

Estudo morfológico e eletroquímico do efeito de corrosão de eletrólito baseado em fertilizantes do tipo cloreto de potássio e ureia sobre substratos de aço estruturais SAE 1020 recobertos com filmes de dióxido de titânio crescidos via sputtering em gaiola catódica dupla

Morphological and electrochemical study of the effect of electrolyte corrosion based on potassium chloride and urea fertilizers on SAE 1020 structural steel substrates covered with titanium dioxide films grown by sputtering in a double cathodic cage

Gustavo Pimentel Donatti ¹, Leonardo Cabral Gontijo ¹

¹ Laboratório de Plasma – LabPlasma, PROPEMM/ IFES, CEP: 29040-780, Vitória, ES, Brasil
e-mail: gdonatti@hotmail.com; pleoog@gmail.com

RESUMO

Filmes de titânio dopados e não dopados com carbono foram depositados sobre substratos de aço SAE 1020 e substrato de vidro, utilizando a técnica de sputtering em gaiola catódica dupla a fim de verificar a sua influência sobre as propriedades físicas estruturais, dureza, e de taxas de corrosão em meio saturado de fertilizantes do tipo cloreto de potássio e ureia obtidos na VALE S.A. Foi utilizado como atmosfera interna do reator apenas o hidrogênio, em um fluxo de 200 sccm, a uma temperatura 260 °C, com pressão de 0,7 Torr, por um tempo de 06 horas. Com uso de microscopia confocal foi possível medir as espessuras dos filmes depositados sobre as superfícies dos substratos. Ensaios eletroquímicos foram utilizados para polarização e identificação das taxas de corrosão das amostras. A Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva forneceu dados sobre a homogeneidade do filme e características estruturais e sua morfologia. As medidas de dureza foram obtidas com a nanoindentação instrumentada. De maneira geral, os filmes obtidos tiveram ganhos de resistência à corrosão devido ao filme crescido de até $597,71 \pm 151$ nm, resultando em redução na taxa de corrosão em potenciais positivos. As amostras obtiveram ganhos de dureza acima de 17% no filme de titânio identificado no MEV, apresentando-se como alternativa vantajosa para aplicação em ambientes de trabalho com fertilizantes.

Palavras-chave: Titânio, Fertilizantes, Polarização, Nanodureza, Microscopia Confocal.

ABSTRACT

Films of titanium and carbon-doped titanium were deposited on SAE 1020 steel substrates and glass substrate using the double cathodic cage sputtering technique to verify their influence on structural physical properties, hardness, and corrosion rates in saturated fertilizer environment. Hydrogen was used as atmosphere only inside on reactor, in a flow of 200 sccm, at a temperature of 260 °C, with a pressure of 0.7 Torr, for a time of 06 hours. Using confocal microscopy, it was possible to measure the thickness of the films deposited on the substrate surfaces. Electrochemical tests were used to polarize and identify the corrosion rates of the samples. The Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy Spectroscopy provided data on the homogeneity of the film and structural characteristics and its morphology. Hardness measurements were obtained with instrumented nanoindentation. In general, the films obtained had gains in corrosion resistance due to the film

grown up to 597.71 ± 151 nm, resulting in a reduction in the corrosion rate in positive potentials. The samples obtained hardness gains above 17% in the titanium film identified in the SEM, presenting itself as an advantageous alternative for application in working environments with fertilizers.

Keywords: Titanium, Fertilizers, Polarization, nanohardness, Confocal Microscopy.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as empresas apresentam uma competitividade em crescimento vertiginoso, sendo necessário o aumento de produtividade para manter seus lucros. Para isso, as empresas devem investir continuamente em melhorias de equipamentos, pessoas e procedimentos para que elas permaneçam fortalecidas e dinâmicas frente à concorrência mundial.

Durante a produção e transporte de fertilizantes, praticamente todos os tipos de problemas de corrosão são encontrados (Figura 1), sob as condições prevaletentes de temperaturas e pressões elevadas, a presença de produtos químicos muito corrosivos e os subprodutos manipulados, altas velocidades de fluidos, abrasão, erosão, etc. Para situações corrosivas normais, recomendações para a escolha ideal de materiais para manusear diferentes produtos, com ou sem medidas adicionais de proteção contra corrosão, estão disponíveis na literatura, juntamente com as especificações para sistemas inibidores ótimos. No entanto, na prática, a escolha e aplicação do sistema apropriado não é tão simples, pois as condições de trabalho são severas e variadas [1].



Figura 1: Processos corrosivos em ativos portuários da VALE S.A obtidos pelo Autor em 2019: (a) Esticador de esteira de escavadeira; (b) e (c) Treliça de transportador de correia; (d) e (e); Apoio galeria treliçada e (f) Coluna de deck de transportador de correia.

Uma nova técnica vem sendo estudada tanto nos tratamentos de nitretação como no de deposição de filmes. Essa técnica, que também é um tipo de deposição física, consiste em um reator a plasma com uso de gaiola catódica. Tal técnica, se comparada com os outros processos de deposição, apresenta custo muito mais baixo, porque o equipamento utilizado é um reator a plasma convencional que não precisa de alto vácuo, em comparação com outros processos supramencionados. A técnica com gaiola catódica foi desenvolvida baseada nos estudos de tela metálica [2], para reduzir os inconvenientes como efeito de borda e de cátodo oco, possibilitando o tratamento de peças com geometria complexa.

