

Cleber Pereira Fenili

**INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO  
SAE 1020 APÓS NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO DE  
FILME DLC, UTILIZANDO ETANOL COMBUSTÍVEL COMO  
MEIO CORROSIVO**

Tese submetida ao Programa de Pós –  
Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais, da Universidade Federal  
de Santa Catarina para a obtenção do  
Grau de Doutor em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Binder  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sônia Maria  
Hickel Probst

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fenili, Cleber Pereira  
INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO SAE  
1020 APÓS NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO DE FILME  
DLC, UTILIZANDO ETANOL COMBUSTÍVEL COMO MEIO  
CORROSIVO / Cleber Pereira Fenili ; orientador,  
Cristiano Binder, coorientador, Sônia Maria Hickel  
Probst, 2019.  
198 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.  
Tratamento de superfície . 3. Corrosão. 4. Nitretação  
a Plasma. 5. Filme DLC. I. Binder, Cristiano. II.  
Probst, Sônia Maria Hickel. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Cleber Pereira Fenili

**INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO  
SAE 1020 APÓS NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO DE  
FILME DLC, UTILIZANDO ETANOL COMBUSTÍVEL COMO  
MEIO CORROSIVO.**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em  
Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, Março de 2019.

---

Prof. Dr. Guilherme M. Barra  
Coordenador do Curso

*Banca Examinadora:*

---

Prof. Dr. Cristiano Binder  
Universidade Federal de Santa  
Catarina (UFSC)  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia M. Hickel Probst  
Universidade Federal de Santa  
Catarina (UFSC)  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Henrique Cezar Pavanati  
Instituto Federal de Santa Catarina  
(IFSC)

---

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de  
Mello  
Universidade Federal de  
Uberlândia (UFU)

---

Dr<sup>a</sup>. Tatiana Bendo Universidade  
Federal de Santa Catarina (UFSC)



Este trabalho é dedicado a minha  
esposa Vanessa e meus filhos Gabriel,  
Ângelo e Pietra.



## AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos a minha protetora e minha luz em todas as minhas decisões, minha santinha, “*Nossa Senhora Aparecida*”.

A minha esposa maravilhosa e companheira “Vanessa”, que foi paciente em todos os momentos de estresse e me apoiou muito.

Aos meus filhos “Gabriel, Ângelo e Pietra” que amo muito e que também souberam esperar pela minha presença assídua com o término desta grandiosa etapa de minha vida.

A professora Sônia Maria Hickel Probst, pessoa de extrema generosidade, que além de me orientar esteve sempre pronta a me aconselhar e confortar sempre me dizendo: estamos fazendo um ótimo trabalho!!!

Aos professores Aloisio Nelmo Klein e Cristiano Binder meus orientadores, que depositaram extrema confiança em mim, e acreditaram que conseguiria iniciar e terminar o trabalho de montagem do grupo de corrosão juntamente com a professora Sônia.

Aos meus colegas e amigos que fiz durante estes quatro anos que estive no LabMat, que hoje continuam suas pesquisas, meus queridos amigos Tiago Lamin, Maísa Topanotti, Kelly, João, Paulo, Itamar, Leandro, Fred, Anderson, Guilherme Marin, Guilherme Neves, Renan, Diego Salvaro. Também aos amigos que terminaram sua etapa dentro do laboratório, tal como, Nilda, Gilberto e meus ICs Laura Maragno e Raphael Van Well.

Peço desculpas por não citar todas as pessoas nas quais considero parte deste trabalho, pois a lista é muito grande, porém sintam-se parte colaborativa para o término desta etapa de minha vida.

Enfim, acredito que tudo isso foi possível pois sempre estive rodeado de pessoas boas, que de alguma forma me ajudaram a crescer e aprender a compreender que tudo tem um propósito. O fim de uma etapa, é a abertura de uma outra e assim sucessivamente. “Quando uma porta se fecha, uma janela se abre”.

**MUITO OBRIGADO A TODOS!!!**





“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”  
(Albert Einstein)



## RESUMO

O mundo moderno vem crescendo muito tecnologicamente, aliado sempre a preservação ambiental. A demanda e procura por novos materiais, com aplicações bem abrangentes, faz com que nos preocupemos com as inovações tecnológicas. As indústrias automobilística e aeroespacial avançam muito em tecnologias avançadas e ambientalmente corretas. Na indústria automotiva os motores movidos a combustão vêm passando por inovações tecnológicas com o intuito de arrecadar uma grande quantidade de benefícios econômicos, ganhando em sustentabilidade e reduzindo o impacto ambiental. Para tal, vêm se concentrando esforços na geração de motores a combustão que trabalhem com combustíveis flex. Considerando o mercado acirrado, a indústria automobilística em conjunto com as universidades vêm empenhando-se na utilização de novos combustíveis, dentre os quais, o etanol vem destacando-se devido às suas características físico-químicas, no qual, podemos destacar como vantagem, a pressão de vapor, que proporciona um ganho de potência e torque. Em contrapartida existem as desvantagens, como um aumento do desgaste e também corrosão dos componentes metálicos dos automóveis, assim como do maquinário de produção e armazenamento dos combustíveis. Os componentes metálicos, dentro de um motor, geralmente estão em constante contato, o que, geralmente, geram desgastes entre si. Os mesmos componentes também estão em contato com os combustíveis, dos quais enfatizamos o etanol e água que causam a corrosão. Neste trabalho investigou-se a resistência à corrosão de um aço baixo carbono recoberto por tratamento termoquímico de nitretação a plasma e/ou também um recobrimento com filme de carbono tipo diamante, “*Diamond-Like Carbon*” (DLC). Fez – se um estudo das condições de tratamento de superfície, principalmente do filme DLC, dos quais, sabe-se que apresenta grande potencial de proteção contra desgaste e corrosão. Para avaliar a resistência à corrosão utilizou-se ensaios de potencial de circuito aberto (PCA), polarização potenciodinâmica (PPD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As medidas de corrosão foram feitas no meio etanol combustível (EtOH) e etanol + LiCl (EtOH + LiCl 0,1 mol l<sup>-1</sup>). O sistema eletroquímico foi montado somente com dois eletrodos: um eletrodo de quase referencia (EQR) de aço SAE 316 e o eletrodo de trabalho com a amostra do material a ser avaliado. As melhores condições de proteção contra corrosão foram obtidas com as amostras submetidas a tratamento de superfície de nitretação a plasma e deposição de filme DLC, onde o destaque de proteção ficou mais

evidente para as amostras com predominância de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N e para os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5. Avaliou-se a influência da frequência de pulso na topografia obtida após a nitretação a plasma, utilizando frequência pulsada de 50, 100 e 150 kHz, na deposição do filme DLC. Os testes de polarização potenciodinâmica mostraram uma resistência à corrosão maior para Nit3 em EtOH e Nit2 em EtOH + LiCl 0,1 mol l<sup>-1</sup>. Os testes de corrosão mostraram que os tratamentos de nitretação a plasma que apresentaram nitretos com a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N foram mais resistentes à corrosão para os dois meios corrosivos. A morfologia dos filmes DLCs apresentaram variação de um meio corrosivo para outro, mostrando que os filmes avaliados em EtOH + LiCl 0,1 mol l<sup>-1</sup> tiveram sua rugosidade suavizada após os testes de corrosão. Os cinco filmes DLCs produzidos apresentaram excelente proteção contra corrosão. Contudo, após avaliação da resistência à corrosão utilizando os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se uma maior proteção contra corrosão para os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5, dos quais, durante o processamento utilizou-se frequência pulsada de 100 kHz para as três condições, e potências de deposição distintas de 1174 W, 1488 W e 1737 W.

**Palavras-chave:** Corrosão. Nitretação. Filmes DLC. Etanol.

## ABSTRACT

The modern world has been growing very technologically, allied with environmental preservation. The demand for new materials, with very broad applications, makes us worry about technological innovations. The automotive and aerospace industries are advancing a lot in advanced and environmentally sound technologies. In the automotive industry, combustion-fueled engines see technological innovations in order to raise a large number of economic benefits, gaining in sustainability and reducing environmental impact. To this end, they are concentrating their efforts on the generation of combustion engines that work with flex fuels. Considering the fierce market, the automobile industry together with the universities are engaged in the use of new fuels, among which, the ethanol has been outstanding due to its physicochemical characteristics, in which, we can highlight as an advantage, the vapor pressure, which provides a power and torque gain. On the other hand, there are disadvantages, such as increased wear and also corrosion of the metal components of automobiles, as well as machinery and fuel storage. The metal components inside a motor are usually in constant contact, which usually generates wear and tear on each other. The same components are also in contact with fuels, of which we emphasize the ethanol and water that cause corrosion. In this work, the corrosion resistance of a low carbon steel coated by thermochemical treatment of plasma nitriding and/or a diamond-like carbon film coating (Diamond-Like Carbon) (DLC) was investigated. A study was made of the chemical structure of the surface treatment conditions, mainly of the DLC film, of which, it is known that it presents the great potential of protection against wear and corrosion. To evaluate the corrosion resistance, open-circuit potential (PCA), potentiodynamic polarization (PPD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. Corrosion measurements were made on ethanol (EtOH) and ethanol + LiCl (EtOH + LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>). The electrochemical system was assembled only with two electrodes: a 316 steel reference electrode almost (EQR) and the working electrode with the sample of the material to be evaluated. The best corrosion protection conditions were obtained with the samples submitted to surface treatment of plasma nitriding and deposition of DLC film, where the protection highlight was more evident for samples with the predominance of  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N phase and for the DLCp2, DLCp4 and DLCp5 movies. The influence of the pulse frequency on the topography obtained after plasma nitriding, using a pulse frequency of 50, 100 and

150 kHz, was determined in the deposition of the DLC film. Potentiodynamic polarization tests showed a higher corrosion resistance for Nit3 in EtOH and Nit2 in EtOH + LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Corrosion tests showed that plasma nitriding treatments with nitrides with the  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N phase were more resistant to corrosion for the two corrosive media. The morphology of the DLC films presented variation from one corrosive medium to another, showing that the films evaluated in EtOH + LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> had their roughness smoothed after the corrosion tests. The five DLC films produced had excellent corrosion protection. However, after corrosion resistance evaluation using the electrochemical impedance spectroscopy tests, there was a higher corrosion protection for DLCp2, DLCp4, and DLCp5 films, of which, during the processing, a pulse frequency of 100 kHz was used for three conditions and different deposition powers 1174 W, 1488 W and 1737 W.

**Keywords:** Corrosion. Nitriding. DLC film. Ethanol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva típica de metais passiváveis que apresentam películas protetoras.....	36
Figura 2 - Ilustração de um gráfico de Resistência a Polarização .....	37
Figura 3 - Representação de um sistema genérico metal/solução. a) diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode .....	41
Figura 4 - Circuito elétrico equivalente (circuito de Randles) para o sistema metal/solução.....	42
Figura 5 - Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica.....	43
Figura 6 - Distribuição de potencial elétrico .....	45
Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-N .....	47
Figura 8 - Modelo de Kolbel, formação e cinética de crescimento da camada nitretada.....	49
Figura 9 - Diagrama ternário de utilizado na classificação de DLC's. ....	57
Figura 10 - Arquitetura geral dos revestimentos DLC multicamadas.....	58
Figura 11 - Principais métodos de deposição de filmes de DLC.....	59
Figura 12 - Esquema da técnica de deposição por descarga brilhante de rádio.....	61
Figura 13 - Esquema da técnica de deposição por descarga brilhante em fonte de corrente contínua. ....	62
Figura 14 - Processo e caracterização das amostras com e sem revestimento de superfície.....	69
Figura 15 - Dimensão das amostras utilizadas no estudo. ....	70
Figura 16 - a) Imagem externa e interna do reator de vidro, utilizado para obter a fase $\epsilon$ , b) imagem externa e interna do reator CHN1 (reator desenvolvido e montado pelo LabMat – UFSC), utilizado para obter a fase $\gamma'$ no processo de nitretação a plasma. ....	71
Figura 17 - Esquema de operação do reator a plasma. ....	73
Figura 18 - Visão operacional do protocolo de nitretação.....	74
Figura 19 - Visão operacional do ciclo de deposição do DLC. ..	76
Figura 20 - Sequência de cortes das amostras nitretadas e DLC.....	78
Figura 21 - Vista superior de uma amostra embutida e preparada. ....	78
Figura 22 - Esquema e montagem da célula eletroquímica utilizada nos testes de corrosão. a) conjunto da célula, eletrodos de	

trabalho (EW) e pseudo eletrodo ou eletrodo de quase referencia (EQR), b) célula montada e c) esquema dos 2 eletrodos utilizados.....	83
Figura 23 Espessura da camada composta e zona de difusão em função da frequência pulsada utilizada na nitretação a plasma.....	86
Figura 24 – Espessura da camada composta a) Nit1, b) Nit2 e c) Nit3 e zona de difusão das amostras d) Nit1, e) Nit2 e f) Nit3 .....	87
Figura 25 – Espessura da camada composta a) NG, b) NE e c) e d) zona de difusão respectivamente .....	88
Figura 26 MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp1 com análise de elementos químicos em EDS c-d). .....	89
Figura 27 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp2 com análise de elementos químicos em EDS c-d). .....	91
Figura 28 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp3 com análise de elementos químicos em EDS c-d). .....	92
Figura 29 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp4 com análise de elementos químicos em EDS c-d). .....	93
Figura 30 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp5 com análise de elementos químicos em EDS c-d). .....	94
Figura 31 - Difratoograma de raios X da amostra nitretada a plasma NG .....	95
Figura 32 - MEV da amostra NG, a) superfície da amostra e b) análise de EDS. ....	96
Figura 33 - Difratoograma de raios X da amostra nitretada a plasma NE.....	96
Figura 34 - MEV da amostra NE, a) superfície da amostra e b) análise de EDS. ....	97
Figura 35 - Difratoograma de raios X das amostra nitretada a plasma Nit1, Nit2 e Nit3 .....	98
Figura 36 - Espectros deconvoluidos obtidos por espectroscopia de Raman dos filmes DLCs .....	100
Figura 37 - Percentual de hidrogênio e $I_D/I_G$ em função dos parâmetros de deposição dos filmes DLC.....	102
Figura 38 - $I_D/I_G$ e FWHM (G) em função dos parâmetros de deposição dos filmes DLC. ....	104
Figura 39 – Posição da banda (G) e FWHM (G) em função dos parâmetros de deposição dos filmes DLC.....	105



Figura 40 - Espectros de FT-IR dos filmes DLCs. ....	107
Figura 41 - Espectro de XPS exploratório dos filmes DLCs. ...	109
Figura 42 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp1. ....	111
Figura 43 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp2. ....	112
Figura 44 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp3. ....	113
Figura 45 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp4. ....	114
Figura 46 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp5. ....	115
Figura 47 - Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH. ....	117
Figura 48 - Polarização potenciodinâmica (PPD) do aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH. ....	119
Figura 49 - Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	120
Figura 50 - Polarização potenciodinâmica (PPD) do aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	121
Figura 51 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH. ....	123
Figura 52 Polarização potenciodinâmica (PPD) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH. ....	124
Figura 53 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	125
Figura 54 Polarização potenciodinâmica (PPD) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	127
Figura 55 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH). ....	129
Figura 56 Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH). ..	130
Figura 57 Diagramas Bode fase para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH). ..	131
Figura 58 Diagramas Bode módulo para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH). ....	132
Figura 59 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em meio de EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	133
Figura 60 Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível, com LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	134

Figura 61 Diagramas Bode fase para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível, com LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	135
Figura 62 circuitos equivalentes para os filmes DLCs: a) filme DLCp1, b) filme DLCp2 e c) filmes DLCp3, DLCp4 e DLCp5 e d) aço SAE 1020.....	136
Figura 63 Diagramas Bode módulo para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível, com LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	139
Figura 64 Microscopia óptica do aço SAE 1020 a) antes dos testes de corrosão e b) após os testes de corrosão em EtOH.....	141
Figura 65 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentam maior profundidade de corrosão no aço SAE 1020 em EtOH. ....	142
Figura 66 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão do aço SAE 1020 em EtOH.....	143
Figura 67 Microscopia óptica da amostra NG a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH. ....	144
Figura 68 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão observada na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NG.....	145
Figura 69 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da amostra nitretada NG em EtOH. ....	146
Figura 70 Microscopia óptica da amostra NE a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH. ....	148
Figura 71 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão observada na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NE. ....	149
Figura 72 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da superfície da amostra nitretada NE em EtOH.....	150
Figura 73 Microestruturas antes e depois dos testes de corrosão em EtOH para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1 a) antes corrosão, b) depois corrosão, Nit2 c) antes corrosão, d) depois corrosão e Nit3 e) antes corrosão, f) depois corrosão.....	151
Figura 74 Microscopia óptica do aço SAE 1020 a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	152
Figura 75 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentam maior profundidade de corrosão no aço SAE 1020.....	153
Figura 76 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão do aço SAE 1020.....	154

Figura 77 Microscopia óptica da superfície da amostra NG, a) antes dos testes de corrosão b) após e testes de corrosão em EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	155
Figura 78 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão observada na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NG.....	156
Figura 79 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da amostra nitretada NG em EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	157
Figura 80 Microscopia óptica da superfície da amostra NE, a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	158
Figura 81 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão, observado na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NE.....	159
Figura 82 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da superfície da amostra nitretada NE em EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	160
Figura 83 Microestruturas antes e depois dos testes de corrosão em EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1 a) antes corrosão, b) depois corrosão, Nit2 c) antes corrosão, d) depois corrosão e Nit3 e) antes corrosão, f) depois corrosão.....	161
Figura 84 Imagens do filme DLCp1 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	162
Figura 85 Imagens do filme DLCp2 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	163
Figura 86 Imagens do filme DLCp3 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	163
Figura 87 Imagens do filme DLCp4 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	165
Figura 88 Imagens do filme DLCp5 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	166
Figura 89 Parâmetro Sq para o aço SAE 1020, NG e NE, antes e após ensaios de corrosão.....	167
Figura 90 Parâmetro Ssk para o aço SAE 1020, NG e NE, antes e após ensaios de corrosão.....	168
Figura 91 Parâmetro Sdq para o aço SAE 1020, NG e NE, antes e após ensaios de corrosão.....	169

Figura 92 Parâmetro $S_q$ para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1, Nit2 e Nit3, antes e após ensaios de corrosão.....	170
Figura 93 Parâmetro $S_{sk}$ para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1, Nit2 e Nit3, antes e após ensaios de corrosão.....	171
Figura 94 Parâmetro $S_{dq}$ para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1, Nit2 e Nit3, antes e após ensaios de corrosão.....	172
Figura 95 Parâmetro $S_q$ para os filmes DLCs antes e após ensaios de corrosão.....	174
Figura 96 Parâmetro $S_{sk}$ para os filmes DLCs, antes e após ensaios de corrosão.....	176
Figura 97 Parâmetro $S_{dq}$ para os filmes DLCs, antes e após ensaios de corrosão.....	178

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de parâmetros utilizados durante os ciclos....	72
Tabela 2 - Parâmetros usados para a obtenção da fase $\gamma'$ .....	73
Tabela 3 - Parâmetros de processamento utilizados na nitretação com variação da frequência.....	74
Tabela 4 - Parâmetros de processamento utilizados na intercamada (Etapa 1), e DLC (Etapa 2). .....	77
Tabela 5 Espessura da intercamada de Si e camada de DLC .....	90
Tabela 6 Ligações químicas apresentadas no FT-IR .....	108
Tabela 7 Análise química da superfície dos filmes DLCs em XPS .....	110
Tabela 8 Identificação dos picos deconvoluídos, energia de ligação e largura meia altura (FWHM) para os filmes DLCs.....	116
Tabela 9 Parâmetros de polarização potenciodinâmica das amostras de aço SAE 1020 não nitretado e nitretado à plasma, em soluções de EtOH e de EtOH + LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	122
Tabela 10 Parâmetros de polarização potenciodinâmica das amostras de aço SAE 1020 não nitretado e nitretado à plasma (Nit1, Nit2 e Nit3), em solução EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	127
Tabela 11 Valores dos elementos componentes do circuito equivalente da Figura 62 .....	137



