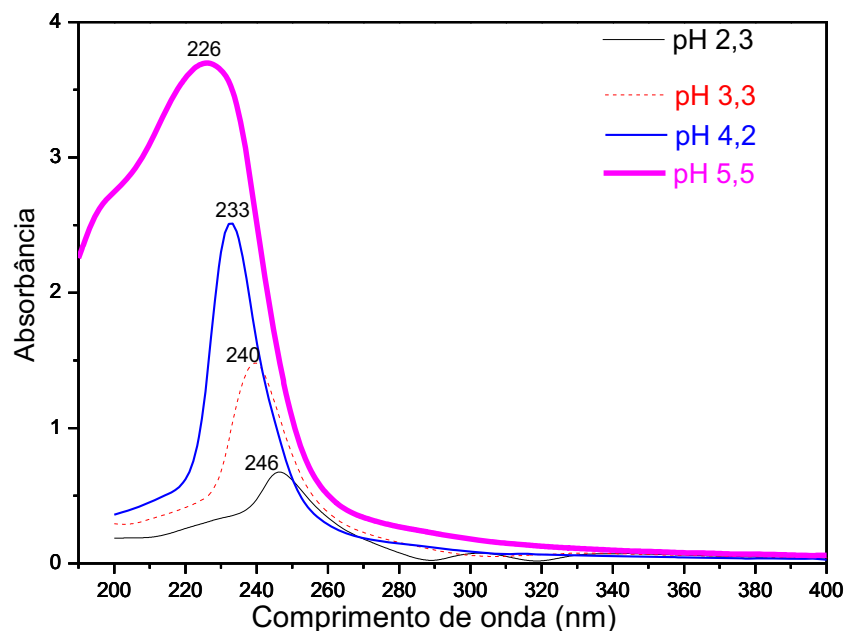
**Figura 12** - Estruturas do citrato de Nb em (a) pH ácido e (b) pH neutro.



Esses dados teóricos podem ser confrontados com os resultados experimentais, em que soluções Nb-ácido cítrico foram preparadas em diferentes pHs e analisadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (Figura 13). Os diferentes comprimentos de onda para cada solução confirmam a presença de diferentes complexos devido as diferentes concentrações das espécies dissociáveis do ácido cítrico em cada pH analisado. Nota-se na solução com pH 2,3 a existência de praticamente uma única espécie dissociada e na com pH 3,3 e 4,2 há a presença de praticamente duas espécies e somente acima de neutro há a dissociação total do ácido cítrico. Por isso há absorções tão distintas para as soluções com diferentes valores de pH. Comprovando as distintas estruturas obtidas teoricamente.



**Figura 13** - Espectro de absorção na região do ultravioleta para as soluções de complexo nióbio-ácido cítrico em diferentes pH.

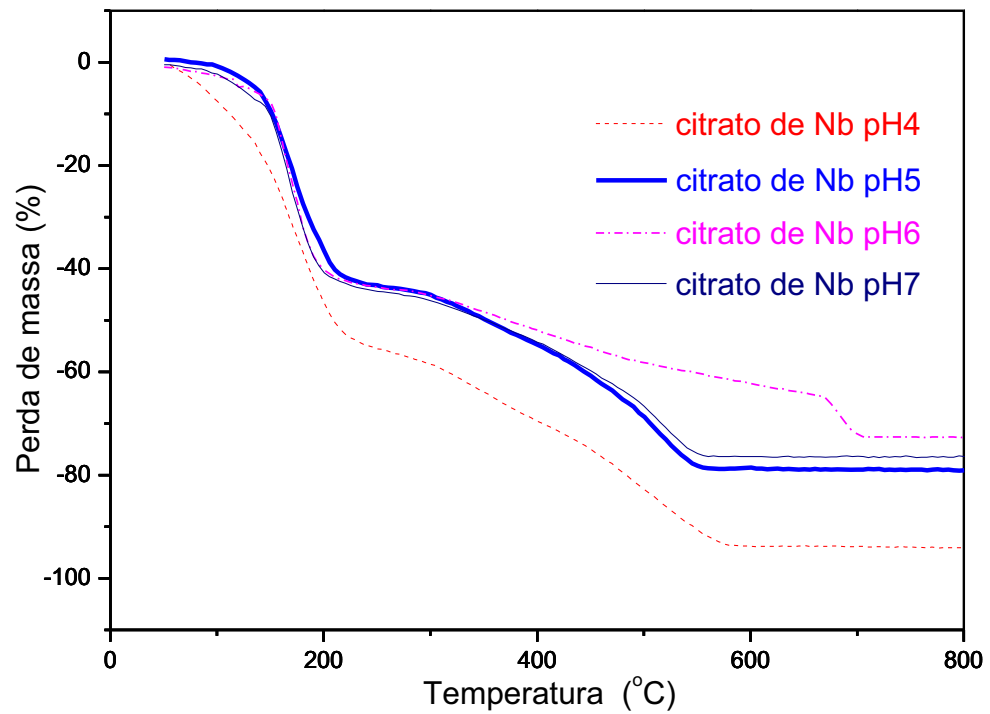


Este comportamento já havia sido observado anteriormente em outros trabalhos. Segundo GRIGOREVA et al (1975), as espécies poliméricas contendo íons complexos de  $Nb^{5+}$  estariam presentes em soluções de ácido málico de pH igual a 0 e em soluções de ácido cítrico de  $pH < 2$ . O aumento do pH das soluções acima desses valores provocaria a formação de espécies monoméricas de nióbio (V) e o respectivo hidroxycarboxilato. Nas soluções de  $pH > 5$  as espécies complexas possuíam uma proporção molar Nb:ligante igual a 1:1. Posteriormente, GRIGOREVA et al, por intermédio de medidas espectrofotométricas, observaram que o Nb (V) e os ácidos: málico, tartárico, tri(hidroxi)glutárico e cítrico formavam complexos de proporção molar metal:ligante igual a 1:2 em soluções de  $pH = 1$ , enquanto que espécies do tipo 1:1 eram formadas no intervalo de  $3 < pH < 6$ . Os ânions complexos, independentemente do ligante considerado, apresentavam carga  $-1$ . O trabalho compreendeu também o cálculo das constantes de dissociação dos complexos de nióbio (V), mostrando que a estabilidade dos mesmos aumentava na seguinte ordem: málico < tartárico < tri(hidroxi)glutárico < cítrico.

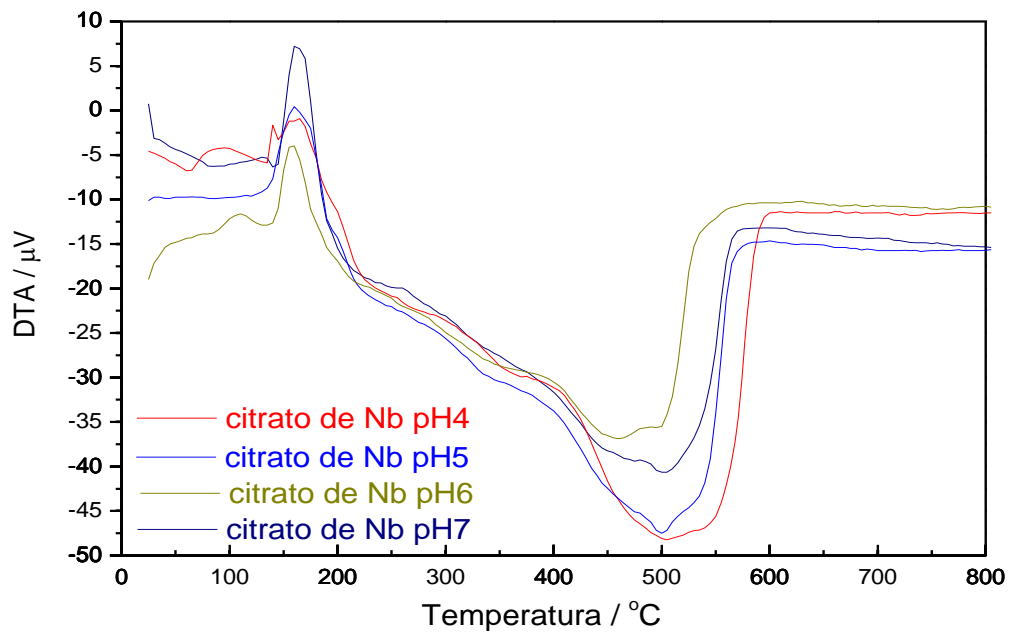
Os diferentes complexos podem ser também comprovados por intermédio das curvas de TG/DTA (Figuras 14 e 15, respectivamente) dos citratos de nióbio. Os resultados da TG mostram grandes variações de perda de massa para os citratos até temperaturas próximas de  $200^{\circ}C$ , correspondente à decomposição de voláteis com formação de água e  $CO_2$ . Entre  $200^{\circ}C$  e  $550^{\circ}C$  a perda de massa é menor e a partir desta

região todos os citratos não apresentam considerável perda de massa. Pela análise termo-diferencial (DTA) nota-se um comportamento semelhante para os citratos em diferentes pHs onde a temperatura de formação do óxido está próxima de 500°C.

**Figura 14** - Curva de TG para os citratos de Nb preparados em diferentes pHs.



**Figura 15** - Curva de DTA para os citratos de Nb preparados em diferentes pHs.

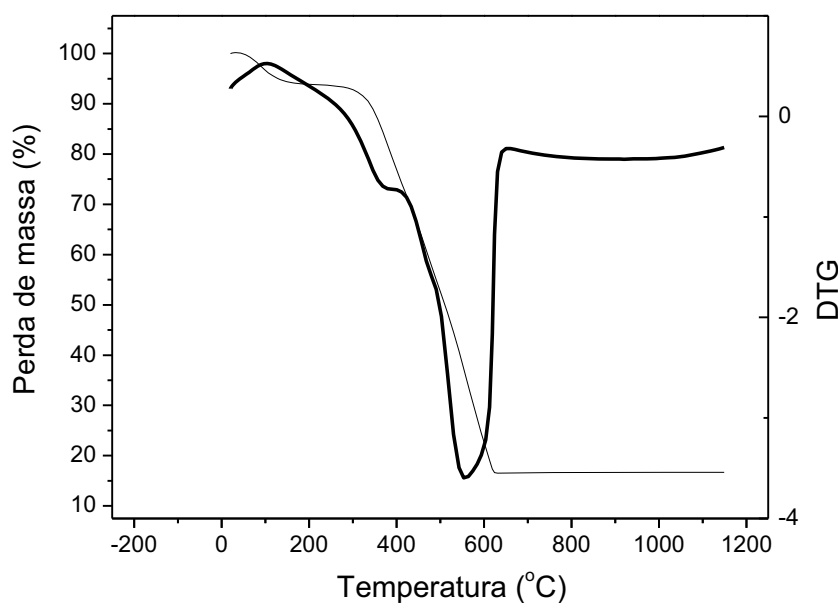


Para verificar qual a melhor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção de filmes finos com alta cristalinidade e boa morfologia, realizou-se um estudo sistemático com o precursor do citrato de nióbio decomposto a 300 °C por 4 h para avaliação da temperatura de decomposição da matéria orgânica e formação da fase cristalina.

É necessário estabelecer as condições de cristalização das fases trabalhando com os pós, porque nos filmes pode haver problemas de interação entre o precursor e o substrato gerando fases secundárias, orientação preferencial e epitaxia (característica de uma deposição monocristalina, com alta coerência entre as estruturas cristalinas do recobrimento e do substrato), que interferem na caracterização da fase cristalina pois apresentam picos de difração diferentes das fichas cristalográficas da fase hexagonal Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, JCPDS-317.

O comportamento térmico das resinas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (TG) da Figura 16.

**Figura 16** - Resultados TG/DTG da solução de citrato de nióbio utilizada.



A análise indica que a decomposição dos precursores ocorre em 3 etapas: a primeira até 230°C, pode ser atribuída à eliminação de solvente e água gerada pela reação de esterificação; a segunda é mais lenta e ocorre no intervalo de 230-500°C, referente a decomposição da cadeia do poliéster; a terceira, entre 500-580°C refere-se à decomposição das carboxilas ligadas aos metais com consequente formação de uma fase estável metal-oxigênio.

A curva DTG mostra uma acentuada perda de massa por volta de 600 °C referente a decomposição das carboxilas complexadas com metal e à combustão da cadeia polimérica; nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A partir de 700 °C é estabelecido um patamar, mostrando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo.

Portanto, segundo tais informações, a definição dos parâmetros para o tratamento térmico após a deposição da solução precursora foi realizada da seguinte maneira: taxa de aquecimento de 3 °C/min até um patamar de 300 °C, mantido por 1 hora; seguido de uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até um patamar de 650 °C, mantido por 2 horas. Com a medida do pH da solução de citrato de nióbio, que apresentou pH por volta de 4, segundo os dados da Figura 13, o patamar máximo de 650 °C mostrou-se apropriado, pois para essa temperatura e pH, não há qualquer transformação ou perda de massa subsequente.

## 5.2 VISCOSIDADE

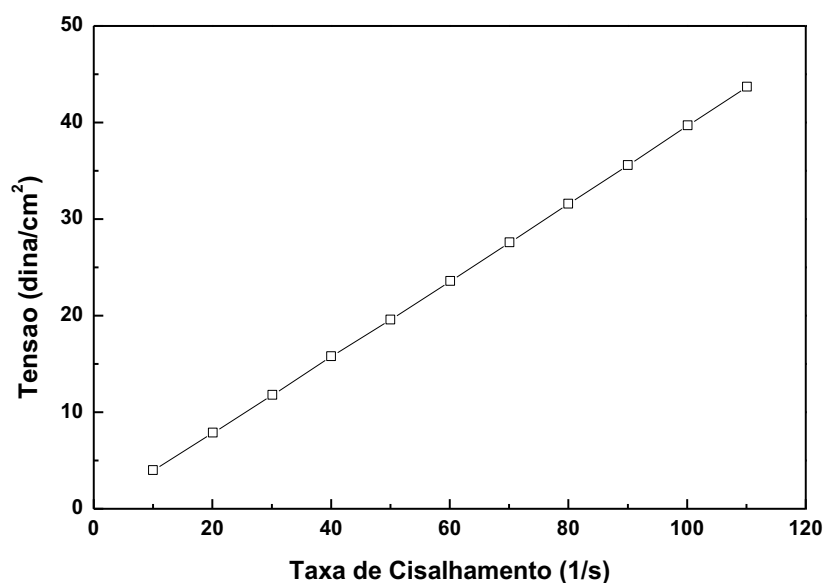
A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma medida da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetido a uma tensão. Quanto maior essa resistência interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia, então maior será o seu coeficiente de viscosidade ou simplesmente viscosidade  $\eta$ . Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois irá influenciar na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Vale a pena ressaltar que a viscosidade ideal para deposição de filmes livres de trincas, ilhas, heterogeneidades a partir de solução orgânica de citratos está entre 5 e 45 mPa.s (SIMÕES et al, 2005). Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme

durante tratamento térmico. Faz-se, então, necessário o controle deste parâmetro. Diz-se que uma solução tem comportamento reológico de forma Newtoniana quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. A viscosidade da solução de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi determinada pelo viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro.

