AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ OBTIDOS POR
DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS EM FASE VAPOR**

Edvan Almeida de Souza Filho

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e
 $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE
ORGANOMETÁLICOS EM FASE VAPOR**

EDVAN ALMEIDA DE SOUZA FILHO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2017

“Dedico esta dissertação aos meus pais, irmãos, minha esposa, meu filho e a todos que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.”

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e graças que recebo todos os dias de minha vida, e pelas oportunidades que me são concedidas.

À minha família por sempre me incentivar e apoiar nos momentos difíceis.

À Dra. Marina Fuser Pillis, pela paciência, compreensão, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e por dedicar seu tempo ao desenvolvimento do mesmo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela oportunidade de desenvolver este trabalho em suas dependências.

Ao Olandir V. Correa, pelo auxílio na realização dos experimentos, por sempre me socorrer nos momentos difíceis, e pelos incentivos para conclusão desta dissertação.

Ao Dr. Adir José Moreira, do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e por seu empenho na realização das análises.

Ao Dr. Glauson A. Machado, do Laboratório de Microscopia do IPEN, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e por seu empenho na realização das análises.

Ao Dr. Renato Altobelli Antunes, pelo auxílio na análise dos resultados de XPS.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (Lnnano/CNPEM), pela utilização do XPS.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS EM FASE VAPOR

Edvan Almeida de Souza Filho

RESUMO

Filmes finos de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$, e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ foram crescidos sobre substratos de aço AISI 316 e Si(100), por meio da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD). Foram produzidos filmes com diferentes espessuras, nas temperaturas de 400 e 500°C. Os filmes foram caracterizados utilizando-se técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A resistência à corrosão foi avaliada por meio de testes de polarização potenciodinâmica em eletrólito 3,5%p NaCl. Filmes não dopados, crescidos a 400°C, apresentaram TiO_2 anatase, enquanto que os crescidos a 500°C apresentaram a fase rutilo, além de anatase. Nos filmes dopados com nitrogênio (7,29 e 8,29 at% a 400 e 500°C, respectivamente), em ambas as temperaturas, houve a formação de TiO_2 anatase, bem como de fases contendo nitrogênio. Os filmes de TiO_2 crescidos a 400°C ofereceram melhor proteção contra a corrosão que os crescidos a 500°C. Filmes crescidos a 500°C apresentaram estrutura colunar, que representa alto nível de porosidade, enquanto que os filmes crescidos a 400°C apresentaram estrutura mais densa. A dopagem não foi eficiente para proteger o substrato contra corrosão, provavelmente devido à formação das fases contendo nitrogênio. Os resultados para os testes com filmes compostos por multicamadas sugerem que aqueles com mais interfaces apresentam melhor resistência à corrosão. O processo de corrosão das amostras se inicia na superfície do filme, que está em contato com o meio agressivo, originando pites, que permitem ao meio corrosivo acessar o substrato metálico. O metal é atacado e dissolvido sob o filme, e resulta na delaminação do filme.

CHARACTERIZATION OF TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ FILMS OBTAINED BY METALLORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Edvan Almeida de Souza Filho

ABSTRACT

TiO_2 and N-doped TiO_2 ($\text{N}:\text{TiO}_2$) thin films, and $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ multilayered films were grown on AISI 316 steel substrates, and Si (100) by using metallorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique. The growth of the films was carried out at 400 and 500°C, and films with different thicknesses and structures were obtained. Titanium dioxide films were produced by using only titanium isopropoxide IV as both titanium and oxygen sources. In order to obtain $\text{N}:\text{TiO}_2$ films, NH_3 was also added to the system. The films were characterized by using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). The corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization tests in a 3.5wt% NaCl electrolyte. TiO_2 undoped films, grown at 400°C, presented anatase, while those grown at 500°C showed the rutile phase, besides anatase. For nitrogen-doped films (7.29 and 8.29 at% at 400 and 500°C, respectively), at both temperatures, TiO_2 anatase was formed, as well as nitrogen-containing phases. TiO_2 films grown at 400°C provided better protection against corrosion than those grown at 500°C. Films grown at 500°C showed a columnar structure, which represents a high level of porosity, while the films grown at 400°C presented a denser structure. Doping was not efficient to protect the substrate against corrosion, probably due to the formation of nitrogen containing phases. The corrosion results for tests with multilayered films suggest that those with more interfaces present better resistance to corrosion. The corrosion of the samples starts at the surface of the films, which is in contact with the aggressive medium, causing pitting in this film, which allows the corrosive medium to reach the metallic substrate. The metal is attacked and dissolved under the film, and results in film delamination.

Sumário

1 Introdução	11
2 Objetivos	13
3 Revisão Bibliográfica	14
3.1 Dióxido de Titânio	14
3.2 Dopagem	17
3.2.1 Dopagem do TiO ₂ com nitrogênio	17
3.3 Técnicas CVD e MOCVD	19
3.3.1 Deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD)	22
3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	24
3.4.2 Análise quantitativa	25
3.5 - Equação de Tafel e Cinética de Corrosão	27
3.6 - Corrosão em filmes multicamadas	32
4 Materiais e Métodos	35
4.1 Substratos	35
4.3 O equipamento MOCVD	35
4.4 Crescimento de filmes	37
4.5 Caracterização dos filmes	38
4.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X	38
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura	39
4.5.3 Difração de raios-X (DRX)	39
4.5.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)	39
4.5.5 Avaliação eletroquímica	40
5 Resultados e Discussão	42

5.1 Composição química do substrato	42
5.2 Determinação da velocidade de crescimento	42
5.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos filmes crescidos sobre Si(100)	42
5.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos filmes crescidos sobre o aço inoxidável AISI 316.....	45
5.4.1 Filmes crescidos a 400°C	45
5.4.2 Filmes crescidos a 500°C	47
5.5 Caracterização química dos filmes por XPS	47
5.6 Avaliação eletroquímica e morfológica dos filmes.....	55
5.6.1 Filmes monocamada dopados e não dopados	56
5.6.1.1 Filmes de 300 nm de espessura crescidos a 400 e 500°C.....	56
6 Conclusões.....	76
7 Referências.....	78

Lista de Figuras

Figura 1 - Células unitárias características do TiO_2 . (a) rutilo; (b) anatase e	14
Figura 2 - Perfil esquemático da camada-limite	20
Figura 3 - Representação esquemática da formação de um filme por MOCVD...	20
Figura 4 – Espectro XPS de baixa resolução (survey)	26
Figura 5 – Espectro XPS do Ti em diferentes estados.....	27
Figura 6 - Gráfico típico da reação de oxidação.....	28
Figura 7 - Gráfico da análise clássica de Tafel.....	30
Figura 8 - (a) secção transversal do filme multicamada, evidenciando a camada de alumínio dissolvida sob a camada de Al_2O_3 ; (b) processo mostrado esquematicamente.....	33
Figura 9 - Equipamento MOCVD mostrado esquematicamente.....	36
Figura 10 - Foto do equipamento MOCVD.....	37
Figura 11 - Revestimento multicamadas com 4 períodos, mostrado esquematicamente.....	38
Figura 12 - (a) potenciostato utilizado nos testes eletroquímicos; (b) detalhe da célula eletroquímica.	41
Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da secção transversal de filmes crescidos por 60 minutos sobre Si(100). (a) TiO_2 crescido a 400° ; (b) TiO_2 crescido a 500°C ; (c) $\text{N}:\text{TiO}_2$ a 400° e (d) $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescido a 500°	43
Figura 14 - Espectros de difração de raios X dos filmes obtidos a 400 e 500°C em ângulo rasante a 5°	44
Figura 15 - Superfície do filme de TiO_2 depositado a 400°C sobre AISI 316, com 300 nm de espessura.....	45
Figura 16 - (a) Superfície do filme de $\text{N}:\text{TiO}_2$ depositado a 400°C sobre AISI 316, com 300 nm de espessura.....	46
Figura 17 - Secção transversal de filme multicamadas, com 4 períodos, crescido a 400°C , com espessura total de 300 nm. Camadas mais escuras correspondem ao $\text{N}:\text{TiO}_2$ e as mais claras ao TiO_2	46
Figura 18 - Superfície do filme de $\text{N}:\text{TiO}_2$ depositado a 500°C sobre AISI 316, com 300 nm de espessura.....	47

Figura 19 - - Perfil de composição química de nitrogênio e oxigênio, obtido por XPS, de um filme multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ de 1 período, e com 600 nm de espessura total, crescido a 400°C.	48
Figura 20 - Perfil de composição química de nitrogênio e oxigênio, obtido por XPS, de um filme multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ de 1 período, e com 600 nm de espessura total, crescido a 500°C.	48
Figura 21 - Espectros XPS do filme monocamada de espessura total 300 nm, $\text{N}:\text{TiO}_2$, obtido a 400°C: (a) survey; (b) $\text{N}1s$; (c) $\text{Ti}2p$; (d) $\text{O}1s$	49
Figura 22 - Espectros XPS do filme multicamada, 1 período, 600 nm de espessura total, $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, obtido a 400°C: (a) survey; (b) $\text{N}1s$; (c) $\text{Ti}2p$; (d) $\text{O}1s$	50
Figura 23 - Espectros XPS do filme monocamada de espessura total 300 nm, $\text{N}:\text{TiO}_2$, obtido a 500°C: (a) survey; (b) $\text{N}1s$; (c) $\text{Ti}2p$; (d) $\text{O}1s$	52
Figura 24 - Espectros XPS do filme multicamada, com 1 período e 600nm de espessura total, $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, obtido a 500°C: (a) survey; (b) $\text{N}1s$; (c) $\text{Ti}2p$; (d) $\text{O}1s$	53
Figura 25 - Curvas de potencial em circuito aberto para o substrato e filmes de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescidos a 400 e 500°C com espessuras de 300 nm.....	57
Figura 26 - Curvas de polarização linear para o substrato e filmes de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescidos a 400 e 500°C com espessuras de 300 nm.	58
Figura 27 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de TiO_2 de 300 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) aumento em região de (a).....	59
Figura 28 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de $\text{N}:\text{TiO}_2$ de 300 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) região onde houve delaminação.	60
Figura 29 - Curvas de potencial em circuito aberto para o substrato, e filmes de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescidos a 400 e 500°C, com espessuras de 150 nm.	62
Figura 30 - Curvas polarização linear para o substrato, e filmes de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescidos a 400 e 500°C com espessuras de 150 nm.	62
Figura 31 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de TiO_2 de 150 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização	

potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) aumento numa região de (a).	64
Figura 32 - Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de N:TiO ₂ de 150 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente.	65
Figura 33 - Curvas de potencial em circuito aberto para o substrato, e filmes de TiO ₂ , N:TiO ₂ e multicamadas TiO ₂ /N:TiO ₂ , crescidos a 500°C.....	67
Figura 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de TiO ₂ , N:TiO ₂ e multicamadas TiO ₂ /N:TiO ₂ , crescidos a 500°C.	67
Figura 35 - Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada TiO ₂ /N:TiO ₂ , com 2 períodos, espessura total de 150 nm, e crescido a 500°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente.	69
Figura 36 - Curvas de potencial em circuito aberto para filmes de TiO ₂ , N:TiO ₂ e multicamadas TiO ₂ /N:TiO ₂ , crescidos a 400°C.	70
Figura 37 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de TiO ₂ , N:TiO ₂ e multicamadas TiO ₂ /N:TiO ₂ , crescidos a 400°C.	71
Figura 38 - Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada TiO ₂ /N:TiO ₂ , com 2 períodos, espessura total de 150 nm, e crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente.	72
Figura 39 – (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada TiO ₂ /N:TiO ₂ , com 1 período, espessura total de 300 nm, e crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) aumento numa região de (a).	73
Figura 40 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada TiO ₂ /N:TiO ₂ , com 4 períodos, espessura total de 300 nm, e crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b,c) aumento em região de (a).	74
Figura 41 - Processo de corrosão em materiais revestidos, mostrado esquematicamente.	75

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físicas de rutilo, anatase e broquita.....	14
Tabela 2 - Energia de ligação para diferentes ligações de Ti	27
Tabela 3 : Parâmetros de deposição	38
Tabela 4 - Composição química do substrato obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X, em % em peso.....	42
Tabela 5 - Energias de ligação (EL) das ligações correspondentes aos filmes crescidos a 400°C e apresentados nas Figuras 21 e 22.....	51
Tabela 6 - Energias de ligação (EL) correspondentes aos filmes crescidos a 500°C e apresentados nas FIG. 23 e 24.....	54
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos dos filmes de TiO ₂ e N:TiO ₂ crescidos a 400 e 500°C, com espessura de 300 nm.....	58
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos de TiO ₂ e N:TiO ₂ crescidos a 400 e 500°C, com espessura de 150 nm.....	63
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos, crescidos a 500°C.	68
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 com revestimentos multicamada crescidos a 400°C.....	71

1 Introdução

O mercado globalizado apresenta-se cada vez mais competitivo, e vários setores industriais buscam soluções que gerem inovação em processos e produtos. Entre estas soluções pode-se destacar a pesquisa em engenharia de superfície¹, que desenvolve processos alternativos de melhoria nas propriedades tribológicas e triboquímicas dos materiais, motivada pela busca por materiais com alta resistência ao desgaste e à corrosão.

O dióxido de titânio tem atraído interesse significativo para muitas aplicações, especialmente por sua estabilidade e alta resistência à corrosão², disponibilidade, e baixo custo de produção. Apresenta alta constante dielétrica e resistividade elétrica, alto índice de refração, e boa transparência óptica numa ampla gama espectral. É extensivamente utilizado em cosméticos, pigmentos, materiais para construção, superfícies bactericidas, fotocatalise, próteses biocompatíveis, e células solares, entre outras aplicações³⁻⁶.