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DLC – Carbono tipo diamante  
PPD – Polarização potenciodinâmica  
PCA – potencial de circuito aberto  
EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica  
EtOH – etanol combustível  
EQR – Eletrodo de quase referencia  
NE – amostra submetida ao tratamento de nitretação para formar fase  $\epsilon$   
NG – amostra submetida ao tratamento de nitretação para formar fase gama  $\gamma$   
Nit1 – amostra submetida ao tratamento de nitretação utilizando frequência de deposição de 50 kHz  
Nit2 – amostra submetida ao tratamento de nitretação utilizando frequência de deposição de 100 kHz  
Nit3 – amostra submetida ao tratamento de nitretação utilizando frequência de deposição de 150 kHz  
DLCp1 – amostra submetida a deposição de filme DLC em frequência de 50 kHz e 1174 W de potência  
DLCp2 – amostra submetida a deposição de filme DLC em frequência de 100 kHz e 1174 W de potência  
DLCp3 – amostra submetida a deposição de filme DLC em frequência de 150 kHz e 1174 W de potência  
DLCp4 – amostra submetida a deposição de filme DLC em frequência de 100 kHz e 1488 W de potência  
DLCp4 – amostra submetida a deposição de filme DLC em frequência de 100 kHz e 1737 W de potência  
ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão  
MO – microscopia óptica  
MEV – microscopia eletrônica de varredura  
FT-IR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier  
XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X  
EW – eletrodo de trabalho  
SCE – eletrodo de calomelano saturado  
ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.  
DRX – difração de raios X  
FWHM – largura meia altura  
CPE – elemento de fase constante  
C – capacitância  
Rs – resistência ôhmica

$R_p$  – resistência a polarização  
 $J_{\text{corr}}$  – densidade de corrente de corrosão  
 $r_{\text{corr}}$  – taxa de corrosão  
 $V^*$  – valor crítico



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1	OBJETIVOS .....	31
1.1.1	Objetivo geral .....	31
1.1.2	Objetivos específicos .....	31
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>33</b>
2.1	CORROSÃO .....	33
2.1.1	Processo corrosivo em meio etanólico .....	33
2.2	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CARACTERIZAÇÃO. ....	35
2.2.1	Potencial de corrosão em regime de circuito aberto .....	35
2.2.2	Polarização Potenciodinâmica .....	35
2.2.3	Resistência a Polarização (Rp) .....	37
2.2.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	38
2.3	O PLASMA UTILIZADO NO PROCESSAMENTO DE MATERIAIS .....	42
2.3.1	Descarga elétrica (luminescente) no regime anormal .....	44
2.3.2	Nitretação por plasma .....	45
2.3.3	Diagrama de fases Fe-N .....	47
2.3.4	Mecanismo de formação e crescimento da camada nitretada. ....	48
2.3.5	Nitretação e a resistência à corrosão .....	50
2.4	CARBONO TIPO DIAMANTE (DIAMOND-LIKE CARBON) .....	56
2.4.1	Tipos de filmes de carbono amorfo .....	58
2.4.2	Métodos de deposição de DLC .....	58
2.4.3	rf – PECVD .....	60
2.4.4	dc – PECVD .....	61
2.4.5	Aplicações dos filmes DLC's .....	62
2.4.6	DLC e a resistência à corrosão .....	63

<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
3.1	TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO AÇO SAE 1020 ...	70
3.1.1	Nitretação a plasma .....	70
3.1.2	Deposição do DLC .....	75
3.2	ESPESSURA DAS CAMADAS OBTIDAS COM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE .....	77
3.2.1	Metalografia .....	77
3.2.2	Microscopia óptica (MO) .....	79
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	79
3.3	ANÁLISE ESTRUTURAL .....	79
3.3.1	Difração de Raios-X.....	79
3.3.2	Análise de Espectroscopia Raman.....	80
3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	80
3.3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	80
3.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	81
3.4.1	Interferometria Óptica de Luz Branca .....	81
3.4.2	Microscopia Óptica.....	82
3.5	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	82
3.5.1	Montagem da célula de corrosão .....	82
3.5.2	Eletrodos e solução de trabalho .....	83
3.5.3	Ensaio eletroquímico .....	84
3.5.4	Potencial de circuito aberto (PCA).....	84
3.5.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	84
3.5.6	Polarização potenciodinâmica (PPD).....	84
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>85</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE .....	85
4.1.1	Espessura de camada.....	85
4.1.2	Avaliação estrutural das fases.....	94

4.1.2.1	Difração de Raios X.....	95
4.1.2.2	Espectroscopia de Raman .....	99
4.1.2.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	106
4.1.2.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	108
4.2	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 BRANCO E NITRETADO (NG E NE).....	116
4.3	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 BRANCO E NITRETADO (NIT1, NIT2 E NIT3).....	122
4.4	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO NITRETADO COM DEPOSIÇÃO DE FILME DLC .....	128
4.5	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA.....	140
4.5.1	<b>Análise de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Tratamentos de Nitretação a plasma.....</b>	<b>140</b>
4.5.2	<b>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura para os Filmes DLCs .....</b>	<b>161</b>
4.6	PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS.....	166
5	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>179</b>
6	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>183</b>
7	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>185</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O Laboratório Interdisciplinar de Materiais, LabMat da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), foi criado em 1989 por um grupo de pesquisadores que, isoladamente em seus departamentos de origem, desenvolviam atividades de pesquisa na área de materiais. A criação do laboratório foi motivada pela necessidade de se reunir esforços, meios e recursos, sob a tutela da interdisciplinaridade, para viabilizar o desenvolvimento de projetos tecnológicos de maior porte. Originalmente, para a criação do LabMat contribuíram os departamentos de Engenharia Mecânica, Engenharia Química, Engenharia Civil, Química e Física da UFSC. Com o passar do tempo e o aumento da complexidade dos problemas abordados, pessoas e infraestrutura física de outras áreas do conhecimento acadêmico e de outras instituições, passaram a contribuir nos esforços de pesquisa do LabMat, sempre visando à geração de novas tecnologias e buscando soluções para os problemas dos parceiros industriais. Graças à junção destes recursos, reunidos pela adoção consciente da interdisciplinaridade como meio efetivo de se viabilizar as soluções almejadas, alcançou-se a formulação e execução de um número grande de projetos que permitiram otimizar o uso de meios e equipamentos, fazendo com que houvesse marcante desenvolvimento da pesquisa na área de materiais no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, através do Curso de pós-graduação em Ciência dos Materiais.

Desde a criação do Laboratório foram se consolidando as linhas de pesquisa:

Engenharia de Superfície, visando o estudo do comportamento tribológico de materiais, a obtenção de filmes finos por eletrodeposição e por plasma; além das técnicas de caracterização de superfícies;

Tecnologia de plasma aplicada a materiais, como tratamentos termoquímicos a plasma, extração de ligantes e sinterização assistida por plasma, e ainda modificação da composição química de superfícies;

Metalurgia do pó e materiais sinterizados, com o desenvolvimento de compósitos auto lubrificantes de elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito (tanto com matriz de níquel e com matriz ferrosa), desenvolvimento de aços sinterizados de elevada resistência, materiais compósitos de matriz metálica; e ainda materiais porosos metálicos para aplicações em amortecimento de ruído.

Todas estas áreas preparam novos materiais para específicas e inovadoras aplicações tecnológicas, quase sempre em parceria com a indústria.

Contudo, há outro aspecto a ser também considerado no estudo de novos materiais que é a questão da corrosão.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, via de regra, um metal, pela ação química ou eletroquímica do meio ao qual está submetido, podendo ainda estar associada, ou não, a esforços mecânicos. Como consequência desta deterioração o material perde suas propriedades originais, em função de transformações indesejáveis de ordem química ou estrutural, tornado-se então inapropriado para o uso ao qual se destinava.

O fenômeno da corrosão é frequente e ocorre nas mais diferentes áreas de atividade, tais como na indústria química, petrolífera, petroquímica, construção civil, nos diferentes meios de transporte, automobilístico, naval, aéreo, nos meios de comunicação, na medicina corporal e bucal, bem como em obras de arte, monumentos e esculturas (GENTIL, 1996).

A medida das perdas econômicas, oriundas dos fenômenos de corrosão tem sido relacionada ao Produto Interno Bruto dos Países (PIB), de modo a que se possa fazer uma análise dos impactos sobre a economia de cada país. De modo geral acorda-se que os gastos em prevenção à corrosão e decorrentes do processo corrosivo, estejam em torno de 3% a 5% do PIB dos países desenvolvidos.

Em dado, o mais recente encontrado, maio de 2017, segundo a Associação Brasileira de Corrosão, para um PIB Brasileiro estimado em 6,6 trilhões de reais, foram gastos 264 bilhões em custo direto, isto é 4% do PIB. Já em meios de combate à corrosão foram gastos 1,38 % do PIB, ou seja, 91 bilhões de reais.

Desnecessário é dizer que existe hoje grande preocupação em se desenvolver novos materiais que apresentem um maior tempo de vida útil, surgindo então a preocupação com os desgastes advindos da corrosão e/ou com falhas provenientes da mesma. Desta forma, a implantação das técnicas eletroquímicas de corrosão acelerada, para se avaliar os materiais desenvolvidos no LabMat, torna-se necessária e relevante e foi com este intuito que esta tese de doutoramento foi proposta.

Entre as linhas de pesquisa consolidadas no LabMat, de modificação de superfícies metálicas, destacam-se estes dois processos de revestimento, a nitretação a plasma e o processo de aplicação de DLC.

Na nitretação a plasma os átomos de nitrogênio são introduzidos na superfície da peça, produzindo uma camada ou zona de compostos e outra camada de difusão. A camada de compostos é muito

conhecida por camada branca e, consiste de uma fase épsilon ( $\epsilon$ - Fe<sub>2,3</sub>N) e de uma fase principal, conhecida por gama ( $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N), bem como de nitretos dos elementos de liga. A camada gama possui elevada dureza e boa resistência à corrosão (JEON, PARK e LEE, 2007; LI et al., 2010a).

O DLC vêm com a proposta da aplicação de camadas ou multicamadas de carbono tipo diamante. Os revestimentos DLC possuem uma boa estabilidade química perante soluções ácidas, bem como alcalinas, em temperatura ambiente, por esse motivo são ótimos candidatos na proteção contra à corrosão (BOBZIN et al., 2013; MAGUIRE et al., 2005; MARCIANO et al., 2010). Esses revestimentos, para superfícies, têm atraído intensa investigação em vários campos da engenharia, graças à sua versatilidade e excelentes propriedades.

Os revestimentos DLC podem ser aplicados em discos magnéticos e ópticos, em tambor de gravador de vídeo, em fitas magnéticas, ferramentas mecânicas, peças de motor, lâminas de barbear, aparelhos ópticos, scanners de código de barra, óculos, dispositivos biomédicos, sistemas micro eletromecânicos entre outros (ALI et al., 2006; CASIRAGHI, ROBERTSON e FERRARI, 2007; CRUZ et al., 2006; DEARNALEY e ARPS, 2005; GÅHLIN, LARSSON e HEDENQVIST, 2001; NERY, BONELLI e CAMARGO, 2010; ROBERTSON, 2001; SHIRAKURA et al., 2006).

A maioria destes filmes de revestimentos é utilizada em materiais que já exibem excelentes propriedades mecânicas, buscando-se com isso, minimizar o desgaste da superfície dos mesmos. No entanto, quando surgem aplicações novas e mais específicas para estes materiais, investigações mais acuradas da qualidade e das propriedades destes filmes devem ser realizadas (NERY, BONELLI e CAMARGO, 2010).

Nos últimos anos, estudos sobre a resistência à corrosão utilizando DLC começaram a ganhar interesse, pois se tornou mais evidente que as propriedades excelentes, obtidas com este revestimento, poderiam também ser associadas à resistência à corrosão. Esta conexão com a resistência à corrosão abre o mercado para novas aplicações tecnológicas (LIU e KWEK, 2008; NERY, BONELLI e CAMARGO, 2010).

Sabe-se da procura de metais que possam atuar junto a equipamentos e peças onde há a atuação do meio etanol, principalmente quanto a utilização de equipamentos de produção e também armazenamento do mesmo. Outro nicho muito forte é a utilização cada vez mais arraigada como combustível ambientalmente correto, ou seja, a

utilização do etanol traz à tona preocupações com a corrosão que o mesmo pode gerar.

Existe uma bibliografia vasta com relação à oxidação eletrocatalítica dos álcoois em superfícies metálicas, mas o conhecimento dos mecanismos de reações na interface do metal/etanol ainda é muito vaga.

Variando-se as condições experimentais, de nitretação a plasma e na produção dos filmes DLCs, é possível identificar alterações no comportamento de resistência à corrosão.

Este trabalho, inserido no escopo das linhas de pesquisa do Labmat, avaliou o quão a resistência à corrosão é melhorada em virtude dos revestimentos de superfície, tais como, a nitretação a plasma e a aplicação de filme DLC, aplicados em amostras de aço baixo carbono. Também foi avaliado qual a influência que o meio corrosivo, etanol combustível, exerce sobre os tratamentos de superfície, visto que o etanol é um combustível ecologicamente correto e que pode ser produzido em alta escala no Brasil.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho dos revestimentos de superfície, nitretação a plasma e DLC, no processo de proteção à corrosão de aço baixo carbono, mediante a aplicação de testes eletroquímicos acelerados de corrosão e espectroscopia de impedância eletroquímica.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Investigar qual fase dos nitretos produzidos nos processos de nitretação a plasma apresentam melhor proteção contra corrosão;

Investigar o comportamento de resistência à corrosão dos filmes finos em um meio orgânico (etanol combustível);

Avaliar o desempenho dos parâmetros: frequência e potência na proteção contra corrosão dos filmes DLCs;

Depreender uma correlação entre as variáveis próprias dos processos de enriquecimento de superfícies e o processo de corrosão;

Investigar a função da múltipla camada na resistência à corrosão através dos ensaios de corrosão;

Sugerir o mecanismo do processo corrosivo através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CORROSÃO

Os materiais de engenharia, geralmente experimentam ou fazem alguma interação de natureza físico-química com o meio ao qual são expostos. Em alguns casos, essa interação pode provocar a destruição dos mesmos, pois há uma deterioração gradual das propriedades fundamentais, que são determinantes no seu uso.

Entre os diversos tipos de interação pode-se destacar o fenômeno corrosivo.

Existem muitas definições de corrosão, mas um conceito mais amplo engloba outros materiais além dos metálicos, onde se afirma que a corrosão é a destruição ou inutilização, para o uso, de um material por sua interação química ou eletroquímica com o meio no qual se encontra (PANOSSIAN, 1993).

A partir desta definição, conclui-se que sempre que ocorrer corrosão o material ficará inutilizado. No entanto, isto nem sempre é verdadeiro, pois no caso do alumínio, que ao ser exposto a um meio oxidante, reage com o mesmo formando óxido de alumínio. Este óxido é formado uniformemente junto ao metal, criando uma barreira protetora, passivadora, que impede a continuidade da reação com o meio, levando o alumínio a adquirir uma durabilidade elevada (PANOSSIAN, 1993).

Neste caso a melhor definição para a citação anterior é substituir o conceito de deterioração por transformação, definindo que a corrosão é a transformação de um material por sua interação química ou eletroquímica com o meio no qual se encontra (PANOSSIAN, 1993).

Para Ramanathan, (1998), o termo “corrosão” pode ser definido como a reação do metal com os elementos do seu meio, na qual é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto de corrosão formado é extremamente pobre em relação a estas propriedades.

#### 2.1.1 Processo corrosivo em meio etanólico

Com o passar dos anos e a crise agravada pelos elevados custos do petróleo, sentiu-se a necessidade de desenvolver-se e utilizar-se combustíveis mais acessíveis e principalmente menos poluentes, tal como o etanol. Quando comparado com a gasolina, o etanol apresenta alguns aspectos de corrosão distintos.

No Brasil, começou-se a usar o etanol como combustível nos veículos automotores, em meados de 1975 com o Pró-álcool (Programa Nacional do Álcool), gerando assim, grande interesse no estudo da resistência à corrosão dos materiais e/ou componentes utilizados no contato com este meio, tal como, motores a álcool da época e atualmente os motores flex, como também os locais de armazenamento deste combustível.

Na década de 80 alguns trabalhos revelaram que a corrosão dos variados metais e ligas estaria relacionado com as impurezas provenientes do processo de fabricação do etanol combustível, tais como água, cloreto, ácido acético, sulfato, aldeído e éster.

Utilizando técnicas potenciostáticas e galvanostáticas, D'Alkaine, Rúvolo filho e Búlhões, (1980) avaliaram o aço SAE 1020 em etanol 96%. Com as técnicas utilizadas os autores observaram que o aço SAE 1020 em etanol apresentou ataque localizado, e que este fenômeno foi dependente da preparação da superfície e também da corrente de redução de oxigênio sobre o aço SAE 1020, pois a mesma foi bem elevada, chegando a valores de potenciais em torno de -1100 mV.

Gonçalves e Coradini, (1992), estudaram o comportamento corrosivo de um aço carbono em soluções de etanol utilizando álcool propargílico como inibidor. Os autores avaliaram a eficiência do inibidor com medidas de condutividade elétrica da solução, conforme era variada a quantidade de água, a concentração de ácido acético e a concentração de álcool propargílico. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a condutividade elétrica da solução muda proporcionalmente com as espécies de Fe (II) ou Fe (III), que são formados durante o processo de corrosão. Estes resultados são dependentes da concentração de água e de ácido acético no meio. Com a formação dos produtos de corrosão, os valores de condutividade da solução diminuem, deste modo, considera-se que as espécies iônicas estão desaparecendo com este compostos. O álcool propargílico apresentou eficiência como inibidor junto ao etanol, no entanto a eficiência de proteção é dependente da concentração de ácido acético no meio.

Além desses dois trabalhos, Athayde, Mattos e Sathler, (1987) publicaram um artigo sobre o comportamento anódico do ferro em meio de etanol contendo diferentes quantidades de água, Souza et al., (1987) realizaram ensaios de impedância eletroquímica empregando células eletroquímicas de dois e três eletrodos; Brossia e Kelly, (1995) destacaram que os meios orgânicos apresentam baixa condutividade e

que os eletrodos de referência desenvolvidos para os meios aquosos contaminam o meio orgânico interferindo nos resultados experimentais.

Deste modo, Célia e colaboradores, Santos, Panossian e Pimenta, (2010) avaliaram a corrosão em meio de etanol, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica que apresenta-se como uma opção para estudos nesses meios e também a utilização de um eletrodo de quase-referência (EQR) que previne a contaminação do meio orgânico e também diminui a queda ôhmica em meios de baixa condutividade.

## 2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Vários métodos têm sido propostos para monitorar e estudar os processos de corrosão. Entre eles pode-se destacar o ensaio de perda de massa, e as técnicas eletroquímicas como detecção da corrente galvânica e medição de resistência elétrica (YANG, 2008). Porém, as técnicas eletroquímicas, que incluem testes acelerados de corrosão, são mais rápidas.

A seguir são realizadas considerações sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho.