A leitura da viscosidade é feita entre um intervalo de rotação na qual a tensão de cisalhamento esteja entre 20% e 80%, então realizam-se medidas dentro desta faixa. A partir dos dados coletados constrói-se um gráfico de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, e a viscosidade pode então ser obtida pelo coeficiente angular da curva.

A viscosidade da resina polimérica foi ajustada, sendo sua magnitude próxima de 40,0 mPa.s. Os gráficos e os valores ajustados da viscosidade estão na Figura 17.

**Figura 17** - Gráfico Tensão de Cisalhamento *versus* Taxa de Cisalhamento para solução de citrato de nióbio.



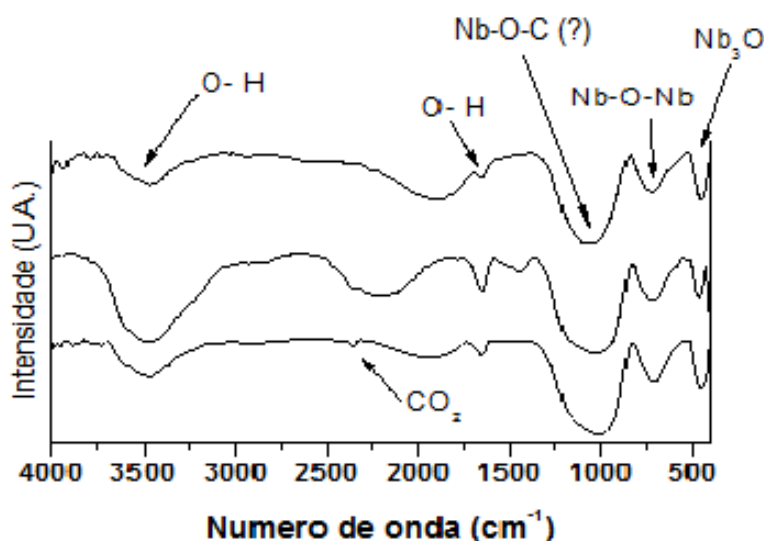
### 5.3 SUBSTRATO DE AÇO ABNT 4130 RECOBERTO COM FILME DE $\text{Nb}_2\text{O}_5$

#### 5.3.1 ANÁLISE FTIR

Os resultados obtidos para a análise de FT-IR dos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em substrato de aço 4130 com 10, 15 e 20 camadas são mostrados na Figura 18. Geralmente, o óxido de nióbio exibe três bandas de estiramento distintas: Nb-O-Nb colinear (por volta de

800  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Nb}_3\text{O}$  (por volta de 470  $\text{cm}^{-1}$ ) e Nb-O-Nb *bridging* (por volta de 650  $\text{cm}^{-1}$ ). Observa-se que esses dois últimos modos estão evidentes, atestando a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas três condições de deposição. Há uma pequena banda por volta de 2300  $\text{cm}^{-1}$ , que representa o  $\text{CO}_2$  atmosférico. Ainda, a larga banda por volta de 3500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração e estiramento de O-H presente nas moléculas de água (NAGARAJAN et al., 2010). Também com relação ao grupo O-H, há a banda de deformação por volta de 1580-1645  $\text{cm}^{-1}$ . Todas as três condições apresentam os grupos discutidos acima. Há uma banda intensa por volta de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , e a hipótese formulada foi que se trata de um grupo de ligação Nb-O-C, baseado num trabalho com óxido de zircônio (NOURI et al, 2012), que apresenta o mesmo grupo M-O-C (onde “M” denota metal) em números de onda maiores, por volta de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . O valor menor obtido para o Nb-O-C se deve ao fato de que o nióbio é um metal mais pesado, portanto, seu número de onda é deslocado para valores menores.

**Figura 18** - Análise FT-IR para os filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositado sobre substrato de aço ABNT 4130.

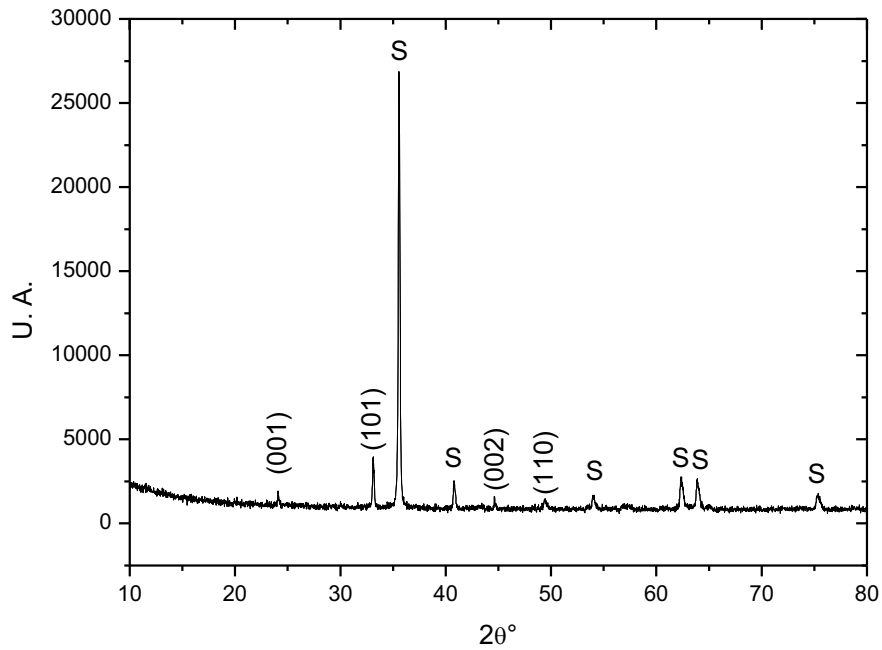


### 5.3.2 ANÁLISE DRX

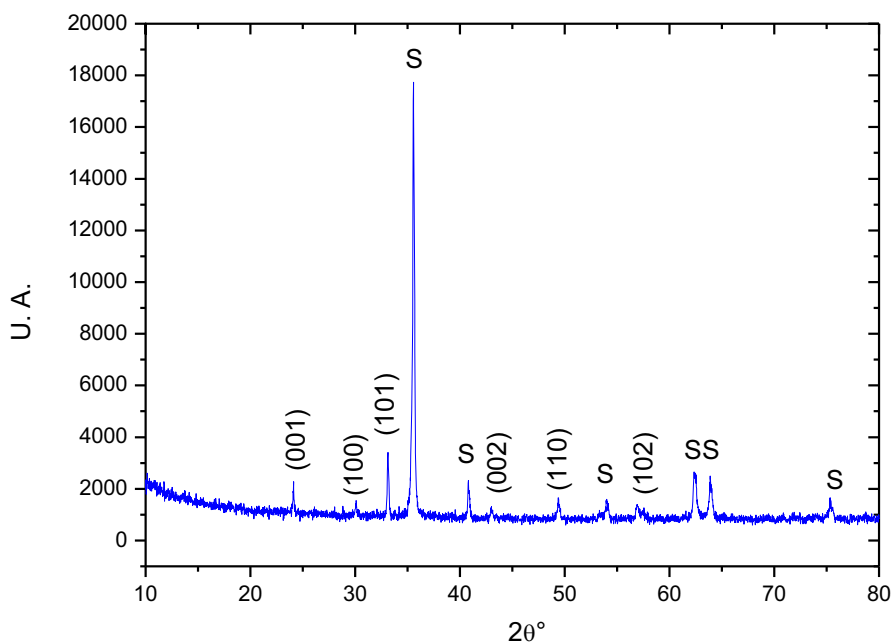
Filmes com 10, 15 e 20 camadas foram depositados e seus respectivos padrões de difração de raios-X (XRD) estão ilustrados nas Figuras 19, 20 e 21. A cristalização do óxido de nióbio ocorre a temperaturas acima de 400 °C (RAMÍREZ et al., 2010). Nota-se que, com o aumento da espessura, há um aumento na cristalinidade do revestimento, com planos referentes ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal (NAGAJARAN et al, 2010) mostrados no difratograma, além dos picos referentes ao substrato de aço ABNT 4130,

denotados pelo índice S. A partir de 2 camadas, há o aparecimento gradual do pico referente aos planos (100) e (002), comprovando aumento na cristalinidade. Uma fase única foi observada independente da espessura do filme. O difratograma exibe o óxido de níbio como sendo cristalino e possuindo uma estrutura hexagonal com tamanho do cristalito da ordem de 30-40 nm.

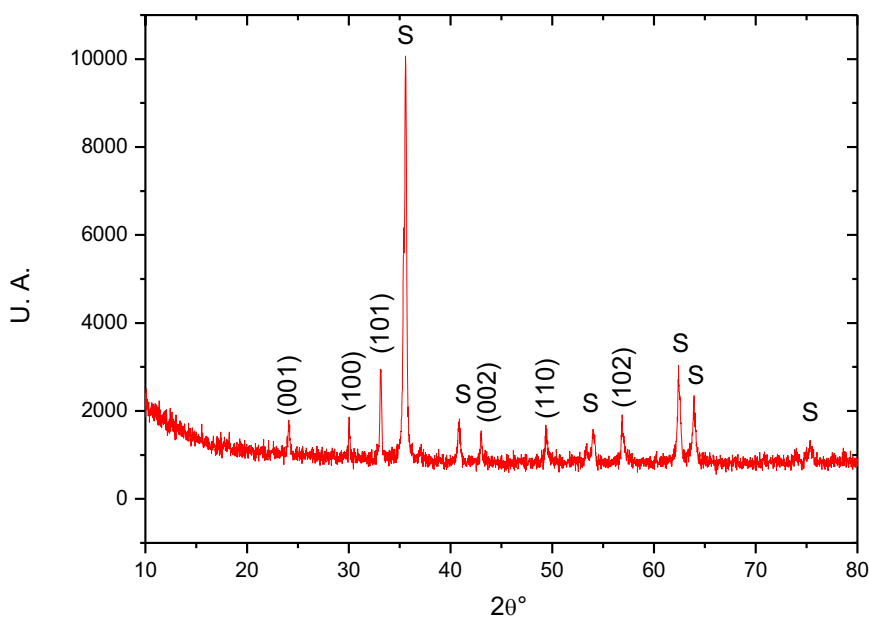
**Figura 19** - Análise DRX da amostra com 10 camadas (substrato de aço ABNT 4130).



**Figura 20** - Análise DRX da amostra com 15 camadas (substrato de aço ABNT 4130).



**Figura 21** - Análise DRX da amostra com 20 camadas (substrato de aço ABNT 4130).



### 5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR FEIXE DE EMISSÃO DE CAMPO

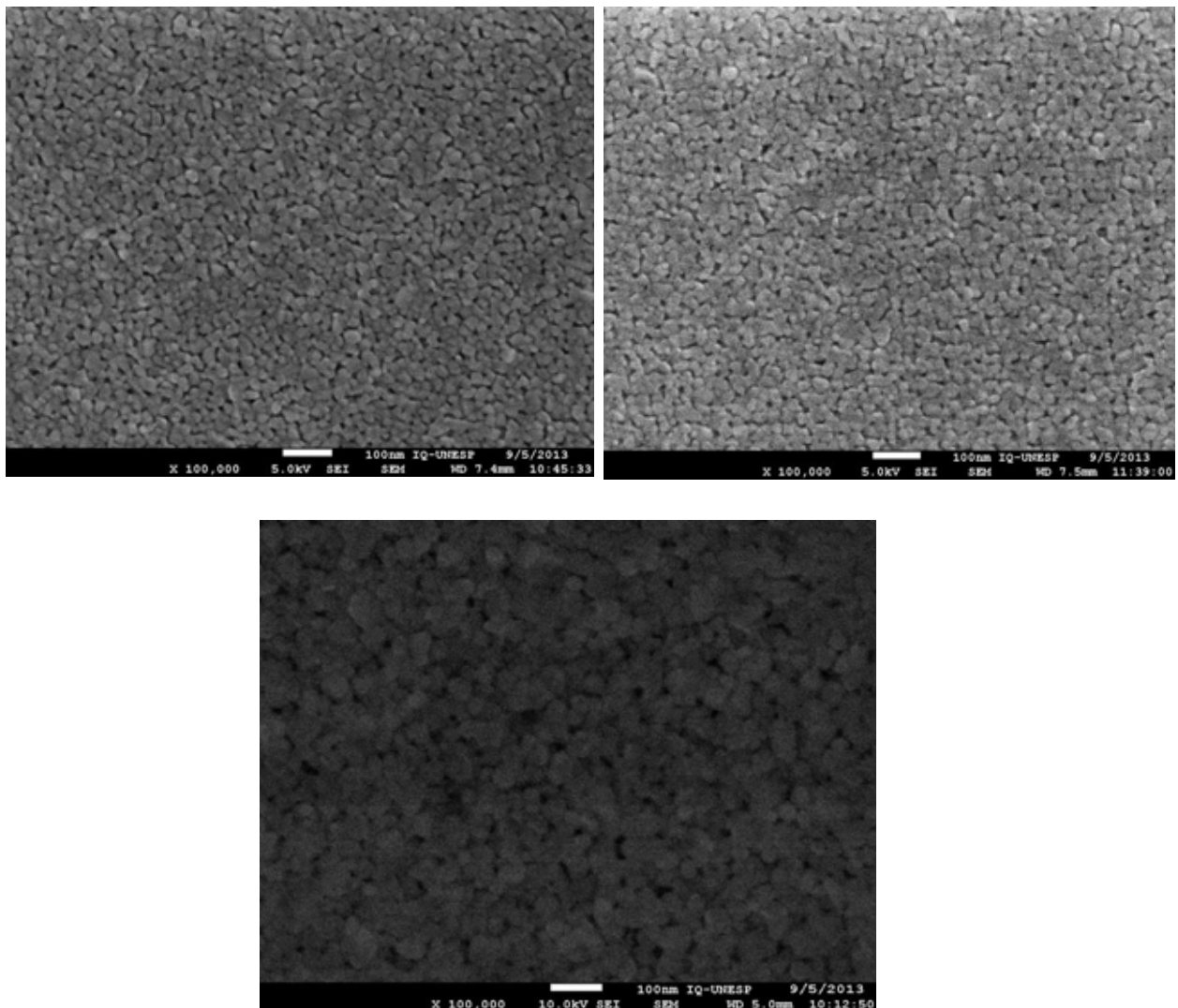
Visando conhecer o efeito do pré-aquecimento na obtenção de filmes finos com boas características morfológicas, realizou-se um estudo sistemático da etapa de evaporação dos solventes. O controle desta etapa é importante, porque a mudança volumétrica envolvida é muito grande o que pode conduzir à formação de bolhas e trincas após tratamento térmico a altas temperaturas. Manteve-se constante a velocidade de imersão do substrato da solução em 5 mm/min. Os filmes obtidos nestas condições foram tratados variando-se a taxa de aquecimento entre 1 e 20 °C/min, para evitar a formação de trincas. Fixou-se a viscosidade da solução em 40 cPs (1,20 g/cm<sup>3</sup>), a concentração iônica em 0,3 molar. Inicialmente, fez-se pré-aquecimento dos filmes em chapa a 150 °C, após cada ciclo de deposição-tratamento térmico, antes da deposição de uma nova camada. A Figura 22 ilustra as morfologias das superfícies dos filmes com 10, 15 e 20 camadas, respectivamente, tratados termicamente conforme o descrito acima. Verifica-se que, morfológicamente, os filmes se assemelham em relação à forma dos grãos, que também possuem tamanhos semelhantes. No filme de 20 camadas, nota-