O progresso contínuo nas áreas de superfície e tecnologia de filmes finos está fortemente ligado ao ajuste das propriedades estruturais e químicas dos filmes às aplicações⁷. Após a década de 70, notou-se um aumento no interesse em filmes finos à base de titânio, como TiAlN, TiN e TiCN para aplicações em ferramentais de corte que utilizam alta velocidade e grande avanço. Estes revestimentos apresentam alta dureza, resistência ao desgaste, à oxidação, além de baixo coeficiente de atrito⁸.

Os revestimentos dentro do sistema ternário Ti-O-N têm muitas aplicações tecnológicas devido às propriedades elétricas, ópticas e mecânicas e à boa estabilidade térmica. Revestimentos de oxinitreto de titânio têm sido utilizados como filmes absorvedores, revestimentos anti-reflexo, barreiras difusionais em semicondutores e revestimentos metalúrgicos de alta dureza⁹. Asahi et al¹⁰. propuseram um método de elaboração para produzir filmes de TiO₂ anatase dopados com nitrogênio, substituindo átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio. A pequena diferença entre os raios iônicos do oxigênio e do nitrogênio facilitaria a substituição do oxigênio e não causaria grande distorção no reticulado do TiO₂¹¹.

Os revestimentos compostos por multicamadas têm flexibilidade para combinar dois ou mais filmes finos de diferentes materiais com estruturas e

propriedades diferentes, que podem trazer aos novos sistemas, não apenas as vantagens de cada constituinte, mas também algumas características superiores a uma única camada¹². Estes sistemas têm atraído muito interesse nos últimos anos devido à melhora das propriedades físicas dos revestimentos, como maior dureza, tenacidade à fratura, resistência química e resistência à corrosão^{13,14}. O aumento no número de interfaces que atuam como barreiras de difusão, a redução no tamanho de poros, e a supressão do crescimento colunar em várias estruturas de filmes estão envolvidos no aumento de resistência à corrosão observado, enquanto que o aumento da dureza é atribuído à resistência das interfaces à movimentação de discordâncias. Filmes contendo interfaces com gradiente de composição química também têm apresentado comportamento frente à corrosão superior aos filmes que apresentam interfaces abruptas¹⁵, pois essas apresentam maior nível de tensões interfaciais¹⁶. O uso de revestimentos compostos por multicamadas é uma maneira de melhorar as propriedades tribológicas e de resistência à corrosão, mas algumas características dos filmes como tensões e tamanho de grão podem causar efeito contrário nas propriedades mencionadas¹⁷.

Uma variedade de técnicas está disponível para a síntese de filmes finos, como implantação iônica^{18,19}, sputtering²⁰, deposição química de vapor (CVD)²¹, sol gel²², entre outras. A técnica MOCVD (sigla em inglês para deposição química de organometálicos em fase vapor), utilizada neste trabalho, é uma variação da técnica CVD que se utiliza de precursores organometálicos, necessita de temperaturas de crescimento relativamente baixas, e apresenta altas velocidades de crescimento, além de permitir o recobrimento de substratos de forma complexa²³.

Esta dissertação trata da síntese e caracterização de filmes de TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ obtidos pela técnica MOCVD, e foi dividida em seis capítulos. Além desta introdução, que se constitui no Capítulo 1, são apresentados no Capítulo 2, os objetivos, e no Capítulo 3 a revisão bibliográfica sobre tópicos que se fazem necessários ao entendimento desta dissertação. O procedimento experimental utilizado para preparação e caracterização das amostras está apresentado no Capítulo 4. Os resultados e a discussão compõem o Capítulo 5, e as conclusões estão contempladas no Capítulo 6.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar revestimentos de TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$, e filmes compostos por multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, obtidos em uma única etapa, utilizando o método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD). Os filmes foram crescidos sobre o aço AISI 316, e sobre Si(100), nas temperaturas de 400 e 500°C.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Dióxido de Titânio

O TiO_2 pertence à família dos óxidos de metais de transição. Existem três polimorfos comumente conhecidos de TiO_2 : anatase (tetragonal), broquita (ortorrômbica), e rutilo (tetragonal)²⁴, como mostram a FIG.1 e a TAB.1.

Figura 1 - Células unitárias características do TiO_2 . (a) rutilo; (b) anatase e (c) broquita.

Fonte: Marcello, 2015.

Tabela 1 - Propriedades físicas de rutilo, anatase e broquita.

Propriedades Físicas	Rutilo	Anatase	Broquita
Densidade específica (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99
Dureza (Mohs)	6,5	5	5,75
Volume Molecular	62,430	136,270	257,630
Energia do Band gap (eV)	3,02	3,20	2,96
Ti-O comprimento da ligação (Å)	1,949(4)	1,937(4)	1,870-
	1,980(2)	1,965(2)	2,040
Ti-O-Ti ângulo da ligação (Å)	81,2°	77,7°	77,0°
	90,0°	90,0°	105°
Parâmetro a da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,9184
Parâmetro b da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,5447
Parâmetro c da célula unitária (nm)	0,2953	0,9502	0,5145

Fonte: Adaptado de Feltrin²⁵, 2013.

TiO₂ rutilo tem estrutura tetragonal e contém 6 átomos por célula unitária. O octaedro TiO₆ apresenta uma inclinação ligeiramente distorcida^{26,27}. Zhang et al.²⁸ concluíram que as estruturas anatase e broquita se transformam na fase rutilo após atingir um determinado tamanho de partícula, tornando a fase rutilo mais estável que a anatase para tamanhos de partícula maiores que 14 nm, uma vez que a fase rutilo cresce mais rápido que a anatase. A temperatura de transição de fase anatase-rutilo depende de numerosos fatores, tais como método de produção, tamanho de grão, presença de impurezas, tipo de atmosfera, e tipo de substrato no qual os filmes foram depositados, tal como demonstrado por Miszczak²⁹.

Anatase TiO₂ também apresenta estrutura tetragonal, mas a distorção do octaedro de TiO₆ é ligeiramente maior para a fase anatase^{30,31}, conforme ilustrado na FIG 1. Muscat et al.³² concluíram que a fase anatase é mais estável que rutilo a 0K. A estrutura anatase é preferida sobre outros polimorfos para aplicações em células solares, devido à maior mobilidade de elétrons, baixa constante dielétrica e menor densidade. A elevada fotorreatividade deve-se ao nível de Fermi mais alto, capacidade de adsorção de oxigênio e maior grau de hidroxilação na fase anatase³³. Segundo Selloni³⁴, a reatividade de planos (001) é maior que de planos (101) em um cristal de anatase. Yang et al.³⁵ sintetizaram cristais de anatase contendo 47% de superfícies (001), usando ácido fluorídrico como um agente de controle da morfologia.

Broquita TiO₂ pertence ao grupo ortorrômbico. Sua célula unitária é composta por 8 unidades de TiO₂. A estrutura broquita é constituída de um octaedro distorcido com um íon de titânio no centro, e íons de oxigênio em cada um dos seis vértices. Cada octaedro compartilha três arestas com octaedros adjacentes, formando uma estrutura ortorrômbica²⁶.

Balachandran et al.³⁶ sintetizaram nanopartículas de TiO₂ de fase anatase e nanocompósitos de TiO₂-SiO₂ pela técnica sol-gel, a fim de estudar a atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho ácido-88 sob radiação solar. As nanopartículas de TiO₂ e TiO₂-SiO₂ demonstraram ser eficientes na degradação de corantes em comparação aos métodos convencionais de tratamento.

Bamoulid et al.³⁶ estudaram revestimentos de TiO₂ depositados em aço inoxidável por processo sol-gel, a fim de avaliar a resistência à corrosão. Os

resultados mostraram que o revestimento de TiO_2 sobre aços exibe uma excelente resistência à corrosão devido à formação de uma barreira protetora na superfície metálica.

Chi-Chang et al³⁸ avaliaram o uso de nanotubos de TiO_2 na liberação do fármaco Gentamicina. As camadas auto-organizadas de nanotubos foram obtidas a partir de filmes de TiO_2 depositados em Si (100), utilizando oxidação por plasma eletrolítico. Os fármacos foram pipetados nos nanotubos para avaliação da liberação gradativa. Os resultados indicaram que os fármacos foram liberados de forma adequada, sugerindo que os nanotubos de TiO_2 podem ser utilizados para esta atividade.

Antunes et al² avaliaram a influência da temperatura de crescimento na resistência à corrosão de filmes de TiO_2 , produzidos pela técnica MOCVD e crescidos a 300°C, 400°C e 500°C. Para avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes foram utilizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), curvas de polarização potenciodinâmica e curvas de cronoamperometria. Os resultados apontaram que a temperatura de deposição afeta diretamente a estrutura dos filmes de TiO_2 , e que esta está intimamente relacionada à estabilidade do filme frente à corrosão. O filme crescido a 400°C apresentou a melhor resistência à corrosão, o que foi atribuído à estrutura do filme obtido.

Xie et al³⁹ depositaram filmes de TiO_2 nas espessuras de 30 nm e 45 nm, sobre o substrato de CoCrMo pela técnica de pulverização catódica de alta potência (HiPIMS) para avaliar a resistência à corrosão sob fadiga. O comportamento eletroquímico dos filmes foi avaliado por polarização potenciodinâmica. Os resultados demonstraram que o carregamento de estresse cíclico (~20Mpa), apresentou pouco impacto na resistência à corrosão dos filmes, sendo que o filme mais fino apresentou potencial mais nobre quando comparado ao mais espesso.

Chen et al⁴⁰ depositaram revestimentos de TiO_2 sobre a liga Mg-Zn por pulverização catódica, a fim de avaliar a resistência à corrosão em fluido corporal simulado (SBF). Os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica e de evolução do hidrogênio mostraram que o filme atuou efetivamente para aumentar a resistência à corrosão no SBF.

3.2 Dopagem

Dopagem é o processo de adição de pequenas quantidades de um segundo material, sem a formação de uma segunda fase. A definição de uma "pequena quantidade" de material pode variar muito: enquanto a indústria de semicondutores define isso como uma 'impureza controlada', atingindo níveis de 10^{-10} % em peso máximo, a pesquisa na área de cerâmica usa o termo para concentrações maiores. A distribuição do agente dopante nos cristais/grãos do material pode ser homogênea ou heterogênea. Neste último caso, fala-se de segregação dopante, que geralmente é indesejada. A distribuição heterogênea de agente dopante pode ocorrer devido às condições de processamento: ou o dopante é adicionado de uma maneira não homogênea ou segrega durante uma fase do tratamento térmico. Quando são adicionadas grandes quantidades do material dopante, pode se formar um óxido misto (isto é, uma nova estrutura) ou uma segunda fase, que pode ou não ser um óxido misto, dependendo dos limites de solubilidade mútua dos dois componentes. Nesses casos, fala-se em formação de óxido misto ao invés de dopagem⁴¹.

3.2.1 Dopagem do TiO_2 com nitrogênio

Os revestimentos no sistema ternário Ti-O-N têm muitas aplicações tecnológicas devido às suas propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e à sua boa estabilidade térmica. O nitreto de titânio tem boa condutividade térmica e elétrica, e alta dureza. O TiN é amplamente utilizado como revestimento metalúrgico⁴², por exemplo em ferramentas de corte, como revestimento resistente ao desgaste e como barreira de difusão em circuitos integrados de grande escala. Existe também uma crescente atenção para os revestimentos de oxinitreto de titânio, devido às suas propriedades físicas, que permitem aplicações em filmes opticamente seletivos e absorventes para melhorar o contraste de monitores de tubos de raios catódicos⁴², tais como revestimentos anti-reflexo⁴⁴, janelas comutáveis eletricamente⁴⁵, e eletrodos transparentes de janela de infravermelho⁴⁶. O aumento do teor de nitrogênio incorporado ao TiO_2 altera as propriedades funcionais, como

índice de refração, condutividade elétrica, bem como propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade e tensões internas dos filmes de óxido, uma vez que as ligações metal-nitrogênio são menos polares do que as ligações metal-oxigênio substituídas¹². Por exemplo, TiO_2 dopado com N exibe atividade fotocatalítica na luz visível^{10,12} que é baixa para TiO_2 . Por outro lado, a dureza da anatase é tipicamente 8 GPa, e aumenta para 16,5 GPa para revestimentos de TiO_xN_y obtidos por deposição física em fase vapor (PVD)⁴⁷.

A incorporação de nitrogênio ao filme de TiO_2 permite a formação de ao menos dois tipos de filmes: TiO_2 dopado com N onde, para baixos teores de nitrogênio, a estrutura do óxido de titânio é mantida, e oxinitreto de titânio TiO_xN_y contendo alto teor de nitrogênio, ocorrendo a modificação da estrutura inicial do óxido. A estrutura do filme de TiO_xN_y pode ser do tipo amorfa, uma vez que o nitrogênio é conhecido por ser um inibidor de cristalização, ou cúbica quando existe uma solução sólida ternária entre TiN e TiO de fase fcc⁴⁸. As propriedades funcionais do TiO_2 como índice de refração, condutividade elétrica, bem como as propriedades mecânicas de dureza, módulo de elasticidade e tensões internas são alteradas de acordo com o teor de nitrogênio incorporado na estrutura¹⁵.

Maury et al⁴⁹ analisaram filmes de oxinitreto de titânio depositados pelo processo MOCVD, utilizando tetraisopropóxido de titânio como fonte de titânio e oxigênio, e hidrazina como fonte de nitrogênio. A variação do teor de N nos filmes resultou em alterações significativas nas características morfológicas, estruturais e mecânicas. Quando se utiliza um grande excesso da fonte de nitrogênio, o filme resultante contém cerca de 17% de nitrogênio, formando filmes de TiO_xN_y com estrutura densa e amorfa.