### 2.2.1 Potencial de corrosão em regime de circuito aberto

O potencial de corrosão em regime de circuito aberto indica o tempo necessário para que o material entre em equilíbrio com o meio corrosivo. Assim sendo, o potenciostato age como um voltímetro, monitorando a flutuação do potencial (volts) ao longo do tempo. O potencial obtido após a estabilização do sistema é chamado de potencial de circuito aberto, PCA em português, ou *OCP, Open Circuit Potential*, em inglês. No potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , a velocidade do processo de oxidação é exatamente igual àquela do processo de redução.

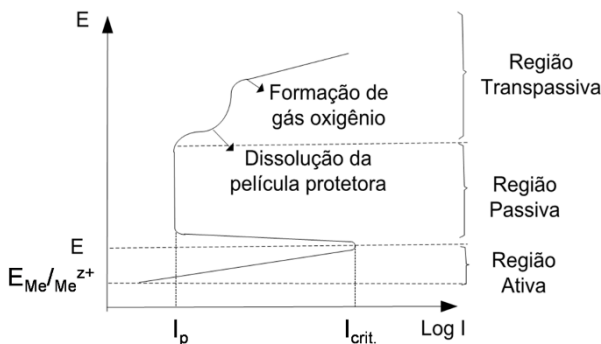
### 2.2.2 Polarização Potenciodinâmica

Com esta técnica é possível determinar-se a característica ativo/passiva de um sistema metal/solução. Geralmente utiliza-se uma varredura de potencial, no sentido anódico, partindo-se do  $E_{corr}$ , em uma direção positiva, geralmente PCA + 250 mV, de modo suficiente para que ocorra a oxidação da espécie metálica. Na Figura 1 é mostrado um gráfico resultante da aplicação desta técnica, formado pelo potencial aplicado versus o logaritmo da corrente medida (RESEARCH, 1987a).

À medida que íons do material corroído reagem com o meio, formando algum composto, como óxido insolúvel, os mesmos podem ficar aderidos à superfície do material na forma de uma película. Esta película atua como uma barreira entre o metal e o meio, acarretando em uma diminuição considerável da velocidade de corrosão, podendo esta, ser até desconsiderada. Nesta condição o material é dito passivado, isto está demonstrado na Figura 1.

Quando um material é polarizado, a corrente cresce até um valor máximo característico para cada sistema metal-solução, a partir deste valor máximo correspondente ao potencial de Flade,  $E_F$ , a corrente diminui bruscamente, deste modo o material estará em estado passivado e a corrente não aumentará devido à formação de uma película protetora. A corrente que corresponde ao potencial de Flade é a máxima corrente obtida antes da passivação e, é denominada corrente crítica ( $I_{crit}$ ). No processo de passivação, a corrente é muito baixa e recebe o nome de corrente de passivação ( $I_p$ ). A região da curva na qual a corrente de corrosão cresce, é dita região ativa, enquanto que a região na qual a corrente é constante denomina-se região passiva (RESEARCH, 1987b).

Figura 1 - Curva típica de metais passiváveis que apresentam películas protetoras



Fonte: Adaptado de (PANOSSIAN, 1993)

Os materiais que apresentam passivação, na maioria dos meios, são: o aço inoxidável, o titânio, o níquel e o alumínio. Em alguns casos a película passiva não é estável, podendo dissolver-se a partir de certo potencial, cuja denominação é potencial de transpassivação. A região

acima deste valor é denominada de região transpassiva, conforme demonstra a Figura 1 (PANOSSIAN, 1993).

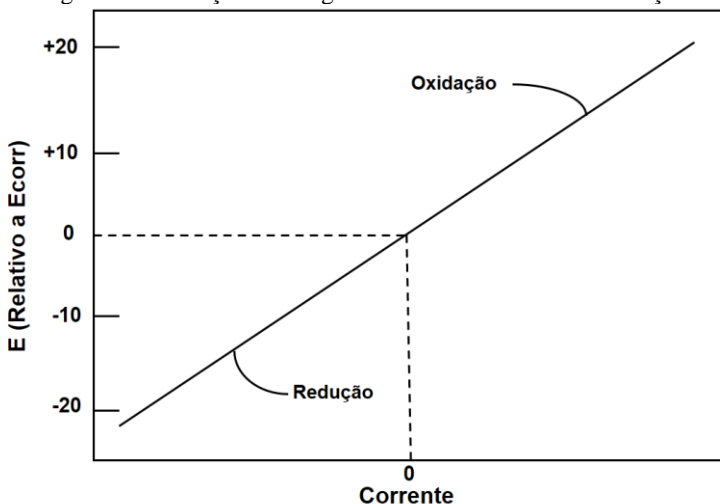
### 2.2.3 Resistência a Polarização ( $R_p$ )

A  $R_p$  é definida como a resistência ao processo de oxidação durante a aplicação de um potencial externo.

Ela permite inferir informações quantitativas, como corrente de corrosão e taxa de corrosão. Com os valores de  $R_p$  é possível avaliar a capacidade relativa na qual o material resistirá à corrosão. Quanto maior a  $R_p$ , mais resistente à corrosão será o material;

O ensaio de determinação de resistência a polarização,  $R_p$ , consiste em uma varredura potenciodinâmica com velocidade típica de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ , em torno do valor de potencial de  $E_{\text{corr}}$ , geralmente  $\pm 20 \text{ mV}$ . A Figura 2 mostra um gráfico típico de determinação de resistência à polarização.

Figura 2 - Ilustração de um gráfico de Resistência a Polarização



Fonte: Adaptado de (MITTELSTÄDT, 1993)

A taxa de corrosão,  $r_c$ , pode ser obtida através da  $R_p$ , no entanto para tal é necessário determinar-se a corrente de corrosão, que é dependente das constantes de Tafel. Então, relacionando-se as constantes de Tafel com a  $R_p$ , conforme a equação 1, obtêm-se a

corrente de corrosão pela equação 2 e, finalizando com a equação 3 obtêm-se a taxa de corrosão.

$$\Delta E / \Delta I = R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(i_{corr})(\beta_A + \beta_C)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

$\Delta E$  = variação de potencial (mV);

$\Delta I$  = variação de corrente (A);

$R_p$  = resistência à polarização (Ohm);

$\beta_A$  = constante de Tafel anódica (mV dec<sup>-1</sup>);

$\beta_C$  = constante de Tafel catódica (mV dec<sup>-1</sup>);

$i_{corr}$  = corrente de corrosão (A);

2.3 = log natural de base 10.

$$i_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(R_p)(\beta_A + \beta_C)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Com a corrente de corrosão calculada aplica-se a equação 3 para se obter a taxa de corrosão ( $r_c$ ).

$$r_c = \frac{0.13 i_{corr} (\text{E.W.})}{Ad} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$r_c$  = taxa de corrosão (mm/ano)

E.W. = peso equivalente (g);

A = área (cm<sup>2</sup>);

d = densidade (g/cm<sup>3</sup>);

0.13 = fator de conversão.

## 2.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de impedância eletroquímica é a mais utilizada em ensaios de corrosão, utilizando meios altamente resistivos (com baixa condutividade iônica), como o petróleo, biodiesel e etanol, para compreender o comportamento do sistema eletroquímico (LVOVICH e SMIECHOWSKI, 2006; SMIECHOWSKI e LVOVICH, 2002; SOUZA et al., 19987).

A teoria da impedância eletroquímica descreve a resposta de um circuito à corrente alternada, ou voltagem, aplicadas à ele, como função da frequência. Geralmente, é aplicado uma perturbação em potencial e



medida a resposta em corrente, pois as perturbações em potencial são mais rápidas para acontecerem. Para amplitudes de potencial menores a resposta de variação de corrente também será menor (WOLYNEC, 2003). A medida de impedância eletroquímica é aplicada em uma faixa bem ampla de frequência, pois nesta técnica (EIE) o eletrodo responderá na mesma faixa de frequência, na qual, aplica-se uma perturbação no sinal de potencial ou corrente, com uma defasagem ou diferença de amplitude (AOKI e MELO, 2009).

Para um circuito com corrente alternada, o potencial elétrico varia em acordo com a equação 4:

$$\Delta E(\omega) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência na qual a corrente alternada oscila, a medida é dada em Hertz (Hz). O  $\omega$  é expresso em radianos e a resposta da corrente elétrica desta oscilação de potencial é dada pela equação 5:

$$\Delta I(\omega) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde,  $\theta$  é a defasagem de corrente em relação ao potencial, conhecido também como ângulo de fase.

Já a relação entre o potencial e a corrente pode ser representada por uma expressão semelhante à lei de Ohm, conforme a equação 6:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde,  $Z$  é identificado como impedância.

A mesma também pode ser calculada pela equação 7.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} e^{j\theta} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde,  $j$  é o operador de números complexos, sendo,  $j \equiv \sqrt{-1} \equiv e^{j\theta}$ , representando uma rotação de  $\theta$  em sentido anti-horário em relação ao eixo  $x$ . Assim,  $e^{j\theta} = \cos\theta + j\text{sen}\theta$ , então,  $Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} (\cos\theta + j\text{sen}\theta)$ .

Se a resposta em corrente estiver defasada em relação ao potencial, diz-se que o sistema possui características capacitivas ou indutivas e a impedância apresenta uma componente imaginária. Quando não há defasagem, a impedância apresentará apenas um

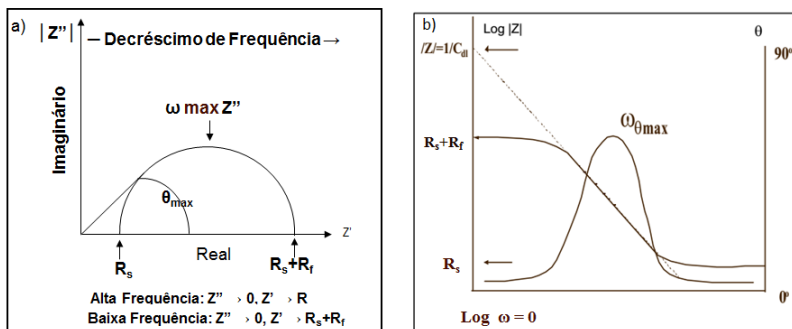
componente real e o comportamento será resistivo. Esses comportamentos distintos e suas variações no decorrer de uma varredura de frequências podem ser associados as características do processo eletroquímico.

Na caracterização da impedância é necessário especificar o módulo ( $|Z|$ ), o ângulo de fase ( $\theta$ ) e a frequência ( $f$ ), em Hertz. A impedância é uma grandeza vetorial, expressa em coordenadas polares ou cartesianas. Onde, o ponto no plano é identificado pelas coordenadas polares,  $|Z| \times \theta$ , ou pelas coordenadas cartesianas,  $Z' \times Z''$ , das quais  $|Z|$ ,  $Z'$  e  $Z''$  representam o módulo, a parte real e a parte imaginária da impedância, respectivamente. Assim sendo, a impedância pode ser descrita por uma componente real, representada no eixo X, e uma componente imaginária, representada no eixo Y. O módulo de impedância pode ser calculado utilizando a equação 8:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{Eq. 8})$$

Para se interpretar as informações obtidas nos ensaios de impedância eletroquímica, geralmente são utilizados os diagramas de Nyquist e Bode conforme as Figuras 3 a) e b), representando os valores de impedância real e imaginária em coordenadas cartesianas. O diagrama de Nyquist apresenta a impedância imaginária ( $Z''$ ) versus impedância real ( $Z'$ ), as quais são medidas em uma faixa de frequências. Para o diagrama de Bode observa-se o logaritmo do módulo de impedância ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase ( $\theta$ ) em função do logaritmo da frequência. Através do diagrama de Nyquist é fácil verificar-se o efeito da resistência ôhmica presente no circuito eletroquímico, em altas frequências. Através do diagrama de Bode é fácil entender como a impedância depende da frequência, isto pode ser vantajoso quando a impedância depende fortemente da frequência, como é o caso de um circuito eletroquímico capacitivo dois diagramas complementam-se. As faixas de frequências utilizadas para os ensaios de impedância eletroquímica podem variar entre 1000000 Hz a 0,001Hz (AOKI e MELO, 2009).

Figura 3 - Representação de um sistema genérico metal/solução. a) diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode

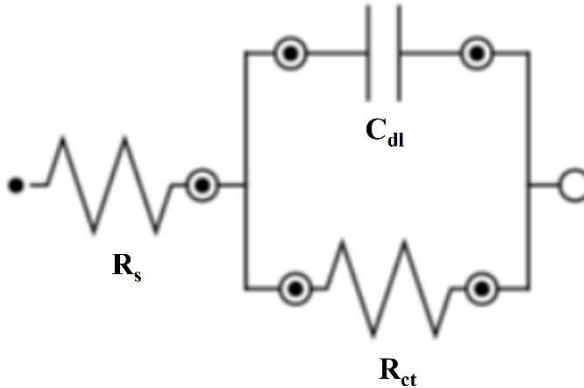


Fonte: (AOKI e MELO, 2009)

Analisando o diagrama de Nyquist, a frequência apresenta seu limite máximo a esquerda, onde inicia-se o semicírculo, e há o intercepto com o eixo real  $Z'$ , que fornece a resistência ôhmica do eletrólito,  $R_s$ , já o intercepto em baixas frequências indica a resistência a polarização,  $R_f$ , também chamada de resistência de transferência de carga,  $R_{tc}$ , que diz respeito às características da interface metal/eletrólito. Como regra geral para interpretações dos diagramas, diz-se, que quanto maior a  $R_f$  menor será a ação corrosiva no metal, deste modo, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo representado em diagrama de Nyquist, maior será a resistência à corrosão.

O comportamento apresentado pelos sistemas eletroquímicos podem ser relacionados a um circuito elétrico equivalente, composto por resistores, capacitores, indutores entre outros. Um circuito elétrico equivalente, utilizado em uma célula eletroquímica simples, representando um metal imerso em um eletrólito, chamado de circuito de Randles, é mostrado na Figura 4. Considera-se  $R_s$  como a resistência do eletrólito,  $C_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica da interface metal/eletrólito e finalizando o circuito,  $R_{ct}$  é a resistência à polarização. Este circuito elétrico equivalente representa os fenômenos interfaciais dos processos de corrosão.

Figura 4 - Circuito elétrico equivalente (circuito de Randles) para o sistema metal/solução



Fonte: O autor

Apesar das dificuldades de se simular, através de um circuito equivalente, os diferentes processos corrosivos, existe uma razoável correlação entre um dado processo físico e um elemento do circuito.

A técnica de impedância eletroquímica mostra-se útil no estudo e controle dos processos de corrosão. Contudo a maioria dos resultados publicados até então, apresentam um caráter qualitativo, mostrando uma necessidade do desenvolvimento de modelos que expliquem o comportamento observado na impedância em função da frequência (WOLYNEC, 2003).

### 2.3 O PLASMA UTILIZADO NO PROCESSAMENTO DE MATERIAIS

Plasma nada mais é do que um gás ionizado. Existem muitas formas de se produzir a ionização de um gás e por isso dizemos que existem muitos tipos de plasma. Os plasmas podem ser classificados pela forma como são produzidos ou pela energia associada ao mesmo (grau de ionização).

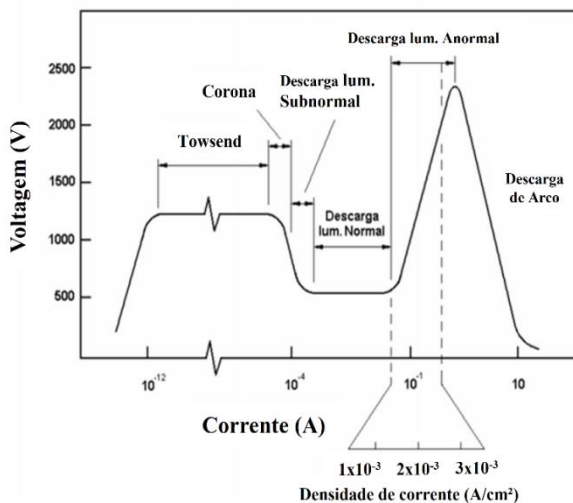
Os plasmas podem ser obtidos eletricamente ou termicamente. Pode-se aquecer um gás até que os átomos ou moléculas que o compõem tenham energia suficiente para que um elétron do mesmo seja removido, caracterizando a ionização do gás (formação do plasma). Em geral, para que isto ocorra, devem-se atingir temperaturas muito elevadas, da ordem de dezenas de milhares de graus Celsius. Podemos

ainda obter o plasma eletricamente de várias maneiras. Uma delas é aplicar uma diferença de potencial suficiente (ddp) entre dois eletrodos para que haja a ionização do gás (CHAPMAN, 1980).

Segundo Chapman o plasma frio é um gás parcialmente ionizado, que consiste de um número equivalente de cargas positivas e negativas, com um número diferente de átomos ou moléculas neutras não ionizadas. O grau de ionização deste plasma fica em torno de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ , ou seja, 1 íon para cada 10 mil a 100 mil átomos ou moléculas neutras (CHAPMAN, 1980).

As descargas elétricas podem ser obtidas também com aplicação de diferença de potencial entre dois eletrodos em um meio contendo gás sob baixa pressão, que irá produzir uma ionização. Essas descargas possuem comportamento atípico em função dos parâmetros de processo (CHAPMAN, 1980). Deste modo o plasma pode ser classificado conforme a Figura 5.

Figura 5 - Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica



Fonte: Adaptado de (JONES et al., 1975)

- Descargas Townsend, Corona e Subnormal: possuem correntes muito baixas, a maioria são descargas escuras e, geralmente, não são aplicadas para processamento de materiais;

- Descarga Luminescente Normal, apresenta aumento de corrente sem variação de tensão. A descarga possui a característica de não

envolver totalmente o cátodo. Um aumento de corrente implica num acréscimo de área recoberta pela descarga. Esta característica, na maioria dos casos, inviabiliza processamentos de materiais devido a não uniformidade do plasma;

- Descarga Luminescente Anormal, é a mais indicada para processamento de materiais, pois, neste regime, a tensão e a corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, possibilitando o controle da descarga. Além disso, o cátodo é completamente envolvido pelo plasma fazendo com que o processamento seja uniforme;

- Descarga de Arco, apresenta baixa tensão e elevada corrente, produzindo grande quantidade de calor. Esta descarga por ter relativa instabilidade é de pouco interesse para os processamentos descritos neste trabalho. São principalmente utilizadas no processamento de materiais que necessitam produzir fusão, como por exemplo: fundição (forno a arco voltaico) e soldagem (solda eletrodo revestido, MIG, TIG, entre outros) (BOGAERTS et al., 2002; EDENHOFER, 1974; JONES et al., 1975).

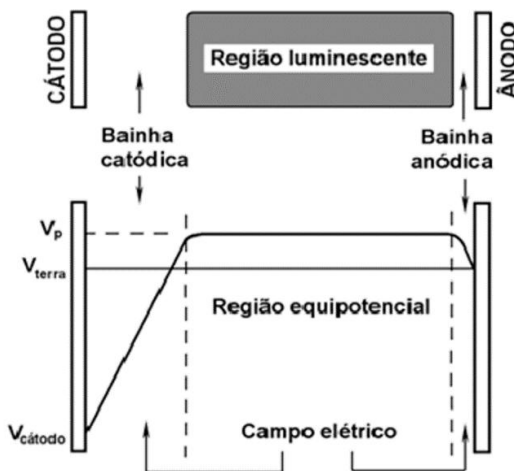
### **2.3.1 Descarga elétrica (luminescente) no regime anormal**

Conceitualmente é uma forma de plasma frio, pouco ionizado, o qual permite a aplicação de energia sobre a superfície dos materiais, gerando aquecimento com uma disposição cátodo-ânodo sob baixa pressão e com controle de atmosfera.