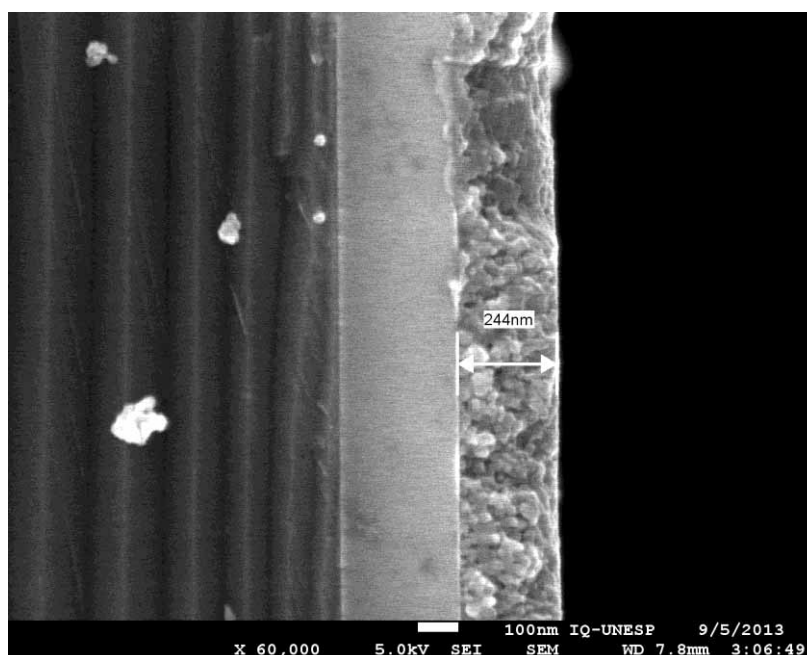
se que há um aumento visual com relação ao tamanho dos grãos, mostrando que nessa condição há maior difusão atômica, promovendo um filme mais denso.

Como efeito de observação da secção transversal para visualização da espessura, o filme de 15 camadas é mostrado na Figura 23. A micrografia permite estimar uma espessura do filme em 244 nm, através da análise do próprio software do FEG-SEM.

**Figura 22** - FEG-SEM das amostras de filmes finos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 10, 15 e 20 camadas.



**Figura 23** - FEG-SEM da seção transversal das amostras de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 15 camadas.



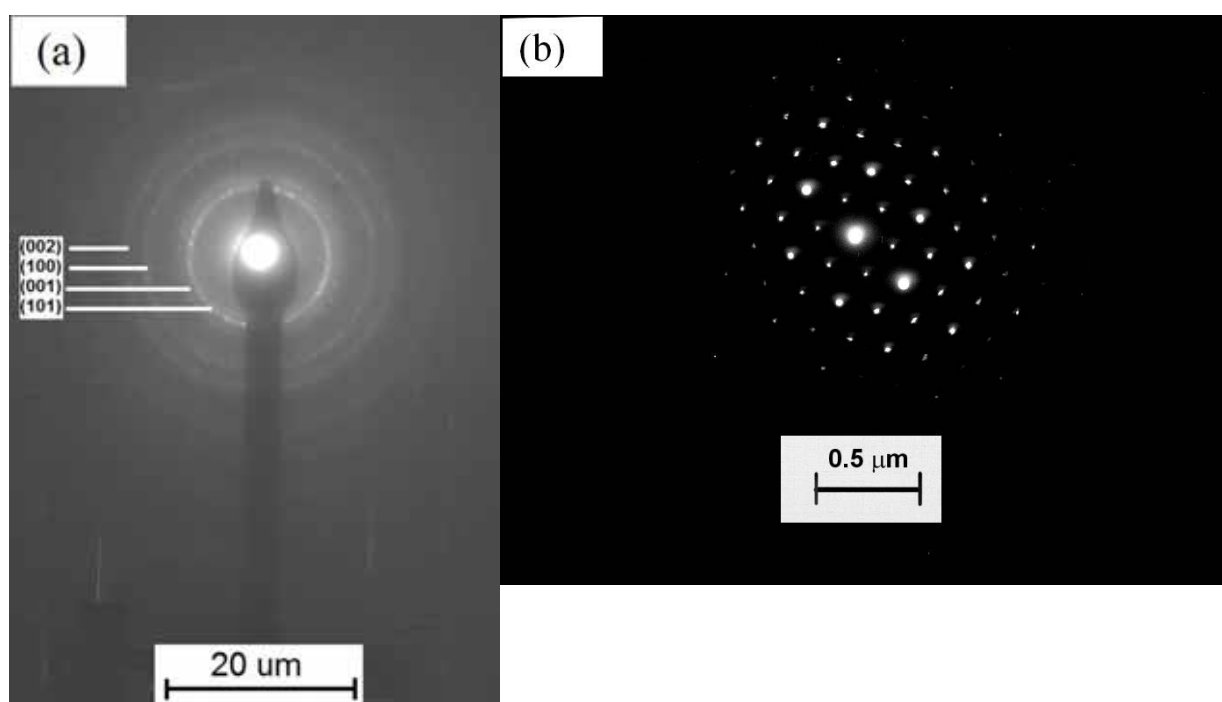
#### 5.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Figura 24a ilustra os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão dos filmes com 20 deposições, calcinados a 650 °C por 2 h em atmosfera de ar (estática) bem como a análise por difração de elétrons. Observa-se policristalinidade dos grãos no plano do filme, com os quatro planos principais observados na análise por raios-X, confirmando a existência dos planos característicos para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hexagonal. Os grãos possuem forma regular e o tamanho estimado de 40 nm como observado por MFA. Poros com tamanho menor que 10 nm estão presentes dentro dos grãos e ao longo dos contornos de grão.

Como exposto na seção anterior, os filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam uma microestrutura com grãos grandes e alongados na direção perpendicular ao substrato. Este comportamento estaria indicando cristalização no eixo c. Para verificar se o filme apresenta orientação preferencial, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados são apresentados na Figura 24b. Pelos resultados obtidos por MET observam-se regiões claras (manchas brancas) intermediadas por uma superfície escura (região escura). Por difração de elétrons, observou-se que os filmes são

compostos por regiões de nanocristais e regiões com cristais maiores (manchas brancas). É importante ressaltar que pelo cálculo das distâncias interatômicas obtidas a partir da difração de elétrons verifica-se que estas são muito coincidentes com os dados da ficha cristalográfica JCPDS 28-317 e, portanto, os filmes apresentam a fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Não é possível afirmar, pelos resultados obtidos, que há orientação preferencial dos grãos maiores.

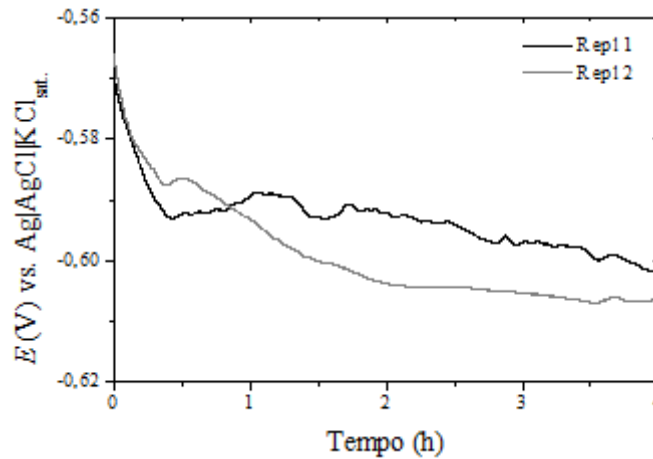
**Figura 24** – Resultados da microscopia eletrônica de transmissão para os filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



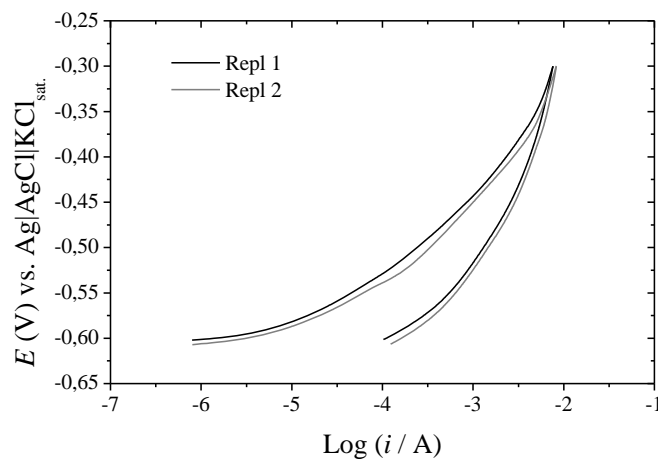
### 5.3.5 POLARIZAÇÃO CÍCLICA

Os resultados da análise potencial-tempo e de polarização cíclica para o aço 4130 sem recobrimento estão mostrados nas Figuras 25 e 26. Observa-se que o valor de OCP obtido para ambas as amostras foi de -0,6 V. Além disso, a curva CP mostra um comportamento típico para corrosão generalizada, sem regiões de passivação e transpassiva definidas, com valor máximo para a densidade de corrente da ordem de  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$ .

**Figura 25** - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 sem recobrimento.



**Figura 26** - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 sem recobrimento.

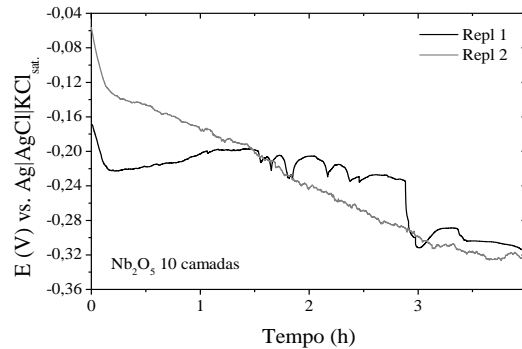


Os resultados eletroquímicos obtidos para o aço 4130 recoberto com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após 10 ciclos de deposição estão listados nas Figuras 27 e 28. Valores significativamente mais positivos foram observados para OCP após o recobrimento. Para a polarização cíclica, esta condição apresentou um valor máximo de densidade de corrente da ordem de  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , que comparado com a condição do substrato puro, representa uma diminuição na densidade de corrente de corrosão de cerca de duas ordens de grandeza. Durante a polarização do eletrodo foram observadas constantes oscilações na corrente resultante, o que pode ser devido ao ataque do eletrólito a uma superfície caracterizada por regiões de heterogeneidades ou descontinuidades do recobrimento, permitindo, desta forma, que íons cloreto atinjam a superfície do substrato metálico.

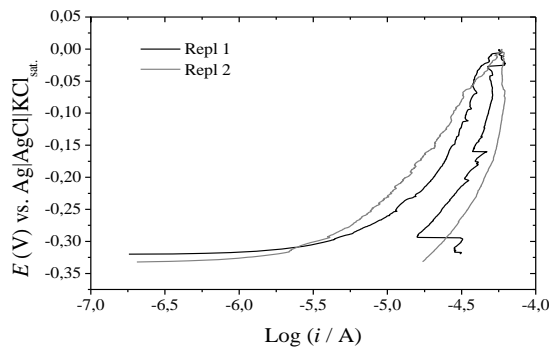
Em outras palavras, a forma das curvas manteve as características do aço sem recobrimento, ou seja, não é possível identificar regiões de passivação e

transpassivação, denotando que o comportamento eletroquímico do sistema é influenciado também pelo substrato.

**Figura 27** - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 com 10 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



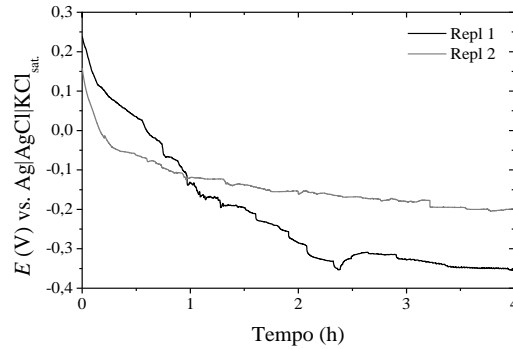
**Figura 28** - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 com 10 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



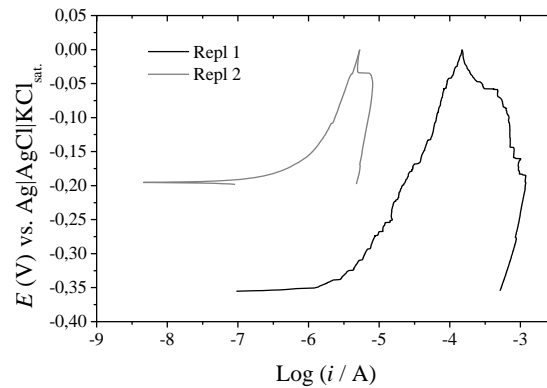
As curvas OCP e CP para o aço 4130 recoberto com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após 15 ciclos de deposição estão mostrados nas Figuras 29 e 30. Primeiramente, pode-se observar que houve perda na repetibilidade dos dados; apesar disso, o aumento na resistência à corrosão, verificado pelo aumento nos valores de OCP e pela diminuição na corrente de corrosão, é, sem dúvida, mais próximo do esperado, para todas as replicatas obtidas. O OCP variou de -0,2 V para -0,35 V de uma amostra para outra, e o pico de densidade de corrente obtido pela curva de CP diferiu cerca de 2 ordens de grandeza. Uma hipótese para tal efeito seria o fato de o eletrólito ser extremamente agressivo para o filme, e como se trata de um recobrimento poroso, como visto nos resultados das seções transversais da Figura 23, a porosidade ainda é característica da condição representada

pelo maior número de ciclos de deposição e conseqüentemente maior espessura. Isto contribui para um maior número de sítios preferenciais para o ataque pelo eletrólito.