Grigorov et al⁵⁰ estudaram filmes finos de dióxido de titânio dopados com nitrogênio, depositados por pulverização catódica. Os filmes foram preparados com teor de nitrogênio variando entre 0% e 70%. Verificaram que os filmes de TiO_xN_y resultantes consistiam das fases TiN cúbica e TiO_2 rutilo tetragonal. A largura da banda foi determinada por meio de espectroscopia óptica com grande faixa espectral de 350 a 1000 nm, e foi verificado um estreitamento do band gap de 2,76 para 2,32 eV em função do teor de nitrogênio.

Fabreguette et al⁵¹ observaram em seu estudo que o teor de nitrogênio incorporado a filmes de TiO_2 crescidos pela técnica LP-MOCVD é influenciado pela temperatura de deposição, obtendo teores maiores de nitrogênio para temperaturas de deposição mais elevadas (23 at.% a 450°C e 46 at% a 750°C).

3.3 Técnicas CVD e MOCVD

Em 1893, iniciou-se a exploração industrial do processo CVD com a primeira patente de Lodyguine, que havia depositado tungstênio em filamentos de carbono utilizado em lâmpadas, através da redução de WCl_6 por H_2 . Neste período, o processo CVD tornou-se um processo industrial, e economicamente viável no campo de extração e pirometalurgia para a produção de metais refratários de alta pureza, tais como zircônio, níquel, titânio e tântalo⁵².

Atingindo sucesso no início dos anos de 1970, com a fabricação de revestimentos de proteção para circuitos eletrônicos e semicondutores, ocorreu então uma expansão do processo CVD para áreas de processamento cerâmico, especialmente nas cerâmicas avançadas, para a fabricação de fibras cerâmicas, pás de turbina, materiais compósitos de fibra reforçada e células solares com alta eficiência⁵¹. A tecnologia CVD tem grande importância na indústria aeroespacial, militar, e ainda na ciência e engenharia⁵².

A deposição química em fase vapor (CVD) é um processo que envolve dissociação e/ou reações gasosas em um ambiente ativado (calor, luz, plasma) seguido da formação de um produto sólido estável, e liberação de subprodutos gasosos⁵¹. Os gases reagentes escoam sobre a camada-limite e se difundem através desta camada a fim de atingir a superfície do substrato²³. A camada limite se inicia na entrada do reator e aumenta de espessura até a estabilização do fluxo gasoso, e é a região onde a velocidade do fluxo gasoso muda de zero, na parede do reator, para aquela com que o volume do gás atravessa o tubo, como mostrado na FIG. 2. O processo CVD é um processo dinâmico, adequado para produção de pós, fibras e revestimentos. Por meio da técnica CVD é possível a produção de

revestimentos de metais e não metais, como carbono e silício, bem como de um grande número de compostos, como carbonetos, nitretos, óxidos, e outros^{23,52}.

Figura 2 - Perfil esquemático da camada-limite

Fonte: Marcello²⁴, 2015.

A sequência de eventos que ocorre durante a formação do filme no processo CVD é ilustrada esquematicamente na FIG. 3.

- (1) difusão de gases através da camada-limite;
- (2) adsorção dos reagentes na superfície do substrato;
- (3) ponto em que a reação química ocorre;
- (4) liberação de produtos de reação gasosos;
- (5) os produtos secundários da reação são adsorvidos, transferidos pelo gás vetor, até serem evacuados.

Figura 3 - Representação esquemática da formação de um filme por MOCVD.

Fonte: Marcello²⁴, 2015

Estas etapas ocorrem na sequência mostrada, e o passo mais lento determina a taxa de deposição. As regras da camada-limite aplicam-se na maioria das deposições CVD na faixa de fluxo viscoso, onde a pressão é relativamente alta. Os parâmetros principais do processo CVD, que devem ser rigorosamente controlados e monitorados são: fluxo total dos gases, pressão, temperatura e concentração dos reagentes gasosos. Diversos tipos de reações químicas ocorrem no processo CVD entre elas pirólise, redução, oxidação, hidrólise ou uma combinação destas, e sendo catalisadas pelo substrato^{23, 52}.

Um parâmetro crítico no processo CVD é a temperatura de deposição, uma vez que ele é responsável pela cinética da deposição. A temperatura de deposição deve ser controlada de modo que se mantenha constante, a fim de que a reação ocorra somente no substrato e não na fase gasosa, e com uma microestrutura apropriada (forma e tamanho do grão). Pequenas alterações na temperatura (variação de $\pm 25^{\circ}\text{C}$) podem alterar a cinética da reação, resultando em um filme de qualidade inferior^{23,52}. O transporte dos gases reagentes para a superfície do substrato é controlado pela pressão parcial do gás reagente, pela pressão total do reator, pela geometria do reator e pela forma do substrato^{23, 52}. A capacidade dos gases reagentes em atingir a superfície do substrato é limitada pela difusão do gás, que por sua vez depende da temperatura⁵².

A principal função do reator CVD é aquecer o substrato até a temperatura de deposição. Os reatores CVD podem ser de parede quente ou parede fria. Um reator de parede quente utiliza um forno resistivo no qual os substratos são colocados para aquecimento indireto. Embora o reator de parede quente possa proporcionar um controle de temperatura muito preciso, o interior também é revestido, resultando em problemas de manutenção e menor eficiência de deposição⁵².

Em um reator de parede fria, apenas o substrato é aquecido, indutivamente, e a parede do reator permanece fria. A maioria das reações CVD são endotérmicas. Por conseguinte, a reação de deposição irá ocorrer no substrato aquecido, sendo considerada insignificante a deposição na parede do reator. Embora estes reatores sejam mais complexos, permitem um maior controle sobre o processo de deposição e minimizam a deposição nas paredes do reator e a depleção dos reagentes. Contudo, a convecção térmica que ocorre num reator de parede fria pode criar um

gradiente de concentração das espécies reativas, resultando em revestimentos não uniformes. Esta limitação pode ser superada executando a deposição a uma pressão reduzida. Os fatores que determinam o método de aquecimento são o tamanho e a geometria do substrato, e se é condutor ou não condutor^{23, 52}.

3.3.1 Deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD)

Entre as melhorias encontradas no processo CVD, destaca-se o desenvolvimento da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), o qual utiliza temperaturas de trabalho mais baixas que o CVD convencional, possibilitando a utilização de uma variedade de substratos^{23,52,53}. Sua primeira utilização foi reportada na década de 1960, para deposição de fosfeto de índio e antimoniato de índio. É um processo atrativo, pois apresenta altas velocidades de crescimento, necessita de temperaturas de crescimento inferiores comparadas ao processo CVD, além de permitir o recobrimento de substratos com geometria complexa^{23,52,53}.

O sucesso desta técnica é principalmente devido à sua versatilidade e ao crescente interesse pelos processos de deposição a baixa temperatura. A crescente demanda de filmes finos para novas aplicações industriais é também uma razão substancial para o rápido desenvolvimento da técnica MOCVD. De fato, uma grande variedade de materiais que não puderam ser depositados pelo processo CVD convencional, porque os reagentes halogenados não existiam ou não apresentavam volatilidade apropriada, podem agora ser depositados por MOCVD. Isto inclui metais e diferentes materiais de múltiplos componentes, tais como semicondutores e compostos intermetálicos, carbonetos, nitretos, óxidos, boretos e silicetos. Outras vantagens significativas do MOCVD sobre os processos físicos de deposição são a capacidade de produção em larga escala, a automatização mais fácil, boa cobertura, seletividade e capacidade de produzir materiais metaestáveis^{53,54}.

Na reação química para deposição de filmes finos, a composição e a estrutura são determinadas pelos precursores químicos utilizados e pelas

condições de deposição. A técnica oferece um bom controle da estequiometria e da espessura, uniformidade na deposição e possibilidade de recobrimento de grandes áreas. As propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas de um filme obtido por MOCVD são determinadas por uma variedade de processos físico-químicos envolvidos no crescimento do filme⁵⁵.

Liu et al⁵⁶ estudaram a dinâmica dos fluidos de um reator vertical de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) para o crescimento de filmes de ZnO. As condições de transporte relevantes foram resolvidas por integração numérica utilizando o método do volume finito. Os resultados computacionais mostraram que a taxa de deposição depende fortemente dos parâmetros operacionais do processo MOCVD (tais como geometria do reator, concentração de espécies reagentes, taxas de fluxo de gás, pressão e temperatura do reator, entre outras.).

Nami et al⁵⁷ estudaram o crescimento de filmes de TiO₂ por MOCVD usando o precursor organometálico tetraisopropóxido de titânio e um modelo numérico. O modelo considera os parâmetros: velocidade do gás de arraste, temperatura, concentração de gases reagentes e taxa de deposição. Foi observado que filmes mais espessos são obtidos com maior fluxo do gás de arraste, no entanto, o aumento no fluxo do gás para além de um determinado ponto poderá, eventualmente, causar a saturação do sistema. O efeito da pressão do reator é considerável no processo, podendo obter-se filmes mais uniformes a baixas pressões, mas à custa de uma baixa taxa de crescimento⁷.

Duminica et al⁵⁸ observaram em seu estudo que a formação de fases nos filmes finos de TiO₂ obtidos pela técnica AP-MOCVD sofre influência da temperatura do substrato. Obtiveram a fase anatase para temperaturas inferiores a 550°C, uma mistura de anatase/rutilo para temperaturas abaixo de 650°C, e acima de 650°C apenas rutilo.

3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X é uma técnica de fotoemissão largamente utilizada para examinar o estado químico de espécies próximo a superfícies sólidas e a distribuição de composição química em função da profundidade de diversos materiais: metais, sólidos inorgânicos, semicondutores, polímeros, filmes finos, revestimentos, fibras e materiais biológicos secos^{59,60}. Esta técnica de caracterização permite a identificação dos elementos presentes numa dada amostra, bem como do seu estado químico, partindo de pequenas variações nas energias de ligação dos elementos, a qual está relacionada com o meio em que estão inseridos, podendo-se extrair informação do estado eletrônico do próprio átomo⁶¹.

Quando uma superfície é excitada por fótons, elétrons são emitidos, designados fotoelétrons, e a energia destes elétrons é uma característica do elemento emissor. Neste processo, o fóton incidente transfere toda a sua energia para o elétron ligado, que escapa da amostra, e a energia cinética de cada elétron ejetado é igual à energia do fóton incidente menos a energia de ligação desse elétron no átomo alvo. Ou seja, na técnica de XPS a identificação dos elementos é realizada diretamente a partir das energias cinéticas dos fotoelétrons ejetados, após a amostra ter sido bombardeada com raios X, dado que esta energia se relaciona diretamente com a energia de ligação do elemento⁵⁹⁻⁶¹. A técnica de XPS permite analisar todos os elementos da tabela periódica exceto hidrogênio e hélio, pois o tamanho dos picos no espectro depende do fator de sensibilidade, que é muito pequeno para estes elementos⁶².

O mecanismo de emissão consiste em⁶³:

- 1) absorção de raios X e promoção de um elétron do seu estado fundamental até o estado final acima do nível de Fermi;
- 2) transporte do elétron para superfície;
- 3) escape do elétron para a câmara de vácuo, com energia cinética dada pela equação:

$$E_c = h\nu - E_b - W \quad (1)$$

Onde:

$h\nu$ – energia do fóton incidente

E_b – energia de ligação do elétron no sólido

E_c – energia cinética do elétron

W – função trabalho do espectrômetro

3.4.1 Análise quantitativa

Quando se procede à análise quantitativa é necessário ter em atenção as intensidades dos picos dos fotoelétrons. A intensidade depende de alguns fatores como a seção do efeito fotoelétrico, a profundidade de escape dos elétrons, a transmissão do espectrômetro que é utilizado para detectar e medir a energia dos elétrons, e a rugosidade superficial⁵⁹. A sensibilidade de detecção de elementos depende da seção eficaz desse elemento e do ruído de fundo produzido pelos outros elementos.

Os espectros XPS são, em sua maior parte, quantificados em termos de intensidades e posições de pico. As intensidades de pico medem quanto de um material está na superfície, enquanto as posições de pico indicam a composição elementar e química. Outros valores, tais como a largura à meia altura do pico de máxima (FWHM) são indicadores úteis de mudanças do estado químico e influências físicas. Isto é, o alargamento de um pico pode indicar: uma alteração no número de ligações químicas que contribuem para uma forma de pico, uma alteração na condição da amostra (danos devidos aos raios X) e/ou uma carga diferencial da superfície (diferenças localizadas na carga - estado da superfície)⁶¹.

A suposição subjacente ao quantificar espectros de XPS é de que o número de elétrons registrados é proporcional ao número de átomos em um dado estado. A ferramenta básica para medir o número de elétrons registrados, para um estado atômico é a região de quantificação. A FIG. 5 ilustra um espectro de baixa resolução *survey*, onde a superfície é caracterizada utilizando uma tabela de quantificação baseada em valores calculados das regiões. Os objetivos primários da região de

quantificação são definir a gama de energias sobre as quais o sinal pode ser atribuído à transição de interesse, e especificar o tipo de aproximação apropriado para a remoção do sinal de fundo que não pertence ao pico⁶¹.

Figura 4 – Espectro XPS de baixa resolução (survey)

Fonte: autor da dissertação.

Na FIG. 5 está mostrado um espectro típico de XPS para o Ti, contendo dois picos característicos ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) deste elemento, devidos às interações spin-órbita. O deslocamento dos picos do espectro nessa figura é devido ao estado oxidado do Ti, ou seja, na parte de cima há Ti metálico e na parte de baixo o Ti está oxidado. O deslocamento dos picos no espectro é devido à diferença na energia de ligação dos dois diferentes estados químicos presentes⁶².

Figura 5 – Espectro XPS do Ti em diferentes estados.

Fonte: Klein⁶², 2005.

Na TAB 2 são mostrados os valores de energia de ligação para o elemento Ti⁶³.

Tabela 2 - Energia de ligação para diferentes ligações de Ti

Ligação	Energia de Ligação (eV)
Ti-Ti	454,0
TiO	455,1
TiN	455,2
TiO ₂	458,6

Fonte: Aguzzoli⁶³, 2011.