O uso do titânio como elemento de deposição é vantajoso por ser um elemento que se combina com oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono e ferro. Além de atender de forma qualificada aos requisitos de corro-

são, o titânio é mais comumente utilizado nas pesquisas de filmes de revestimento em brocas, parafusos, tubos e pintura (TiO_2), sendo também utilizado em setores industriais de aviação devido às suas excelentes propriedades, como alta tensão específica, boa resistência à corrosão, baixa densidade e boa resistência à oxidação em temperaturas menores do que 600°C [3].

O intuito do presente trabalho é investigar os potenciais ganhos de resistência ao desgaste por corrosão em aços de baixo teor de carbono aplicados em equipamentos de movimentação de carga na indústria da cadeia produtiva e de logística de fertilizantes, com uso de técnicas de ensaios eletroquímicos, identificando a correlação com sua composição de filme de titânio ou dopado com carbono superficial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As matrizes de deposição dos filmes de titânio definidas foram os substratos de vidro de borossilicato da OLEN (Kasvi, São José do Pinhais, Brasil) com dimensões de 50 mm x 26 mm x 1 mm e os substratos em SAE 1020 de 30 mm x 20 mm x 3mm passando pelo processo de lixamento, em 5 etapas, das granulometrias de 80 até a de 1500 e por polimento em alumina de 1 μm e 0,3 μm . Os substratos, em seguida, foram limpos com banho de acetona para análise e secas com auxílio de soprador de ar quente.

As deposições dos filmes foram realizadas em um reator a plasma pulsado da marca SDS Plasma (São José do Pinhais, Brasil). O equipamento é constituído por uma câmara de vácuo feita em aço inoxidável com as dimensões de 700 mm de altura por 500 mm de diâmetro e pedestal, fonte de tensão pulsada com potência máxima alcançada de 600 V e frequência de 4 kHz. As pressões de trabalho foram controladas através da variação de vazão com a manobra de válvula manual até a convergência da pressão desejada, por meio de uma bomba de vácuo mecânica da marca Laco Technologies - W2V40 (Salt Lake City, EUA), podendo atingir pressões abaixo de 1 torr. Para o controle do fluxo de gases, são utilizados fluxímetros da marca MKS modelo 902B Piezo (Andover, EUA), no qual é estipulado o fluxo requerido em sccm por meio do painel de controle do reator (SDSFLUX, São José do Pinhais, Brasil). O controle de temperatura é realizado por meio de um termopar posicionado sobre o cátodo. Os tempos de tratamentos são contados a partir do instante em que se alcança a temperatura estipulada para cada fase do tratamento.

A continuação da preparação é com o posicionamento da gaiola dupla de Titânio com grau de pureza II no interior do reator, tal como demonstrado na Figura 2, configurada para a maximização da produção de íons e espécies ativas. A gaiola é constituída por furos uniformemente distribuídos ao redor e passa a ter quatro tubos fixados na lateral, tampa de titânio, também perfurada e ainda, foi acrescentado uma tela com limas e arames enrolados do mesmo material dentro dos tubos laterais. A dopagem para enriquecimento de carbono na superfície foi feita com a adição de granulado de carvão ativado nos quatro tubos da parede lateral.

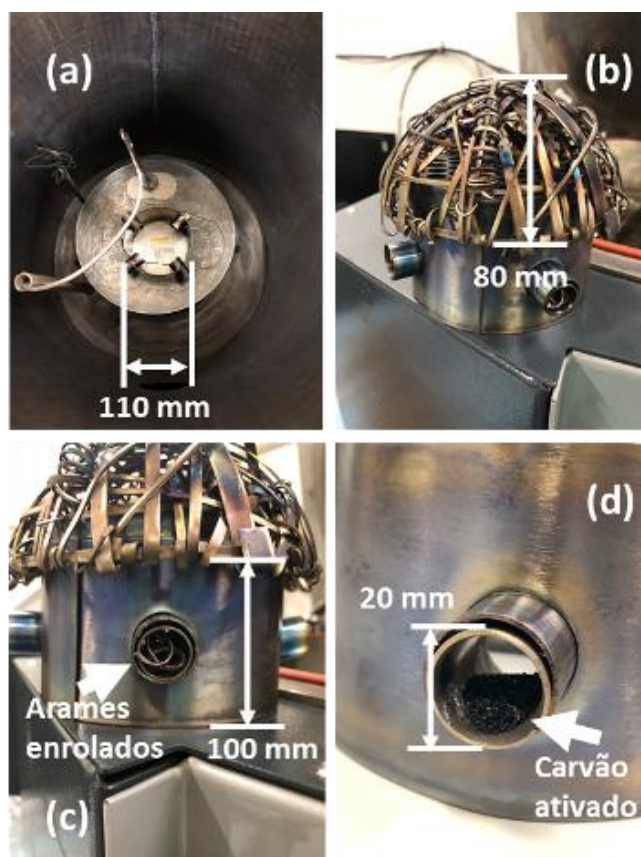


Figura 2: Preparação da gaiola catódica e amostras no reator de plasma (a) Amostras posicionadas sobre isolante e dentro do tubo de titânio; (b) Gaiola catódica dupla com tubos laterais e tampa de geometria complexa; (c) Tubos com malhas de titânio inseridas; (d) Tubos com carvão ativado inserido.