**Figura 29** - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 com 15 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



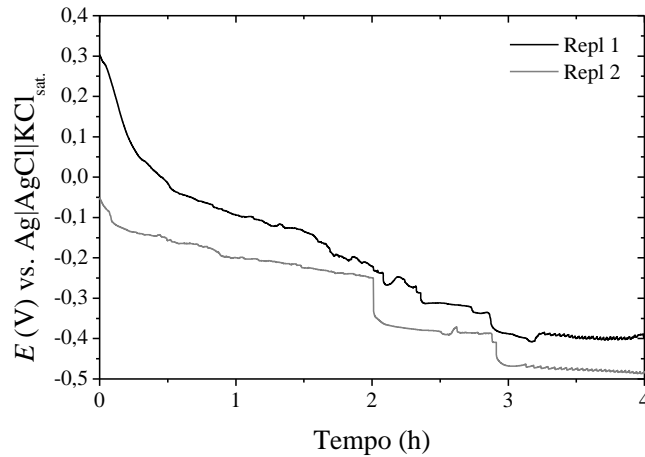
**Figura 30** - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 com 15 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



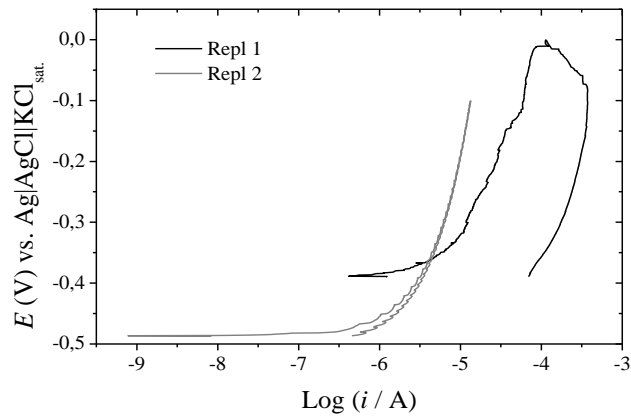
Os resultados eletroquímicos para o aço 4130 recoberto com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após 20 ciclos de deposição estão mostrados nas Figuras 31 e 32. Novamente, observa-se perda de repetibilidade dos dados: o OCP passou de -0,4 V de uma amostra para -0,5 V em outra. Da mesma forma os picos de densidade de corrente obtidos pela análise de polarização cíclica também diferiram em quase duas ordens de grandeza: na primeira replicata houve um valor máximo da ordem de 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>, ao passo que na segunda o pico foi de 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>.

Pela análise de tais resultados, pode-se observar que o revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é útil na proteção contra a corrosão do aço 4130, mesmo não sendo possível ainda atestar de forma padronizada a sua homogeneidade com respeito à morfologia e composição química, na sua adesão ao substrato de aço.

**Figura 31** - Curvas potencial-tempo para o aço ABNT 4130 com 20 camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 32** - Curvas de polarização cíclica para o aço ABNT 4130 com 20 camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



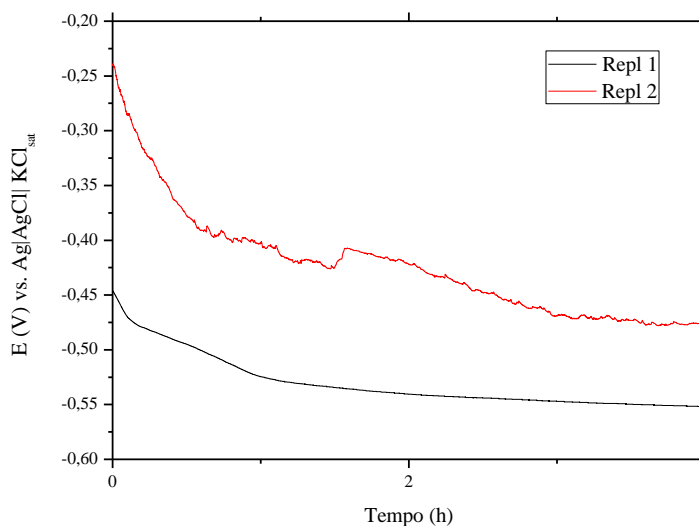
#### 5.4 SUBSTRATO DE AÇO API 5L X80 RECOBERTO COM FILME DE $\text{Nb}_2\text{O}_5$

A justificativa para a escolha de um novo substrato baseou-se principalmente no fato de que o aço ABNT 4130 é aplicado na aeronáutica, ao passo que, o API 5L X80 é um aço próprio para a fabricação de oleodutos e gasodutos; portanto, uma escolha mais lógica visando o campo de aplicação do material desenvolvido nesse trabalho. Também, o aço 4130 é muito mais susceptível à corrosão atmosférica do que o API 5L X80. Isso poderia influenciar nas propriedades de adesão do filme na interface recobrimento/substrato, diminuindo capacidade do filme em melhorar a resistência à corrosão.

Além disso, um ponto que corrobora a escolha de adotar outro ensaio para o levantamento das propriedades eletroquímicas do material foi que o ensaio de polarização cíclica, mesmo com a mudança do substrato, persistiu a falta de repetibilidade entre as replicatas, como mostrado para o levantamento do OCP para o substrato API 5L X80 sem recobrimento na Figura 33.

Para esse novo substrato, o número de depósitos foi inferior levando-se em consideração as propriedades térmicas e estruturais, o que acarretou um menor limite máximo em 4 camadas. Do ponto de vista operacional, tal mudança é viável, pois um menor número de depósitos significa maior taxa de produtividade industrial.

**Figura 33** - Curvas de potencial-tempo para o aço API 5L X80 sem recobrimento.

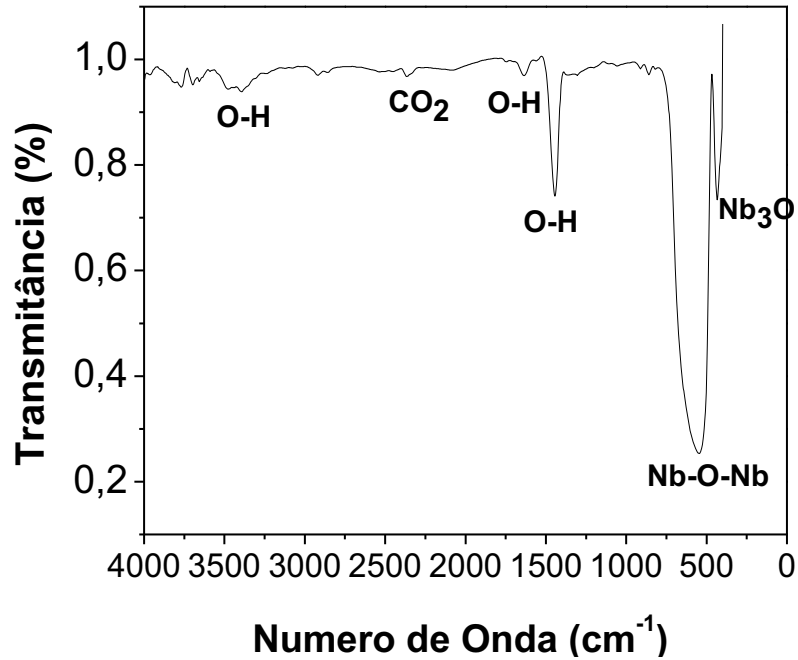


#### 5.4.1 ANÁLISE FT-IR

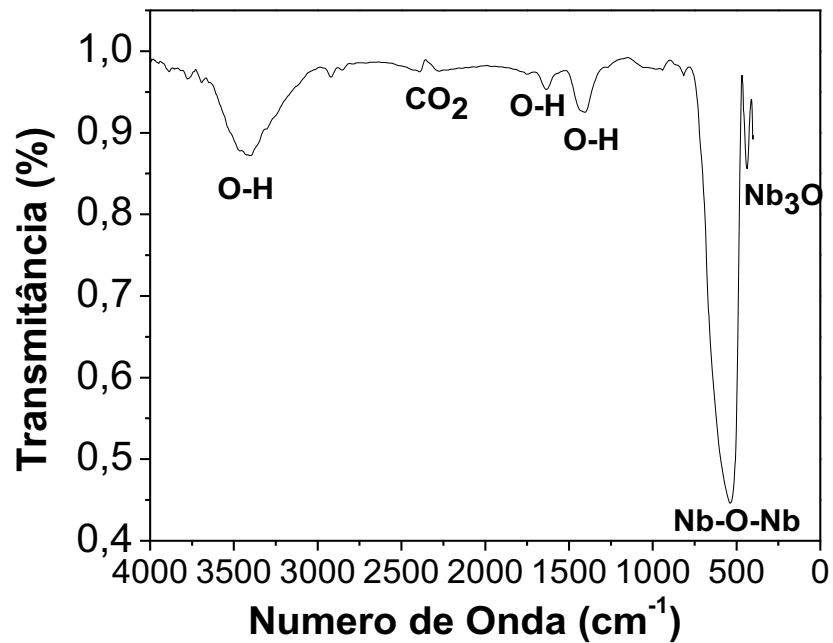
Os resultados para a análise FT-IR dos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em substrato de aço API 5L X80 para 1, 2 e 4, camadas são mostrados, respectivamente, nas Figuras 34, 35 e 36. É observado que, para todas as condições, as mesmas bandas características do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presentes nos filmes do substrato ABNT 4130 também foram identificadas aqui:  $\text{Nb}_3\text{O}$  e  $\text{Nb-O-Nb}$  *bridging*. Portanto, pode-se atestar a presença de óxido de nióbio nos filmes finos nas três condições. Além disso, é possível identificar também as mesmas bandas características do  $\text{CO}_2$  atmosférico e dos grupos O-H da água proveniente da umidade do ar.



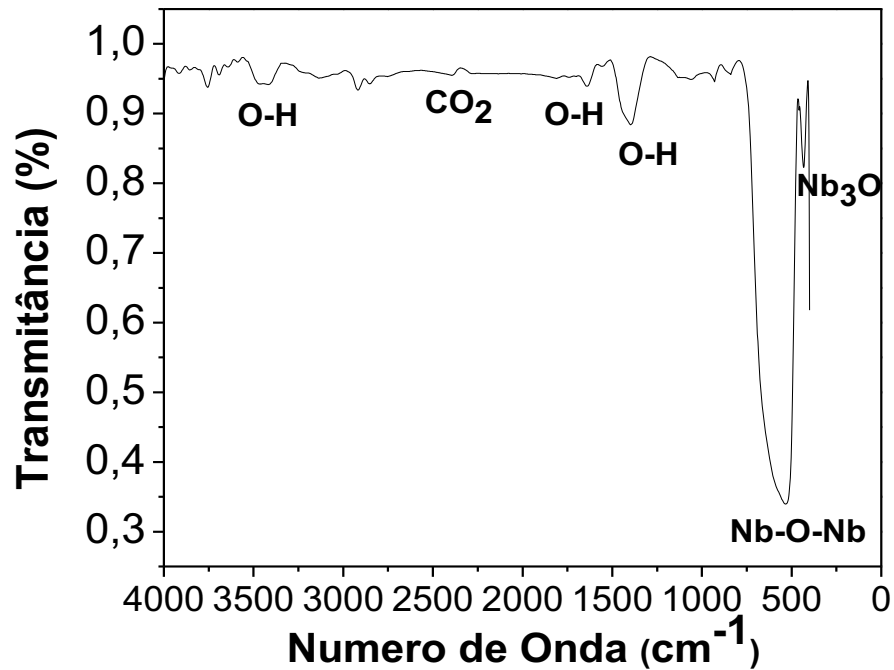
**Figura 34** - Análise FT-IR para o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (10 camadas) depositado sobre substrato de aço ABNT 4130.



**Figura 35** - Análise FT-IR para o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (15 camadas) depositado sobre substrato de aço ABNT 4130.



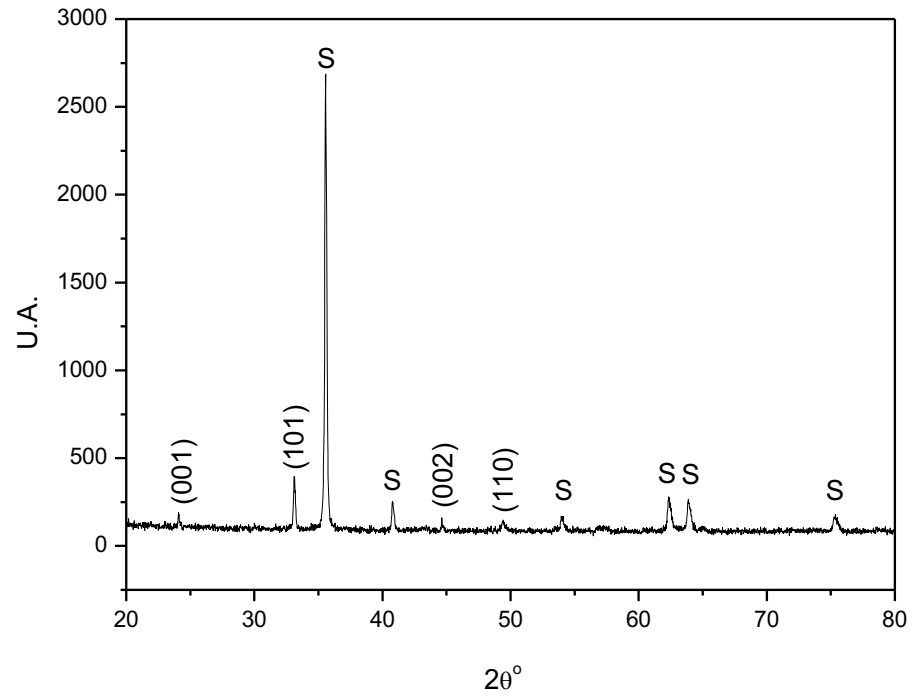
**Figura 36** - Análise FT-IR para o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (20 camadas) depositado sobre substrato de aço ABNT 4130.



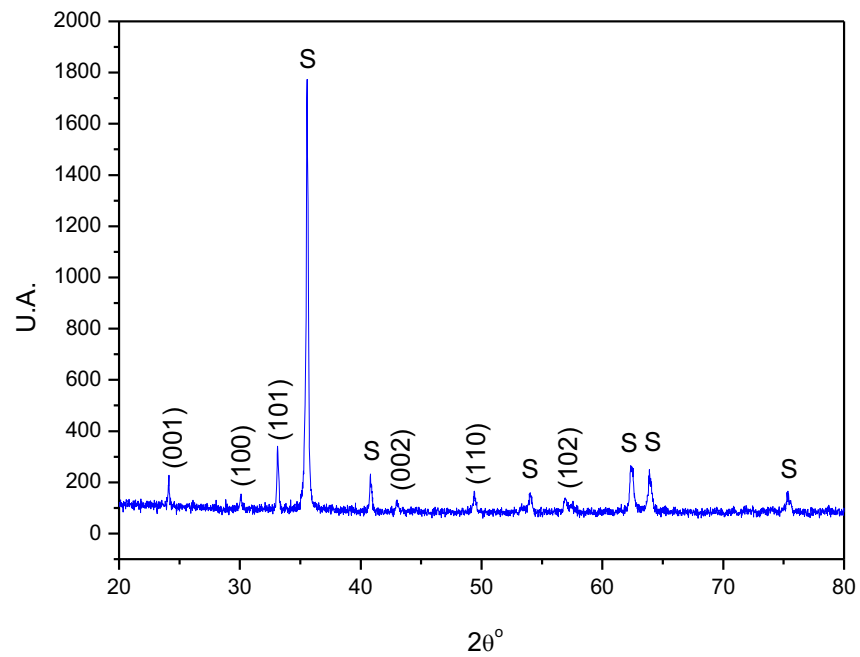
#### 5.4.2 ANÁLISE DE FORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA

Filmes com 1, 2 e 4 camadas foram depositados e seus respectivos padrões de difração de raios-X (XRD) estão ilustrados nas Figuras 37, 38 e 39. De modo análogo aos resultados obtidos para o aço 4130, os planos referentes ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal são mostrados no difratograma, além dos picos referentes ao substrato de aço API 5L X80, denotados pelo índice S. De modo análogo com relação às Figuras 19, 20 e 21, pode-se comprovar a existência de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristalino depositado também no substrato de aço API 5L X80.