A aplicação de tensão negativa ao cátodo, em torno de -500 V faz com que a distribuição de potencial elétrico entre os eletrodos assumam uma configuração na qual a queda de potencial concentre-se próximo ao cátodo, originando um acentuado campo elétrico, denominado bainha catódica conforme esquema demonstrado na Figura 6.

Com as pressões características utilizadas nos trabalhos, os íons são acelerados com grande intensidade neste campo, originando um fluxo contínuo de partículas, neutras e ionizadas, que colidem energeticamente contra o cátodo promovendo aquecimento e reações. Destas colisões, resultam elétrons ejetados que por possuírem cargas negativas, são repelidos pelo campo elétrico e acelerados até a colisão de átomos ou moléculas neutras de gás, gerando novos fenômenos de ionização que irão auxiliar na sustentação da descarga. Também são responsáveis pelos fenômenos de excitação e relaxação que conferem luminescência ao plasma (BERG et al., 2000; BUDTZ-JØRGENSEN, BØTTIGER e KRINGHØJ, 2001; CHAPMAN, 1980; EDENHOFER, 1974; JONES et al., 1975).

Figura 6 - Distribuição de potencial elétrico



Fonte: Adaptado de (CHAPMAN, 1980; PAVANATI, 2005)

Como em outros processos, há uma restrição com esta tecnologia, que é a eventual entrada da descarga em regime de arco. Porém, para sanar este problema, utiliza-se a alimentação com tensão contínua pulsada e, alguns cuidados com a disposição no interior do sistema são tomados para minimizar os fenômenos indesejáveis.

### 2.3.2 Nitretação por plasma

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico no qual é possível obter um endurecimento da superfície de aços e ligas metálicas. Isto é possível através da incorporação dos átomos de nitrogênio no material submetido ao tratamento (BUDTZ-JØRGENSEN, BØTTIGER e KRINGHØJ, 2001; HUDIS, 1973; TIBBETS, 1974).

O processo de nitretação a plasma, nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA, e no ano seguinte por Berghaus na Alemanha, mas seu uso comercial tem início somente em 1960 (BINDER, 2006; JÚNIOR, 2001). Contudo, somente nos anos 70 que se começou utilizar a nitretação por plasma em escala industrial, este fato deu-se devido à dificuldade em manter-se uma descarga elétrica estável. Com o avanço das pesquisas, foi possível afirmar que a nitretação a plasma pode

melhorar algumas propriedades das superfícies dos aços e ligas metálicas, tais como aumento da resistência ao desgaste, aumento da dureza superficial e tendência ao aumento da resistência à corrosão e à oxidação (DEVI e MOHANTY, 1998; DEVI, CHAKRABORTY E MOHANTY, 1999; MENTHE e RIE, 1999).

Existem vários tipos de processos para a realização da nitretação. O que diferencia um processo do outro é o meio no qual se realiza o tratamento termoquímico, que pode ser líquido, gasoso ou por plasma. O processo via plasma apresenta algumas vantagens:

- Tempo de tratamento reduzido;
- Ausência de resíduos poluentes;
- Consumo reduzido de gás e energia;
- Melhor controle das variáveis do processo;
- Menor risco de alteração dimensional da peça.

O processo de nitretação a plasma consiste em introduzir nitrogênio na superfície do aço através de um aquecimento que se dá com descargas elétricas.

Perante as descargas os elétrons adquirem aceleração, formando espécies químicas, com maior frequência dos íons de nitrogênio, que liberam energia suficiente para gerar ativação e, por conseguinte a nitretação da superfície da peça. As camadas de nitretos formadas nas superfícies e abaixo causam modificações nas propriedades químicas (corrosão), mecânicas e tribológicas (BINDER, 2006; ZAMBON, 2011).

Com um controle dos parâmetros de nitretação a plasma é possível produzir camadas nitretadas distintas (JEONG e KIM, 2001; KARAKAN, ALSARAN e ÇELIK, 2002). As camadas nitretadas são formadas por fases que dependem muito da concentração de nitrogênio.

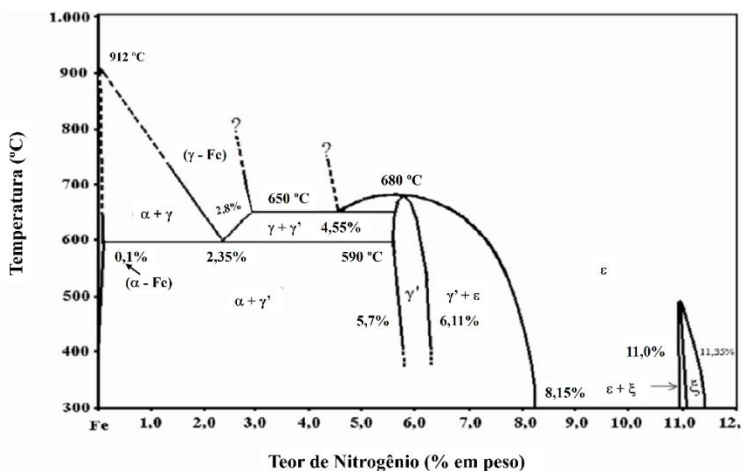
Em processos industriais de nitretação, as atmosferas são compostas de nitrogênio e hidrogênio, isentas de carbono, levando a formação de fases como  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N (BALLES, 2004; ZAMBON, 2011). Assim sendo, faz-se necessário um bom entendimento dos diagramas de equilíbrio Fe-N e Fe-N-C, devido à presença do C na composição do aço.



### 2.3.3 Diagrama de fases Fe-N

Com o diagrama de fase Fe-N é possível compreender as transformações de fase que ocorrem na superfície dos aços quando submetidos ao processo de nitretação com variações nos teores de nitrogênio e carbono, isto é demonstrado no diagrama Fe-N na Figura 7 (METALS HANDBOOK, 1973).

Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-N



Fonte: (METALS HANDBOOK, 1973)

A fase Fe- $\alpha$  é uma solução sólida que contém pequena quantidade de nitrogênio, e seu limite máximo de solubilidade é de 0,10% em peso a 590°C. Se houver redução da temperatura para 100°C, haverá redução da solubilidade para aproximadamente 0,001% em peso (METALS HANDBOOK, 1973).

Para a fase Fe- $\gamma$  a solução sólida é estável acima de 590°C e seu limite de solubilidade máximo é de 2,8% em peso de nitrogênio a 650°C (METALS HANDBOOK, 1973).

Para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N há uma faixa estequiométrica bem pequena de nitrogênio, situada entre 5,7-6,11% em peso de nitrogênio a uma temperatura de 450°C, e estabilidade térmica até em torno de 680°C (METALS HANDBOOK, 1973).

A fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N apresenta uma faixa bem ampla de nitrogênio e dissolve no máximo em torno de 11,10% em peso com temperaturas menores que 500°C. O limite mínimo de solubilidade do nitrogênio

nesta fase foi em temperatura de 700°C, que é inferior a encontrada na fase  $\gamma'$  (METALS HANDBOOK, 1973).

Finalizando, a fase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N possui uma pequena faixa entre 11,10 a 11,30% em peso de nitrogênio, e sua estabilidade fica em torno de 320 a 500°C (METALS HANDBOOK, 1973).

As pesquisas de Srikanth et al., (2013) foram direcionadas à modificação da superfície de um aço comercial de baixo teor de carbono através de nitretação a plasma. Em seu trabalho foram discutidas as alterações microestruturais que o aço sofre na superfície e no seu interior, devido à difusão do nitrogênio, correlacionando-as com as influências da temperatura de nitretação e elementos de liga como (Mn, Nb e Si).

O trabalho revelou ser possível obter a microestrutura de ferrita-perlita convencional sobre a superfície de aço baixo carbono com uma nitretação a plasma entre 400 e 450°C. Esta ferrita formada durante o tratamento é uma solução sólida intersticial de ferro CCC ( $\alpha$ -Fe (N)) e a perlita rotulada como perlita nitrogênio, considerada uma réplica de perlita de carbono, no qual é composta de  $\alpha$ -ferrita e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N com uma morfologia micro granular.

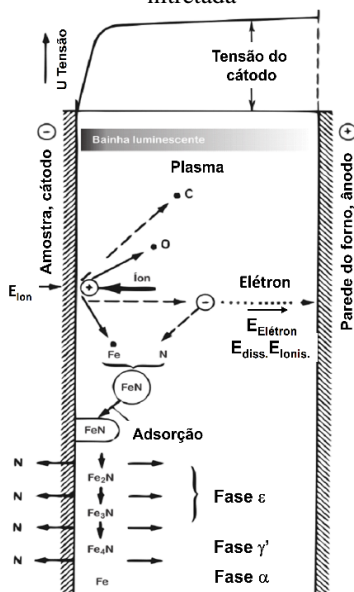
Com as pesquisas de Srikanth et al., (2013) foi possível verificar o quão é importante controlar a temperatura e a concentração de nitrogênio, pois o nitrogênio nos interstícios irá produzir a perlita de nitrogênio que ao contrário da perlita de carbono é mais resistente à corrosão em solução de cloreto e em meios ácidos redutores. Isto é atribuído a disposição do nitrogênio em formar íons amônia que servem como tampão químico da superfície do aço corroído, aumentando o pH e promovendo a passivação do mesmo. Outra explicação seria a existência do ânion (N<sup>δ-</sup>), formado a partir da superfície do aço, que com sua carga negativa, impede a aproximação do íon Cl<sup>-</sup> à superfície do aço, protegendo-o do processo de corrosão.

### **2.3.4 Mecanismo de formação e crescimento da camada nitretada**

As indústrias geralmente utilizam o tratamento de nitretação via meios convencionais, como nitretação gasosa e a nitretação líquida em banho de sais. A nitretação a plasma é um processo que vem sendo cada vez mais utilizado, devido a sua versatilidade perante o controle microestrutural da superfície nitretada, ao baixo custo e ao fato de ser ambientalmente correta (BENDO, 2013; BINDER, 2006; SHARMA et al., 2006).

Existem vários estudos que objetivam cada vez mais definir e elucidar os mecanismos de formação e crescimento das camadas no processo de nitretação a plasma. A história traz como um dos primeiros mecanismos e hoje considerado obsoleto, o mecanismo proposto por Kolbel, (1965) apud Edenhofer, (1974) diz que átomos de Fe pulverizados da superfície do cátodo combinam com o nitrogênio (Figura 8), formando o composto FeN. Estes compostos são instáveis entre temperaturas de 350°C a 600°C, porém ao condensarem-se na superfície acabam decompondo-se em compostos ou nitretos mais estáveis como  $Fe_{2-3}N$  e  $Fe_4N$ .

Figura 8 - Modelo de Kolbel, formação e cinética de crescimento da camada nitretada



Fonte: Adaptado de (EDENHOFER, 1974; PYE, 2003)

Seguindo o mesmo raciocínio, Edenhofer propôs que a rápida difusão do nitrogênio, não é associada somente à difusão intercrystalina, mas grande parte à difusão transcrystalina. Foi proposto também que com um tempo maior de tratamento, o processo de pulverização catódica, sputtering, desfaz a camada nitretada superficial, ou seja, para tempos de tratamentos maiores e altas taxas de sputtering é possível que se obtenha somente camada de difusão (EDENHOFER, 1974).

Analisando a cinética do crescimento dos nitretos de Fe, Metin e Inal sugeriram que a mesma é muito maior na nitretação a plasma quando comparada com a nitretação gasosa, pois há a formação de um gradiente de concentração de nitrogênio muito rápido, cujo gradiente serve de força motriz para acelerar o processo de difusão no aço (METIN e INAL, 1987).

Contrariando Edenhofer, (1974), o modelo apresentado por Hudis afirma que a pulverização de átomos na superfície não seria o principal mecanismo de formação de nitretos, sendo que a formação dos nitretos poderia acontecer sem a pulverização de átomos de Fe. Neste caso Hudis propôs que o principal mecanismo de formação da camada seria a formação de íons moleculares nitrogênio-hidrogênio, que seriam dissociados na superfície metálica, liberando então o íon nitrogênio que reagiria como o cátodo, formando os nitretos de ferro (HUDIS, 1973).

Este mecanismo foi proposto baseado em experimentos realizados, onde se avaliava os dados de espectrometria de massa e energia dos íons das amostras através do cátodo. Em seus resultados experimentais Hudis mostrou que a nitretação não é um processo de absorção de gás, e que ela requer um bombardeamento iônico. Também afirma que as espécies N-H são responsáveis pelas propriedades superiores na nitretação quando comparadas com as propriedades produzidas por íons de nitrogênio ou misturas de gases nobres (argônio) em nitrogênio (HUDIS, 1973).

É visível que não existe uma ideia comum quanto à formação e crescimento da camada nitretada. No entanto, para o processo de nitretação utilizando plasma é pertinente dizer que o tempo para a formação da camada é menor que em outros processos de nitretação.

### **2.3.5 Nitretação e a resistência à corrosão**

Nesta seção é apresentada uma breve revisão dos trabalhos sobre nitretação de aços baixo carbono, considerando-se os parâmetros, tempo, temperatura, elementos de liga, mistura gasosa, frequência de pulsação da fonte de corrente e resistência à corrosão.

Mouri et al., (2002) fez um estudo de como melhorar a resistência à corrosão de um aço baixo carbono DIN 30CrMo12 com um duplo tratamento de nitretação a plasma, onde no primeiro foi utilizado uma mistura de gás  $N_2/H_2$  e na sequência um tratamento em carbono utilizando uma mistura de  $CH_4/H_2$ , sendo que os dois tratamentos ocorreram na mesma sequência no reator, isento de oxigênio. Em seu

trabalho, as propriedades eletroquímicas foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria.

A espectroscopia de impedância eletroquímica realizada pelo autor demonstrou significativa melhoria nas propriedades de resistência à corrosão, quer através dos valores de resistência devido à polarização,  $190 \Omega\text{cm}^2$  para o aço não tratado,  $22 \text{k}\Omega\text{cm}^2$  para o aço nitretado e  $50 \text{k}\Omega\text{cm}^2$  para o duplo tratamento, bem como pelos valores de corrente de corrosão,  $130 \mu\text{Acm}^{-2}$ ,  $1,2 \mu\text{Acm}^{-2}$  e  $0,5 \mu\text{Acm}^{-2}$  respectivamente. Os dois ensaios eletroquímicos convergem em seus resultados.

Basu et al, (2008) avaliou a melhora da resistência à corrosão do aço SAE 52100 quando aplicado o tratamento da superfície com nitretação a plasma. Em seu estudo a nitretação foi feita em um intervalo de temperatura de  $450\text{-}560^\circ\text{C}$  e tempo de 1-5 h, com estes parâmetros a principal fase produzida foi a  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . A caracterização eletroquímica foi avaliada por testes de polarização potenciodinâmica, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização.

Através das curvas polarização potenciodinâmica obtidas, Basu et al, (2008) observou que com o aumento de temperatura de nitretação o potencial de corrosão se desloca para valores menos negativos, enquanto a densidade de corrente de corrosão e, as taxas de corrosão diminuem e a resistência a polarização aumenta, significando que a nitretação aumenta a resistência à corrosão. O autor observou também que com o aumento de tempo e de temperatura de nitretação, o potencial de corrosão aumenta e a taxa de corrosão segue uma tendência oposta, reduzindo drasticamente. Esta constatação é atribuída possivelmente a um aumento no volume de nitretos formados devido ao tempo e temperaturas mais elevadas. No entanto, é necessário ter cuidados, pois, ao aplicarem-se temperaturas muito elevadas em tempos muito longos de nitretação, há uma diminuição no valor de potencial de corrosão.

Bouanis et al., (2009) estudou como melhorar a resistência à corrosão do aço baixo carbono C38 com nitretação a plasma a frio por radiofrequência. Suas investigações de corrosão foram avaliadas por testes gravimétricos e eletroquímicos tais como curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Em seus resultados de testes gravimétricos o autor verificou que quanto maior o tempo de nitretação, menor é a perda de massa da amostra. A nitretação então inibe a corrosão enquanto que para o aço não tratado a perda de massa é maior. Para compreender melhor o mecanismo de inibição da corrosão, com a nitretação a plasma frio em meio de ácido clorídrico, um estudo detalhado foi realizado, onde se utilizou a polarização potenciodinâmica, pela análise das curvas de Tafel e experimentos de espectroscopia de

impedância eletroquímica, *IES* (*electrochemical impedance spectroscopy*).

As curvas de polarização obtidas pelo autor apresentaram mudanças em ambas às reações, tanto catódica, quanto anódica, onde a corrosão foi inibida com um tempo de tratamento a plasma maior, que, por conseguinte suprimiu a reação anódica em relação à catódica, principalmente na nitretação a plasma com tempo de 8 h. Com esses resultados há um indicativo que o tratamento a plasma reduz a dissolução anódica e também retarda o desprendimento de hidrogênio (BOUANIS et al., 2009).

Bouanis et al., (2009) constatou também que o aumento do tempo de nitretação a plasma diminuiu a  $I_{\text{corr}}$  (densidade de corrente de corrosão) significativamente quando comparada com as amostras de aço não tratado. A diminuição da  $I_{\text{corr}}$  indica que houve incorporação do nitrogênio na superfície do aço, formando uma camada densa que pode melhorar a proteção contra a corrosão. Os experimentos de EIS mostraram que o comportamento do aço carbono C38 em solução ácida, muda significativamente com a variação do tempo de tratamento de nitretação a plasma. A resistência a polarização aumenta com o aumento do tempo de nitretação, ocorrendo também um aumento da resistência à transferência de carga e uma diminuição dos valores de capacitância. Estes resultados corroboram com os obtidos pelos testes gravimétricos. O autor explica seus resultados afirmando existir a formação de uma camada de óxido estável e insolúvel ( $\text{FeOOH}$  ou  $\gamma'$  ou  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) na superfície do eletrodo.

Li e colaboradores estudaram a influência do processo de nitretação sobre o processo de corrosão. As amostras de um aço AISI 5140 foram localizadas dentro de um cátodo cilíndrico, “cátodo oco”, onde as espécies químicas são assim confinadas e melhor direcionadas à amostra a ser tratada. Ele comparou também duas diferentes condições experimentais, durante o processo de nitretação. Num mesmo ciclo de nitretação uma das amostras era submetida, com uma fonte auxiliar de tensão a um potencial de -50 V enquanto que para a outra amostra, isolada, nenhum potencial adicional era aplicado. Temperaturas e tempos de nitretação também foram variados. Para avaliar a resistência à corrosão foram aplicados testes de polarização anódica nas amostras nitretadas, com ou sem a aplicação do potencial de -50 V e nas amostras sem tratamento algum.

As amostras não tratadas não apresentaram uma região de passivação muito evidente e, sofreram uma dissolução progressiva, apresentando um potencial de corrosão de -0,60 V ( $E_{\text{CS}}$ ); ao contrário, as

amostras nitretadas foram mais resistentes à corrosão. Todos os processos de nitretação deslocaram o potencial de corrosão para uma direção mais nobre, resultando em uma mais baixa densidade de corrente corrosão e um elevado potencial de corrosão. O autor constatou que a maior resistência à corrosão é atribuída à formação de uma camada de nitreto superficial, densa e espessa, rica em  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N. O autor verificou uma maior difusão de nitrogênio nas amostras utilizando cátodo oco com o potencial adicional de -50 V, favorecendo a formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (LI et al., 2010b).