A deposição foi executada com o plasma em temperatura controlada de 260°C por 6 horas e pressão de $0,7 (\pm 0,1)$ Torr, sendo o fluxo de hidrogênio de 200 sccm.

A caracterização das espessuras dos filmes foi realizada através das topografias obtidas por microscopia confocal, para isso utilizou-se o equipamento Leica DCM 3D (Leica Geosystems do Brasil, São Paulo, Brasil) com uma lente EPI 50X 0.9-L. A metodologia foi a utilização de fita térmica de poliamida, colada ao vidro e pequena gota de óxido de titânio depositada na superfície, possibilitando a formação de um degrau [4, 5].

A técnica de nanoindentação é utilizada para conhecer as propriedades mecânicas de materiais, em pequenas escalas ou próxima a superfície com o uso do nanodurômetro, neste trabalho foi utilizado o DUH-211S da SHIMADZU (Kyoto, Japão), equipado com ponteira Vickers e com carga variável. Para o ensaio, foi utilizada uma carga de 20 mN e tempo de relaxação de ponteira Vickers de 15 segundos [6].

Os ensaios eletroquímicos, a curva de polarização foi obtida através do uso do Galvanostato/Potenciostato Autolab AUT86752 (Metrohm Autolab, Utrecht, Holanda), com interface computacional NOVA 2.1. O procedimento experimental consistiu numa varredura potenciodinâmica num intervalo potencial de -1V até 1,5V em degraus de 0,005V e taxa de 0,001 V/s em relação ao potencial de equilíbrio da amostra e uma resposta de análise a variação de frequência entre 100kHz até 10mHz com 10 frequências por década e amplitude de onda de 10 mV para perturbação [7, 8].

O eletrólito utilizado foi uma solução de fertilizantes coletados no terminal de logística depositados sobre as estruturas de forma ocasional, a fim de representar de forma qualitativa o sistema em que as amostras estão inseridas. Assim, foi elaborada uma solução em massa de 15% de fertilizantes, dos quais 15% são de Cloreto de Potássio (KCl) e 85% são de Ureia ((NH_2) $_2$ CO), conforme a proporção da amostra coletada em campo, sendo diluídas em 1 litro de água pura destilada. Os ensaios foram realizados imersos em 40 ml da solução.

A medida de potencial de circuito aberto em função do tempo foi em realizada para identificação do ponto de referência, onde não há fluxo de corrente entre o potenciostato e o eletrodo de referência, em seguida, o ensaio de polarização foi iniciado com a varredura programada e constante do potencial do sistema, estimando os potenciais de passivação e quebra de camada passiva, identificando assim o potencial de corrosão da amostra e sua taxa de crescimento [8].

As análises por MEV são utilizadas para caracterização morfológica de superfícies, enquanto as análises de EDS são utilizadas para microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra. As análises foram realizadas com o uso MEV CARL ZEISS EVO MA10 (Oberkochen, Alemanha) e metalização por sputtering das amostras de vidro com película de ouro com o uso do Sputter Q150R ES da Quorum Technologies (East Sussex, Inglaterra) [9].

3. RESULTADOS

O aspecto visual do plasma pode ser observado na Figura 3, onde os elementos inseridos, como a sobre tampa de malhas com geometria complexa e tramas internas nos tubos laterais, acarretaram em diversos cátodos ocos, sem padrão definido ao longo do tempo em sua posição geométrica na gaiola. Isto demonstra que o efeito de cátodo oco é recorrente em diversos modelos de geometria, alcançando uma maior produção de íons e espécies ativas na gaiola, tendo assim o sputtering intensificado [9- 11].



Figura 3: Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola dupla.

As amostras após o tratamento com crescimento de filme de dióxido de titânio (TiO_2) apresentam uma coloração superficial variando do centro para a periferia em tons dourados e variações de tons visíveis de efeitos de borda, já para a lâmina de vidro é quase imperceptível a olho nu o filme depositado, conforme figura 4.

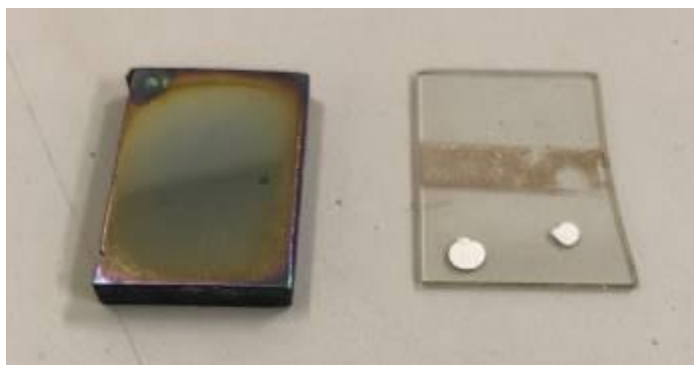


Figura 4: Aspecto visual do filme depositado sobre a matriz metálica e de vidro.