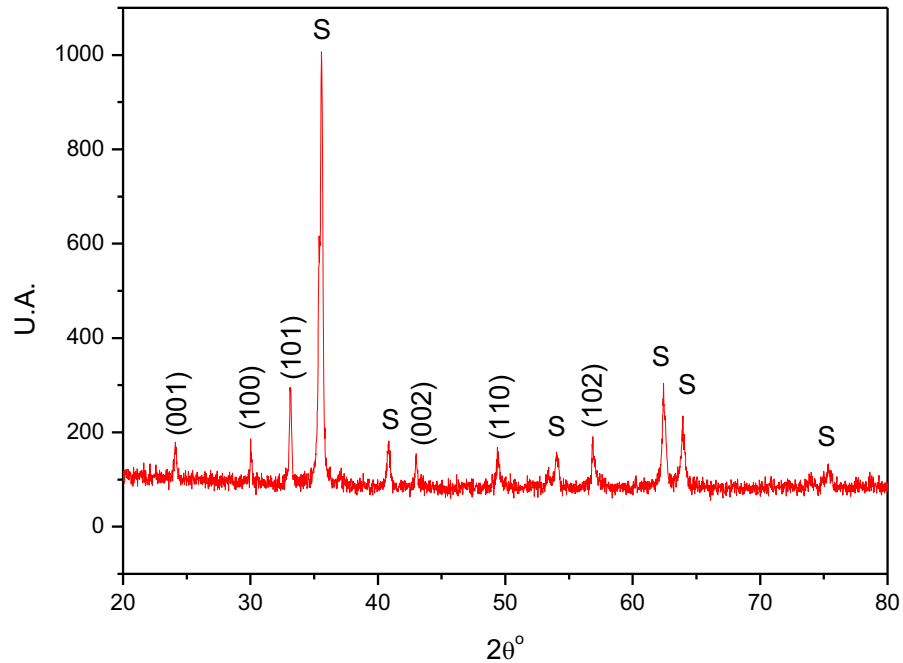
**Figura 37** - Análise DRX do filme fino de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 1 camada (substrato de aço API 5L X80).



**Figura 38** - Análise DRX do filme fino de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 2 camadas (substrato de aço API 5L X80)



**Figura 39** - Análise DRX do filme fino de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 4 camadas (substrato de aço API 5L X80)



A dependência da espessura com as constantes de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e volume da célula unitária dos filmes são mostrados na Tabela 5. Filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possuíam uma estrutura hexagonal em todas as faixas de espessura investigadas, visto que os parâmetros “ $a$ ” e “ $b$ ” possuem valores próximos, e o parâmetro “ $c$ ” possui um valor absoluto muito maior, o que, juntamente com os resultados mostrados pela análise DRX e os respectivos planos cristalográficos encontrados, comprovam a estrutura do filme fino como sendo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hexagonal. Além disso, existe uma tensão de compressão na dimensão para dentro do plano e a tensão interna diminuiu gradualmente com o aumento da espessura devido à leve diminuição no eixo “ $a$ ” e ao alongamento do eixo “ $c$ ”. Como resultado, o volume da célula unitária quase não variou. A diferença nas propriedades estruturais cristalinas e tensões internas entre os filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em substratos de liga de aço API 5L X80 originam devido à descoerência (ou seja, às diferenças entre as estruturas cristalinas do substrato e do filme) entre ambos e à diferença dos coeficientes de expansão térmica.

**Tabela 5** - Dependência das constantes de rede a, b e c e volume da célula unitária para os filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função da espessura.

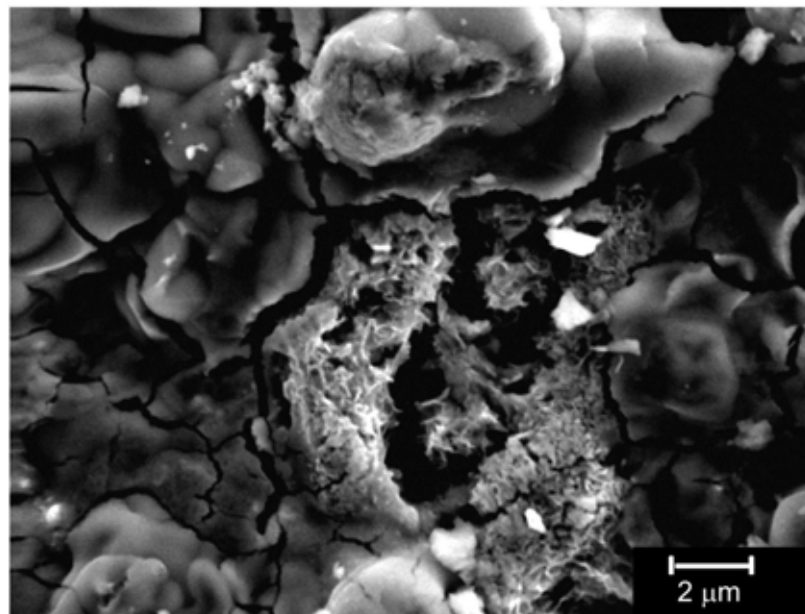
Índices de refino	Parâmetro	230	280	404
		(nm)	(nm)	(nm)
	R <sub>WP</sub> (%)	11,12	12,57	10,19
	R <sub>EXP</sub>	7,06	9,00	7,02
S	1,57	1,39	1,44	
Parâmetros de rede	a (Å)	5,4175	5,4141	5,4208
	b (Å)	5,4403	5,4377	5,4213
	c (Å)	32,7862	32,8409	32,8924
	V (Å <sup>3</sup> )	966,30	966,85	966,4
	d (g/cm <sup>3</sup> )	8,02	7,89	7,67

A Figura 40a mostra uma micrografia SEM, ilustrando a microestrutura típica de uma região do substrato sem recobrimento. As Figuras 40b-d mostram micrografias do aço revestido com óxido de nióbio através da mesma técnica, além de seus respectivos espectros EDX. As imagens mostram que os filmes contém poros com diâmetros variados, dentro da faixa de nanômetros até micrometros com grânulos irregulares. Os espectros EDX dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostram o elemento correspondente para o Nb e os picos para os elementos do metal base Fe e Mn (entre outros elementos de liga), o que confirma a natureza porosa dos filmes. Para o filme com 1 camada, aparentemente a técnica não possui sensibilidade para detectar o Nb superficial para essa condição de menor espessura. O mecanismo para a formação de poros em um filme obtido pelo método dos precursores poliméricos e depositado por “spin-coating” é atribuído ao caminho de evaporação do solvente durante o processo de calcinação. Os poros são

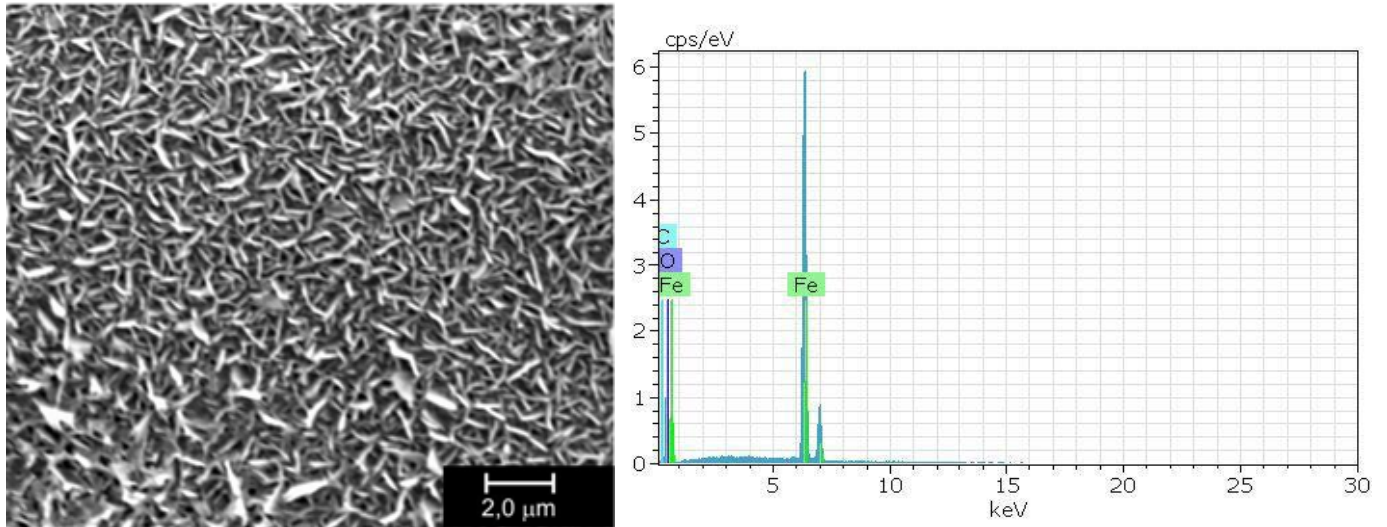
interconectados uns aos outros e não são uniformes em natureza, com o tamanho de poro variando entre os níveis micrométrico e nanométrico. A microestrutura porosa obtida depende das condições de tratamento térmico. Durante o tratamento térmico, os resíduos orgânicos foram removidos do filme, resultando em tal morfologia porosa.

Grandes diferenças podem ser observadas para diferentes números de camadas, incluindo o substrato puro sem nenhum recobrimento (somente com o intuito de diferenciar a morfologia). Conforme a espessura do filme aumenta, uma microestrutura de “nanowhiskers” distintos é claramente observada. A ausência de trincas e fissuras indica que o filme apresenta uma microestrutura uniforme. Os filmes de menor espessura apresentam uma microestrutura densa. A diferença na forma dos grãos é relacionada com a quantidade de material depositado na superfície do substrato para cristalizar os filmes. Filmes menos espessos possuem menos material para ser cristalizado e os grãos tendem a assumir uma forma de “nanowhiskers” menos alongados. De modo análogo, com o aumento da espessura, maiores quantidades de material a ser cristalizado leva a grãos “nanowhisker” mais alongados (estado de menor energia).

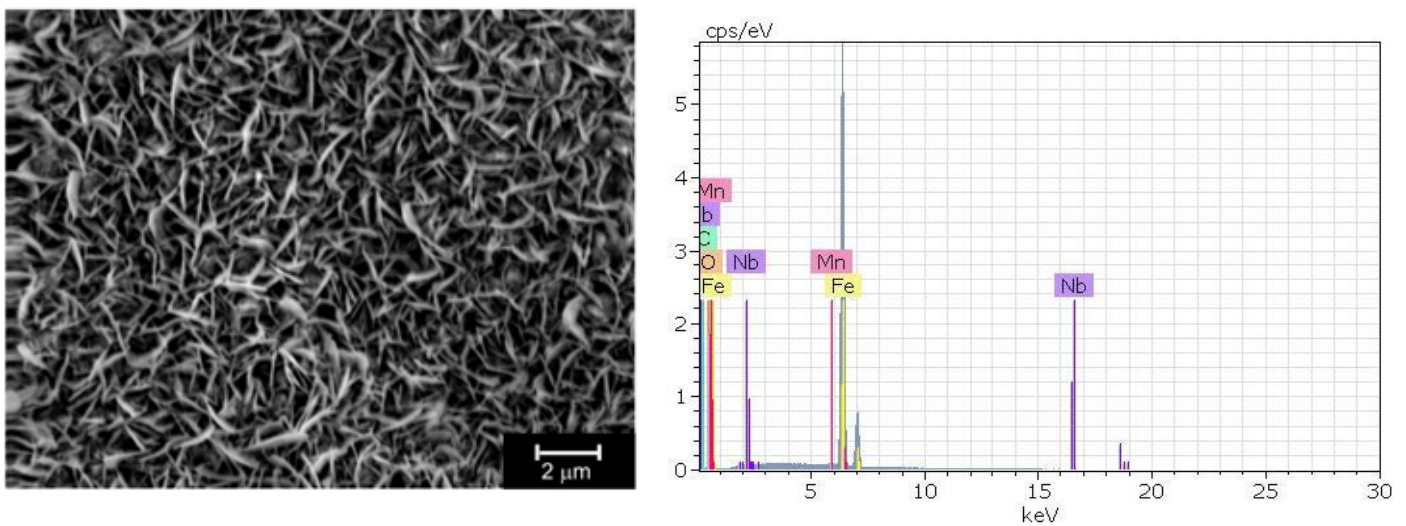
**Figura 40a** - Micrografia SEM do substrato API 5L X80 sem recobrimento (aumento 5000x).



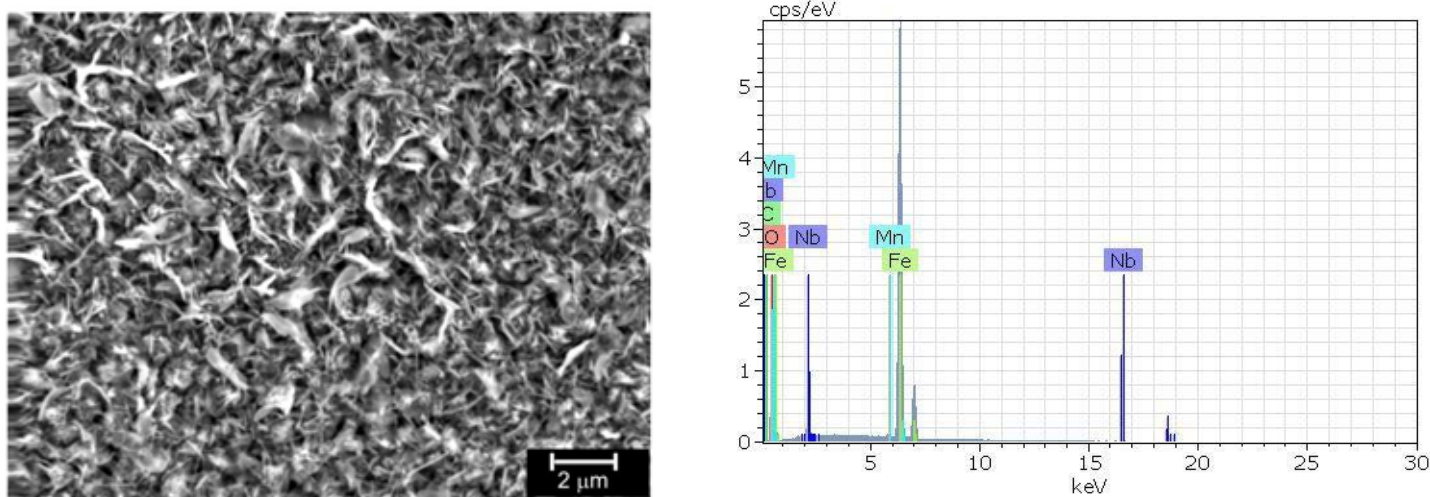
**Figura 40b** - Micrografia do substrato API 5L X80 com 1 camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (aumento 5000x) e os resultados da análise EDX.