O trabalho de Ebrahimi et al., (2010), estudou o efeito da temperatura de nitretação a plasma avaliando este parâmetro sobre o comportamento da corrosão do aço AISI 4140 antes e após o tratamento de pós-oxidação. O autor trabalhou nas temperaturas de 530°C, 570°C e 630°C. Verificou que a amostra tratada na temperatura intermediária quer seja somente a nitretação ou para a oxidação pós-nitretação, são as que apresentam melhores condições de resistência à corrosão. Conforme o autor esperava, para o crescimento controlado por difusão, a espessura da camada composta ( $\gamma'$  e  $\epsilon$ ) aumenta com o aumento da temperatura de nitretação, pois há uma difusividade maior do nitrogênio. Outra constatação foi que com a pós-oxidação a camada composta apresenta redução na sua espessura.

Para avaliar a resistência à corrosão Ebrahimi utilizou a técnica de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização das amostras nitretadas obtiveram uma melhor resistência à corrosão, quando comparadas com as amostras não tratadas, estas apresentaram uma taxa de corrosão de 7,371 (milésimo de polegada por ano) mpy, enquanto que para a melhor condição de nitretação (570°C) a taxa de corrosão é de somente 1,957 mpy. O autor considera que a melhor condição de amostra nitretada apresenta maior quantidade de fase  $\epsilon$  na camada composta e, relaciona a mesma com a melhor condição de resistência à corrosão.

O autor considerou que a melhor condição de amostra nitretada apresenta maior quantidade de fase  $\epsilon$  na camada composta e, relaciona a presença desta com a melhor condição de resistência à corrosão. O autor constatou também que as amostras com oxidação pós-nitretação apresentam maior resistência à corrosão quando comparadas com as amostras nitretadas. O fator preponderante para a maior resistência à corrosão das amostras oxidadas pós-nitretação deve ser atribuído ao fato de a camada de óxido selar a superfície da amostra tornando-a menos porosa. Esta camada seria devido à formação de magnetita que é uma

fase oxidada densa, compacta e aderente o que melhora significativamente a resistência à corrosão.

Dos resultados apresentados pelo autor a rugosidade das amostras diminui quando a temperatura de tratamento passa de 530°C para 570°C, porém aumenta quando a temperatura é elevada a 630°C, isto para ambos os tratamentos, nitretação e oxidação pós-nitretação (EBRAHIMI et al., 2010).

Srikanth et al., (2013) fez um estudo muito amplo utilizando a técnicas de caracterização de corrosão, tal como, polarização anódica potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para amostras de aço baixo carbono, comercial, nitretado a plasma e não nitretado. O autor observou que o processo de passivação é distinto. Enquanto que para as amostras nitretadas ele verificou um grande intervalo de potencial no qual o processo de passivação é estável, ocorrendo a transpassivação somente em valores de potencial acima de +600 mV, a amostra não nitretada não exhibe camada passivadora. Outro resultado interessante obtido pelo autor são os valores de velocidade de corrosão.

Para as amostras nitretadas as taxas de corrosão variaram em torno de 0,1-0,2 mpy (milésimo de polegada de penetração por ano). Em contrapartida o aço não tratado apresentou uma taxa de corrosão em torno de 2,7 mpy exibindo um comportamento constante de corrosão ativa, sem passividade. A passividade foi ainda maior para as amostras com nitretação em temperaturas mais elevadas. Isto fica demonstrado nos valores de densidade de corrente de passivação encontrados: 1,07, 9,93 e 21  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para 100 mV, respectivamente para amostras tratadas nas temperaturas de 500 °C, 450 °C, e 400 °C (SRIKANTH et al., 2013).

Em seu trabalho Srikanth utilizou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para obter o circuito elétrico equivalente. Com as curvas de Nyquist foi possível obter os valores de resistência de transferência de carga e capacitância (dupla camada) das amostras. As amostras com tratamento de nitretação a plasma apresentaram um elevado aumento na resistência à transferência de carga (polarização) quando comparadas com as amostras não tratadas, com valores de resistência em torno de  $10^4 \Omega\text{cm}^2$  e  $10^2 \Omega\text{cm}^2$  respectivamente, demonstrando que o nitrogênio é extremamente benéfico na resistência à corrosão do aço baixo carbono.

O autor investigou também o efeito de elementos de liga tais como Nb e Si na resistência à corrosão do aço. Pelas curvas de polarização potenciodinâmica ele observou que estes elementos de liga influenciaram negativamente as propriedades de proteção contra a



corrosão, quer seja para as amostras nitretadas ou não nitretadas. Contudo a estabilidade de passivação da superfície do aço nitretado e a proteção contra a corrosão, quando os elementos de liga estão presentes, ainda foram muito melhores quando comparadas as amostras não nitretadas. A partir desses dados, o autor concluiu que os elementos de liga não anularam totalmente o benefício trazido pela nitretação.

O trabalho de Díaz-Guillén et al., (2013) fez uma análise das modificações das propriedades da superfície do aço AISI 4340 em virtude da camada de composto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N obtida por nitretação a plasma pulsado. Em seu estudo foi avaliado o efeito da variação da densidade de corrente de nitretação sobre a dureza, sobre a composição da fase cristalina, sobre a espessura de camada e sobre a taxa de corrosão. O autor verificou uma melhora nas propriedades investigadas após o tratamento de nitretação, inclusive na taxa de corrosão, que para as amostras não tratadas apresentava um valor de 0,153 mmpy (milímetros de polegada por ano), diminuindo para 0,03 mmpy com o tratamento de nitretação em uma densidade de corrente acima de 1mA/cm<sup>2</sup>.

Para verificar a suscetibilidade à corrosão eletroquímica Díaz-Guillén et al., (2013) aplicou a polarização potenciodinâmica para obter as curvas de polarização das amostras de aço não tratado e amostras de aço nitretado em densidades de corrente de 0,5 e 2,5 mA/cm<sup>2</sup>.

O autor constatou um aumento nos valores de potencial de corrosão, onde, verificou valores de -1060 mV para amostras não tratadas e -930 mV para amostras nitretadas com uma densidade de corrente de 2,5 mA/cm<sup>2</sup>, indicando uma redução na suscetibilidade à corrosão. Segundo o autor esta melhora na resistência à corrosão já é verificada quando se aplica valores de densidade de corrente maiores que 1mA/cm<sup>2</sup>.

O autor observou um aumento da espessura da camada branca de nitretação, que passou de 0 μm quando a densidade de corrente era de 0,5 mA/cm<sup>2</sup> para 15 μm quando a densidade foi de 2,5 mA/cm<sup>2</sup>. Igualmente, para a mesma variação de densidade de corrente, o autor observou valores de dureza crescentes, passando de 300 HV<sub>50g</sub> para 800 HV<sub>50g</sub>, respectivamente. (DÍAZ- GUILLEN et al., 2013).

Para a análise de composição de fases o autor utilizou a difração de raios X. Em suas análises ele verificou que as amostras sem a camada branca formada na nitretação a plasma, são muito semelhantes aquelas quando a amostra é tratada com a densidade de corrente de nitretação de 0,5 mA/cm<sup>2</sup>, mas neste caso já há indício da formação da fase  $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N (DÍAZ- GUILLEN et al., 2013).

As amostras nitretadas com densidade de corrente de 1, 1,5 e 2,5 mA/cm<sup>2</sup> apresentaram vários picos da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Porém para confirmar a presença desta fase e, ausência da fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, o autor utilizou a espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) para analisar as amostras nitretadas nas densidades de corrente distintas. Os resultados obtidos mostraram um percentual de 5 a 6% em peso de nitrogênio na camada modificada. Para o autor este valor está em concordância com a estequiometria da composição da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, pois para a fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N o percentual de nitrogênio fica em torno de 12% em peso. No entanto sabe-se que a análise de elementos químicos por EDS não é considerada quantitativa, ou seja, não se pode afirmar com certeza a quantidade em percentual do elemento nitrogênio, por isso Srikanth et al., (2013) utilizou em seu trabalho a análise (AES), *Auger Electron Spectroscopy*, “Espectroscopia de elétrons Auger” para confirmar a presença da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, no qual por essa técnica foi observado uma quantidade de 6,53-7,15% em peso de nitrogênio.

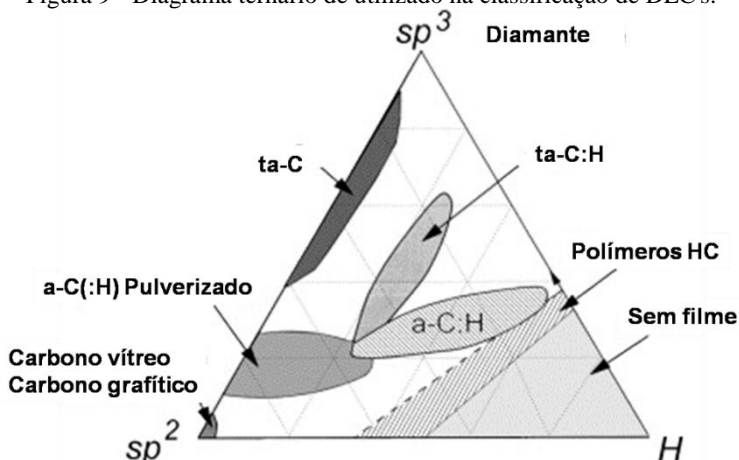
Díaz-Guillén et al., (2013) também afirma que a camada superficial formada pela fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é o fator principal para a resistência à corrosão do aço AISI 4340 nitretado, contradizendo Ebrahimi et al., (2010) que afirma que a camada superficial formada pela fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N para um aço AISI 4140 é muito melhor para resistência à corrosão. A diferença de composição entre estes dois aços reside fundamentalmente no teor de níquel, que para o aço AISI 4140 é zero e 1,65% a 2,00% para o aço AISI 4340.

## 2.4 CARBONO TIPO DIAMANTE (DIAMOND-LIKE CARBON)

Shioga, (2013) descreve que através de revestimento de superfícies é possível reduzir atrito e desgaste de materiais de componentes mecânicos, ao mesmo tempo. Quando se fala em revestimentos de superfície de materiais, estudos direcionados a resistência à corrosão também podem ser incluídos. Principalmente quando se utiliza revestimento DLC. Este revestimento é composto por carbono amorfo que apresenta ligações carbono-carbono do tipo sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> e ligações carbono-hidrogênio, que conferem ao material características semelhantes às do diamante, tais como dureza, inércia química, comportamento tribológico em muitas aplicações de engenharia, além de elevado potencial anticorrosivo e aplicações eletroquímicas (HOLMBERG, ANDERSSON e ERDEMIR 2012; NEUVILLE, 2014; ROBERTSON, 2002; VETTER, 2014).

Existem diversas famílias de revestimentos DLC, em função das quantidades de hidrogênio e da razão entre ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ . As mesmas podem ser classificadas de acordo com um diagrama ternário utilizado por Jacob e Moller, conforme Figura 9, adaptada de (ROBERTSON, 2002).

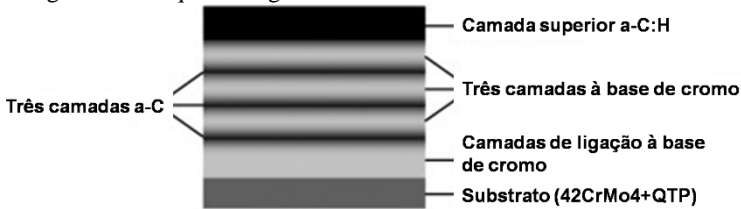
Figura 9 - Diagrama ternário de utilizado na classificação de DLC's.



Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

O uso do DLC vem demonstrando bons resultados na redução do coeficiente de atrito, taxa de desgaste e resistência à corrosão, porém, para que este revestimento fique aderido em superfícies metálicas é necessário promover a afinidade química entre os átomos dos diferentes materiais e tentar diminuir a diferença do módulo de elasticidade entre o DLC e o substrato metálico. Comumente são utilizados sistemas de multicamadas intermediárias conforme mostrado na Figura 10, onde cada camada exerce um papel específico. De modo geral, os DLC's utilizam duas camadas, uma de suporte mecânico e outra rica em silício ou cromo, para adesão química (GAYATHRI et al., 2012; NAKANISHI et al., 2006). Assim sendo, uma opção de suporte mecânico para diminuir a diferença de elasticidade entre os materiais, é fazer um tratamento prévio da superfície metálica com nitretação a plasma, que implica em um aumento gradual da dureza superficial, facilitando a adesão da camada de DLC (COMMITTEE, 1991; PINEDO e MONTEIRO, 2001; PYE, 2003).

Figura 10 - Arquitetura geral dos revestimentos DLC multicamadas.



Fonte: Adaptado de (BOBZIN et al., 2013)

#### 2.4.1 Tipos de filmes de carbono amorfo

Os filmes de carbono amorfo do grupo a-C:H tem sido aplicados na tecnologia de armazenamento magnético com o intuito de proteger contra a corrosão a mídia magnética (LETTINGTON, 1998). É muito utilizado também como revestimento interno de dutos de petróleo, proporcionando uma vida útil muito maior para a tubulação (GRANT, MCCOLL e GOLOZAR, 1992).

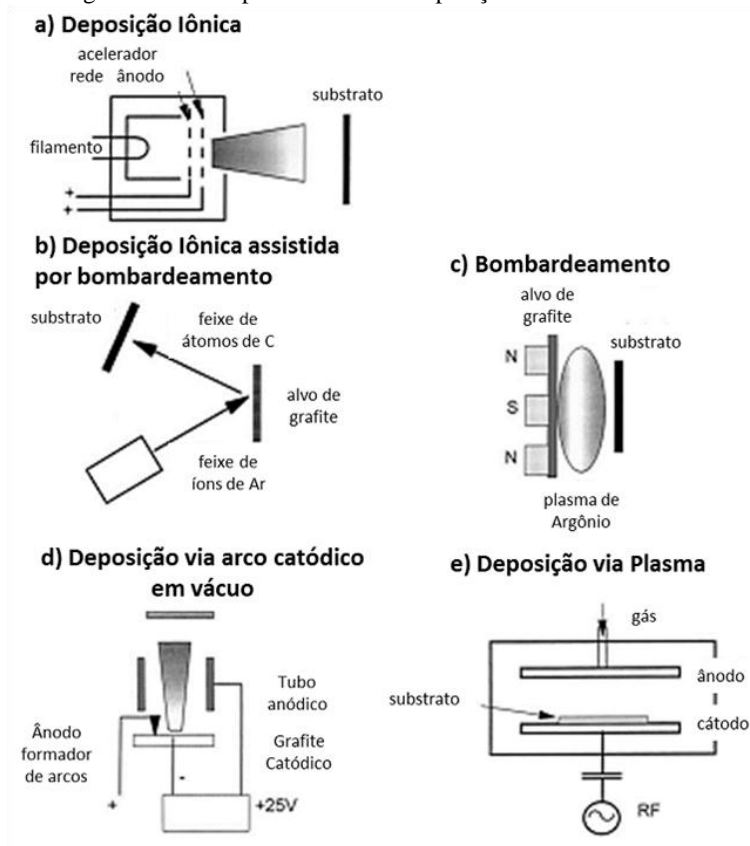
As formas de DLC's, como já mencionado, baseiam-se nas frações de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e hidrogênio presentes em cada tipo de filme. Além destes, existem os filmes de DLC ligados com o Si, metais e ainda B, N e F.

O grupo mais estudado é o a-C:H que tem aplicações tribológicas. Historicamente este grupo foi descrito pela primeira vez no início dos anos 1950 por Schmellenmeier. Outros grupos podem ser citados, tais como o ta-C:H e o a-C:H:Si do qual faz parte também o silício (VETTER, 2014).

#### 2.4.2 Métodos de deposição de DLC

Na atualidade, os filmes de DLC podem ser depositados em uma variedade de substratos utilizando-se técnicas distintas, tendo como principais (Figura 11): a) deposição iônica, b) deposição iônica assistida por bombardeamento, c) bombardeamento, d) deposição via arco catódico em vácuo, e) deposição via plasma, f) deposição via laser pulsado (ROBERTSON, 2002).

Figura 11 - Principais métodos de deposição de filmes de DLC.



Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

Os métodos acima vêm sendo utilizado com frequência pelos setores industriais, tais como, nos compressores, na microeletrônica, na tecnologia da informação, na indústria automotiva, aeroespacial, biomédica, farmacêutica e outros (MARTINU, ZABEIDA e KLEMBERG-SAPIEHA, 2010).

Dentre eles o processo PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, possui grandes vantagens entre as quais se pode citar:

- A fabricação de filmes com gradientes de composição (em sentido normal a superfície) com a variação de parâmetros de processamento e composição da atmosfera ionizada, juntamente com a fabricação de

- filmes multifuncionais (tal qual o filme CHI® desenvolvido e patenteado pelo LabMat/EMC/UFSC);
- Taxa elevada de deposição (~1 a 10 nm/s) comparada a outros processos de deposição, como PVD, *Physical Vapor Deposition*;
  - Este processo adéqua-se a diferentes tipos de superfície, como semiesféricas, planas, interiores de tubos, cilíndricas entre outras.

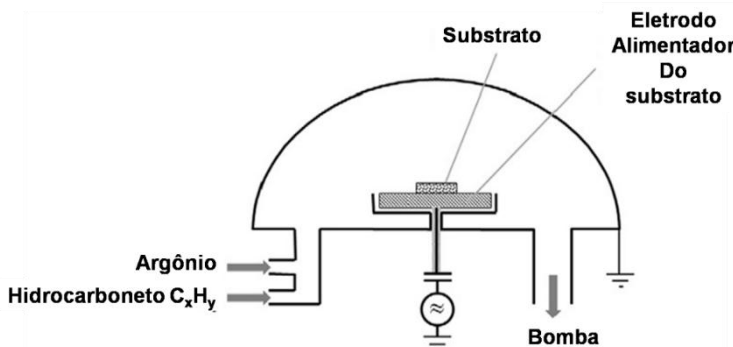
Considerando estes fatores, o processo possui grande potencial industrial e pode reduzir significativamente os custos de produção (BINDER, 2006; MARTINU, ZABEIDA e KLEMBERG-SAPIEHA, 2010). Além dessas vantagens é possível executar a limpeza dos componentes, nitretar e depositar o DLC no mesmo equipamento e em um único ciclo, permitindo assim, um único aquecimento. Outra vantagem é a logística, que por sua vez exige menos movimentação das peças (BINDER, 2006; MARTINU, ZABEIDA e KLEMBERG-SAPIEHA, 2010; ROBERTSON, 2002).

Embora existam distintos métodos de CVD, *Chemical Vapor Deposition*, com o intuito do crescimento do carbono tipo diamante, as duas técnicas mais utilizadas para a deposição dos filmes DLC são os métodos a plasma, de corrente contínua, (*direct current*) dc-PEVCD, e de rádio frequência rf-PECVD (KHALAJ et al., 2010; KLUBA, BOCIAGA e DUDEK, 2010; RAVI et al., 2007).

### 2.4.3 rf – PECVD

A técnica de deposição por rf-PECVD (Figura 12) consiste na deposição de filmes de carbono, com fonte de rf e um acoplamento capacitivo. A câmara de deposição por rf-PECVD é formada por dois eletrodos, que variam a geometria conforme o sistema de deposição. Geralmente são empregados dois eletrodos com áreas distintas. No eletrodo com menor área é acoplado o substrato no qual serão depositados os filmes e também onde se aplica a radiofrequência, já o eletrodo de área maior, que pode ser a parede do reator, mantém-se aterrado.

Figura 12 - Esquema da técnica de deposição por descarga brilhante de rádio.