3.1 Espessura de filme

Em relação à espessura, foram coletadas medições comparativas na deposição em lâmina de vidro e metal base. O aspecto do degrau criado pela fita térmica é mais homogêneo e linear na topografia da amostra apresentada pelo Confocal e com maior facilidade de medição (Figura 5), quando comparado ao degrau criado pela calota no local onde o óxido de titânio estava presente, conforme Figura 6. [12]

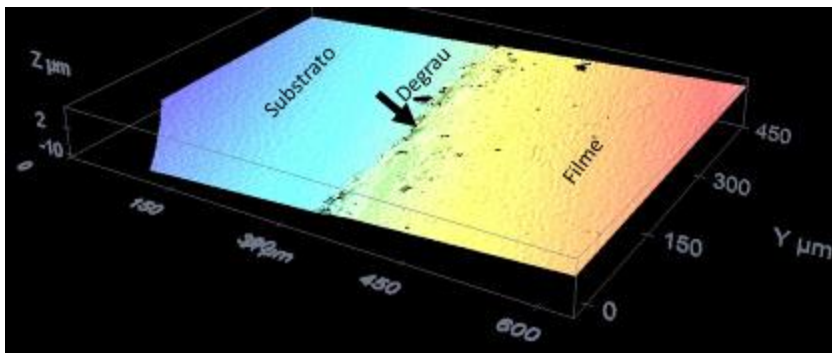


Figura 5: Degrau formado pela fita térmica sobre amostra de vidro.

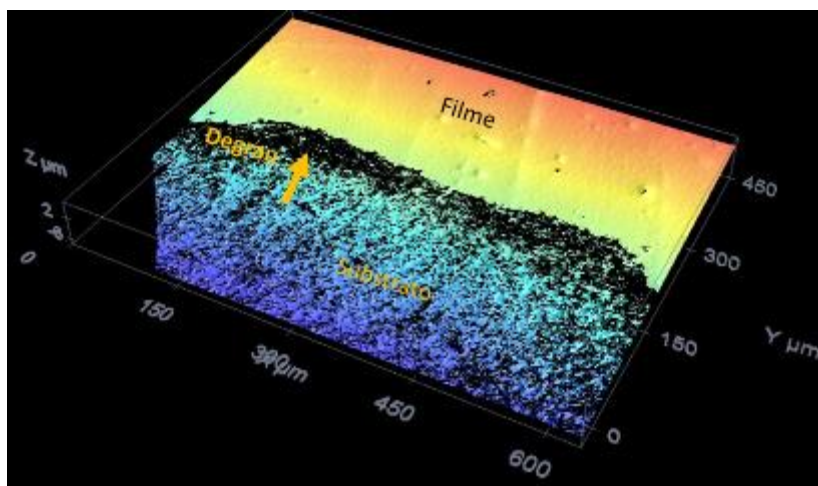


Figura 6: Degrau na calota formada pelo oxido de titânio sobre amostra de metal base SAE 1020.

As medidas foram divididas em categorias conforme a Tabela 1, para efeito comparativo, contudo, os valores foram muito próximos, sendo pequena a variação entre as medidas no degrau formado pelo depósito do óxido utilizado no vidro e no metal, características do efeito de solução sólida intersticial para a deposição em substrato SAE 1020 e pontos da amostragem, a variação na espessura do filme depositado somente com titânio para o filme dopado com carbono é atribuída a maior altura de coluna do filme depositado. As medidas apresentadas também foram próximas as apresentadas pela literatura base [12].

Tabela 1: Espessuras do filme registradas das amostras depositadas.

FILME	VIDRO		SAE 1020
	FITA	CALOTA DE ÓXIDO	CALOTA DE ÓXIDO
Ti	597,71 ± 151 nm	494,35 ± 127 nm	473,08 ± 101 nm
Ti_C	451,71 ± 61 nm	312,72 ± 49 nm	311,32 ± 79 nm

3.2 Nanodureza

O conhecimento da espessura média do filme depositado em substrato de SAE 1020 (392,16 nm), possibilitou a identificação e o controle da carga limite a ser aplicada (20 mN), garantindo o registro mais preciso da dureza do filme, minimizando o contato e influência do material da matriz depositada.

A dureza média para as amostras com filme de titânio foi superior, no mínimo, em 17% em relação à nanodureza Vickers da amostra em aço SAE 1020. Para as amostras com filme de titânio dopado com carbono, houve um acréscimo de 57%, considerando o desvio, conforme apresentado na Tabela 2, resultado satisfatório quando comparado a literatura [13].

O maior valor medido de dureza do filme de titânio dopado com carbono é devido a maior densidade do filme depositado, pois as lacunas e discordâncias do retículo do titânio permitem uma solução sólida intersticial, sendo ocupadas por átomos de carbono de menor dimensão [13].

Tabela 2: Tabela de medidas de nanodurezas e elasticidade.

AMOSTRA	SUBSTRATO 1020	AMOSTRA 1020 + FILME TI	AMOSTRA 1020 + FILME TI_C
NANODUREZA VICKERS (HV)	179 ± 21	251 ± 18	332 ± 18
MODULO ELASTICIDADE (GPA)	264 ± 36	231 ± 8	225 ± 23

A curva de carregamento para os três ensaios (Figura 7) apresentam uma resposta característica de um comportamento elasto-plástico, ou seja, deformam-se elasticamente e posteriormente, plasticamente, apresentando, assim, um encruamento na endentação. A amostra depositada com filme de titânio dopado com carbono apresentou maior resistência mecânica superficial ou dureza, uma vez que, com a carga limitada a 20mN, houve menor profundidade de endentação, sendo a característica inversa para o substrato sem deposição [6].