3.5 - Equação de Tafel e Cinética de Corrosão

A taxa de corrosão é expressa em termos de uma densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e do potencial de corrosão E_{corr} ⁶⁴. A corrente de corrosão i_{corr} , não pode ser medida diretamente. Em muitos casos, pode ser estimada construindo um gráfico do potencial aplicado em função do logaritmo da corrente medida, durante um experimento de polarização potenciodinâmica. Um gráfico típico da reação de oxidação está mostrado na FIG. 6, onde o potencial varia de valores abaixo do

potencial de corrosão E_{corr} , para valores superiores ao potencial de corrosão. A meia reação de redução adota uma tendência semelhante⁶⁵. As regiões lineares dos ramos anódico e catódico são então estendidas e intersectadas para obtenção da corrente de corrosão calculada, como mostrado na FIG. 6.

Figura 6 - Gráfico típico da reação de oxidação

Fonte: adaptado de Handbook⁶⁵, 2003.

A taxa do processo catódico é controlada pela cinética de transferência de elétrons na superfície do metal, e o mesmo se aplica aos processos anódicos. Este é geralmente o caso de muitas reações de corrosão, desde que o sistema não sofra perturbações muito acima do valor de E_{corr} . Esta análise é baseada na equação de Tafel. Uma reação eletroquímica sob controle por ativação obedece à equação de Tafel, equação 2⁶⁵.

$$I = I_0 e^{\frac{2,303(E-E_0)}{\beta}} \quad (2)$$

Onde:

I É a corrente resultante da reação

I_0 É uma constante dependente da reação denominada corrente de troca

E É o potencial do eletrodo

E_0 É o potencial de equilíbrio (constante para uma determinada reação)

β É a constante de Tafel da reação (constante para uma dada reação, com unidades de volts/década)

Assim, a EQ. 2 descreve o comportamento de uma reação isolada. No entanto, as equações de Tafel para as reações anódica e catódica em um sistema de corrosão podem ser combinadas para gerar a equação de Butler-Volmer, EQ 3⁶⁵.

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{2,303(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2,303(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right) \quad (3)$$

Onde:

I é a corrente medida a partir da célula em ampères

I_{corr} é a corrente de corrosão em ampères

E é o potencial do eletrodo

E_{corr} é o potencial de corrosão em volts

β_a é a constante anódica β_a Tafel em volts/década

β_c é a constante de β_c Tafel catódica em volts/década

No E_{corr} cada termo exponencial é igual à corrente da célula. Perto de E_{corr} , ambos os termos exponenciais contribuem para a corrente global. Quando o potencial é impulsionado para valores acima de E_{corr} , um termo exponencial predomina e o outro termo pode ser ignorado. Quando isso ocorre, um gráfico logarítmico da corrente versus potencial torna-se linear dando origem a um gráfico de Tafel⁶⁴. Na FIG. 7 é mostrado um gráfico de Tafel, ilustrando a extrapolação, para determinar a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Quando as reações de corrosão são controladas por ativação,

como é frequentemente observado, as "linhas de Tafel" são caracterizadas pela inclinação da parte linear da curva de polarização e por sua intersecção quando extrapoladas ao potencial de equilíbrio. Os valores das constantes características na equação de Tafel dependem do metal e do ambiente em consideração^{66,67}.

Figura 7 - Gráfico da análise clássica de Tafel.

Fonte: Adaptado de Mike, 2016.

É possível extrapolar as porções lineares anódica e catódica das curvas de polarização para obter o potencial de corrosão E_{corr} . O valor da corrente em sua intersecção corresponde à taxa de corrosão i_{corr} , expressa em densidade de corrente. Os valores das densidades de corrente de troca para as reações catódica e anódica têm um efeito profundo na taxa de corrosão⁶⁸.

Na prática, muitos sistemas de corrosão são controlados por ativação e, portanto, obedecem à Equação 3, resultando numa curva log versus potencial, que é linear em ambos os lados de E_{corr} .

No entanto pode haver complicações, tais como ⁶⁴⁻⁷⁰:

- (I) Polarização de concentração, em que a velocidade de uma reação é controlada pela velocidade à qual os reagentes chegam à superfície do metal. Muitas vezes as reações catódicas mostram polarização de concentração em correntes mais altas, quando a difusão de íons oxigênio ou hidrogênio não é rápida o suficiente para sustentar a taxa controlada por ativação;
- (II) Formação de óxido, que pode ou não levar à passivação, podendo alterar a superfície da amostra. A superfície original e a superfície alterada podem ter valores diferentes para as constantes na análise de Tafel;
- (III) Dissolução preferencial de um componente de liga, alterando a superfície;
- (IV) Um processo de controle misto onde ocorre mais de uma reação catódica, ou anódica, simultaneamente. Um exemplo comum de controle misto é a redução simultânea de íons de oxigênio e de hidrogênio. Estas complicações causam não-linearidade no gráfico de Tafel. Os resultados obtidos a partir de um gráfico de Tafel que não possui uma região linear bem definida devem ser utilizados com cautela. A análise clássica de Tafel é realizada extrapolando as porções lineares de uma corrente logarítmica versus a parcela potencial de volta à sua intersecção. O valor da corrente anódica ou catódica na intersecção é I_{corr} . Muitos sistemas de corrosão do mundo real não fornecem uma região linear suficiente para permitir uma extrapolação precisa. A maioria dos softwares modernos para testes de corrosão executa um ajuste numérico mais sofisticado à equação de Butler-Volmer. Os dados medidos são ajustados à Equação 3 ajustando os valores de E_{corr} , I_{corr} , β_a e β_c . O método de ajuste da curva tem a vantagem de não requerer uma região linear bem definida na curva.

Poorqasemi et al.⁶⁹ analisaram a validade e precisão do método de extrapolação de Tafel na determinação de taxas de corrosão. No estudo foi utilizado aço carbono como eletrodo de trabalho, e soluções de HCl nas concentrações de

1, 2 e 3 M. As taxas de corrosão obtidas no teste de polarização potenciodinâmica foram comparadas às obtidas pelo método de perda de massa, e as taxas de corrosão mostraram-se superiores na polarização quando comparadas ao método de perda de massa. Os autores concluíram que a estimativa das taxas de corrosão baseadas na extrapolação de Tafel devem ser comparadas com o método de perda de massa sempre que possível.

3.6 - Corrosão em filmes multicamada

M. Abazari et al¹⁵ depositaram multicamadas Al/Al₂O₃ e Cr/CrO_x sobre substratos de silício e aço inoxidável AISI 316, via magnetron sputtering. Estipularam uma espessura total do filme de 900 nm. Os filmes continham uma, três ou cinco bicamadas. Os testes de impedância eletroquímica indicaram que o aumento da impedância é diretamente proporcional ao aumento do número de bicamadas. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram aumento do potencial de pite com o aumento do número de bicamadas. Os autores sugerem que a melhora das propriedades esteja associada ao aumento do número de interfaces metal/óxido no filme. Por meio da observação da secção transversal das amostras em MEV, os autores sugeriram que a corrosão lateral observada na camada metálica mais externa do filme ajude na proteção das camadas subsequentes, atuando como uma camada de sacrifício. Na FIG. 8a está apresentada a secção transversal do filme, evidenciando a camada de alumínio dissolvida sob a camada de Al₂O₃. A FIG.8b mostra o processo esquematicamente.

Figura 8 - (a) secção transversal do filme multicamada, evidenciando a camada de alumínio dissolvida sob a camada de Al_2O_3 ; (b) processo mostrado esquematicamente.

Fonte: Abazari¹⁵, 2011.

Flores et al¹⁷ prepararam por magnetron sputtering filmes multicamada Ti/TiN e estudaram a influência da espessura das monocamadas e do número de períodos sobre a resistência à corrosão do aço H13. Os testes de polarização potenciodinâmica foram efetuados em solução aquosa 0,5M de NaCl. Observaram que a densidade de corrente é maior para amostras com menos períodos, o que indica que o controle por ativação seja dominante, e que a cinética de corrosão seja controlada pelas interfaces. Filmes compostos por multicamadas com maior número de interfaces apresentaram melhor comportamento frente à corrosão.

Ries et al¹⁶ depositaram filmes multicamada Ti/TiN por magnetron sputtering sobre barras de aço CK45 (0,42%p C). Produziram dois tipos de interfaces: abruptas e com gradiente de nitrogênio. Os testes eletroquímicos foram realizados numa solução 1M de acetato com pH=5,6. Observaram que em ambos os casos, as amostras recobertas por multicamadas apresentaram melhor resistência à corrosão, e que filmes com interface com gradiente de nitrogênio apresentaram melhor comportamento frente à corrosão que os filmes de interfaces abruptas. Tal comportamento foi atribuído à natureza das interfaces entre as monocamadas, que promove uma redução nas tensões interfaciais. Além disso, revestimentos com

interfaces com gradiente de função apresentaram menores valores de porosidade que melhoraram a resistência à corrosão por restringir o acesso do eletrólito ao metal-base.

4 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram obtidos filmes finos monocamadas de TiO_2 e N-TiO_2 , e multicamadas de $\text{TiO}_2/\text{N-TiO}_2$ sobre substratos de aço AISI 316 e $\text{Si}(100)$, por meio da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD). Foram produzidos filmes com diferentes espessuras e estruturas, variando-se o tempo e a temperatura de deposição.

4.1 Substratos

O aço inoxidável AISI 316 nas dimensões 20x20x5 mm foi utilizado como substrato. As amostras foram lixadas em lixas de carbeto de silício até 600 mesh e polidas com pasta de diamante até 3 μm , lavadas em acetona por 3 minutos em ultrassom, 3 minutos em etanol, e enxaguadas em água deionizada em abundância. A seguir foram secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator MOCVD.

Por conveniência, substratos de $\text{Si}(100)$ foram utilizados para avaliação da espessura dos filmes. O preparo da superfície consistiu na limpeza do substrato em uma solução aquosa de 5%v de H_2SO_4 , enxágue em água deionizada e secagem com nitrogênio. A seguir estas amostras foram também inseridas no reator MOCVD.

4.2 Precursores

Para a obtenção de TiO_2 utilizou-se tetraisopropóxido de titânio (TTiP) como fontes tanto de titânio quanto de oxigênio. Para obtenção de N-TiO_2 adicionou-se NH_3 ao sistema.

4.3 O equipamento MOCVD

Na FIG. 9 está mostrado esquematicamente o equipamento existente no Laboratório de Filmes Finos do CCTM, utilizado para a obtenção dos filmes. O

equipamento tem como principais componentes uma câmara de reação, que possui um reator de quartzo aquecido por um forno infravermelho, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação sob pressão inferior à atmosférica. Os precursores organometálicos, bem como as linhas de condução de gás, são mantidos aquecidos por meio de cordões de aquecimento, o que evita que vapores organometálicos se condensem antes que atinjam o porta-amostra. Utiliza-se N_2 como gás vetor. Uma bomba de palhetas de vazão $40 \text{ m}^3/\text{h}$ permite manter o sistema em vácuo dinâmico. Uma válvula de agulha está instalada na entrada do reator e sua função é manter as linhas à pressão atmosférica, enquanto trabalha-se a uma pressão menor dentro do reator. O precursor é mantido a uma temperatura suficiente para que seja atingida a pressão de vapor adequada, aproximadamente $35\text{-}40^\circ\text{C}$, para o isopropóxido de titânio IV. A FIG. 10 mostra a câmara de reação do equipamento.

Figura 9 - Equipamento MOCVD mostrado esquematicamente.

Fonte: Marcello²⁴, 2015

Figura 10 - Foto do equipamento MOCVD.

4.4 Crescimento de filmes

Conforme mencionado, para a obtenção de TiO_2 utilizou-se apenas o isopropóxido de titânio IV como fontes tanto de titânio quanto de oxigênio, e para a obtenção de N:TiO_2 amônia (NH_3) é adicionada ao sistema. Trata-se, portanto, de crescimentos onde os precursores são introduzidos no sistema simultaneamente, e são misturados antes de atingirem a câmara de reação. Para a obtenção dos sistemas multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N:TiO}_2$ é necessário a abertura e o fechamento da válvula de admissão de amônia. Os tempos de permanência nas posições aberta ou fechada devem ser rigorosamente controlados e monitorados, para que as camadas tenham interfaces abruptas e para que a espessura de cada uma das camadas se repita. Foram produzidos filmes com até 8 camadas. Cada grupo de duas camadas diferentes é denominado período. Assim, além de amostras monocamadas de TiO_2 e de N:TiO_2 , foram produzidos filmes com 1 e 4 períodos (conjunto de duas monocamadas). A FIG.11 ilustra o filme multicamadas. Os parâmetros de deposição foram otimizados com base em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de filmes finos do IPEN, e estão listados na TAB. 3.

Tabela 3: Parâmetros de deposição

Parâmetros	
Fluxo de N ₂ arraste (mL/min)	0,5
Fluxo de N ₂ vetor (mL/min)	0,5
Fluxo de NH ₃ (mL/min)	0,5
Temperaturas (°C)	400 e 500
Pressão no reator (mbar)	50

Figura 11 - Revestimento multicamadas com 4 períodos, mostrado esquematicamente.

Com base nas velocidades de crescimento determinadas e apresentadas no Capítulo Resultados e Discussão, foram estipulados os tempos de abertura e fechamento da válvula de admissão de amônia, de forma a obter-se teores diferentes de nitrogênio.

4.5 Caracterização dos filmes

Os filmes compostos por TiO₂, N:TiO₂ e TiO₂/N:TiO₂ foram caracterizados por meio das técnicas abaixo descritas.

4.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A determinação da composição química do substrato foi feita por espectrometria de fluorescência de raios X, que é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa),

assim como estabelecer a concentração de cada elemento presente na amostra⁷. Foi utilizado o equipamento Modelo RIX300, marca Rigaku.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Análises por microscopia eletrônica com emissão de campo (MEV-FEG) foram realizadas para avaliar a morfologia da superfície dos filmes obtidos. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo FEI Quanta 600.