**Figura 40c** - Micrografia do substrato API 5L X80 com 2 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (aumento 5000x) e os resultados da análise EDX.



**Figura 40d** - Micrografia do substrato API 5L X80 com 4 camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (aumento 5000x) e os resultados da análise EDX.



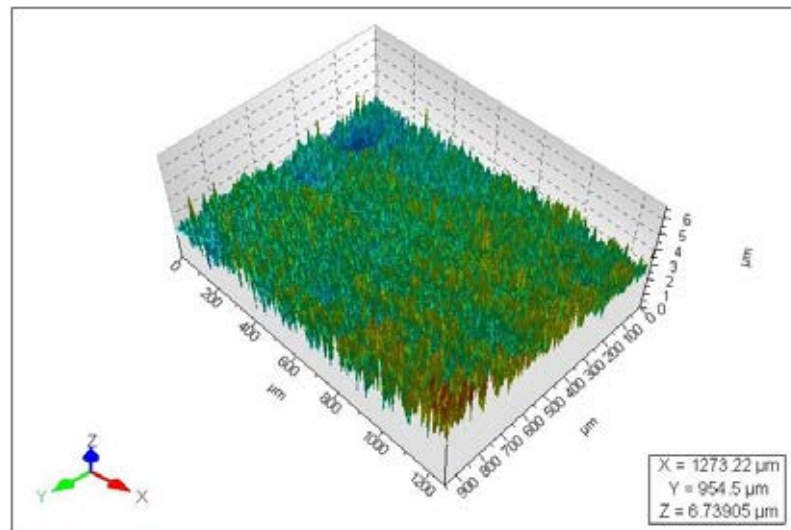
### 5.4.3 ANÁLISE DE RUGOSIDADE

Os valores de rugosidade média  $R_a$  foram analisados tomando-se 5 imagens aleatórias de 5 regiões distintas de cada superfície (cada condição de deposição) através de um microscópio óptico em modo confocal Leica DCM 3D (FEG-UNESP), e utilizando o próprio software do dispositivo para a obtenção de  $R_a$ . As Figuras 41a-d ilustram amostras da superfície de cada condição, incluindo o substrato puro. Os resultados estão sumarizados na Tabela 6, na qual os valores médios e o desvio padrão também podem ser visualizados (foram listados apenas 3 valores por condição, pois os valores máximo e mínimo de rugosidade foram descartados, para evitar discrepâncias). Tanto os valores médios de  $R_a$  quanto o desvio padrão crescem à medida que o filme aumenta de espessura até 2 camadas, e então decresce na condição de 4 camadas, indicando uma condição de saturação. O valor máximo de rugosidade obtido para 2 camadas pode ser explicado pela alta viscosidade da solução precursora e também à diferença no comportamento térmico entre filme e substrato. Enquanto o aumento na rugosidade é esperado à medida que os filmes se tornam mais espessos (SIMÕES et al, 2001), seu decréscimo no filme com 4 camadas pode ser causado pelo fato de que a alta viscosidade faz com que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositado na superfície se torna um material sólido

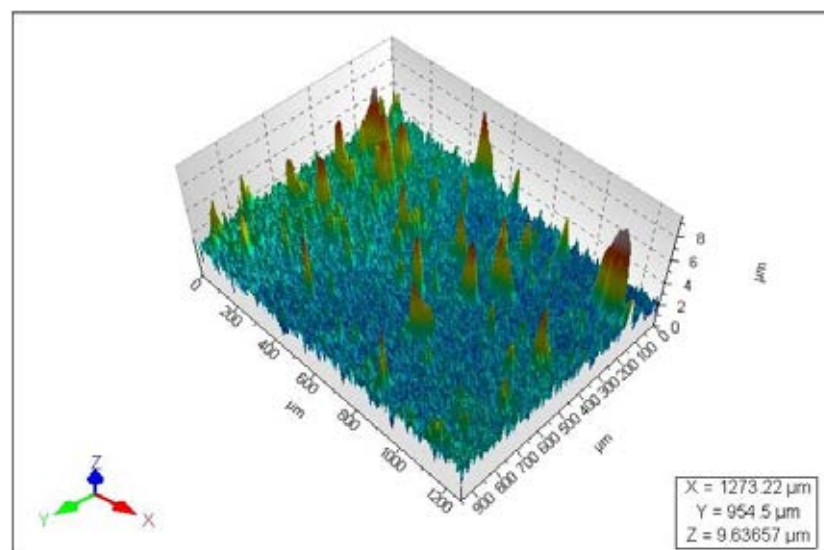


(“bulk”) ao invés de se manter como filme. A respeito da qualidade do acabamento superficial, a razão rugosidade/espessura atingiu um valor máximo para 2 camadas depositadas. O fato de a rugosidade diminuir no filme com 4 camadas indica alteração no crescimento de grão para a forma de nanowhiskers. Também há a diferença das ordens de grandeza da rugosidade (ordem de  $\mu\text{m}$ ) com relação à espessura (ordem de  $\text{nm}$ ), mostrando que a rugosidade é fortemente influenciada pelo substrato seu acabamento superficial, no caso, determinado pelo processo de preparação metalográfica.

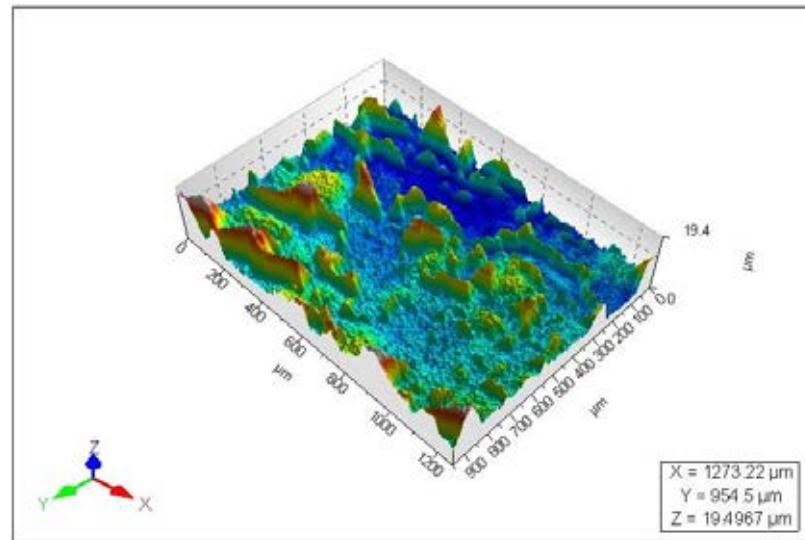
**Figura 41a** - Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 sem recobrimento.



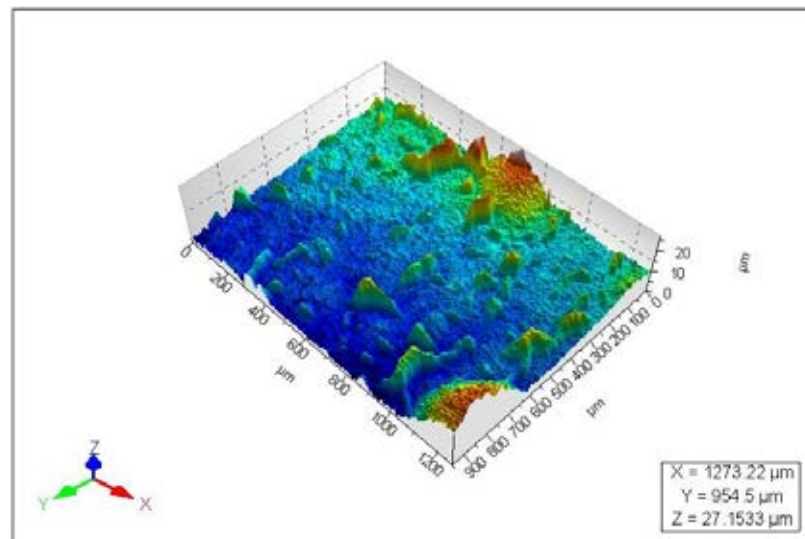
**Figura 41b** - Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 com 1 camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 41c** - Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 com 2 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 41d** - Perfil de rugosidade do substrato API 5L X80 com 4 camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



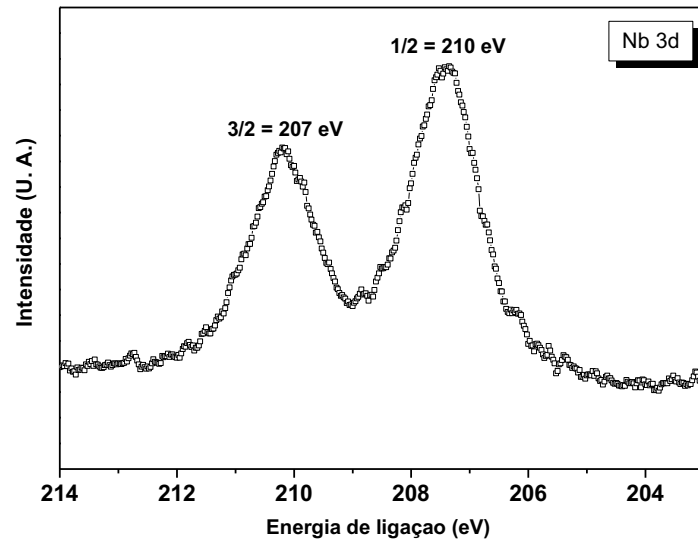
**Tabela 6:** resultados de rugosidade para as diferentes condições de deposição dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Condição	Amostra	Ra (µm)	Média (µm)	Desvio padrão
Sem recobrimento	1	0,250	0,251	0,010
	2	0,262		
	3	0,242		
1 camada	1	0,413	0,367	0,040
	2	0,342		
	3	0,346		
2 camadas	1	1,249	1,096	0,151
	2	0,947		
	3	1,092		
4 camadas	1	0,808	0,709	0,085
	2	0,661		
	3	0,658		

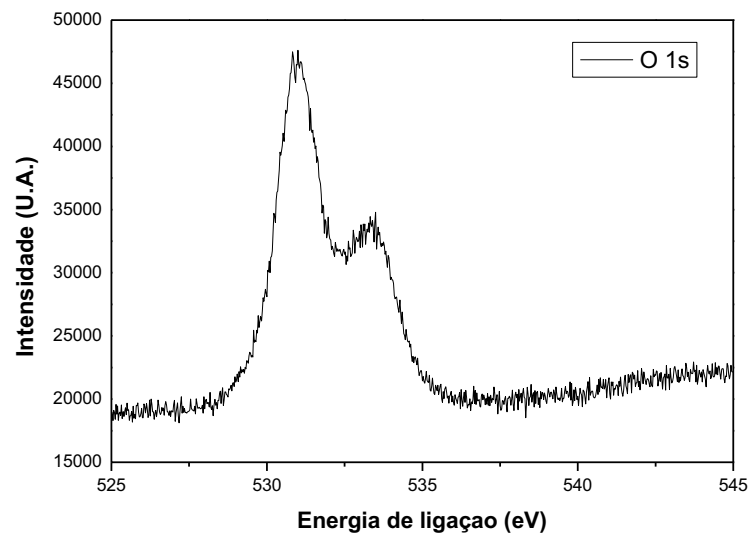
#### 5.4.4 ANÁLISE DE XPS

O estado de valência do nióbio na superfície do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado no substrato de aço API 5L X80 e tratado termicamente foi determinado por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é mostrado na Figura 42. Para fins de calibragem empregou-se o orbital do O 1s para varredura da amostra. Usualmente, assume-se que o mecanismo de condução eletrônica está relacionado à transferência de elétrons de Nb<sup>+5</sup> para Nb<sup>+6</sup>. Os componentes em dubletes do 3/2 e 1/2 spin-órbita da foto emissão do Nb 3d estão localizados em aproximadamente 207 e 210 eV, respectivamente. Os dubletes 3/2 e 1/2 spin-órbita da fotoemissão do Nb 3d foram identificados como +5. Não há evidências de Nb<sup>+5</sup> para Nb<sup>+6</sup> no sistema. A ausência de íons Nb<sup>+6</sup> sugere a redução de vacâncias de oxigênio em nossos filmes, as quais podem influenciar significativamente as propriedades dielétricas dos filmes em elevadas frequências. Estes resultados indicam que o poder de penetração de poucos nanômetros do XPS é suficiente para excluir a possível diferença entre a superfície e o interior do filme. A Figura 43 ilustra o espectro do oxigênio na região 1s, utilizado como forma de calibração da linha de base.

**Figura 42** - Espectro XPS da região Nb 3d dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 43** - Espectro XPS da região O 1s dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

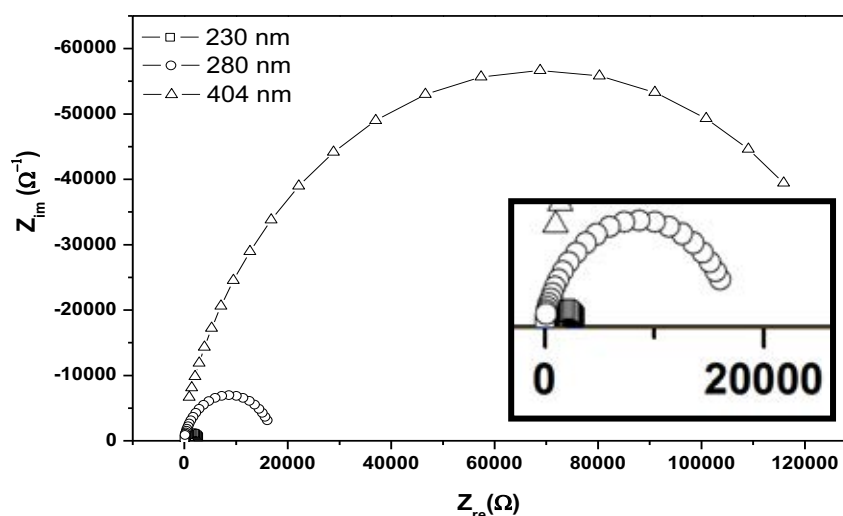


#### 5.4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Figura 44 apresenta o espectro de impedância, no formato de Nyquist obtidos para os substratos de aço API 5L X80 com filmes finos de diferentes espessuras. O aumento no diâmetro do arco indica maior resistência à transferência de carga. Isso sugere que maiores espessuras de filme promovem a formação de uma camada protetora cada vez mais eficiente. Isso é fundamental, pois indica um aumento quantitativo na

resistência à corrosão do material. Para filmes mais finos, a progressão da taxa de corrosão é muito maior. Conforme cresce a espessura do filme, as taxas de corrosão decrescem mostrando que a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  melhora o comportamento corrosivo da liga de aço utilizada como substrato. Isso faz com que a camada do filme se torne mais espessa e mais compacta. Portanto, a diferença na taxa de corrosão é causada pela diferença na composição e a quantidade de produtos de corrosão formados na superfície do aço. A camada oxidada formada é certamente densa o bastante para proteger o aço durante longas exposições ao ambiente, o que pode diminuir a dissolução anódica dos aços. A resistência à corrosão do filme mais espesso ocorre devido à presença de óxido de nióbio, e ao enriquecimento da superfície do aço com relação à concentração de nióbio. Portanto, a taxa de corrosão nesse caso é fortemente inibida. Do ponto de vista dos resultados de EIS, o filme com 404 nm de espessura (4 camadas) é o que apresenta melhor desempenho eletroquímico, pois o arco de impedância formado é 6 vezes maior do que o filme com 2 camadas, apenas adicionando-se mais dois ciclos de deposição. Além disso, como atestado pelos resultados da microscopia confocal, a rugosidade diminui de 2 para 4 camadas. Isso representa menos sítios para corrosão localizada do eletrólito, indicando um filme mais apto à aplicação como revestimento para tubulações de prospecção de petróleo *offshore*.