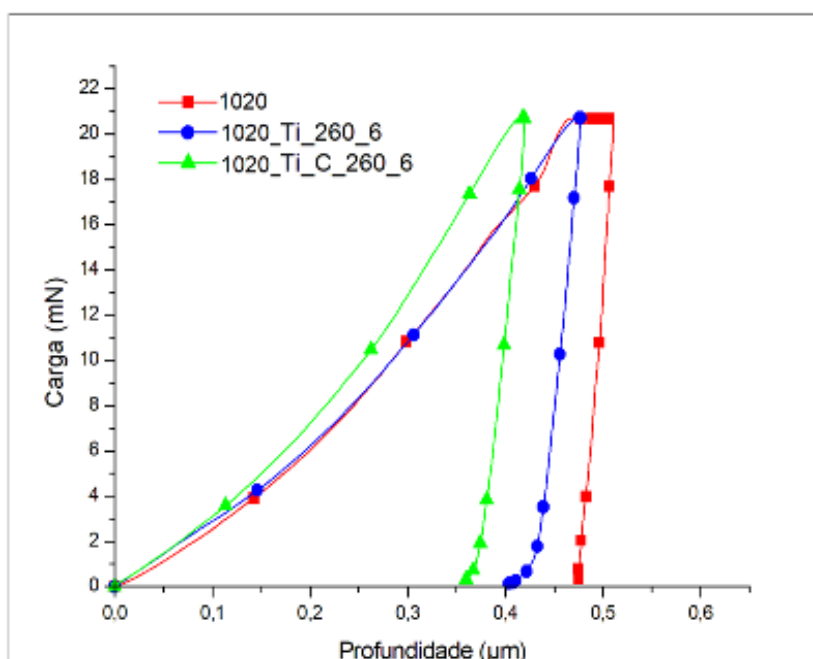


Figura 7: Curva de carregamento nanoindentação.

3.3 Polarização

A avaliação das curvas de polarização (Figura 8) durante o processo indica que a amostra matriz (1020) possui baixa passivação, quando comparada com as amostras com filmes depositados, já que, após a elevação de potencial, passando por uma estreita faixa de passividade, entre -0,75V e -0,5V e conforme indica [8], inicia-se o processo corrosivo puntiforme em -0,5V e 0,0V, além de estar, de forma geral, posicionada durante os processos de redução e oxidação (moderada ou alta) em regiões gráficas de maior densidade de corrente [7], mostrando-se como esperado, um material de baixa resistência a corrosão relativamente. O potencial de corrosão E_{corr} foi de -0,8V em eletrólito concentrado de fertilizantes, abaixo do valor apresentado em literaturas de -0,631V para eletrólito de NaCl 1% [15].

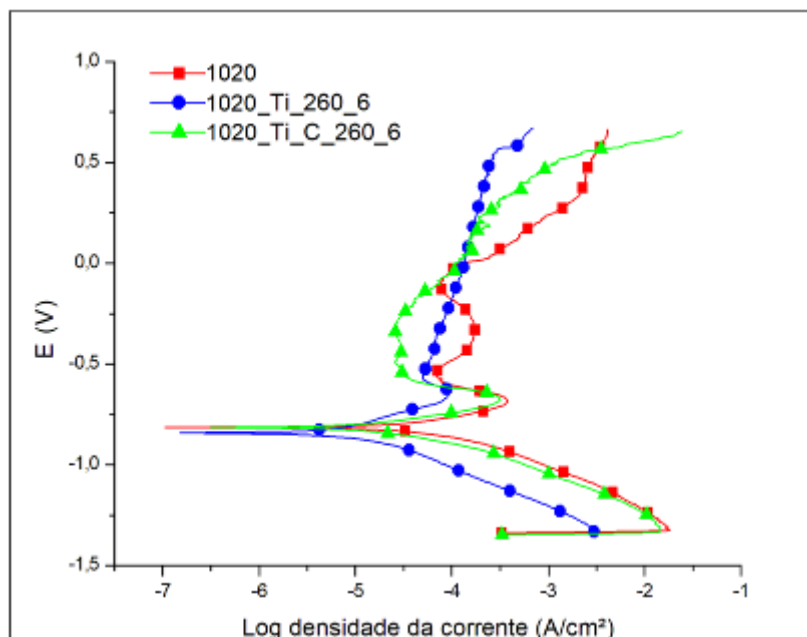


Figura 8: Curva de polarização experimental da matriz e da amostra com filme de titânio. Potencial (V) versus o logaritmo da densidade da corrente ($A \cdot cm^{-2}$).

A amostra com filme depositado de titânio (1020_Ti) mostra uma densidade de corrente mais baixa entre as amostras durante o processo de redução ou região passiva entre -0,75V e -0,5V [8], sendo ainda possível identificar a densidade de corrente subindo lentamente após a região de estabilidade [7], assumindo em variação considerável de potencial de -0,5V a 0,5V um aumentando lento e de forma praticamente constante a corrente, apresentando uma região passiva longa e especial, com a quebra do filme passivo em 0,55V, conforme exemplo apresentado na literatura [16]. Contudo esta amostra apresentou um potencial de corrosão (E_{corr}) pouco abaixo da amostra matriz -0,87V.