A velocidade de crescimento dos filmes foi determinada dividindo-se a espessura dos filmes pelo tempo de deposição. Para os filmes de TiO_2 foram utilizados os parâmetros previamente determinados pelo grupo²⁴.

A morfologia dos pites formados após o ensaio eletroquímico, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento Hitachi, modelo TM3000.

4.5.3 Difração de raios-X (DRX)

As análises por difração de raios X foram realizadas com o objetivo de determinar as fases formadas. Para as análises foi utilizado um difratômetro de raios X de marca Rigaku, tubo de $\text{CuK}\alpha$, passo de $0,1^\circ$ e tempo de aquisição de 10s. Foi utilizado ângulo de incidência rasante de 5° .

4.5.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

Análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X foram realizadas com o objetivo de determinar o estado químico das espécies próximas à superfície sólida, e a variação da composição química dos filmes multicamadas ao longo da espessura. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias de ligação dos fotoelétrons. Foi utilizado o equipamento modelo K-Alpha, da Thermo Scientific. O equipamento foi programado para fornecer um feixe spot de 400 μm . Após a aquisição dos espectros de alta resolução do $\text{Ti}_{2\text{p}}$, $\text{O}_{1\text{s}}$ e $\text{N}_{1\text{s}}$, foi efetuada a deconvolução dos espectros utilizando-se o algoritmo

Smart no programa Advantage®. As energias de ligação foram corrigidas com base no pico de referência do C1s em 284,8 eV.

4.5.5 Avaliação eletroquímica

A resistência à corrosão de filmes de TiO_2 e N:TiO_2 depositados sobre aço inoxidável AISI 316 foi avaliada por meio de testes de polarização potenciodinâmica em um potenciostato EG&G da Princeton Applied Research 273A. A área exposta ao eletrólito foi de $0,196 \text{ cm}^2$.

Na FIG. 12 está apresentado o arranjo experimental utilizado para os ensaios. O eletrodo de Calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência, platina como contra-eletrodo e o filme obtido como eletrodo de trabalho, em eletrólito de 3,5%p de NaCl à temperatura ambiente. As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ entre -0,60 V em relação ao potencial de circuito aberto e + 2,5 V. Os dados foram analisados utilizando o programa EC-Lab Express para determinar valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) das amostras, que foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel. Os testes foram realizados em triplicata. Foram considerados os ramos anódicos e catódicos.

Figura 12 - (a) potenciostato utilizado nos testes eletroquímicos; (b) detalhe da célula eletroquímica.

(a)

(b)

5 Resultados e Discussão

5.1 Composição química do substrato

A composição química do aço AISI 316, obtida por espectrometria de fluorescência de raio-X é mostrada na TAB. 4.

Tabela 4 - Composição química do substrato obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X, em % em peso.

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	S	Si	P	N	C
Balanço	17,08	10,29	2,27	1,57	0,72	0,35	0,06	0,10	0,12

5.2 Determinação da velocidade de crescimento

Para a determinação da velocidade de crescimento dos filmes a 400 e 500°C foram crescidos filmes de TiO₂ e N:TiO₂ por 60 minutos sobre Si. A secção transversal desses filmes foi observada em MEV-FEG e está mostrada na FIG.13. Conforme mencionado, a velocidade de crescimento foi estimada dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. As velocidades de crescimento calculadas para N:TiO₂ a 400 e 500°C foram, respectivamente, de 8,2 e 9,8 nm/min. Foram adotadas as velocidades de crescimento de 13 e 37 nm/min para os filmes de TiO₂ crescidos a 400 e 500°C, respectivamente. Estes dados foram determinados anteriormente pelo grupo de trabalho²⁴.

5.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos filmes crescidos sobre Si(100)

A FIG. 13 mostra a secção transversal dos filmes de TiO₂ e N:TiO₂ crescidos a 400 e 500°C sobre Si(100). Observa-se que a interface entre o filme e o substrato é plana, e que os filmes crescem perpendicular à superfície do substrato. Na figura é possível também observar diferenças morfológicas significativas entre os filmes. Enquanto os filmes crescidos a 400°C dopados ou não com nitrogênio apresentam morfologia densificada, os filmes crescidos a 500° apresentam morfologia colunar com espaçamento significativo, sugerindo que haja níveis altos de porosidade

nesse filme, independente da dopagem. Estas imagens foram utilizadas para determinação da velocidade de crescimento dos filmes, conforme mencionado anteriormente.

Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da secção transversal de filmes crescidos por 60 minutos sobre Si(100). (a) TiO_2 crescido a 400° ; (b) TiO_2 crescido a 500°C ; (c) $\text{N}:\text{TiO}_2$ a 400° e (d) $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescido a 500° .

(a)

(b)

(c)

(d)

5.3 Caracterização dos filmes por difração de raios-X

Na FIG. 14 está apresentado o difratograma de raios X dos filmes de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescidos a 400 e 500°C sobre aço inoxidável AISI 316. O espectro do filme não dopado, crescido a 400°C, sugere a presença da fase TiO_2 anatase. O aumento da temperatura de deposição para 500°C levou à formação da fase rutilo, além de anatase. Nos filmes dopados com nitrogênio, em ambas as temperaturas, houve a formação de TiO_2 anatase. Os espectros sugerem ainda a formação das fases $\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ e Ti_2N e/ou TiN . Com base nesses resultados pode-se inferir que a presença de nitrogênio inibiu a transformação de fase anatase-rutilo a 500°C, e que a dopagem com nitrogênio proporcionou a formação de outras fases, além de anatase. Segundo F.Peng⁷⁰ e M.Sathish⁷¹, a formação de fases contendo nitrogênio só ocorre quando altos teores de nitrogênio são incorporados aos filmes, e para baixos teores não ocorre alteração significativa da estrutura cristalina do TiO_2 .

Figura 14 - Espectros de difração de raios X dos filmes obtidos a 400 e 500°C em ângulo rasante a 5°.

5.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos filmes crescidos sobre o aço inoxidável AISI 316

A seguir estão apresentadas as micrografias da superfície dos filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500° com espessuras de 300 nm sobre o aço AISI 316.

5.4.1 Filmes crescidos a 400°C

A FIG. 15 mostra o aspecto geral da superfície do filme de TiO_2 com 300 nm de espessura, crescido a 400 °C sobre AISI 316. Observam-se grãos distribuídos uniformemente nessa superfície.

Figura 15 - Superfície do filme de TiO_2 depositado a 400°C sobre AISI 316, com 300 nm de espessura.

(a)

Na FIG. 16 está apresentada a superfície do filme de N:TiO_2 com 300 nm de espessura, crescido a 400 °C sobre AISI 316.

Figura 16 - (a) Superfície do filme de N:TiO₂ depositado a 400°C sobre AISI 316, com 300 nm de espessura.

Na FIG. 17 está apresentada a secção transversal do filme multicamada composto por 4 períodos (8 camadas), com espessura total de 300 nm, em imagem obtida por MEV-FEG. As camadas mais escuras correspondem ao N:TiO₂ e as mais claras ao TiO₂.

Figura 17 - Secção transversal de filme multicamadas, com 4 períodos, crescido a 400°C, com espessura total de 300 nm. Camadas mais escuras correspondem ao N:TiO₂ e as mais claras ao TiO₂

5.4.2 Filmes crescidos a 500°C

Na FIG. 18 está apresentada a superfície do filme de N:TiO₂ com 300 nm de espessura, crescido a 500°C sobre AISI 316. O filme apresenta grãos uniformemente distribuídos na superfície.

Figura 18 - Superfície do filme de N:TiO₂ depositado a 500°C sobre AISI 316, com 300 nm de espessura.

5.5 Caracterização química dos filmes por XPS

A técnica XPS foi utilizada para analisar a composição e as energias de ligação entre os átomos que compõem os filmes. Foram analisadas amostras multicamadas de 1 período TiO₂/N:TiO₂ e monocamadas TiO₂ e de N:TiO₂ obtidas a 400 e 500°C. Foram levantados perfis da variação do teor de N e O ao longo da espessura dos filmes.

Nas FIG. 19 e 20 estão apresentados os perfis de composição química dos elementos nitrogênio e oxigênio obtidos nos filmes multicamadas TiO₂/N:TiO₂

crescidos a 400 e 500°C, respectivamente. Ambos os filmes são compostos de duas camadas de 300 nm de espessura cada. Observa-se que os teores, tanto de oxigênio, quanto de nitrogênio, se mantêm constantes na espessura, entretanto, quando o teor de nitrogênio no filme diminui, o de oxigênio aumenta.

Figura 19 - - Perfil de composição química de nitrogênio e oxigênio, obtido por XPS, de um filme multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ de 1 período, e com 600 nm de espessura total, crescido a 400°C.

Figura 20 - Perfil de composição química de nitrogênio e oxigênio, obtido por XPS, de um filme multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ de 1 período, e com 600 nm de espessura total, crescido a 500°C.

A FIG. 21a mostra espectro XPS de baixa resolução (survey) de filmes de N:TiO₂ de 300 nm de espessura, crescidos a 400°C. O pico próximo da região de 400 eV mostra que o nitrogênio foi incorporado com sucesso na matriz de TiO₂. Observa-se que os filmes são compostos por Ti, O, N e C, e os teores encontrados foram de 27,05; 46,50; 7,27 e 19,17 at%; respectivamente. A contaminação por carbono advém da exposição da amostra ao ar, e ainda do resíduo da decomposição do precursor utilizado no crescimento dos filmes (TTiP)^{72,73}.

Nas FIG. 21b, 21c e 21d estão apresentados os espectros de alta resolução dos elementos N, Ti e O, respectivamente, presentes no filme de N:TiO₂ crescido a 400 °C. Os valores de energia de ligação para os compostos encontrados no filme estão listados na TAB. 5.

Figura 21 - Espectros XPS do filme monocamada de espessura total 300 nm, N:TiO₂, obtido a 400°C: (a) survey; (b) N1s; (c) Ti2p; (d) O1s.

Na FIG. 22a está apresentado o espectro XPS de baixa resolução (survey) do filme composto de 1 período $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com espessura total de 600 nm, crescido a 400 °C. Analogamente ao que foi apresentado para a FIG. 21a, o pico próximo da região de 400 eV mostra que o nitrogênio foi incorporado com sucesso na matriz de TiO_2 . Observa-se que os filmes são compostos por Ti, O, N e C, e os teores encontrados foram de 26,94; 46,05; 7,29 e 19,72 at%; respectivamente. Analogamente ao citado para a FIG. 21, a contaminação por carbono advém da exposição da amostra ao ar, e ainda do resíduo da decomposição do precursor utilizado no crescimento dos filmes (TTiP)^{72,73}.

Nas FIG. 22b-d estão apresentados os espectros de alta resolução de N, Ti e O, respectivamente, presentes no filme composto de 1 período $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com espessura total de 600 nm, crescido a 400°C. Os valores de energia de ligação para os compostos encontrados no filme estão listados na TAB. 5.

Figura 22 - Espectros XPS do filme multicamada, 1 período, 600 nm de espessura total, $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, obtido a 400°C: (a) survey; (b) N1s; (c) Ti2p; (d) O1s.

Tabela 5 - Energias de ligação (EL) das ligações correspondentes aos filmes crescidos a 400°C e apresentados nas Figuras 21 e 22.

Elemento	Energia de ligação dos Compostos				Ligação	Referência
	Multicamada		N:TiO ₂			
Ti	Ti 2 _{p3/2}	Ti 2 _{p1/2}	Ti 2 _{p3/2}	Ti 2 _{p1/2}		
	456,46		457,87		TiN _x O _y	74
	458,41	464,24	458,48	464,23	O-Ti-O	12, 74
					no TiO ₂	70, 74, 75
		462,74		462,88		
O1s						
	530,23		530,18		TiO ₂	75
					Ti-O	70
					no TiO ₂	
	531,46		531,05		TiN _x O _y	74
N1s						
	396,14		396,02		Ti-N-Ti	70
					no TiNO	
	396,71		396,46		TiN _x O _y	74
					Ti-N-O	75
					Ti-N-Ti	70
	401,38		401,04		O-Ti-N	77
					N _{ads}	10

A FIG. 23a mostra espectro XPS de baixa resolução (survey) de filmes de N:TiO₂ de 300 nm de espessura, crescidos a 500°C. O pico próximo da região de 400 eV mostra que o nitrogênio foi incorporado com sucesso na matriz de TiO₂.

Observa-se que os filmes são compostos por Ti, O, N, e C, com teores de 27,32; 51,44; 8,29 e 12,96 at%; respectivamente. Como mencionado anteriormente, a contaminação por carbono advém da exposição da amostra ao ar, e ainda do resíduo da decomposição do precursor utilizado no crescimento dos filmes (TTiP)^{72,73}.

Nas FIG. 23b, 23c e 23d estão apresentados os espectros de alta resolução dos elementos N, Ti e O, respectivamente, presentes no filme de N:TiO₂ crescido a 500°C. Os valores de energia de ligação para os compostos encontrados no filme estão listados na TAB. 6.

Figura 23 - Espectros XPS do filme monocamada de espessura total 300 nm, N:TiO₂, obtido a 500°C: (a) survey; (b) N1s; (c) Ti2p; (d) O1s.

Na FIG. 24a está apresentado o espectro XPS survey do filme composto de 1 período TiO₂/N:TiO₂, com espessura total de 600 nm, crescido a 500 °C. O pico próximo da região de 400 eV mostra que o nitrogênio foi incorporado com sucesso

na matriz de TiO_2 . Observa-se que os filmes são compostos por Ti, O, N, e C, com teores de 27,38; 50,40; 8,61 e 13,61 at%; respectivamente.