**Figura 44** - Gráfico de Nyquist para os filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em função da espessura, com ampliação da escala para o espectro do filme de 230 nm.

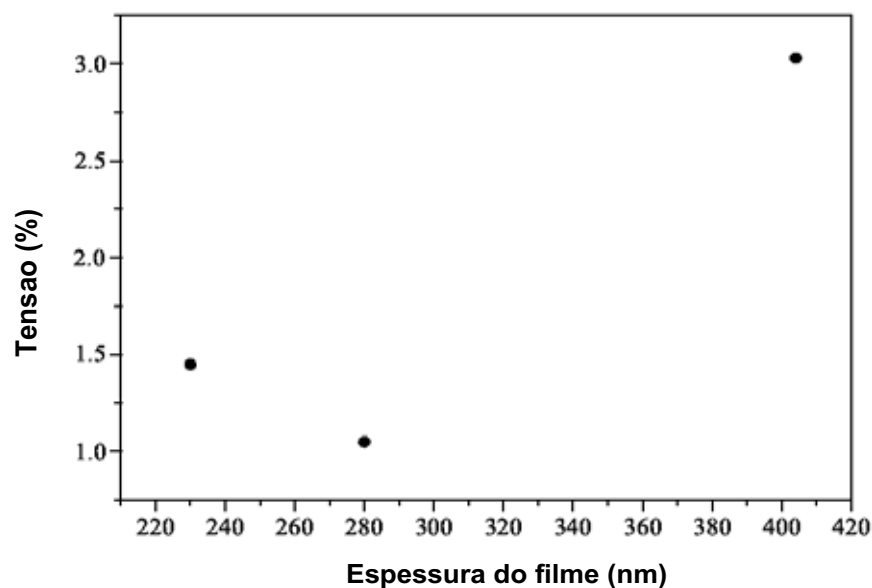


#### 5.4.6 ANÁLISE DE DEFORMAÇÃO DOS FILMES

A dependência das tensões internas com a espessura do filme é mostrada na Figura 45. Uma tensão mínima foi obtida para o filme de 2 camadas (280 nm de espessura) enquanto tensões mais altas correspondem aos valores máximo e mínimo de espessura. A origem dessa tensão nos filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é relacionada à distorção de rede (razão b/a) da fase hexagonal. A distorção de rede suprimida também pode causar tensões internas no filme (como mostrado para o filme com 404 nm de espessura) cujas medidas para cada uma das espessuras é mostrada na Figura 44 (denota-se o filme com 1 camada com 230 nm de espessura, o filme com 2 camadas com 280 nm de espessura, e o filme com 4 camadas, com 404 nm de espessura). No entanto, próximo a uma espessura de 300 nm a distorção de rede no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é reduzida, indicando que a força motriz para a geração de tais tensões é minimizada. A razão é que as tensões internas mudam a microestrutura dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Alta tensão interna corresponde a grãos menores e grosseiros e, como resultado, proporciona um aumento no número dos contornos de grão.

Portanto, o resultado das análises de deformação dos filmes é essencial no processo de definição da condição ótima na obtenção de um revestimento anticorrosivo eficiente, mas que ao mesmo tempo seja estável. Isso leva à escolha do revestimento de 2 camadas como o ideal pois, mesmo ele possuindo uma performance menor com relação ao filme de 4 camadas nos ensaios eletroquímicos, seu valor baixo para a tensão interna faz com que este seja mais estável mecanicamente. Como discutido anteriormente, a condição de 4 camadas foi escolhida como o limite superior pois a partir daí o filme não resiste às altas tensões internas e se quebra naturalmente durante o procedimento de deposição.

**Figura 45** - Percentual de tensões internas *versus* espessura dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

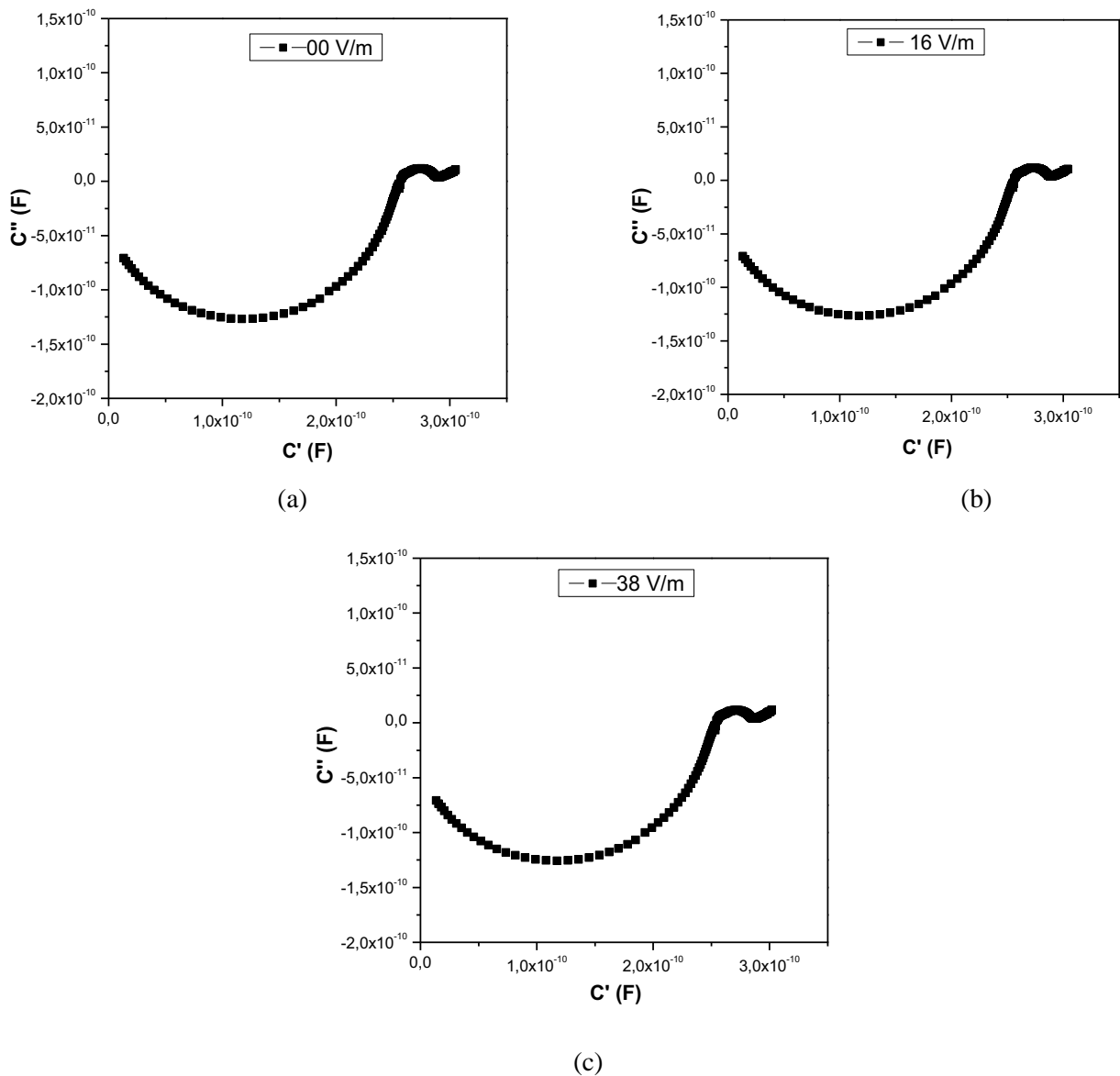


#### 5.4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

As Figuras 46, 47 e 48 mostram, respectivamente, a capacitância complexa de Bode, a parte real da capacitância em função da frequência e a parte imaginária da capacitância em função da frequência para os filmes de 2 camadas Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, variando-se o campo elétrico aplicado em 3 condições diferentes (0, 16 e 38 V/m). A escolha de tal condição para a referida análise foi feita com base no fato de que o filme foi o que apresentou a melhor relação proteção anticorrosiva/tensões internas, sendo a alternativa mais favorável para a aplicação em tubulações de prospecção de petróleo *offshore*, visto que, em condições de campo, além do ambiente corrosivo, o material também está sujeito a tensões devido às correntes marítimas. A região de alta frequência representa a junção Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/eletrodo. Por outro lado, a região de menores frequências mostra um comportamento inverso. Essa faixa representa junções grão-grão e controla a resposta de condutividade global, sendo fortemente relacionada ao mecanismo dielétrico. Além disso, o diagrama de capacitância complexa indica que a capacitância dos eletrodos é dificilmente afetada pela estrutura do filme. Tais diagramas confirmam os efeitos da interface na capacitância, de médias a baixas frequências. Tal padrão de relaxação pode ser descrito por um circuito equivalente consistente com três contribuições paralelas: o

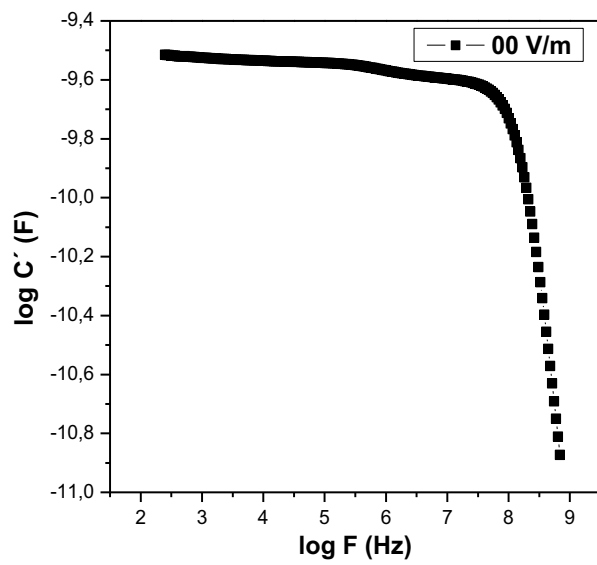
limite de alta frequência relacionado à capacitância dos contornos de grão, o incremento da capacitância complexa a frequências intermediárias relacionado à relaxação da estrutura particular encontrada na região de cargas espaciais e, finalmente, na região de baixas frequências, o termo representativo da condutância dc do dispositivo de múltiplas junções. Para aplicações práticas, é preferido que os filmes sejam menos condutivos. Isso pode ser explicado pela baixa anisotropia dos octaedros de  $\text{NbO}_6$  devido ao forte caráter covalente das ligações nióbio-oxigênio. Assim, menos condições para o aprisionamento de elétrons resultam em um filme de alta resistência.

**Figura 46** - Diagrama dielétrico de Bode para a capacitância complexa dos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 2 camadas depositados em substrato de aço API 5L X80.

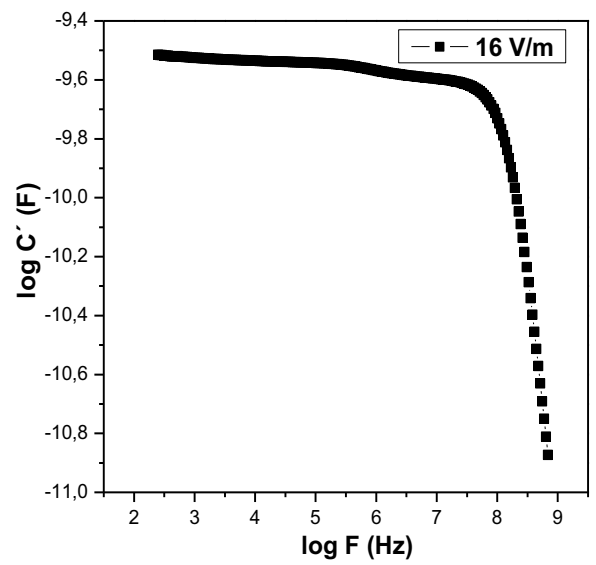




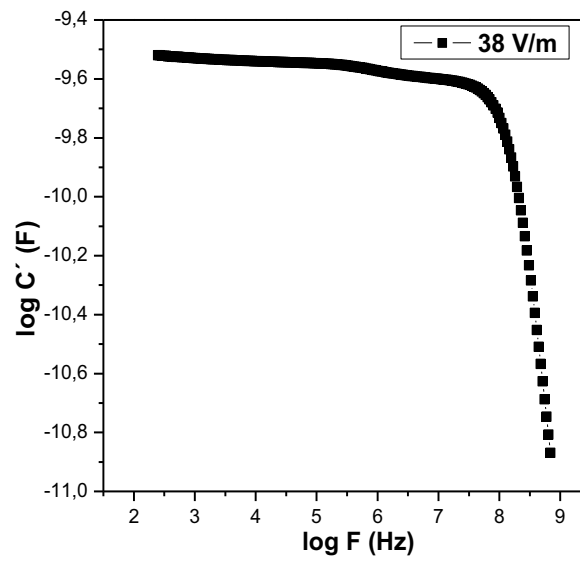
**Figura 47** - Diagrama dielétrico de Bode para a parte real da capacitância complexa dos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 2 camadas depositados em substrato de aço API 5L X80.