O filme depositado de titânio dopado com carbono (1020_Ti_C) possui uma característica de intermediária densidade de corrente durante o processo de redução entre -0,75V e -0,5V. Entre os potenciais de -0,5V e 0,0V, do início da região transpassiva, a amostra se destaca com menor densidade de corrente, inclusive quando comparada a amostra com filme de titânio. Em potenciais positivos da região transpassiva entre 0,0V e 0,5V [8], seu desempenho se destaca em relação a amostra matriz, porém com o aumento considerável da densidade de corrente, mas ainda permanecendo em regiões intermediárias de densidade de corrente entre as amostras até situações de alta oxidação ou alto potencial [7], onde ocorre a quebra do filme passivo em 0,50V [16]. O potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra dopada com carbono também teve e potencial de corrosão semelhante ao da amostra matriz, -0,8V.

Em condições moderadamente oxidantes, a amostra com filme de titânio dopado com carbono torna-se muito útil, por causa de sua baixa densidade de corrente e potencial ativo. Entretanto, em condições mais altamente oxidantes, a amostra somente com filme de titânio torna-se superior, por causa de sua baixa densidade de corrente passiva em maiores potenciais.

3.4 MEV e EDS

A Figura 9 e 10 apresentam o aspecto visual da micrografia das amostras de filme fino de titânio e titânio dopado depositados, respectivamente. A região em destaque é na fronteira, com a depressão entre a região com filme fino e do substrato protegida durante o processo de sputtering. Observou-se uma mudança de acabamento superficial, com alteração na topografia da superfície. A superfície sem recobrimento pelo filme fino, apresentou maior rugosidade, enquanto o filme é mais homogêneo. O mapeamento da superfície com o espectro classificado quantitativamente por EDS, indicou a presença do elemento titânio, resultado da deposição do filme fino, em percentual de massa de 0,2% (tabela 3) na amostra com filme fino de titânio sobre matriz SAE 1020 e de 0,1% (tabela 4) para o filme dopado com carbono, além disto, o incremento do carbono para 18,5% (tabela 4) em relação ao filme somente com titânio.

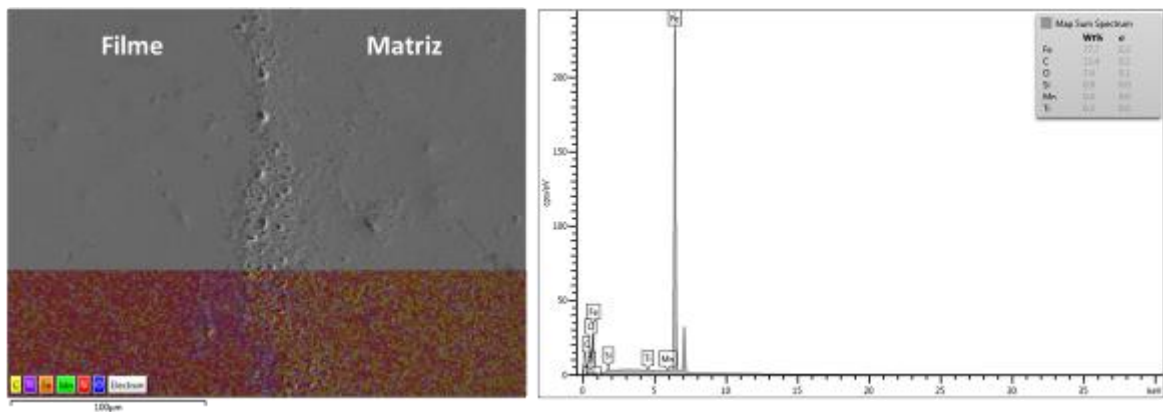


Figura 9: Micrografia por MEV (escala 100µm) e mapeamento por EDS na amostra com filme fino de titânio sobre matriz SAE 1020

Tabela 3: Espectro EDS na amostra com filme fino de titânio sobre matriz SAE 1020.