Nas FIG. 24b, 24c e 24d estão apresentados os espectros de alta resolução dos elementos N, Ti e O, respectivamente, presentes no filme de $\text{N}:\text{TiO}_2$ crescido a 500 °C. Os valores de energia de ligação para os compostos encontrados no filme estão listados na TAB. 6.

Figura 24 - Espectros XPS do filme multicamada, com 1 período e 600nm de espessura total, $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, obtido a 500°C: (a) survey; (b) N1s; (c) Ti2p; (d) O1s.

Tabela 6 - Energias de ligação (EL) correspondentes aos filmes crescidos a 500°C e apresentados nas FIG. 23 e 24.

Elemento	Energia de ligação dos Compostos				Ligação	Referência
	Multicamada		N:TiO ₂			
Ti	Ti 2 _{p3/2}	Ti 2 _{p1/2}	Ti 2 _{p3/2}	Ti 2 _{p1/2}		
	457,89		456,91		TiN _x O _y	74
	458,50	464,24	458,47	464,37	O-Ti-O	12, 74
					no TiO ₂	70, 74, 76
		463,03		463,23		
O1s						
	530,17		530,23		TiO ₂	75
					Ti-O no TiO ₂	70
	531,89		531,5		TiN _x O _y	74
N1s						
	395,93		396,08		Ti-N-Ti	70
					No TiNO	
	396,35		396,46		TiN _x O _y	74
					Ti-N-O	75
					Ti-N-Ti	
	401,38		401,67		O-Ti-N	77
					N _{ads}	10

A literatura mostra que não há ainda um consenso sobre a análise das energias de ligação no espectro N1s. Segundo Peng⁷⁰, picos entre 396 e 397,5 eV são devidos a ligações Ti-N-Ti. Asahi et al.¹⁰ atribuíram o pico a 396 eV ao

nitrogênio atômico (β -N). Valores de energia em torno de 396,4 eV indicam que o nitrogênio foi incorporado na forma de TiO_xN_y com ligações Ti-N, como esperado para nitrogênio substitucional¹². Segundo Du et al⁷⁵, o pico centrado em aproximadamente 396,4 eV pode ser atribuído a ligações Ti-N-O existentes no TiO_2 dopado com N.

O espectro N1s apresenta ainda um pico centrado em aproximadamente 401 eV. Segundo Chen⁷⁷, um pico de energia alargado centrado em 401,3 eV pode ser atribuído a ligações O-Ti-N, enquanto que Asahi et al¹⁰ identificaram em filmes TiO_2 - N_x picos a 402 e 400 eV, que foram associados ao nitrogênio adsorvido (γ -N). A baixa intensidade do pico em valores próximos a 400,1 eV seria originada pela ligação do nitrogênio com oxigênio na superfície⁷⁸.

O espectro de O1s mostra uma assimetria consistente com processo de nitretação, que sugere a formação de oxinitreto de titânio⁷⁵. O pico encontrado a aproximadamente 530 eV pode ser associado a ligações Ti-O no TiO_2 ^{75,70}. O pico encontrado a 531,5 eV pode ser atribuído à água adsorvida⁷⁶.

O duplete de Ti2p a 458,5 eV ($2p_{3/2}$) e 464,24 eV ($2p_{1/2}$) estão associados ao TiO_2 anatase^{12,74}. A maior contribuição se deve ao Ti^{+4} , que corresponde às contribuições $\text{Ti}^{+4} 2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ do TiO_2 ^{72,73}. Segundo Maury¹², o deslocamento do pico de titânio para valores de menor energia sugere a formação de ligações Ti-N, e quando acompanhado de um alargamento do pico Ti2p, confirma a contribuição de Ti^{+3} , originário de nitreto ou oxinitreto. Os picos encontrados em 457,89 eV e em 463 eV se devem a ligações N-Ti-N e/ou O-Ti-N^{12,70}.

5.6 Avaliação eletroquímica e morfológica dos filmes

A seguir estão apresentadas as curvas de potencial de corrosão em circuito aberto, e de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico AISI 316 com e sem revestimentos à base de titânio. Para embasar a discussão, micrografias da superfície das amostras, após os testes eletroquímicos, obtidas em MEV utilizando elétrons retro-espalhados, também são mostradas.

5.6.1 Filmes monocamada dopados e não dopados

5.6.1.1 Filmes de 300 nm de espessura crescidos a 400 e 500°C

Na FIG. 25 estão apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto (PCA) vs. tempo de imersão para o aço inoxidável AISI 316 sem revestimento, e revestido com filmes monocamada de dióxido de titânio, com e sem dopagem com nitrogênio. Os filmes foram produzidos com 300 nm de espessura nas temperaturas de 400 e 500°C. A amostra de N:TiO₂ crescida a 400°C, apresentou um ligeiro aumento de potencial nos minutos iniciais do teste e, em seguida, uma diminuição constante de potencial em função do tempo de imersão. A amostra de N:TiO₂ crescida a 500°C apresentou uma queda brusca nos primeiros minutos, e logo após, tendência à estabilização. Com relação aos filmes sem dopagem, a amostra de TiO₂ crescida a 400°C apresenta um comportamento que sugere a quebra e recomposição de camada passiva na primeira metade do ensaio, mas que mostra tendência à estabilização num potencial próximo ao do substrato. A amostra de TiO₂ crescida a 500°C apresentou comportamento mais homogêneo nos mesmos períodos de imersão em 3,5%p NaCl, em relação a seus pares, e mostra maior estabilidade do filme.

As amostras dopadas com nitrogênio apresentaram estabilização em PCAs inferiores aos apresentados pelas amostras sem dopagem. Além disso, observa-se que os filmes crescidos a 400°C estabilizaram em potenciais mais elevados que os crescidos a 500°C.

Figura 25 - Curvas de potencial em circuito aberto para o substrato e filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C com espessuras de 300 nm.

Na FIG. 26 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato, e filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C, com 300 nm de espessura. Observa-se que o substrato apresenta formação de camada passiva bem definida com potencial de corrosão de -276 mV e densidade de corrente de corrosão de $0,163 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. A quebra do filme passivo ocorreu em +440 mV, aproximadamente. A amostra de TiO_2 crescida a 400°C apresenta valores de potencial de corrosão um pouco mais nobre que o aço, e densidade de corrente de corrosão cerca de uma ordem de grandeza menor, como mostrado na TAB. 7. Apresenta região passiva com potencial de quebra de 482 mV, muito próximo do aço sem revestimento. A amostra recoberta pelo filme de N:TiO_2 crescido a 400°C apresentou potencial e corrente de corrosão similares aos do filme não dopado, porém com uma região passiva bastante discreta. As amostras de TiO_2 e N:TiO_2 , ambas crescidas a 500°C, não apresentaram formação de filme passivo, e as curvas são representativas de dissolução. Observa-se que as amostras produzidas a 500°C apresentam tendência à dissolução, independentemente de serem dopadas ou não. Conforme mostrado na FIG. 13, os filmes crescidos a 500°C apresentaram morfologia colunar porosa, o que permite o acesso fácil do eletrólito à superfície do substrato. Em contraste, os filmes crescidos a 400°C apresentaram

estrutura densificada, o que dificulta o acesso do eletrólito à superfície do aço, protegendo-o.

Figura 26 - Curvas de polarização linear para o substrato e filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C com espessuras de 300 nm.

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos dos filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C, com espessura de 300 nm.

Filme	Temperatura	Espessura (nm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	E_{pite} (mV)	I_{passivo} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)
Substrato	-	-	-276,0	0,163	440,0	1,96
TiO_2	400	300	-238,0	0,011	482,0	1,06
TiO_2	500	300	-209,5	0,320	-	-
N:TiO_2	400	300	-209,8	0,013	-150,0	0,13
N:TiO_2	500	300	-285,3	0,025	-	-

Na FIG. 27a observa-se a superfície da amostra recoberta por TiO_2 a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica. Observam-se pites de corrosão no filme, que expõem o substrato, melhor visualizado no aumento mostrado na FIG 27b. A corrosão por dissolução do substrato, sob a camada de TiO_2 , é evidenciada nessa imagem. O potencial de quebra de filme passivo ficou na mesma ordem de grandeza que o do substrato.

Figura 27 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de TiO_2 de 300 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) aumento em região de (a).

(a)

(b)

Figura 28 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de N:TiO₂ de 300 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) região onde houve delaminação.

(a)

(b)

Conforme mencionado, a curva de polarização anódica da amostra de N:TiO₂ crescida a 400°C sugere a existência de uma estreita faixa de passividade, com potencial de quebra da ordem de -150 mV, mas que não foi capaz de oferecer proteção por longo tempo ao substrato. Tal comportamento é evidenciado pelas micrografias apresentadas nas FIG. 28a e 28b, obtidas por MEV utilizando elétrons retro-espalhados. Observa-se na FIG. 28a a ocorrência de pites no filme, como descrito para a amostra de TiO₂ não dopada. Entretanto, observou-se em outras regiões, FIG. 28b, a delaminação do filme, marcando o término da proteção.

5.6.1.2 Filmes de 150 nm de espessura crescidos a 400 e 500°C

Na FIG. 29 estão apresentadas as curvas de PCA vs. tempo de imersão para o aço inoxidável AISI 316 sem revestimento, e revestido com filmes monocamada de dióxido de titânio com e sem dopagem com nitrogênio crescidos a 400 e 500°C, com 150 nm de espessura. A curva referente ao substrato foi novamente plotada, para efeito de comparação. A figura mostra que todas as curvas são estáveis durante o período avaliado, sendo que a amostra de TiO₂ crescida a 400°C, bem como o substrato, apresentaram tendência a aumento de potencial com o aumento do tempo de imersão. Esta amostra destaca-se das demais, pois apresentou, em todo o intervalo monitorado, potenciais mais nobres que o aço sem revestimento, sugerindo menor tendência à corrosão em relação às demais amostras. As curvas referentes às amostras de TiO₂ e N:TiO₂, ambas crescidas a 500°C, sugerem diminuição lenta e contínua do potencial com o aumento do tempo de imersão, sendo que amostra de N:TiO₂ apresentou leve diminuição nos primeiros minutos de ensaio, seguido de estabilização.

Analogamente ao discutido na FIG. 26, as amostras dopadas com nitrogênio apresentaram estabilização em potenciais inferiores aos apresentados pelas amostras sem dopagem. Além disso, observa-se que os filmes crescidos a 400°C estabilizaram em potenciais mais elevados que os crescidos a 500°C.

Figura 29 - Curvas de potencial em circuito aberto para o substrato, e filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C, com espessuras de 150 nm.

Na FIG. 30 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato, e filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C, com 150 nm de espessura.

Figura 30 - Curvas polarização linear para o substrato, e filmes de TiO_2 e N:TiO_2 crescidos a 400 e 500°C com espessuras de 150 nm.

Observa-se que amostra de TiO_2 crescida a 400°C apresenta valor de potencial de corrosão superior ao do substrato, e corrente de corrosão bastante

inferior, como mostra a TAB. 8, sugerindo que o filme apresenta caráter protetor. O potencial de quebra do filme passivo se dá em valores superiores ao do substrato, nas mesmas condições analisadas. A amostra de N:TiO₂ crescida a 400°C apresenta potencial de corrosão superior ao do substrato, valores de I_{corr} inferior, e zona de passividade estreita, com potencial de quebra de filme passivo de aproximadamente 78 mV. Observa-se que as amostras produzidas a 500°C apresentaram controle por ativação, independentemente de serem dopadas ou não, analogamente ao descrito para os filmes com 300 nm de espessura.

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos de TiO₂ e N:TiO₂ crescidos a 400 e 500°C, com espessura de 150 nm.

Filme	Temperatura	Espessura (nm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{pite} (mV)	$I_{passivo}$ ($\mu A.cm^{-2}$)
Substrato	-	-	-276,0	0,163	440,0	1,96
TiO ₂	400	150	-164,8	0,005	480,0	0,09
TiO ₂	500	150	-220,5	0,235	-	-
N:TiO ₂	400	150	-194,7	0,127	78,0	1,05
N:TiO ₂	500	150	-367,3	0,650	-	-

Na FIG. 31a observa-se a superfície da amostra recoberta com TiO₂ crescido a 400°C, com 150 nm de espessura, após teste de polarização potenciodinâmica. Observam-se pites distribuídos nessa superfície. A FIG. 31b é um aumento numa região da FIG. 31a, onde se observa o metal abaixo do filme. A presença do filme proporcionou um comportamento diferente dessa amostra, que apresentou uma região passiva com potencial de quebra do filme passivo próximo ao do substrato, porém com densidade de corrente passiva bem menor, de 0,09 $\mu A.cm^{-2}$.

Figura 31 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de TiO_2 de 150 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) aumento numa região de (a).

(a)

(b)

Na FIG. 32 observa-se a superfície da amostra recoberta por N:TiO_2 , crescido a 400°C, com 150 nm de espessura, após teste de polarização potenciodinâmica. Observam-se pites próximos à interface metal/filme. Embora o

filme tenha atuado inicialmente para proteger o substrato, o que se observou na sequência, foi dissolução do filme e do substrato, como evidenciado na figura.

Figura 32 - Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por um filme de N:TiO₂ de 150 nm de espessura, crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente.

Os filmes de 150 nm de espessura, crescidos a 400°C, dopados ou não com nitrogênio, apresentaram passivação e potenciais de corrosão mais nobres que o substrato, destacando-se o filme de TiO₂ que apresentou i_{corr} quase duas ordens de grandeza menor que o substrato. Os filmes crescidos a 500°C não ofereceram proteção ao substrato.

Dos filmes com espessura de 300 nm, somente TiO₂ crescido a 400°C ofereceu proteção, apresentando densidade de corrente de corrosão uma ordem de grandeza menor que o substrato. Nos demais filmes foi observado dissolução.