(a)

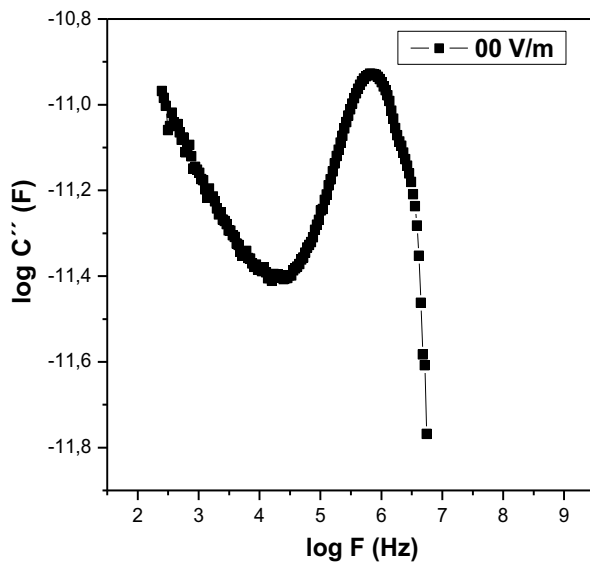


(b)

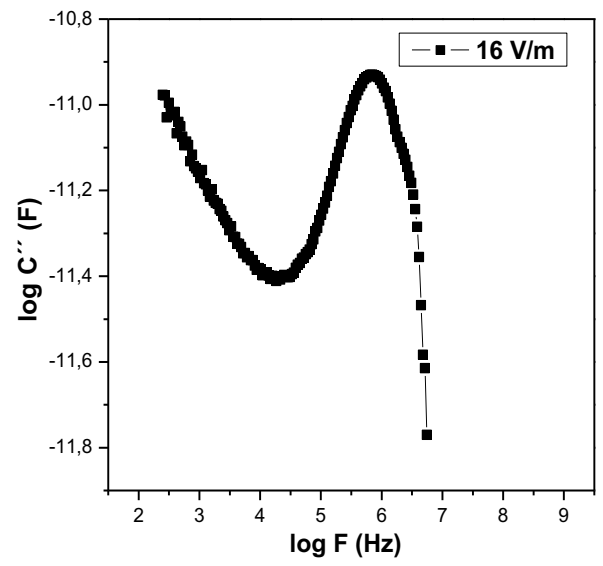


(c)

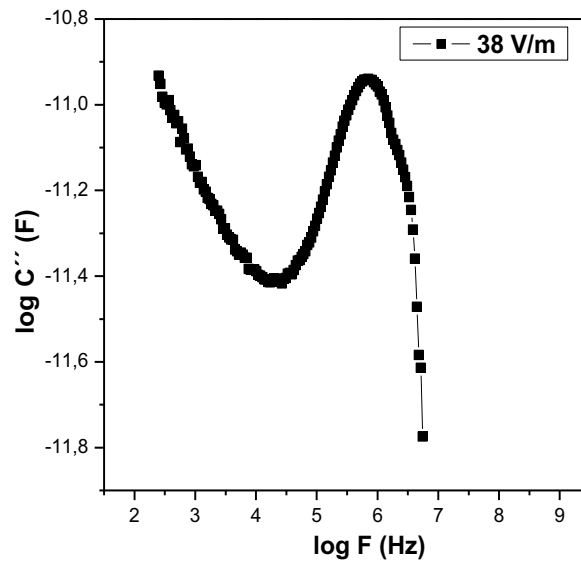
**Figura 48** - Diagrama dielétrico de Bode para a parte imaginária da capacitância complexa dos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 2 camadas depositados em substrato de aço API 5L X80.



(a)



(b)



(c)

## 6 CONCLUSÕES

Com a realização do presente trabalho, pode-se concluir que foi possível a síntese de um filme cristalino, com espessuras variadas, de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , tanto em substrato de aço ABNT 4130, quanto em aço API 5L X80, pelas técnicas de caracterização utilizadas. Tal revestimento, em ambos os casos, se mostrou apto à aplicação sugerida, a fim de proteger o material empregado (usualmente como matéria prima para a fabricação de tubulações para prospecção de petróleo *offshore*) contra ataques corrosivos ocasionados pela agressividade do ambiente marinho.

O problema ocasionado pela falta de repetibilidade na obtenção dos resultados eletroquímicos (que serviram como embasamento para a avaliação da melhoria das propriedades eletroquímicas fornecidas ao substrato pela aplicação do revestimento) foi contornado de duas formas: a substituição do substrato, de um aço aeronáutico muito susceptível à corrosão atmosférica, possivelmente prejudicando a adesão filme/substrato (ABNT 4130) para um material mais apropriado, um aço API 5L X80 (já utilizado na aplicação como material para a fabricação de tubos), também mais nobre à corrosão atmosférica; além da mudança da utilização da polarização cíclica, para a técnica de espectroscopia de impedância no estado sólido (EIS). Tais medidas contribuíram à confirmação para o aumento da capacidade do material à resistência contra à corrosão mas, além disso, com a mudança de substrato, foi possível confirmar a mudança também da microestrutura resultante do filme. Isso ocorre devido à íntima interação entre filme/substrato, já que a variação da composição química/elementos de liga presentes nos dois aços conduz a mudanças também microestruturais nesses dois materiais. Entretanto, a falta de repetibilidade deve ser devida à natureza heterogênea do filme, uma vez que foi possível obter concordância em ambas as replicatas nos ensaios eletroquímicos do substrato sem recobrimento.

Quanto ao propósito da pesquisa, em escolher um revestimento eficaz para a proteção contra a corrosão em tubulações para prospecção de petróleo/gás *offshore*, devido à sua maior espessura, o filme de 4 camadas apresentou desempenho superior como mostrado pelos resultados eletroquímicos. No entanto, uma análise mais cuidadosa, que envolveu a caracterização quanto à deformação dos filmes finos, mostrou que a condição anterior, de 2 camadas, apesar de possuir um desempenho menor quanto aos ensaios de corrosão, apresentou menor tensão interna, o que torna

essa condição mais desejável tanto quanto à estabilidade do filme, quanto em questões de processamento em escala industrial.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma preparação mais fina do substrato, a fim de diminuir os efeitos de rugosidade, gerando uma superfície mais regular para a deposição do filme fino;

- Realizar testes de maior concordância dos filmes depositados sobre substratos de aço quanto à situação real de corrosão sob tensão, a qual todas as tubulações estão expostas;

- Realizar testes qualitativos de análise da superfície corroída das amostras, como *salt spray*;

- Realizar novos testes para verificar a falta de repetibilidade no ensaio de polarização cíclica, depositando o filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em condições com maior controle sobre os parâmetros de deposição;

- Tentar outros métodos de deposição dos filmes, com outros parâmetros para o controle da espessura do filme fino formado, como deposição de camada atômica (ALD – *atomic layer deposition*) ou RF *sputtering*.

## 8 REFERÊNCIAS

ASTM G61, norma técnica. “Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys”, 2003.

BIASOTO, G. “Síntese e Caracterização de Nanoestruturas e Filmes Finos de BiFeO<sub>3</sub> Modificado com Samário visando Aplicação em Memórias de Múltiplo Estado”. 2010. 82f. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010;

BIRNIE III, D. P., Spin Coating Technique, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, 2004, pp. 49-55;

BÖTTCHER, C. J. F., BORDEWIJK, P., Elsevier, Amsterdam, 1992, Vol. II;

BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. “Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing” 1996. Elsevier, San Diego, CA, EUA;

CARDELLI, F., Materials Handbook, 2008, SPRINGER LONDON;

CHEN, W., MCCARTHY, K.G., ÇOPUROĞLU, M., O’BRIEN, S., WINFIELD, R., MATTHEWSON, A., “Temperature behavior of electrical properties of high-k lead-magnesium-nobium titanate thin films”, Thin Solid Films 520 (2012) 4523-4526;

DNPM.

<[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5481](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5481)>. Acessado em 15 de agosto de 2014;

EMSILIE, A. G., BONNER, F. T., PECK, L. G., “Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk”, Journal of Applied Physics **29** (1958) 858;

FANG, T. T., SHIAU, H. K., J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 2072;

FELTON E.J., “Binary oxide systems of niobium pentoxide with oxides of common niobium alloying elements”, J. Less Common Metals 9 (1996) 206–213;

FOSCHINI, C. R., RAMIREZ, M. A., SIMÕES, S. R., VARELA, J. A., LONGO, E., SIMÕES, A. Z., Ceramics Internation 39 (2013) 2185-2195;

FUJITA, N., BLADESHIA, H., KIKUICHI, M., “Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel”, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 12 (2004) 273–284;

GALVÃO S.B., LIMA A.C., DE MEDEIROS S.N., SOARES J.M., PASKOCIMAS C.A., “The effect of morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by the Pechini method”, Materials Letters 115 (2014) 38-41;

GATEHOUSE B.M., WADSLEY A.D., Acta Crystallographia 17 (1964) 1545-1554;

GENTIL, V. “Corrosão”, pp 210, 1996. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro;

- GRAHAM, R. A., SUTHERLIN, R. C. W. C., “Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications”, Niobium Science and Technology, pp 337 – 355. TMS, 2001;
- GRIGOREVA, V. V., GOLUBEVA, I. V., Russ. J. Inorg. Chem 20 (1975) 705;
- GUO, J. et al, Corrosion Science 51 (2008) 242-251;
- HAYASHI, T., OJI, N., MAIWA, H., Jpn. J. Appl. Phys 33 (1994) 5277;
- HILL, R. J., HOWARD, C. J. “Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the rietveld method”. J. Appl. Cryst. 20 (1987) 467-474;
- HOOGENDOORN, T.M., SPANRAFT, M.J., “Quantifying the effect of microalloy elements on structures during processing”, Proc. Conf. Microalloy. 75 (1977) 75–85;
- JONSCHER, A. K., Solid-State Electron. 33 (1990) 737;
- KAMADA, K. et al, Electrochimica Acta 49 (2004) 321–327;
- KESTENBACH, H. J., PETERMANN, J. “Morphology, structure and lattice defects in thin films of syndiotactic polystyrene”, Acta Polymerica 45 (1994) 294-300;
- KO, H.Y.Y., MIZUHATA M., KAJINAMI A., DEKI, S., J. Mater. Chem. 12 (2002) 1495;
- KOCH, G. H. et al. Metals Handbook: Corrosion, 9 ed., v. 13, ASM International, Metals Park, OH, 1998, p. 1004;
- MANFROI, D.C.R. “Síntese de filmes finos do Sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos”. 2009. 86f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009;
- MARADUDIN, A. A., MILLS, D. L., “Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium I the presence of surface roughness”, Phys. Rev. B 11 (1975) 1392;
- MARDARE, A.I., LUDWIG, A., SAVAN, A., HASSEL, A.W., “Electrochemistry on binary valve combinatorial libraries: niobium tantalum thin films”, Electrochimica Acta 140 (2014) 366-375;
- MARIANO C., JUNIOR A. F. F., “Desenvolvimento de revestimentos de nióbio resistentes a elevadas temperaturas depositados por aspersão térmica”, Universidade Federal do Paraná, 2007;
- MARIANO, C., “Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2008;
- MELCHERS, R. E., Corrosion Science 45 (2003) 2609-2625;

MEYER, L., HEISTERKAMP, F., MUESCHEBORN, W., “Columbian titanium and vanadium in normalised, thermomechanically treated and cold rolled steels”, Proc. Conf. Microalloy. 75 (1977) 153–167;

MIAGAVA, J. “Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia”. 2009. 66f. (Trabalho de Graduação) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009;

MOHAMMADI, S., ABDIZADEH, H., GOLOBOSTANFARD, M.R., “Effect of niobium doping on opto-electronic properties of sol-gel based nanostructures indium tin oxide thin films”, Ceramics International 39 (2013) 4391-4398;

NAGARAJAN, S. et al. Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 363–366;

NICO, C. et al, “Sintered NbO powders for electronic device applications”, The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 4879-4886;

NOURI, E., SHAHMIRI, M., REZAIE, H.R., TALAYIAN, F., “A comparative study of heat treatment temperature influence on the thickness of zirconia sol-gel thin films by three different techniques: SWE, SEM and AFM”, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 3809-3815;

PARK, B.H, HYUN, S.J., BU, S.D, NOH, T.W, LEE, J., KIM, H.D, Appl Phys Lett. 74 (1999);

PECHINI M.P., Patente dos Estados Unidos No. 3330697, 11 de julho de 1967;

PETROBRAS. <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/batemos-sucessivos-records-de-producao-no-pre-sal.htm?gclid=CKqPyuWMu74CFZJr7AodwCgAIA>>. Acessado em 15 de agosto de 2014;

POURBAIX, M., “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, Pergamon Press, Elmsford, New York, 1966;

RAMÍREZ, G. et al, Applied Surface Science 257 (2011) 2555-2559;

RAMÍREZ, G. et al, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2714-2721;

ROJAS, P. N., RODIL, S. E., Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 1443-1458;

ROSARIO A.V., PEREIRA, E.C., “Influence of crystallinity on the Li<sup>+</sup> intercalation process in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films”, J. Solid State Electrochem (2005) 9 665-673;

SILVA J. M., JUNIOR, R. O., PAREDES R. S. C., OLIVEIRA, J. A., TERSARIOL L. H., ANDRADE, F. C., Decimo Tercer Encuentro Regional Iberoamericano de Cigré, 2009;

SIMÕES, A.Z. et al., Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1151-1157;

SIMÕES, A. Z., RAMIREZ, M. A., RICCARDI, C. S., LONGO, E., VARELA, J. A. Ferroelectric properties and leakage current characteristics of Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin

films prepared by the polymeric precursor method. *Journal of Applied Physics*, v.98, 2005;

SIMÕES, A.Z., RIES, A., RICCARDI, C. S., GONZALEZ, A. H., ZAGHETE, M. A., STOJANOVIC, B. D., CILENSE, M., VARELA, J. A. Potassium niobate thin films prepared through polymeric precursor method. *Ceramics International* 58 (2004) 2537-2540;

SOUZA, A. R. et al. “Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica”. São Paulo: Departamento de Engenharia Química (FASB), 2005;

TAIT, W.S., “An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists”. PairODocs Publications, 1994.

TECHNISHES HANDBUCH- Instrument Manual NETZSCH-Thermal Analysis, 19 p.;

VÁZQUEZ, R.M., MOZALEV, A., LLOBET, E., “Fast response hydrogen microsensor based on semiconductor niobium-oxide nanostructures via smart anodizing of Al/Nb metal layers”, *Procedia Engineering* 87 (2014) 811-814;

VELTEN, D., EISENBARTH E., SCHANNE N., BREME, J., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15 (2004) 457;

WACHTMAN, J. B., HABER, R. A., “Ceramic Films and Coating”, 1993. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, EUA;

WEST, A. R., ADAMS, T. B., MORRISON, F. D., SINCLAIR, D. C., *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1439;

WIKIPEDIA, 2014. <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Microscopia\\_confocal](http://pt.wikipedia.org/wiki/Microscopia_confocal)>. Acessado em 10 de novembro de 2014;

WOLYNEC, S. “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003;

YAZAWA, Y., OZAKI, Y., KATO, Y., “Development of ferritic stainless steel sheets with excellent deep drawability by 111 recrystallization texture control”, *JSAE Rev.* 24 (2003) 483–488;

YOO, J.E., PARK, J., CHA, G., CHOI, J., “Micro-length anodic porous niobium oxide foi lithium-ion thin film battery applications”, *Thin Solid Films* 531 (2013) 583-587.