AMOSTRA	Wt%	σ
FERRO	77,7	0,2
CARBONO	13,4	0,2
OXIGÊNIO	7,4	0,1
SILÍCIO	0,9	0,0
MANGANÊS	0,4	0,0
TITÂNIO	0,2	0,0

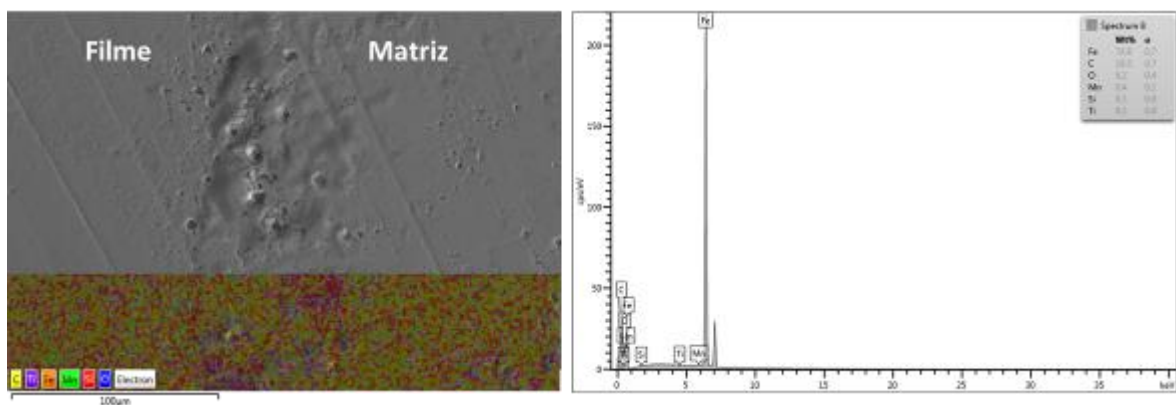
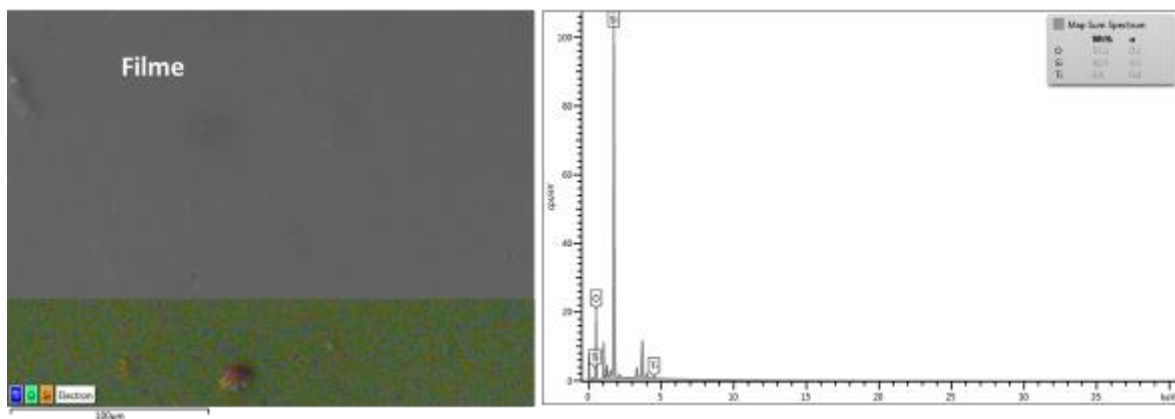


Figura 10: Micrografia por MEV (escala 100µm) e mapeamento por EDS na amostra com filme fino de titânio com dopagem de carbono sobre matriz SAE 1020

Tabela 4: Espectro EDS na amostra com filme fino de titânio com dopagem de carbono sobre matriz SAE 1020.

AMOSTRA	Wt%	σ
FERRO	74,8	0,7
CARBONO	18,5	0,7
OXIGÊNIO	6,2	0,4
MANGANÉS	0,4	0,1
SILÍCIO	0,1	0,0
TITÂNIO	0,1	0,0

A região em destaque da Figura 11 é puramente o filme de titânio, enquanto na Figura 12, o foco representa a depressão entre a região com filme fino de titânio dopado e do substrato de vidro, protegida pela fita térmica, durante o processo de deposição. Observou-se pouca alteração de acabamento superficial. O espectro de energia dispersiva apresentado indica a presença do elemento titânio em ambos os casos, resultado do processo de sputtering da gaiola catódica e seus elementos dopantes depositados sobre o substrato. Para a amostra somente com titânio 0,4% em massa (tabela 5), já para o filme dopado com carbono 0,1% de titânio, contudo também para este filme, o carbono também é informado na tabela de espectro com 11,7% em massa.

**Figura 11:** Micrografia por MEV (escala 100µm) e mapeamento por EDS na amostra com filme fino de titânio sobre lâmina de vidro**Tabela 5:** Espectro EDS na amostra com filme fino de titânio sobre lâmina de vidro.

AMOSTRA	Wt%	σ
OXIGÊNIO	57,2	0,1
SILÍCIO	42,5	0,0
TITÂNIO	0,4	0,0

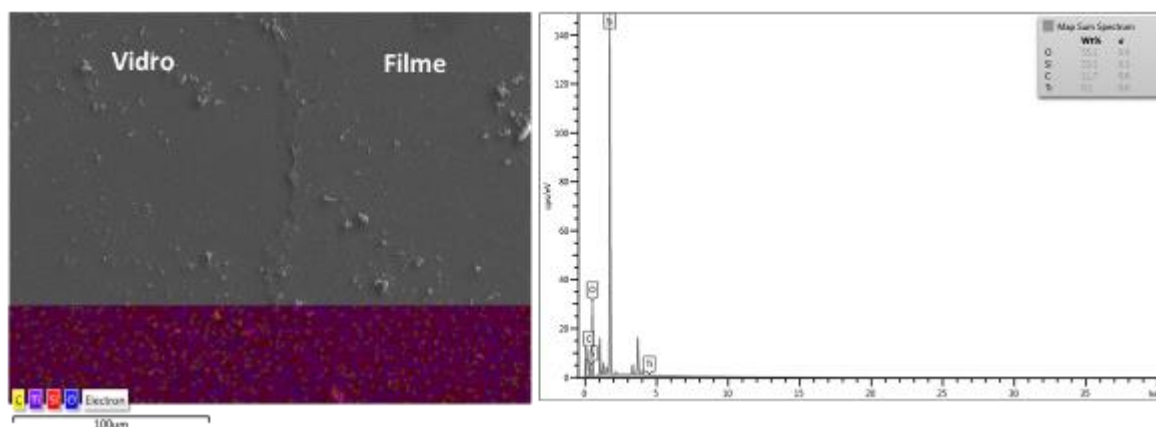


Figura 12: Micrografia por MEV (escala 100µm) e mapeamento por EDS na amostra com filme fino de titânio dopado com carbono sobre lâmina de vidro

Tabela 6: Espectro EDS na amostra com filme fino de titânio com dopagem de carbono sobre lâmina de vidro.