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que filmes de TiO₂ crescidos a 400°C tendem a oferecer melhor proteção à liga que os crescidos a 500°C, provavelmente devido à diferença microestrutural entre eles. Filmes

crescidos a 500°C apresentaram as fases de TiO₂ anatase e rutilo, e estrutura colunar, que representa alto nível de porosidade, enquanto que os filmes crescidos a 400°C apresentaram estrutura mais densa e fase anatase. Resultados semelhantes de resistência à corrosão foram relatados por Antunes et al². Com relação à espessura, filmes de 150 nm mostraram maior estabilidade no PCA que os filmes de 300 nm, provavelmente devido ao menor nível de defeitos e tensões existentes em filmes mais finos. E, finalmente, com relação à dopagem com nitrogênio, os teores adicionados parecem não só não proteger a liga, como causar efeito deletério sobre sua resistência à corrosão, provavelmente devido à presença de nitrogênio formando uma segunda fase.

5.6.1.3 Filmes multicamadas

Na FIG. 33 estão apresentadas as curvas de PCA vs. tempo de imersão para o aço inoxidável AISI 316 sem revestimento, e revestido com um filme composto por multicamadas de TiO₂/N:TiO₂, com um período, e espessura total de 600 nm, e um filme composto por multicamadas de TiO₂/N:TiO₂, com dois períodos e espessura total de 150 nm. São mostradas também amostras recobertas por filmes monocamada de dióxido de titânio com e sem dopagem com nitrogênio de espessuras 150 e 300 nm. Estas curvas foram plotadas novamente para efeito comparativo. As amostras recobertas por filmes multicamadas apresentaram uma queda gradual de potencial, tendendo a se estabilizarem em potenciais superiores aos apresentados pelas demais amostras recobertas, ao término do período analisado. Todas as amostras apresentaram potencial inferior ao do substrato após 60 minutos de imersão.

Figura 33 - Curvas de potencial em circuito aberto para o substrato, e filmes de TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, crescidos a 500°C .

Na FIG. 34 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável AISI 316 revestido com um filme composto por multicamadas de $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com um período, e espessura total de 600 nm, e um filme composto por multicamadas de $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com dois períodos e espessura total de 150 nm. São mostradas ainda as curvas das amostras revestidas por filmes monocamada de espessuras 150 e 300 nm cada para efeito comparativo. Nenhuma das amostras apresentou região passiva, sendo todas as curvas representativas de dissolução.

Figura 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, crescidos a 500°C .

Na TAB. 9 estão apresentados os parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos, crescidos a 500°C.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos, crescidos a 500°C.

Filme	Número de Períodos	Espessura Total (nm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA.cm⁻²)	E_p (mV)	I_{passivo} (μA.cm⁻²)
Substrato			-276,0	0,163	440,0	1,96
TiO ₂	-	300	-209,5	0,320	-	-
TiO ₂	-	150	-220,5	0,235	-	-
N:TiO ₂	-	300	-311,0	0,627	-	-
N:TiO ₂	-	150	-367,3	0,650	-	-
TiO ₂ /N:TiO ₂	2	600	-188,1	0,233	-	-
TiO ₂ /N:TiO ₂	2	150	-279,8	0,117	-	-

Na FIG. 35 observa-se a superfície da amostra recoberta por um filme multicamada TiO₂/N:TiO₂, com 2 períodos, espessura total de 150 nm, e crescido a 500°C, após teste de polarização potenciodinâmica. A imagem evidencia a dissolução do filme e do substrato.

Figura 35 - Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 2 períodos, espessura total de 150 nm, e crescido a 500°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente.

Para os filmes multicamadas crescidos a 500°C observou-se diminuição nos valores de potencial de corrosão e de densidade de corrente de corrosão em relação aos filmes compostos por monocamadas. Entretanto, em todos os testes se observou comportamento consistente com ativação.

Como os resultados obtidos para os filmes crescidos a 500°C não se mostraram efetivos na proteção contra a corrosão do AISI 316, os ensaios subsequentes foram focados nos filmes obtidos a 400°C, que mostraram resultados mais promissores. Dessa forma, foram confeccionados filmes compostos por multicamadas formados por 1 período e 4 períodos com espessura final de 300 nm; filmes com dois períodos e espessura final de 150 e de 600 nm. Os resultados são apresentados a seguir.

Na FIG. 36 estão apresentadas as curvas de PCA vs. tempo de imersão para o aço inoxidável AISI 316 sem revestimento, e revestido com filmes multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$. A curva referente ao substrato foi novamente plotada, para efeito de comparação. Os filmes foram produzidos a 400°C, com espessuras totais de 150, 300 e 600 nm. A figura mostra que a amostra recoberta por $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 2

períodos, e espessura total de 600 nm apresentou queda no potencial nos períodos iniciais de imersão, mas tendeu a um aumento desse potencial para períodos maiores de imersão. A amostra recoberta por $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 2 períodos, e espessura total de 600nm, bem como a amostra recoberta pelo filme de $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 4 períodos, e espessura total de 300 nm, apresentaram queda de potencial nos períodos iniciais do teste, e tendem a potenciais menores ao fim do período de imersão. A amostra recoberta por $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 2 períodos, e espessura total de 150 nm apresentou oscilação do potencial. Observa-se que todas as amostras, à exceção da amostra $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 1 período, e espessura total de 300 nm estabilizaram em potenciais menores que o substrato.

Figura 36 - Curvas de potencial em circuito aberto para filmes de TiO_2 , $\text{N}:\text{TiO}_2$ e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, crescidos a 400°C .

Na FIG. 37 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável AISI 316 revestido com um filme composto por multicamadas de $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, crescidos a 400°C , como indicado na legenda da figura. Observa-se que todos os filmes proporcionaram passivação. Na TAB. 10 estão apresentados os parâmetros eletroquímicos do AISI 316 sem e com revestimentos multicamada, crescidos a 400°C .

Figura 37 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de TiO_2 , N:TiO_2 e multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N:TiO}_2$, crescidos a 400°C .

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos do AISI 316 com revestimentos multicamada crescidos a 400°C

Filme	Número de Períodos	Espessura Total (nm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	E_{pite} (mV)	I_{passivo} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
Substrato			-276,0	0,1630	440,0	1,96
$\text{TiO}_2/\text{N:TiO}_2$	2	600	-245,3	0,1150		
$\text{TiO}_2/\text{N:TiO}_2$	2	150	-242,1	0,0040	231,0	0,49
$\text{TiO}_2/\text{N:TiO}_2$	1	300	-195,0	0,0671	835,0	0,12
$\text{TiO}_2/\text{N:TiO}_2$	4	300	-213,8	0,0110	842,8	0,03

Os resultados para filmes multicamada compostos por 1 e 4 períodos, e espessura total de 300 nm mostraram que ambos os filmes apresentaram i_{corr} inferiores aos do substrato e E_{corr} superior, e que o filme com mais períodos é mais resistente à corrosão. Resultado semelhante foi encontrado por Flores¹⁶, que observou que a resistência do filme aumenta com o aumento do número de camadas, e que essa melhora no comportamento de corrosão pode dever-se ao fato de a cinética de corrosão ser controlada pelas interfaces entre as camadas.

Assim, multicamadas com mais interfaces apresentariam melhor resistência à corrosão. Abazari et al¹⁵. sugerem que, além das interfaces, uma corrente que se espalha lateralmente nas camadas aumenta a resistência à corrosão dos filmes compostos por multicamadas, sugerindo o conceito de 'camada de sacrifício', vide FIG. 9, corrosão em filmes multicamadas, capítulo 3.6. Com relação aos filmes multicamada produzidos neste estudo, os dados aqui obtidos não permitem concluir se está ocorrendo dissolução preferencial de uma das camadas, como proposto por Abazari et al¹⁵.

Na FIG. 38 está apresentada a superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 2 períodos, espessura total de 150 nm, e crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica. Observa-se delaminação do filme e ataque severo ao substrato.

Figura 38 - Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 2 períodos, espessura total de 150 nm, e crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente.

As FIG. 39a e 39b mostram a superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 1 período, espessura total de 300 nm, e crescido

a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, onde se observam pites de diferentes diâmetros.

Figura 39 – (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 1 período, espessura total de 300 nm, e crescido a 400°C, após teste de polarização potenciodinâmica, em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b) aumento numa região de (a).

(a)

(b)

A FIG. 40 mostra pites de diversos tamanhos na superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 4 períodos, espessura total de 300 nm, e crescido a 400°C , após teste de polarização potenciodinâmica.

Figura 40 - (a) Superfície do aço inoxidável AISI 316 recoberto por multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$, com 4 períodos, espessura total de 300 nm, e crescido a 400°C , após teste de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%p em temperatura ambiente; (b,c) aumento em região de (a).

(a)

(b)

(c)

O processo de corrosão dos filmes revestidos se inicia, provavelmente, na superfície dos filmes, que está em contato com o meio agressivo. Formam-se pites no filme, o qual permite ao meio corrosivo acessar o substrato metálico. O metal é atacado e dissolvido sob o filme, culminando com a delaminação do filme, como mostra esquematicamente a FIG. 41.

Figura 41 - Processo de corrosão em materiais revestidos, mostrado esquematicamente.

6 Conclusões

Os resultados experimentais permitem concluir que:

1- É possível a obtenção de filmes de TiO_2 , de $\text{N}:\text{TiO}_2$ e de multicamadas $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ em uma única etapa, por meio da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor, utilizando tetraisopropóxido de titânio e amônia como precursores.

2- A temperatura de crescimento influencia a morfologia dos filmes e as fases formadas, bem como o teor de nitrogênio incorporado aos filmes. Filmes não dopados, crescidos a 400°C , apresentaram TiO_2 anatase, enquanto que os crescidos a 500°C apresentaram a fase rutilo, além de anatase. Nos filmes dopados com nitrogênio, em ambas as temperaturas, houve a formação de TiO_2 anatase, o que sugere que a presença de nitrogênio retarde a transformação de fase anatase-rutilo. Foram ainda identificadas as fases $\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ e Ti_2N e/ou TiN . Os teores de nitrogênio incorporados aos filmes foram 7,27 e 8,29 at% a 400 e 500°C , respectivamente.

3- Os filmes de TiO_2 crescidos a 400°C ofereceram melhor proteção contra a corrosão que os crescidos a 500°C , provavelmente devido a diferenças morfológicas e microestruturais entre eles. Filmes crescidos a 500°C apresentaram estrutura colunar, que representa alto nível de porosidade, enquanto que os filmes crescidos a 400°C apresentaram estrutura mais densa. Além disso, a 400°C foi identificada apenas a fase anatase, enquanto que a 500°C , as fases anatase e rutilo foram identificadas. Com relação à espessura, filmes de 150 nm mostraram maior estabilidade no potencial de circuito aberto que os filmes de 300 nm, provavelmente devido ao menor nível de defeitos e tensões existentes em filmes mais finos, destacando-se o filme com 150 nm de espessura. A dopagem com nitrogênio não foi eficiente para proteger o substrato contra corrosão, provavelmente devido à formação de fases contendo nitrogênio.

4- Os filmes multicamada $\text{TiO}_2/\text{N}:\text{TiO}_2$ compostos por 1 e 4 períodos, e espessura total de 300 nm, apresentaram potencial e corrente de corrosão inferiores aos do

substrato. Observou-se que o filme com mais períodos é mais resistente à corrosão, sugerindo que a resistência do filme aumenta com o aumento do número de camadas. Assim, multicamadas com mais interfaces apresentariam melhor resistência à corrosão. Além disso, a influência da espessura das camadas individuais exerce grande influência na proteção contra a corrosão. Dos filmes compostos por multicamadas estudados, os filmes compostos por 1 e por 4 períodos, com espessuras totais de 300 nm, conferiram proteção à liga.

5- O processo de corrosão das amostras se inicia na superfície dos filmes, que está em contato com o meio agressivo, formando pites que permitem ao meio corrosivo acessar o substrato metálico. O metal é atacado e dissolvido sob o filme, e resulta na delaminação do filme.