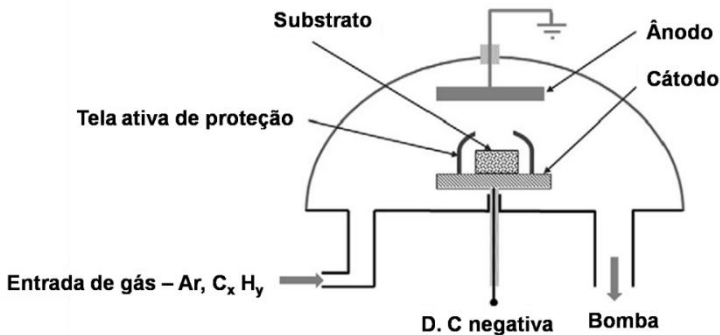
Fonte: Adaptado de (BEWILLOGUA e HOFMANN, 2014)

O plasma produzido por fonte de rf e acoplamento capacitivo acarreta em uma polarização negativa do eletrodo na qual a fonte está ligada. Esta polarização acontece devido à diferença na mobilidade dos elétrons e dos íons produzidos. Os elétrons possuem uma mobilidade maior que a dos íons dentro da faixa de frequência rf. Deste modo, uma bainha de plasma com excesso de íons é criada próxima dos eletrodos, onde é observada uma diferença de potencial entre o plasma e o eletrodo. A bainha de plasma adquire polarização positiva com relação ao eletrodo. Com isso, os íons positivos são transportados na direção do substrato, durante a deposição, propiciando uma adsorção através do bombardeamento por íons, que são responsáveis pelas propriedades e crescimento dos filmes (ROBERTSON, 2002).

#### 2.4.4 dc – PECVD

Esta técnica de deposição consiste principalmente em uma fonte de alimentação com corrente contínua (dc) e um sistema de vácuo. O substrato pode ser aquecido através de um aquecedor acoplado na parte de trás do mesmo ou através de um filamento de aquecimento. A Figura 13 mostra a configuração de um esquema de deposição dc-PECVD, onde o plasma é gerado por diferença de potencial entre um cátodo e um ânodo.

Figura 13 - Esquema da técnica de deposição por descarga brilhante em fonte de corrente contínua.



Fonte: Adaptado de (BEWILLOGUA e HOFMANN, 2014)

#### 2.4.5 Aplicações dos filmes DLC's

Os filmes de DLC podem atender a necessidades multifuncionais como sistemas mecânicos avançados, sistemas ópticos, elétricos e biomédicos. Sabe-se que o desenvolvimento de processos de deposição estável e econômico é a base para todas as aplicações industriais (VETTER, 2014).

As aplicações dos filmes DLC nas indústrias são direcionadas principalmente para filmes rígidos com propriedades tribológicas, mas como há uma grande vertente para a aplicação de novos materiais, existe o interesse em aplicar esses filmes de DLC como revestimentos contra a corrosão. Hoje os filmes DLC são utilizados em uma variedade de produtos, que são produzidos massivamente, dos quais se destacam discos rígidos magnéticos, peças de motor, laminas de barbear,

Como dito acima, uma grande aplicação dos filmes DLC na resistência à corrosão, é a utilização do mesmo em discos rígidos, pois a espessura do revestimento deve ser extremamente pequena. As camadas magnéticas dos discos rígidos que fazem o armazenamento de dados requerem sempre um revestimento de proteção contra a corrosão (FERRARI, 2004; VETTER, 2014).

Os filmes DLC com espessura  $< 10$  nm são aplicados nestes discos, sobretudo porque os mesmos são quimicamente inertes, extremamente lisos e duros e com uma rugosidade superficial inferior a 1nm. A elevada densidade de armazenamento exige baixa espessura do filme de várias camadas atômicas que giram em torno de 1-2 nm. A fina



película de DLC tem como objetivo proporcionar uma barreira contra a corrosão no meio de gravação (VETTER, 2014; YAMAMOTO et al., 2001).

#### **2.4.6 DLC e a resistência à corrosão**

Esta seção trata de estudos envolvendo a deposição de DLC em aços de modo geral, visando à resistência à corrosão.

Grill, (1999) fez um estudo sobre o estado da arte do DLC, onde é descrito a preparação dos filmes carbono tipo diamante, sua caracterização, compreensão das propriedades e suas aplicações práticas. Os filmes DLC's são considerados materiais amorfos metaestáveis, com aplicação nas áreas da mecânica, óptica, elétrica, química, eletroquímica e tribológicas. Devido à variedade de métodos de deposição dos filmes DLC, há uma flexibilidade em adaptar suas propriedades de acordo com as necessidades específicas.

O DLC pode apresentar biocompatibilidade e aplicações estão sendo desenvolvidas para a utilização em ambientes biológicos (GRILL, 1999). Devido à inércia química e impermeabilidade aos líquidos, os revestimentos de DLC são uma vertente na proteção contra a corrosão de implantes biológicos e servem também como barreiras de difusão (LETTINGTON et al., 1991).

Mansano et al., (2003) estudou a aplicação de filmes de carbono hidrogenado (a-C:H) com intuito de o utilizar como material alternativo de proteção dos aços, devido sua inércia química, resistência ao desgaste, estabilidade térmica e condutividade térmica. Em seu trabalho após os testes de corrosão, as amostras foram analisadas por espectroscopia de Raman, microscopia de força atômica e de infravermelho com transformada de Fourier. Devido aos baixos níveis de degradação e corrosão encontrados nas amostras, mostrando elevada resistência química dos filmes a-C:H, considerou-se que o material é promissor para o uso como camada protetora em muitas aplicações da indústria química. O autor verificou que a espessura dos filmes diminuiu perante os testes eletroquímicos utilizando ácido sulfúrico e fluorídrico como agente corrosivo.

A corrosão dos filmes promoveu um aumento de rugosidade, no entanto os valores foram menores que 1nm, isto é um fator de grande importância, pois a rugosidade baixa se faz necessária para minimizar a adsorção química conforme estudos de (GRIBANOVA et al., 2000).

Contudo, Mansano et al., (2003) concluiu que a alta resistência química, aliada as características mecânicas dos filmes a-C:H melhoram

significativamente os materiais para aplicação química e estrutural (aços).

Reisel et al., (2006) utilizando um substrato metálico a base de titânio, realizou testes de polarização potenciodinâmica, para verificar a eficiência de diferentes tipos de camadas de DLC, comerciais, na proteção contra a corrosão. O autor verificou que as camadas TiAlN + a-C:HW e CrN + a-C:H:W exibiram apenas uma tímida melhora na resistência à corrosão. Do mesmo modo, a camada a-C não apresentou melhora alguma inclusive deslocando quase que totalmente durante o ensaio eletroquímico, não apresentando proteção contra corrosão eletroquímica. Já as camadas a-C:H e a-C:HSi, onde há a presença de hidrogênio, promoveram uma diminuição de densidade de corrente de corrosão de cem vezes, mostrando-se bastante efetivas no processo de controle da corrosão, nos dois diferentes meios corrosivos, a saber, solução 3.5 pp% NaCl e solução HBSS. Reisel et al., (2006) constatou também que os filmes DLC (a-C:H e a-C:H:Si) são muito eficazes na proteção contra corrosão eletroquímica, mesmo submetidos a alta variação de potencial de polarização (-2000mV - +2000mV), pois em seus experimentos as densidades de corrente de corrosão reduziram de  $12,8 \mu\text{Acm}^{-2}$  para o aço não revestido, para  $0,1 \mu\text{Acm}^{-2}$  e  $0,4 \mu\text{Acm}^{-2}$  respectivamente.

Reisel et al., (2006) faz referência ao trabalho de Kim et al., (2005) afirmando que este autor verificou que o hidrogênio e o silício possuem influência direta nos filmes DLC's, pois uma densa e não porosa camada de deposição do DLC diminui a densidade de corrente de corrosão e aumentou o potencial de corrosão (valores mais nobres). Então em sua pesquisa, Reisel et al., (2006) concluiu que uma estrutura amorfa, com uma alta fração de ligações C-C, e uma hibridação  $sp^3$ , possuem maior resistência à deformação, devido à incorporação do hidrogênio e do silício na rede de carbono e são recomendadas para melhorar a resistência à corrosão.

Nery, Bonelli e Camargo, (2010) estudaram a resistência à corrosão dos filmes DLC's depositados sobre um aço AISI 4340, comparando os revestimentos DLC, TiN e amostras não revestidas. O autor verificou primeiramente o comportamento das amostras de aço revestidas e não revestidas com o teste de névoa salina e, constatou que as amostras com revestimento de filmes DLC apresentaram uma boa resistência à corrosão para um tempo de exposição de 48 horas. Por outro lado, para um tempo de exposição de 168 horas, as amostras revestidas com DLC não apresentaram danificações no filme, porém ocorreu a formação de pequenos pites distribuídos uniformemente na

superfície. Como os resultados obtidos com o teste de *salt spray* foram favoráveis à resistência à corrosão o autor realizou testes de Kesternich, porém antes disto as amostras foram submetidas a testes de polarização e de impedância eletroquímica, onde as amostras revestidas com DLC apresentaram a mais alta resistência à polarização, 4257  $\Omega$ , seguidas das amostras revestidas com TiN, 473  $\Omega$  e estas, por sua vez seguidas das amostras não revestidas, 50  $\Omega$ .

Após o primeiro ciclo de Kesternich, tanto as amostras revestidas com DLC, quanto as amostras revestidas com TiN apresentaram uma diminuição de uma ordem de grandeza nos valores de resistência a polarização, passando a 578  $\Omega$  e 72  $\Omega$  respectivamente. Em suas análises microscópicas, o autor constatou que ambas as amostras apresentaram processo similar de corrosão por pite. No entanto, as amostras revestidas com DLC apresentaram menor quantidade e pites menores que nas amostras revestidas com TiN, conforme os resultados de resistência a polarização. Outro indicio da ineficiência do TiN na proteção contra a corrosão foi o desprendimento do revestimento devido a corrosão, neste caso sendo possível observar produtos de corrosão na superfície da amostra. Com um segundo ciclo de Kesternich, as amostras revestidas com DLC e TiN apresentaram um decréscimo adicional nos valores de resistência a polarização, passando a 204  $\Omega$  e 40  $\Omega$  respectivamente. Isto é um indicativo que mesmo com a redução na proteção contra a corrosão dos dois revestimentos, ainda assim, o revestimento de DLC é muito superior para a proteção contra a corrosão.

A evolução eletroquímica das amostras revestidas foi avaliada pelas curvas de Tafel extraídas das curvas de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização mostraram um aumento na densidade de corrente de corrosão e uma diminuição no potencial de corrosão, à medida que o tempo de exposição é aumentado. A redução no potencial de corrosão é um indicativo do aumento da taxa de corrosão, concordando com a redução da capacidade de proteção do revestimento.

Nos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, através dos gráficos de Nyquist, sabe-se que um revestimento perfeito, isento de poros e fissuras, deve apresentar um comportamento linear e paralelo ao eixo imaginário, que é o comportamento equivalente a um capacitor ideal. Infelizmente o autor verificou um comportamento diferente deste para as amostras recobertas com DLC. A resistência diminuiu consideravelmente após o primeiro e o segundo teste de Kesternich, mostrando um deslocamento da resistência ôhmica de 5,5 k  $\Omega$  para 680  $\Omega$  e 200  $\Omega$  respectivamente.

Marciano et al., (2010) estudou o efeito da adição de flúor nos filmes DLC, com o intuito de melhorar a resistência à corrosão. Em seu trabalho o objetivo foi combinar as propriedades químicas e mecânicas dos filmes DLC, mostrando possibilidades para a utilização desses filmes em aplicações eletroquímicas.

O comportamento, frente à corrosão, dos revestimentos com DLC é fortemente dependente das técnicas de deposição e do gás precursor utilizado. Neste trabalho o DLC fluorado combina as propriedades do diamante e do teflon, tornando-se um revestimento mais adequado para aplicações tribológicas, ainda mais, a resistência à corrosão é elevada, pois o potencial de corrosão torna-se mais negativo e/ou anódico e, as densidades de corrente catódica e anódica tendem a diminuir com o aumento do teor de flúor (MARCIANO et al., 2010).

Hadinata et al., (2013) avaliou o desempenho eletroquímico de amostras com revestimento de filme de DLC do aço carbono, de dois aços inoxidáveis e do latão. Em suas pesquisas o autor avaliou a microestrutura para verificar a existência de defeitos do revestimento ou na interface entre o substrato e o revestimento. A partir dos testes eletroquímicos e da análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura o autor conclui da não uniformidade da camada de DLC sobre os substratos de aço carbono e de latão. Por outro lado suas análises lhe permitiram concluir pela uniformidade e boa aderência da camada de DLC sobre os dois aços inox, 304 SS e 316 SS.

Os resultados obtidos nas curvas de polarização potenciodinâmica indicam que filmes de DLC com boa adesão e isento de defeitos são essenciais para melhorar as propriedades eletroquímicas de metais revestidos.

O autor verificou que é possível inferir que a deposição da camada de DLC sobre as amostras de aço inox diminuem o potencial de corrosão bem como a densidade de corrente de corrosão e aumentam o intervalo de potencial nos quais estes aços permanecem passivados. Ou seja, a camada de DLC melhora a resistência à corrosão dos dois aços inox. Quanto ao aço carbono ele observou que o potencial de corrosão é pouco alterado, porém há uma diminuição significativa da densidade de corrente de corrosão.

Capote, Olaya e Trava-Airoldi, (2014) verificou a aderência do revestimento de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H, na superfície do aço inoxidável AISI 304 e do aço carbono AISI 1020 – previamente recobertos com uma camada de silício para melhorar a aderência do filme DLC - depositado pelo processo dc-PECVD com o hexano como precursor. O autor concluiu em sua pesquisa que o filme a-C:H

apresentou melhor dureza, melhor aderência com o processo dc-PECVD modificado. Para avaliar a resistência à corrosão o autor utilizou os testes de polarização potenciodinâmica, no qual se observou um potencial de corrosão maior para todos os substratos com revestimentos a-C:H e uma densidade de corrente de corrosão bem reduzida. Superfícies com densidades de corrente de corrosão menores e com potenciais de corrosão mais elevados melhoram a resistência à corrosão.

Neste caso o autor justifica através de seus resultados a aplicação dos revestimentos a-C:H nos aços citados, pois os mesmos melhoram a resistência à corrosão e impedem que íons agressivos ataquem a superfície do material.

Chang et al., (2015) investigou as características do filme DLC em um aço ASP23 tratado previamente com oxinitretação pelo processo dc-PECVD. Em seu estudo o autor investigou as características do filme de DLC usando ciclos distintos de tratamento dc-PECVD e constatou que o ciclo de trabalho com 10% (tempo de deposição de plasma 10  $\mu$ s durante os 100  $\mu$ s) foi o ideal. O autor avaliou a resistência à corrosão através das curvas de Tafel obtidas pelas curvas de polarização potenciodinâmica.

Quando uma amostra apresenta uma corrente de corrosão menor e uma resistência à polarização elevada, a taxa de corrosão torna-se mais lenta, ou seja, apresenta uma melhor resistência à corrosão. Os resultados apresentados nas curvas de polarização potenciodinâmica identificaram que o tratamento de oxinitretação mais o DLC apresentaram o melhor comportamento de resistência à corrosão. Confirmando através das curvas de Tafel obtidas com o gráfico de polarização potenciodinâmica, os valores das amostras não tratadas apresentaram uma corrente de corrosão de  $1 \times 10^{-5} \mu\text{cm}^{-2}$  e, as amostras com oxinitretação/DLC e somente oxinitretação apresentaram valores de  $8 \times 10^{-6} \mu\text{cm}^{-2}$  e  $9 \times 10^{-6} \mu\text{cm}^{-2}$  respectivamente. Destacando também que a oxinitretação/DLC apresentou uma elevada resistência a polarização, com valores de  $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ .

Apenas o tratamento de oxinitretação mostrou-se eficaz na proteção contra a corrosão. No entanto o tratamento duplo oxinitretação/DLC possui um melhor desempenho na prevenção contra corrosão. Estes filmes possuem excelente inércia química devido às ligações  $\text{sp}^2$ ; porém as mesmas aceleram a eletro migração entre o substrato e a solução de corrosão, por conseguinte, quanto maior o número de ligações  $\text{sp}^2$  na estrutura do filme DLC maior será a densidade de corrente de corrosão, o que resultará em uma diminuição da resistência à corrosão. Neste trabalho os autores demonstram que o

tratamento duplo oxinitretação/DLC apresenta uma diminuição na densidade de ligações desta natureza, isto é, menor quantidade de ligações  $sp^2$ , fato este que contribuiu para a melhora da proteção contra a corrosão.

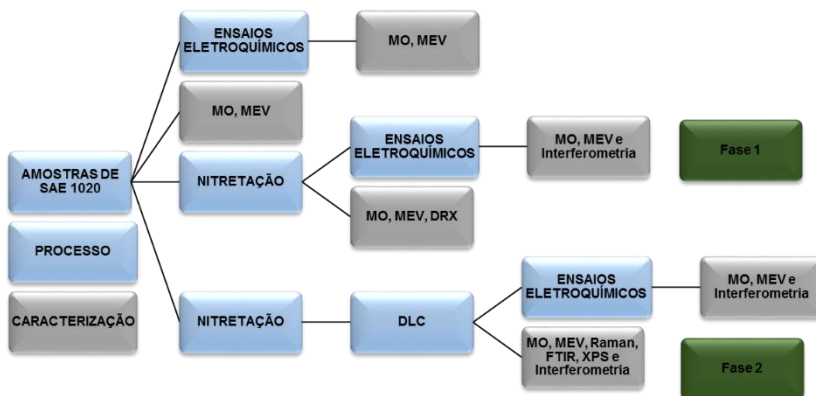
### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar os tratamentos de superfície através de medidas de velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade, estudou-se a resistência à corrosão do aço SAE 1020 com tratamento termoquímico de nitretação a plasma e/ou deposição de filme DLC quando exposto ao etanol combustível (EtOH).

Neste capítulo serão abordados os principais aspectos da montagem dos reatores, produção das amostras e os procedimentos utilizados para caracterizar as mesmas, conforme fluxograma da Figura 14. O procedimento experimental foi dividido nos seguintes passos:

- Preparação dos corpos de provas;
- Nitretação das amostras de SAE 1020 nos reatores CHNs do LabMat (UFSC);
- Deposição do filme DLC em reator industrial nas amostras nitretadas;
- Caracterização das amostras de aço SAE 1020, SAE 1020 nitretado e SAE 1020 nitretado revestido com filme DLC;
- Após as caracterizações as amostras foram avaliadas em teste de corrosão eletroquímica.

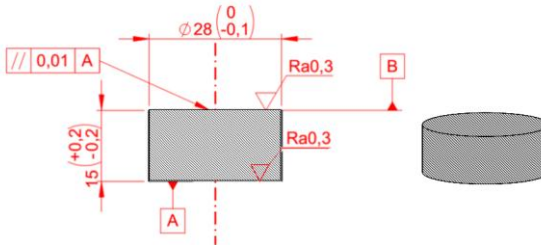
Figura 14 – Processo e caracterização das amostras com e sem revestimento de superfície



### 3.1 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO AÇO SAE 1020

Utilizou-se amostras de aço SAE 1020, fornecidas pela empresa Embraco, parceira de vários projetos desenvolvidos no LabMat. As amostras cilíndricas foram produzidas pela empresa a partir da usinagem das peças, a qual conferiu as mesmas um paralelismo entre as faces com a ajuda de um processo de retificação.

Figura 15 - Dimensão das amostras utilizadas no estudo.



Fonte: Adaptado do arquivo LabMat

Na Figura 15, é apresentado um desenho técnico das amostras de aço SAE 1020 com um paralelismo entre as faces de 0,01 mm e uma rugosidade (Ra) de 0,3  $\mu\text{m}$ .