AMOSTRA	Wt%	σ
OXIGÊNIO	55,1	0,4
SILÍCIO	33,1	0,3
CARBONO	11,7	0,6
TITÂNIO	0,1	0,0

4. CONCLUSÕES

Foi demonstrada a possibilidade de se depositarem filmes a partir de plasmas gerados somente com o hidrogênio, sendo ainda comprovada a metodologia de dopagem do titânio com o carbono, obtendo filmes finos nos dois casos.

Os filmes depositados com o uso de gaiola catódica dupla nas amostras apresentaram espessuras entre 311,32 nm de dióxido de titânio depositados em substratos de SAE 1020 e 597,71 nm em substratos de vidro.

Os ensaios de nanodureza demonstraram ganhos no filme depositado de titânio em relação à matriz, no mínimo em 17%, enquanto nas amostras com filme de titânio dopado com carbono houve um acréscimo de 57%.

Na análise de polarização, as amostras imersas no eletrólito composto por fertilizantes, quando exposto em condições controladas moderadamente oxidantes, a amostra com filme de titânio dopado com carbono torna-se muito útil, por causa de sua baixa densidade de corrente e potencial ativo. Entretanto, em condições mais altamente oxidantes, a amostra somente com filme de titânio torna-se superior, por causa de sua baixa densidade de corrente passiva em maiores potenciais.

O aspecto visual de micrografia apresenta uma mudança de acabamento superficial, com menor rugosidade final e homogeneidade e a presença do elemento titânio em todos os processos de deposição realizados.

De forma geral, a caracterização morfológica e eletroquímica indicam que os filmes depositados formam óxido protetor (TiO_2) que protege a superfície da amostra, aumentando a resistência à corrosão da amostra. Demonstrou-se, assim, o potencial ganho de resistência à corrosão dos elementos protegidos com filme fino em ambientes saturados de fertilizantes.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a VALE S.A, CNPQ, CAPES, FAPES, FINEP e IFES que contribuíram financeiramente para a realização deste trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GOUNKAR, P.G.V., RAMAN, A. "Corrosion Inhibitors in fertilizers production and handling", In: *Corrosion 96, The NACE international annual conference and exposition*, v. 232, Houston, 1996.
- [2] LI, C.X., GEORGES, J., LI, X.Y. "Active Screen Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel", *Surface Engineering*, v. 18, n. 6, p. 453–458, 2002.
- [3] SUGAHARA T., NETO C.M., *et al.*, "Estudo microestrutural da liga refratária Ti-6Al-4V após ensaio mecânico de fluência", In: Anais do 14º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIV ENCITA / 2008, São José dos Campos, outubro 2008.
- [4] VERBANO, C.H.S. "Deposição e caracterização física e morfológica de filmes de nitreto de titânio depositados por descarga a plasma em dupla gaiola catódica", Dissertação de Mestrado, PROPEMM/IFES, Vitória, ES, Brasil, 2015.
- [5] BOTTONI C., "Desenvolvimento da técnica de deposição de filmes finos por plasma com uso de gaiola catódica e caracterização de filmes finos de nitreto de titânio", Dissertação de Mestrado, PROPEMM/IFES, Vitória, ES, Brasil, 2014.
- [6] LIBÓRIO, M.S., "Metodologia numérica-experimental para avaliação de espessura de filmes de nitreto de titânio obtidos por processamento a plasma", Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2015.
- [7] JONES, D.A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2 ed., Macmillan Publishing Company, New York, US, 1992.
- [8] MORONA, M.T., "Ensaio eletroquímicos e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1", Dissertação de Mestrado, PPGEM, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- [9] SILVA, S.S. *et al.* "Deposição de filmes finos de nitreto de titânio em plasma com efeito de comprimento de catodo oco em gaiola catódica". Revista Matéria ISSN 1517-7076 artigo e11857, Rio de Janeiro, 2017.
- [10] ALVES JR., C. Nitretação a Plasma: Fundamentos e aplicações, 1 ed., EDFRN, Natal, 2001.
- [11] ARAÚJO, F.O. "Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para a deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco", Tese de doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2006
- [12] SILVA, S.S., GONTIJO, L.C., FERREIRA, S.O., BOTTONI, C.L.R.. "Caracterização de filmes finos de Nitreto de Titânio depositados por descarga a plasma em gaiola catódica", *Perspectivas Online: Exatas & Engenharia*, v. 08 , n. 21, p. 33 - 44, Campos dos Goytacazes, 2018.
- [13] PINTO, G.R.R., "Caracterização de ligas a base de titânio com adição de Nb, Zr e Pd, para finalidades biomédicas", Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [14] QUINN R.K., ARMSTROG, N.R., *Electrochemical and surface analytical characterization of titanium and titanium hydride thin film electrode oxidation*. The Electrochemical Society, Albuquerque, 1978.
- [15] SOUZA FILHO, E.A., "Caracterização de filmes de TiO₂, N:TiO₂ e TiO₂/N:TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase de vapor", Dissertação de mestrado, IPEN, USP, São Paulo, 2017.
- [16] SILVA, F.N., "Avaliação de aço ABNT 1020 em meio salino utilizando inibidor natural de corrosão", Tese de doutorado, UFRN, Natal, 2018.

ORCID

Gustavo Pimentel Donatti <https://orcid.org/0000-0002-4916-3682>

Leonardo Cabral Gontijo <https://orcid.org/0000-0002-8979-8383>