7 Referências

- 01 - JUNG, S. C., KIM, B. H., KIM, S. J., IMAISHI, N., CHO, Y. I. Characterization of a TiO₂ photocatalyst film deposited by CVD and its photocatalytic activity. **Chemical Vapor Deposition**, 11(3), 137-141. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2016.
- 02 - ANTUNES, R. A.; DE OLIVEIRA, M. C. L.; PILLIS, M. F. Effect of the deposition temperature on the corrosion stability of TiO₂ films prepared by metal organic chemical vapor deposition. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 1487-1500, 2013. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 05 outubro 2016.
- 03 - NASU, A; OTSUBO, Y. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 310, n. 2, p. 617-623, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 dezembro 2016.
- 04 - EVANS, P.; SHEEL, D. W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 22, p. 9319-9324, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 dezembro 2016.
- 05 - POPESCU, S., DEMETRESCU, I., SARANTOPOULOS, C., GLEIZES, A. N., IORDACHESCU. The biocompatibility of titanium in a buffer solution: compared effects of a thin film of TiO₂ deposited by MOCVD and of collagen deposited from a gel. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 18, n. 10, p. 2075-2083, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 dezembro 2016
- 06 - SCHMIDT-MENDE, L; GRÄTZEL, M. TiO₂ pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, v. 500, n. 1, p. 296-301, 2006. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 dezembro 2016
- 07 - VAZ, F.; FERREIRA, J.; RIBEIRO, E.; REBOUTA, L.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MENDES, J.A.; ALVES, E.; GOUDEAU, PH.; RIVIÈRE, J.P.; RIBEIRO, F.; MOUTINHO, I.; PISCHOW, K. DE RIJK, J. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2, p. 317-323, 2005. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 dezembro 2016
- 08 - S. H. MOHAMED, O. KAPPERTZ, T. NIEMEIER, R. DRESE, M. M. WAKKAD, AND M. WUTTIG. Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered TiO_xN_y films. **Thin Solid Films**, V. 468, p. 48-56, 2004. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 outubro 2016.
- 09 - LEE, D.N. A model for development of orientation of vapour deposits. **Journal of materials science**, v. 24, n. 12, p. 4375-4378, 1989. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 dezembro 2016

- 10 - ASAH, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 11 - SARANTOPOULOS, C., GLEIZES, A. N., MAURY, F.. Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 4, p. 1299-1303, 2009. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 12 - DUMINICA, F.-D, MAURY, F., HAUSBRAND, R. N-doped TiO₂ coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n° 22 - 23. pp. 9349-9353, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 outubro 2016.
- 13 - LARSSON, M., BROMARK, M., HEDENQVIST, P., HOGMARK, S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/NbN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 43-49, 1997. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 14 - SHIH, K. K.; DOVE, D. B. Ti/Ti-N Hf/Hf-N and W/W-N multilayer films with high mechanical hardness. **Applied physics letters**, v. 61, n. 6, p. 654-656, 1992. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 15 - ABAZARI, M., XUE, Q., CHANG, C. L., RAMANATHAN, S. Influence of interfaces on impedance response and breakdown of oxide-metal multilayer structures. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3196-3202, 2011. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 16 - Ries, L.A.S.; Azambuja, D.S.; Baumvol, I.J.R. Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, p. 114-120, 1997. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 outubro 2017
- 17 - FLORES, M., MUHL, S., HUERTA, L., ANDRADE, E. The influence of the period size on the corrosion and the wear abrasion resistance of TiN/Ti multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5, p. 1315-1319, 2005. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 18 - I.G. BROWN, A.; ANDERS, M.R.; DICKINSON, R.A.; MACGILL, O.R. Monteiro **Surface and Coatings Technology**, V. 112, n.1-3, p. 271277, 1999. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016
- 19 - PRZYBYLSKI, K.; YUREK, G.J. The Influence of Implanted Yttrium on the Microstructures of Chromia Scales Formed on a Co-45 Weight Percent Cr Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 135, n. 2, p. 517-523, 1988.

Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

20 - M.H. LI; X.F. SUN; J.G. LI; Z.Y. ZHANG; T. JIN; H.R. GUAN; Z.Q. HU
Oxidation behavior of sputter-deposited NiCrAlY coating **Surface and Coatings Technology**, v. 165, n. 3, p. 241-247, 2003. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

21 - F.J. PÉREZ; M.P. HIERRO; F. PEDRAZA; C. GÓMEZ; M.C. CARPINTERO; J.A. TRILLEROS, Adhesion properties of aluminide coatings deposited via CVD in fluidised bed reactors (CVD-FBR) on AISI 304 stainless steel **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, p. 338-343, 2000. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

22 - BONNET, G. The effect of rare earths deposited on steel surfaces, by different processes (sol/gel, electrophoresis, OMCVD), on high temperature corrosion behaviour, **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 893-899, 1993. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

23 - HUGH, O. P. Handbook of chemical vapor deposition (CVD) principles, Technology, and Applications. **Second Edition William Andrew publishing, Ilc Norwich, New York, USA**, 1999. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

24 - MARCELLO, BIANCA ALVES. **Caracterização microestutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

25 - FELTRIN, J., SARTOR, M. N., BERNARDIN, A. M., HOTZA, D., LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

26 - THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 10, p. 4428-4453, 2006. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 dezembro 2016

27 - DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5, p. 53-229, 2003. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016

28 - ZHANG, Q.; GAO, L. GUO, J.. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 26, n. 3, p. 207-215, 2000. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016

29 - MISZCZAK, S.; PIETRZYK, B.. Anatase–rutile transformation of TiO₂ sol–gel coatings deposited on different substrates. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7461-7465, 2015. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016

- 30 - LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES JR, John T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016
- 31 - SIMONS, P. Y.; DACHILLE, F. The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂. **Acta Crystallographica**, v. 23, n. 2, p. 334-336, 1967. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016
- 32 - MUSCAT, J.; SWAMY, V.; HARRISON, N. M. F. Principles calculations of the phase stability of TiO₂. **Physical Review B**, v. 65, n. 22, p. 224112, 2002. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016
- 33 - TANAKA, K.; CAPULE, M. F.; HISANAGA, T.. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. **Chemical Physics Letters**, v. 187, n. 1-2, p. 73-76, 1991. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016
- 34 - SELLONI, A. Crystal growth: anatase shows its reactive side. **Nature Materials**, v. 7, n. 8, p. 613-615, 2008. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 21 dezembro 2016
- 35 - YANG, H. G.; SUN, C. H.; QIAO, S. Z.; ZOU, J.; LIU, G.; SMITH, S. C.; CHENG, H. M.; LU, G. Q.;. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. **Nature**, v. 453, n. 7195, p. 638-641, 2008. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016
- 36 - BALACHANDRAN, K., VENCKATESH, R., SIVARAJ, R., RAJIV, P. . TiO₂ nanoparticles versus TiO₂–SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 468-474, 2014. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016
- 37 - BAMOULID, L., MAURETTE, M. T., DE CARO, D., GUENBOUR, A., BACHIR, A. B., ARIES, L., . ANSART, F. . An efficient protection of stainless steel against corrosion: Combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 20, p. 5020-5026, 2008. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016
- 38 - LIN, C.; CHU, Y.; CHANG, H.. In situ encapsulation of antibody on TiO₂ nanowire immunosensor via electro-polymerization of polypyrrole propylic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 187, p. 533-539, 2013. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016
- 39 - Xie, D., Wang, H., Ganesan, R., Leng, Y., Sun, H., & Huang, N.. Fatigue durability and corrosion resistance of TiO₂ films on CoCrMo alloy under cyclic deformation. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 252-259, 2015. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016

- 40 - CHEN, S., GUAN, S., CHEN, B., LI, W., WANG, J., WANG, L., HU, J. Corrosion behavior of TiO₂ films on Mg–Zn alloy in simulated body fluid. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4464-4467, 2011. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016
- 41 - CALLISTER, WILLIAM D.; RETHWISCH, DAVID G. **Materials science and engineering**. NY: John Wiley & Sons, 2011.
- 42 - PINEDO, C. E. **Tratamentos superficiais para aplicações tribológicas**. Revista Metalúrgia e Materiais, ABM, vol. 60, n. 543, p 162-164, abril 2004.
- 43 - BARTELLA, J.; SCHROEDER, J.; WITTING, K. Characterization of ITO-and TiO_xNy films by spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry and XPS. **Applied surface science**, v. 179, n. 1, p. 181-190, 2001. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 27 dezembro 2016
- 44 - ZHENG, Y., KIKUCHI, K., YAMASAKI, M., SONOI, K., UEHARA, K. Two-layer wideband antireflection coatings with an absorbing layer. **Applied optics**, v. 36, n. 25, p. 6335-6338, 1997. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 45 - SAITO, Y., HIRATA, M., TADA, H., & HYODO, M. Electrically switchable window using a suspension of TiO_xNy particles. **Applied physics letters**, v. 63, n. 10, p. 1319-1321, 1993. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 46 - WAN, C. F.; SULZBACH, F. C.; LUTTMER, J. D. TiN_xOy Transparent electrode material for HgCdTe infrared devices. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 10, n. 4, p. 1658-1662, 1992. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 47 - CHAPPÉ, J. M., GAVOILLE, J., MARTIN, N., LINTYMER, J., TAKADOUM, J. Substrate temperature and water vapour effects on structural and mechanical properties of TiO_xNy coatings. **Journal of materials science**, v. 41, n. 17, p. 5639-5645, 2006. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 48 - ROCHA, L. A., ARIZA, E., FERREIRA, J., VAZ, F., RIBEIRO, E., REBOUTA, L., RIVIERE, J. P. Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 180, p. 158-163, 2004. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 49 - MAURY, F; DUMINICA, F.-D. TiO_xNy coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1287-1293, 2010. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 50 - GRIGOROV, K. G., OLIVEIRA, I. C., MACIEL, H. S., MASSI, M., OLIVEIRA, M. S., AMORIM, J., CUNHA, C. A. Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films. **Surface Science**, v. 605, n. 7, p. 775-782, 2011. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017

- 51 - FABREGUETTE, F., IMHOFF, L., GUILLOT, J., DOMENICHINI, B., DE LUCAS, M. M., SIBILLOT, P., SACILOTTI, M. Temperature and substrate influence on the structure of TiN_xO_y thin films grown by low pressure metal organic chemical vapour deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 125, n. 1, p. 396-399, 2000. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 52 – CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in materials science**, v. 48, n. 2, p. 57-170, 2003 Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro 2017
- 52 - ZILKO, John L. Metal organic chemical vapor deposition: technology and equipment. **Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques**, p. 151, 2002.
- 54 - MAURY, F. Recent trends in the selection of metal-organic precursors for MOCVD process. **Le Journal de Physique IV**, v. 5, n. C5, p. C5-449-C5-463, 1995. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017
- 55 - SINGH, M. P.; SHIVASHANKAR, S. A. Low-pressure MOCVD of Al_2O_3 films using aluminium acetylacetonate as precursor: nucleation and growth. **Surface and Coatings Technology**, v. 161, n. 2, p. 135-143, 2002. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017.
- 56 - LIU, S. M., GU, S. L., ZHU, S. M., YE, J. D., LIU, W., ZHOU, X., ZHENG, Y. D. Modeling analysis of the MOCVD growth of ZnO film. **Journal of crystal growth**, v. 299, n. 2, p. 303-308, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017.
- 57 - NAMI, Z., MISMAN, O., ERBIL, A., MAY, G. S. Effect of growth parameters on TiO_2 thin films deposited using MOCVD. **Journal of crystal growth**, v. 179, n. 3-4, p. 522-538, 1997. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017.
- 58 - DUMINICA, F.-D.; MAURY, FRANCIS; HAUSBRAND, R. Growth of TiO_2 thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 22, p. 9304-9308, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017.
- 59 - SÁ, C., 2001, **Análise de superfícies e interfaces por espectroscopia de elétrons**. CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt>> Acesso em 04 Janeiro 2017.
- 60 - REVIERE, J. C.; MYHRA, S. Handbook of Surface and Interface analysis. **Mercel Dekker, New York**, 1998.
- 61 -Introduction to XPS with Examples of Spectra. Casa Software Ltda., 2013 Disponível em: <http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/xps_spectra.pdf>. Acesso em: 10 de abril de 2016

- 62 - KLEIN, J. J. ***O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais***. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/087.pdf>. Acesso em 10 de Abril de 2017
- 63 - AGUZZOLI, C.; ***Avaliação das propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de VC, Si₃N₄ e TiN/Ti***. Tese (Doutorado em Ciências). universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em <pct.capes.gov.br/teses/2011/42001013056P4/TES.PDF>. Acesso em 12 Maio de 2017
- 64 - R. BANDY, "The Simultaneous Determination of Tafel Constants and Corrosion Rates-A New Method," ***Corrosion Science***, vol. 20, nº 8-9, p. 1017 – 1028, 1980. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017
- 65 - HANDBOOK, A. S. M. Corrosion, Fundamentals, Testing, and Protection, Vol. 13A. ***ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, Ohio***, 2003
- 66 - A. J. BARD, M. STRATMANN, AND G. S. FRANKEL, ***Corrosion and Oxide Films***, Eds. Wiley, VCH, 2003.
- 67 - G. KEAR AND F. WALSH, "The Characteristics of a True Tafel Slope," ***Corrosion and Materials***, v. 30, no. 6, p. 51–55, 2005. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017
- 68 - G. ROCCHINI, "The Determination of Tafel Slopes by the Successive Approximation Method," ***Corrosion Science***, vol. 37, nº. 6, p. 987–1003, 1995. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 15 janeiro 2017
- 69 - POORQASEMI, E., ABOOTALEBI, O., PEIKARI, M., HAQDAR, F. Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions. ***Corrosion Science***, V51, nº 5, P. 1043-1054, 2009. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 abril 2017
- 70 - PENG, F., CAI, L., YU, H., WANG, H., YANG, J.. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 181, n. 1, p. 130-136, 2008. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20 janeiro 2017
- 71 - SATHISH, M., VISWANATHAN, B., VISWANATH, R. P., GOPINATH, C. S. . Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst. ***Chemistry of materials***, v. 17, n. 25, p. 6349-6353, 2005. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017
- 72 - BABELON P, DEQUIEDT AS, MOSTEFA-SBA H, BOURGEOIS S, SIBILLOT P, SACILOTTI M. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by

MOCVD. **Thin Solid Films**. V. 322, p. 63-67, 1998. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017

73 - R. LIU, X. ZHOU, F. YANG, Y. YU. Combination study of DFT calculation and experimente for photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂, **Applied Surface Science**, v. 319, p. 50-59, 2014. Disponível em:
<<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017

74 - SHUM, P. W., ZHOU, Z. F., LI, K. Y., SHEN, Y. G.. XPS, AFM and Nanoindentation studies of Ti_{1-x}Al_xN films synthesized by reactive unbalanced magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering: B**, v. 100, n. 2, p. 204-213, 2003. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017

75 - DU, J., ZHAO, G., SHI, Y., LI, Y., ZHU, G., MAO, Y., WANG, W. A facile method for synthesis of N-doped TiO₂ nanooctahedra, nanoparticles, and nanospheres and enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 278-286, 2013. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017

76 - SUN Y, EGAWA T, ZHANG L, YAO X. Effect of collection distance on the lattice structure of anatase titania nanoparticles prepared by metlorganic chemical vapor deposition. **Japanese Journal of Applied Physics**. V. 41, p. 1389-1392, 2002. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017

77 - CHEN, X.; BURDA, C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15446-15449, 2004. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017

78 - BREAUULT, T. M.; BARTLETT, B. M. Lowering the band gap of anatase-structured TiO₂ by coalloying with Nb and N: electronic structure and photocatalytic degradation of methylene blue dye. 2012. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 02 julho 2017