#### 3.1.1 Nitretação a plasma

Os ciclos de nitretação foram realizados em duas etapas e também em dois reatores a plasma distintos. Para a produção das amostras com predominância da fase épsilon ( $\epsilon$ ), amostras NE, utilizou-se um reator de vidro que não possui fonte resistiva na câmara de nitretação. Utilizou-se esse reator (Figura 16 a), devido a velocidade de resfriamento do mesmo, pois desta forma era possível resfriar-se a amostra com uma velocidade muito maior, o que era necessário para a estabilização do nitreto de fase  $\epsilon$ .



Figura 16 - a) Imagem externa e interna do reator de vidro, utilizado para obter a fase  $\epsilon$ , b) imagem externa e interna do reator CHN1 (reator desenvolvido e montado pelo LabMat – UFSC), utilizado para obter a fase  $\gamma'$  no processo de nitretação a plasma.



Fonte: O autor

Para a produção de amostras nitretadas com predominância de nitretos com fase gama linha ( $\gamma'$ ), amostras NG, e também para a produção das amostras nitretadas com diferentes frequências de deposição, Nit1, Nit2 e Nit3, 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz respectivamente, utilizou-se o reator CHN1, Figura 16 b), pois não havia a necessidade para a obtenção desta fase, velocidade de resfriamento. Os dois reatores apresentam um monitoramento de temperatura através do posicionamento de um termopar tipo K (*chromel-alumel*) no interior da câmara do reator.

Antes da produção final das amostras NE, foram realizados 6 ciclos, com o objetivo de se validar uma condição de trabalho, onde as amostras apresentassem predominância da fase  $\epsilon$ . Este trabalho de validação é apresentado através dos parâmetros listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tabela de parâmetros utilizados durante os ciclos.

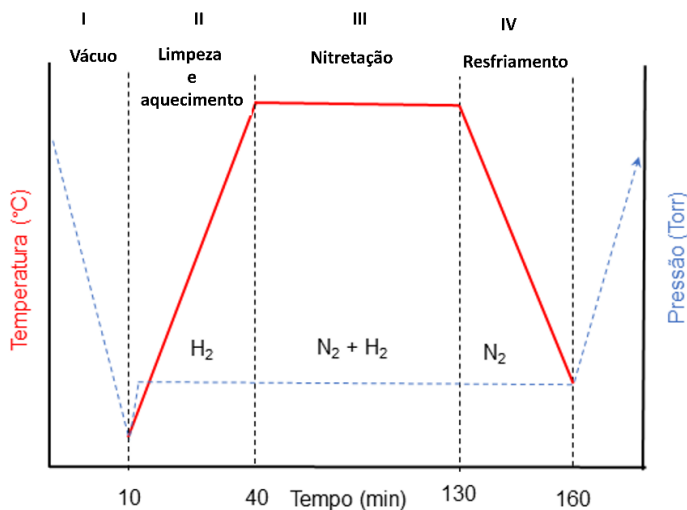
Código da amostra	Ciclo	Composição	T (°C)	p (Torr)	Tempo (h:min)	Voltagem (V)
NE1	1	90%N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	550	5	1,30	600
NE2	2	90%N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	500	4,5	1,30	600
NE3	3	90%N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	500	2	1,30	500
NE4	4	90%N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	530	2	1,30	500
NE5	5	90%N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	450	2	1,30	500
NE6	6	90%N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub>	475	2	1,30	500

Fonte: O autor

Com os resultados preliminares de avaliação e caracterização de fase, obtidos por difração de Raios x, validou-se os parâmetros do ciclo 6.

Para os dois reatores utilizou-se o protocolo de nitretação cujos parâmetros estão representados na Figura 17, porém para a produção das amostras NG, o tempo de patamar da nitretação foi de três horas, e a fonte de plasma não foi controlada pela voltagem, mas pela potência. Os parâmetros de processamento para obter nitretos de fase  $\gamma'$ , estão apresentados na Tabela 2.

Figura 17 - Esquema de operação do reator a plasma.



Fonte: O autor

Tabela 2 - Parâmetros usados para a obtenção da fase  $\gamma'$ .

Código da amostra	Mistura gasosa	T (°C)	p (Torr)	P (W)	Frequência (kHz)	Fluxo (sccm)
NG	20%N <sub>2</sub> +80%H <sub>2</sub>	550	2	250	25	240

Fonte: O autor

Para a produção das amostras Nit1, Nit2 e Nit3, utilizou-se também o reator preparado para deposição de filmes DLC, Figura 16 b), porém os parâmetros de deposição foram alterados e estão listados na Tabela 3.

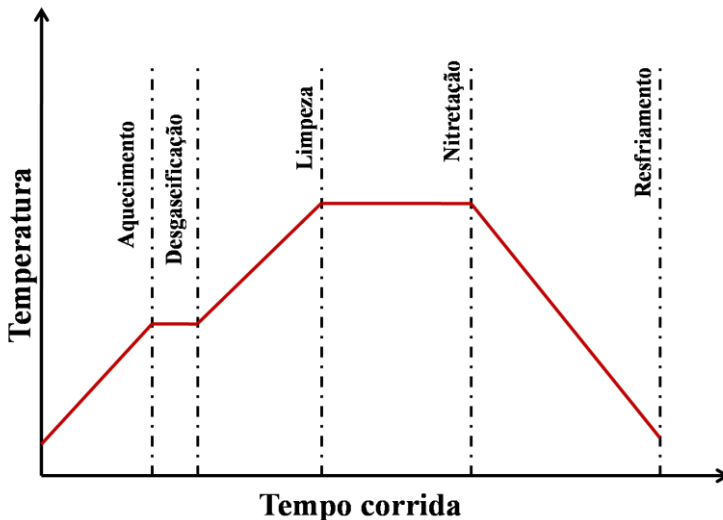
Tabela 3 - Parâmetros de processamento utilizados na nitretação com variação da frequência

Código da amostra	Mistura gasosa	T (°C)	p (Torr)	P (W)	Frequência (kHz)	Fluxo (sccm)
Nit1	90%N <sub>2</sub> +9%H <sub>2</sub> + 1%CH <sub>4</sub>	550	1,5	500	50	250
Nit2	90%N <sub>2</sub> +9%H <sub>2</sub> + 1%CH <sub>4</sub>	550	1,5	500	100	250
Nit3	90%N <sub>2</sub> +9%H <sub>2</sub> + 1%CH <sub>4</sub>	550	1,5	500	150	250

Fonte: O autor

As etapas de processamento destas amostras nitretadas Nit1, Nit2 e Nit3 são apresentadas na Figura18 e suas finalidades são descritas na seqüência:

Figura 18 - Visão operacional do protocolo de nitretação.



Fonte: O autor

- Aquecimento do sistema através de aquecimento auxiliar resistivo;

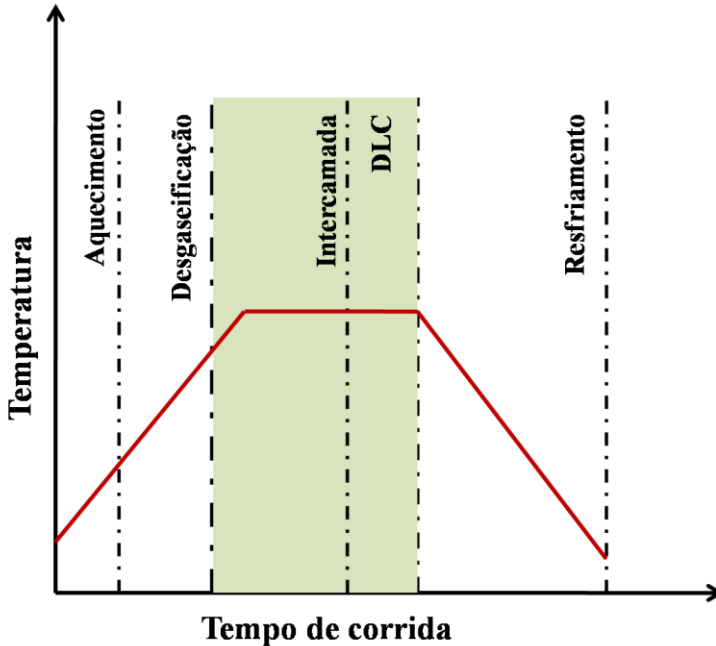
- Desgasagem, onde há a remoção de vapor d'água e gases adsorvidos na superfície através do aquecimento do material em ambiente de vácuo;
- Limpeza, através da remoção de possíveis resíduos indesejados, como óxidos e produtos orgânicos. A limpeza foi realizada a plasma em atmosfera de hidrogênio.
- A nitretação foi realizada em atmosfera de gás nitrogênio e hidrogênio com atmosfera controlada sob regime de plasma.
- Após nitretação foi realizado o resfriamento em duas etapas controlado por plasma de  $H_2$ , com o intuito de evitar a oxidação das amostras. Nessa etapa o aquecimento resistivo é desativado.

### 3.1.2 Deposição do DLC

Para o processo de deposição do DLC foram aplicadas etapas distintas que são especificadas na sequência e visualizadas na Figura 19:

- Aquecimento do sistema com auxílio resistivo;
- Desgaseificação através da remoção do vapor de água e os gases adsorvidos na superfície com o aquecimento do material em vácuo;
- Aplicação da intercamada rica em silício que ajuda a promover a adesão química. Vale salientar que a porcentagem de precursor de silício é diminuída gradativamente enquanto o metano é adicionado;
- Deposição do DLC;
- Resfriamento com ventilação e exaustor do reator. No resfriamento o aquecimento resistivo é desativado.

Figura 19 - Visão operacional do ciclo de deposição do DLC.



Fonte: O autor

Na deposição do DLC foi usado um reator tipo industrial, de propriedade do LabMat, com um volume interno de  $1\text{m}^3$ . Fazem parte do reator também a fonte de plasma pulsada de corrente contínua (MKS RPG-100 10 kW), fonte de aquecimento resistiva auxiliar, linha de gases, controladores de fluxo, que são utilizados para ajustar a proporção da mistura de gases, bomba de vácuo e sistemas automáticos de controle de temperatura e pressão.

A deposição de DLC foi realizada variando-se parâmetros como potência e frequência de deposição. Foi utilizado três níveis de potência, com três níveis de frequência distintos, aplicando a técnica de deposição dc – PECVD, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de processamento utilizados na intercâmara (Etapa 1), e DLC (Etapa 2).

Código da amostra	E	Mistura gasosa	T (°C)	p (Torr)	P (W)	f (kHz)	Fluxo (sccm)	t (h:min)
DLCp1	1	Si+H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>				50		0:35
DLCp2		e	260	1,0	1174	100	1000	
DLCp3						150		
	2	H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>						0:45
DLCp2	1	Si+H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>			1174			0:35
DLCp4		e	260	1,0	1488	100	1000	
DLCp5					1737			
	2	H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>						0:45

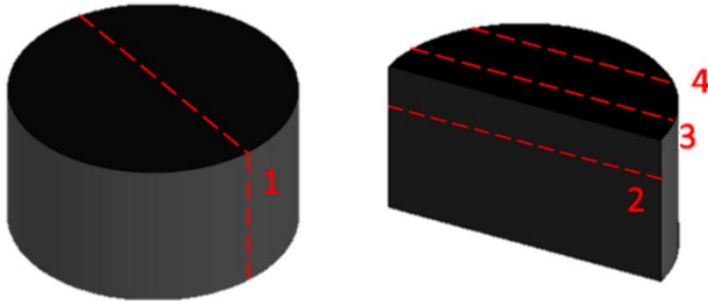
Fonte: O autor

### 3.2 ESPESSURA DAS CAMADAS OBTIDAS COM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

#### 3.2.1 Metalografia

As amostras foram cortadas transversalmente, com o auxílio de um disco CBN em uma cortadeira Buehler Isomet 4000 seguindo o esquema da Figura 20.

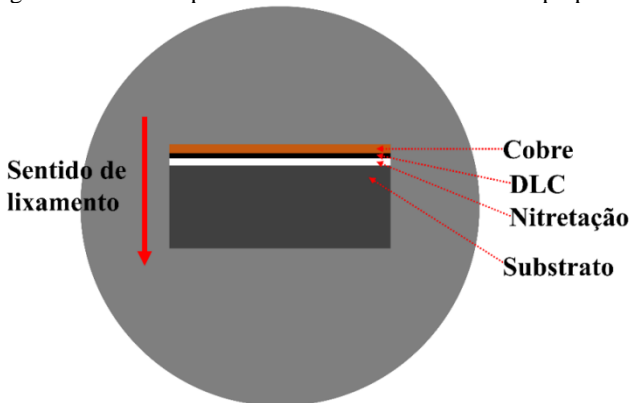
Figura 20 - Sequência de cortes das amostras nitretadas e DLC.



Fonte: (GIACOMELLI, 2015)

Após a etapa de corte, as amostras foram revestidas com uma chapa de cobre e embutidas com baquelite de alta dureza na face de interesse. A vista de lixamento e polimento é apresentado na Figura 21. O lixamento do corte transversal da amostra é feito com uma velocidade de rotação de 300 rpm, com o auxílio de uma politriz de marca Arotec modelo Aropol 2V. Para esta etapa o sentido de lixamento foi mantido sempre constante até a lixa mais fina, # 1200, para evitar a quebra da fina camada de revestimento das amostras que foram depositados DLC.

Figura 21 - Vista superior de uma amostra embutida e preparada.



Fonte: O autor

Na etapa de polimento, também com o intuito de diminuir efeito de borda, utilizou-se uma velocidade de 300 rpm com alumina 1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ . Após o polimento, as amostras foram atacadas em Nital 2% (2



ml  $\text{HNO}_3$  + 98 ml álcool etílico) por 7 segundos, e limpas em ultrassom com o auxílio de álcool P.A.

### **3.2.2 Microscopia óptica (MO)**

As imagens foram feitas em um microscópio ótico, modelo Leica DM4000/DF450, com capacidade de aumento de até 3000x quando associada uma lente objetiva de 150x com fatores de 10x e 2x.

As profundidades das camadas de difusão e as espessuras das camadas compostas foram mensuradas via MO para 1 amostra de cada tratamento estudado. Os valores apresentados representam a média aritmética de no mínimo 15 medições e seus respectivos desvios padrão.

### **3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens foram obtidas com o equipamento TESCAN VEJA 3, auxiliado por um módulo de microssonda EDX Oxford Instruments x-act. As espessuras de camada composta e DLC para amostras nitretadas e filmes DLCs respectivamente, foram avaliados em sua transversal com uma resolução de 20 Kx. A análise química em EDX foi reproduzida em linha. Os valores apresentados representam a média aritmética de 5 medições e seus respectivos desvios padrão.

## **3.3 ANÁLISE ESTRUTURAL**

### **3.3.1 Difração de Raios-X**

Para a caracterização das fases cristalinas presentes nos tratamentos de nitretação a plasma foi utilizado o difratômetro Philips X'Pert MPD com ânodo de cobre e radiação  $k_\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). A configuração utilizada foi geometria Bragg-Bretano, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Para o caminho ótico foram utilizadas fendas Soller e Divergente de  $1^\circ$  e  $1/4^\circ$ , respectivamente. Foi utilizado passo de  $0,02^\circ$  com tempo de aquisição de 2 segundos por passo, sendo a varredura realizada de 20 a  $100^\circ$ . A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do programa computacional PANalytical X'pert high score plus, o banco de dados ICDD PDF-2 2001 e para quantificar e refinar os espectros foi utilizado o método Rietveld.

### 3.3.2 Análise de Espectroscopia Raman

É uma técnica não destrutiva, utilizada para caracterizar a estrutura das ligações químicas em materiais a base de carbono, neste trabalho foi utilizada para avaliar-se a natureza das ligações de C na superfície do filme de DLC. Este método de caracterização utiliza um feixe de luz monocromático direcionado à amostra a ser analisada, onde a luz refletida será medida. Esta técnica baseia-se em um princípio físico de vibração molecular, no qual dois tipos de espalhamento de luz são possíveis quando há a colisão de um fóton em uma molécula, estes espalhamentos podem ser elásticos e inelásticos, no entanto apenas quando há interação inelástica com o substrato que será possível detectar a radiação emitida, definindo o espectro Raman (ROBERTSON, 2002).

Foi utilizado o equipamento fabricado pela Renishaw, modelo 2000, com um laser de Argônio para a excitação com comprimento de onda de (514,5 nm). Para ajuste do foco do laser do equipamento, foi utilizado um microscópio óptico Leica acoplado com aumento óptico de 500x. Como parâmetro para a aquisição foi selecionado a região de 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Em cada amostra foram realizadas 5 aquisições, com 3 acumulações dos espectros e 60 segundos de tempo de aquisição em cada acumulação.

### 3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise por FT-IR foi realizada com um equipamento Tensor 27 - Bruker utilizando o método de Reflectância Total Atenuada (ATR). Foi utilizado um cristal ZnSe com profundidade de penetração de 2,04  $\mu\text{m}$ . Os espectros foram obtidos de uma média de 5 varreduras com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , variando de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Com esta técnica objetivava-se obter informações sobre a natureza das ligações C-H.

### 3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas pelo grupo de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas (FQIS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em uma estação de análise de superfícies, marca Omicron, com analisador hemisférico eletrostático modelo SHPERA. O equipamento utiliza os fótons de Raios X da transição  $K\alpha$  do alumínio, com energia  $h\nu$  de 1486,6 eV e uma largura de linha de 0,85 eV. Os espectros de pesquisa foram registrados com

uma energia de passagem de 50 eV. As regiões de C 1s foram verificadas com alta resolução, com um passe de energia de 10 eV, um ângulo fixo de 53 ° e um sinal de referência para C 1s de 285 eV. As amostras utilizadas no equipamento XPS foram produzidas com um tamanho médio em torno de 10 mm x 10 mm x 1 mm. Este padrão de tamanho e espessura de amostra geralmente é utilizado para todos os equipamentos.

### 3.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

#### 3.4.1 Interferometria Óptica de Luz Branca

A evolução topográfica da superfície foi avaliada em cada etapa através de um interferômetro ótico de luz branca Zygo Newview 7300 com uma resolução lateral de 0,28 µm/ponto e resolução vertical de 0,1 nm. A análise dos dados obtidos no interferômetro foi realizada no software de análise *Mountainsmap Universal 7.1*.

Com a superfície digitalizada foram extraídas a forma e a ondulação. Da rugosidade resultante foram obtidos os parâmetros de caracterização topográficos. A sequência de operações foi realizada de acordo com a norma ISO 16610-61, onde um filtro gaussiano de tamanho definido pelo operador é utilizado para separar a ondulação da rugosidade. Este estudo utilizou um filtro Gaussiano com valor de *cutoff* de 80 µm. Os parâmetros apresentados representam a média de medição de cinco amostras, com uma área analisada de 0,25 mm<sup>2</sup>.

Os parâmetros topográficos utilizados para este estudo foram:

1. Sq: É um parâmetro relacionado com a rugosidade e representa o desvio padrão em relação ao plano médio.
2. Ssk: Assimetria – É um parâmetro estatístico que mede a simetria, ou ausência de simetria da função de distribuição das irregularidades da superfície. Para uma distribuição simétrica o ssk é igual a zero e a topografia apresenta picos e vales simétricos e em mesma proporção, se o Ssk for maior que zero a topografia apresenta uma maior quantidade de picos sobre uma superfície plana e se for menor do que zero a topografia apresenta uma quantidade maior de vales com platôs suaves.
3. Sku: Achatamento - É um parâmetro estatístico que mede a uniformidade da função da distribuição das

irregularidades. Quando o valor de  $sk_u$  é igual a 3 se tem a distribuição normal, valores maiores que 3 indica picos e vales desproporcionais e valores menores que três maior simetria entre picos e vales.

4.  $Sdq$ : É um parâmetro híbrido que leva em conta a dispersão vertical e horizontal das irregularidades superficiais, mostrando a inclinação média das protuberâncias. A vantagem de avaliar o  $Sdq$  é a utilização de apenas um parâmetro que resulta em informações relativas à amplitude e distribuição dos picos e vales (SOPRANO, 2016).

### 3.4.2 Microscopia Óptica

Para analisar a superfície das amostras nitretadas e dos filmes DLCs, antes e após ensaios de corrosão, utilizou-se o microscópio óptico modelo Leica DM4000/DF450, com capacidade de aumento de até 3000x quando associado uma à lente objetiva de 150x com fatores de 10x e 2x.

## 3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

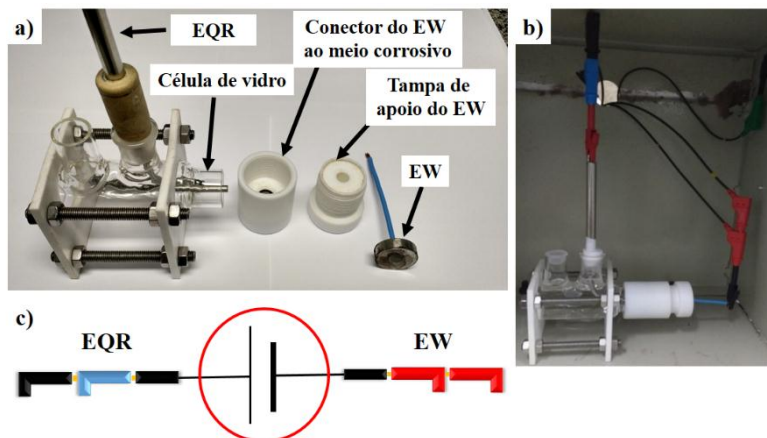
As amostras foram avaliadas pelas técnicas eletroquímicas, de potencial de circuito aberto (PCA), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância de eletroquímica (EIS).

Sendo o etanol um meio com alta resistência ôhmica foi utilizado um eletrólito suporte, cloreto de lítio 0,1 molar, para elevar a condutividade e diminuir a resistência ôhmica.

### 3.5.1 Montagem da célula de corrosão

Para os experimentos eletroquímicos foi utilizado uma célula eletroquímica de três eletrodos convencionais, com capacidade de 100 mL, porém, foi utilizado um pseudo eletrodo ou eletrodo de quase referência (EQR), onde, o eletrodo auxiliar foi retirado da montagem e curto circuitado ao cabo do eletrodo de referência (Figura 22). O aparato citado foi construído especificamente para as amostras com geometria padronizada pelo laboratório de materiais (LabMat- UFSC); Moedas com diâmetro de 25,4 mm, cuja área exposta ao meio corrosivo era de  $0,785 \text{ cm}^2$ .

Figura 22 - Esquema e montagem da célula eletroquímica utilizada nos testes de corrosão. a) conjunto da célula, eletrodos de trabalho (EW) e pseudo eletrodo ou eletrodo de quase referencia (EQR), b) célula montada e c) esquema dos 2 eletrodos utilizados.



Fonte: O autor

### 3.5.2 Eletrodos e solução de trabalho

Neste trabalho utilizou-se somente dois eletrodos, o eletrodo de trabalho (amostra a ser estudada, EW) e um eletrodo EQR de aço SAE 316 com um potencial de ( $E^{0'} = +0.073 \text{ V vs. SCE}$ ). Este valor foi obtido através da diferença de potencial entre o eletrodo de aço SAE 316 e o eletrodo de calomelano saturado (SCE). Para minimizar a diferença de potencial devido à alta contribuição da resistência a queda ôhmica não compensada entre a solução e o EW, aproximou-se o eletrodo EQR ao eletrodo EW a uma distância de 3 mm. O eletrodo de trabalho apresentava uma área exposta, ao meio corrosivo, de  $0,785 \text{ cm}^2$  e o eletrodo EQR uma área dez vezes maior que o EW.

O meio utilizado foi etanol combustível (EtOH) e o EtOH + LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para diminuir a resistividade do meio.

Dois parâmetros de controle do meio foram avaliados:

- 1- Controle do % teor alcoólico por alcoometria;
- 2- Condutividade elétrica com o condutivímetro.

Para o percentual de álcool em temperatura de  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ , obteve-se um valor de  $95,5 \text{ \% v/v}$  ou  $93,12 \text{ \% m/m}$ .

Os valores de condutividade elétrica ficaram em torno de  $1,485 \pm 0,05 \mu\text{s/cm}$  para o etanol e  $1,965 \pm 0,29 \mu\text{s/cm}$  para o etanol + LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Segundo a resolução ANP nº7, de 9.2.2011 a condutividade elétrica máxima é de  $3,5 \mu\text{s/cm}$  (NBR 10547) e o teor alcoólico gira em torno de 95, 1 – 96, 0 % v/v ou 92,5 – 93,8 % m/m (NBR 5992 e 15639).

### **3.5.3 Ensaios eletroquímicos**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em temperatura ambiente utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Metrohm, modelo PGSTAT 302N, com interface USB para Windows XP, Vista e Seven. Os dados obtidos foram tratados utilizando-se o software Nova 1.11 para controle do instrumento e tratamento de dados.

### **3.5.4 Potencial de circuito aberto (PCA)**

Após vários ensaios de PCA realizados, verificou-se que, para as amostras utilizadas neste trabalho, o ideal para atestar a estabilidade do sistema seria um monitoramento de no mínimo 120 minutos.

### **3.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Para os ensaios de EIE fixou-se uma faixa de frequência de 5 mHz a 1000 kHz, a amplitude de perturbação do potencial foi de 5 mV (rms) e os intervalos de aquisição de dados foi de 10 pontos por década de frequência.

### **3.5.6 Polarização potenciodinâmica (PPD)**

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica utilizou-se uma varredura de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ , partindo-se de um potencial inicial de  $-250 \text{ mV}$  até  $+1600 \text{ mV}$  em relação ao PCA.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

Nesta sessão apresenta-se as análises de espessura de camada das amostras tratadas termicamente por nitretação a plasma e deposição de filme DLC.

#### 4.1.1 Espessura de camada

O trabalho de avaliação de espessura de camadas serve para obter-se uma ideia do quão os parâmetros de plasma influenciam na modificação das camadas nitretadas e também na deposição do filme DLC.

Sabe-se que os parâmetros utilizados nos tratamentos termoquímicos podem alterar com grande relevância as propriedades microestruturais e químicas dos materiais.

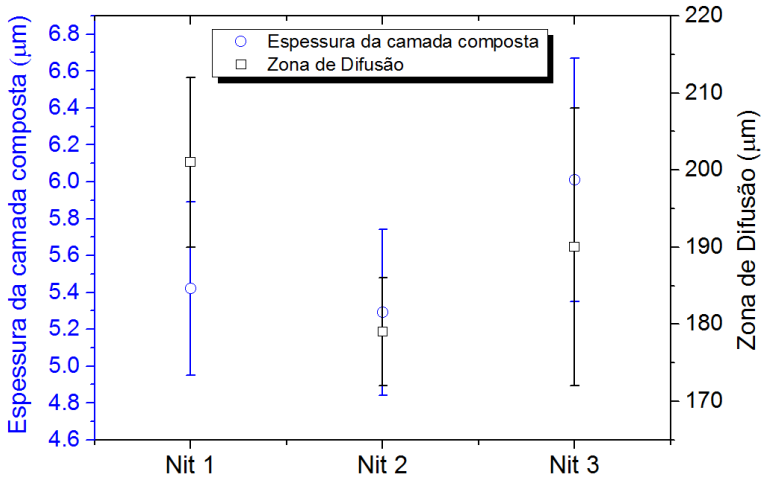
Para as amostras Nit1, Nit2 e Nit3, no qual alterou-se especificamente a frequência de pulso de plasma de 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz respectivamente, verificou-se que há um comportamento aleatória para os valores de espessura da camada composta e também da zona de difusão. No gráfico da Figura 23 contrapondo-se e/ou relacionando-se a camada composta com a zona de difusão, verificou-se que conforme elevou-se os valores de frequência a camada de nitreto aumentou as custas da diminuição dos valores da zona de difusão.

A maioria das pesquisas afirma que o parâmetro que mais alteram as propriedades de nitretação são a temperatura, pressão e tempo, contudo, é possível que a frequência de deposição influencie ou altere a topografia da superfície do substrato.

Segundo Sadi, (2016), quanto maior é o valor da frequência de pulsação, menor é a intensidade do pulso positivo necessário para se atingir um valor crítico de voltagem (no caso  $V^*=620$  V para 50 kHz;  $V^*=420$  V para 100 kHz e  $V^*=210$  V para 200 kHz). Assim sendo, a diminuição de voltagem com o aumento da frequência está relacionada com aumento na taxa média de emissão de elétrons secundários, e também com o aumento da frequência de pulsos positivos. Quando a energia média dos elétrons torna-se maior que a energia de ionização dos átomos do gás, ocorre o ponto crítico com intensificação na taxa de ionização. Nesse momento, observa-se claramente um grande aumento no volume do plasma, cuja região luminescente preenche o volume da câmara de descargas (SCHOLTZ, 2016).

Estas alterações no plasma podem estar alterando aleatoriamente a formação da camada composta, juntamente com a camada de difusão.

Figura 23 Espessura da camada composta e zona de difusão em função da frequência pulsada utilizada na nitretação a plasma.



Fonte: O autor

Na Figura 24 a), b) e c) são apresentados as microestruturas das sessões transversais das amostras Nit1, Nit2 e Nit3 respectivamente. As mesmas apresentam uma pequena variação na espessura de camada composta, 5,42 µm, 5,29 µm e 6,01 µm para Nit1, Nit2 e Nit3 respectivamente. No entanto, conforme gráfico da Figura 23, há uma aleatoriedade das espessuras apresentadas, isto vai de encontro com o que Sadi 2016 comenta em suas pesquisas. Quanto maior a frequência de pulsos menor será a potência e/ou voltagem, causando uma instabilidade que eleva a energia média de elétrons, diminuindo assim, a energia de ionização dos átomos de gás (SCHOLTZ, 2016).

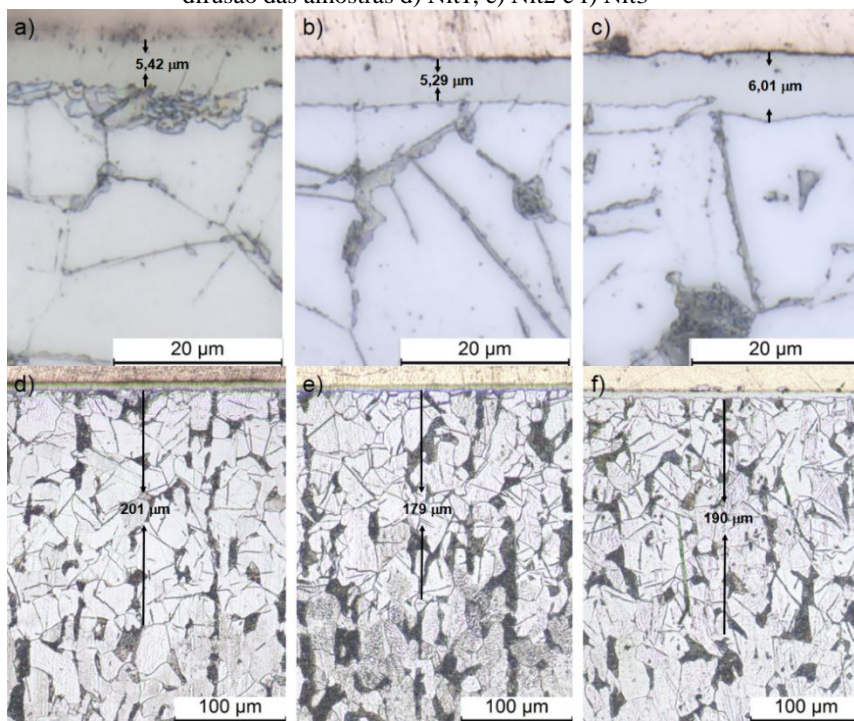
A diminuição de ionização pode influenciar também na zona de difusão. A Figura 24 d), e) e f) apresenta a zona de difusão das amostras Nit1, Nit2 e Nit3 respectivamente. A zona de difusão diminui ou aumenta conforme a frequência é alterada, porém, os valores não são lineares, pois para frequência de 50 kHz a profundidade da zona de difusão ficou em torno de 201 µm, para 100 kHz, verificou-se um zona de difusão de 179 µm e para 150 kHz uma camada de difusão em torno de 190 µm. Neste caso, não percebeu-se uma tendência muito clara,



concluindo-se que talvez a variação de frequência esteja atuando em mecanismos antagônicos para a formação das camadas.

Para as amostras NE e NG, conforme citado no procedimento experimental utilizou-se dois reatores distintos e portanto os parâmetros de nitretação a plasma também foram diferentes, pois para estas duas condições o objetivo principal foi obter fases de nitretos distintos, no caso, a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N e a  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N.

Figura 24 – Espessura da camada composta a) Nit1, b) Nit2 e c) Nit3 e zona de difusão das amostras d) Nit1, e) Nit2 e f) Nit3

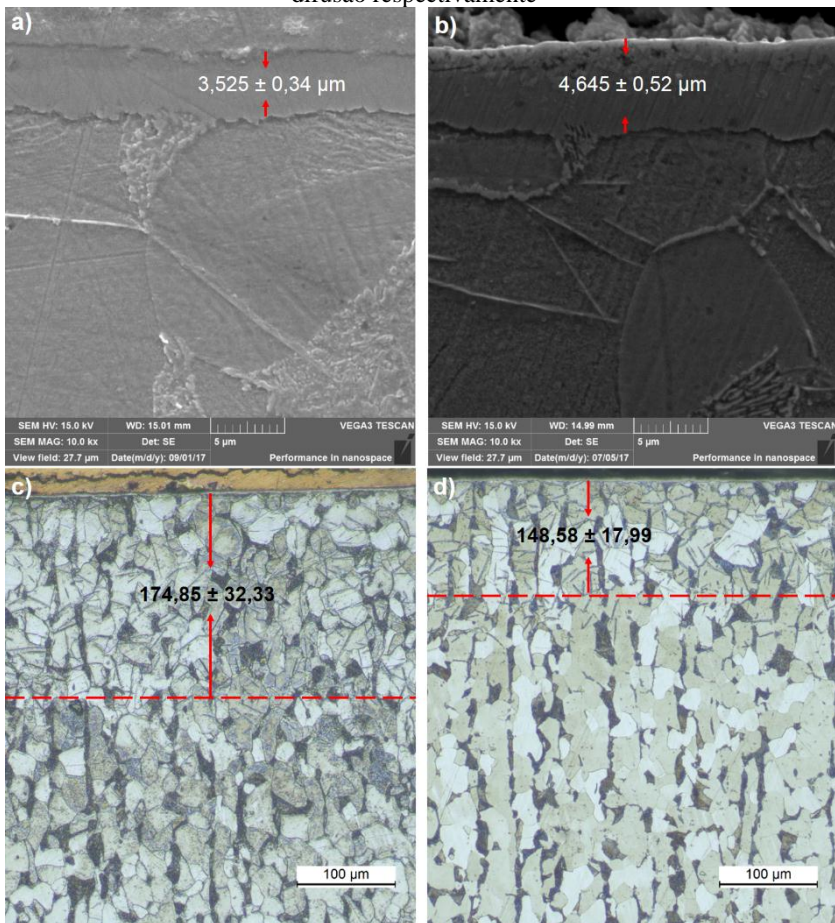


Fonte: O autor

As amostras NG e NE apresentaram o mesmo comportamento das amostras citadas anteriormente, ou seja, quanto maior a camada de fase, menor a zona de difusão. Embora, neste caso, o objetivo principal fosse obter fases distintas, tentar manter a espessura da camada nitretada em torno de 5 μm era um desafio, visto que as condições de trabalho eram bem distintas. Contudo, conseguiu-se obter para a amostra NG uma espessura de camada em torno de 3,5 μm e uma zona de difusão de

174,8  $\mu\text{m}$  e para a amostra NE uma espessura de 4,6  $\mu\text{m}$  e uma zona de difusão de aproximadamente 148,5  $\mu\text{m}$  conforme as imagens de microestrutura transversal obtidas em MEV e MO, apresentadas na Figura 25 c) e d).

Figura 25 – Espessura da camada composta a) NG, b) NE e c) e d) zona de difusão respectivamente



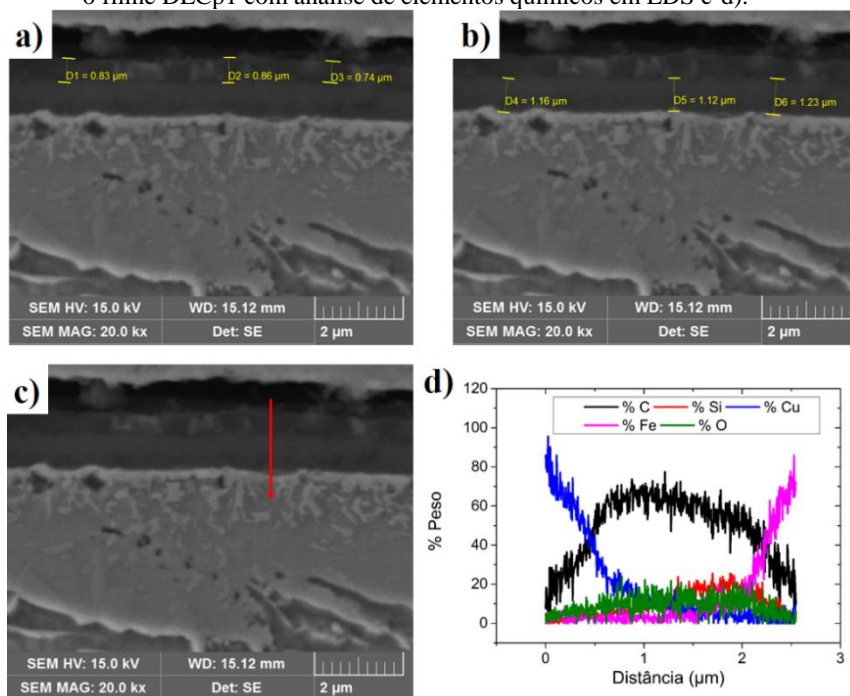
Fonte: O autor

Após avaliação das camadas nitretadas, prosseguiu-se investigando as amostras de filmes DLC, obtidas por PECVD.

Verificou-se que conforme há um aumento na frequência de pulso, a espessura do filme DLC aumenta. Na Figura 26 é apresentado a micrografia obtida por MEV da amostra DLCp1, frequência de 50 kHz. A Figura 26 a) apresenta a camada de DLC, que ficou em torno de  $0,81 \pm 0,06 \mu\text{m}$ ; a intercâmara rica em silício com o valor  $1,17 \pm 0,06 \mu\text{m}$  na Figura 26 b). Observou-se também através do escaneamento em linha, Figura 26 c), apresentado na Figura 26 d) o percentual em peso (% peso) dos elementos.

Em torno de  $0,6 \mu\text{m}$  de distância do ponto inicial verificou-se um % 60 C que estendeu-se até uma distância de  $2,1 \mu\text{m}$ , e conforme aumentou a distância de escaneamento, o % C diminuiu, sendo favorecido o % Si, que condiz com a intercâmara de Silício. Assim sendo, conforme a Tabela 5, a camada dita de filme DLCp1 ficou com aproximadamente  $1,98 \pm 0,06 \mu\text{m}$  para uma frequência de 50 kHz e uma potência de deposição de 1174 W.

Figura 26 MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp1 com análise de elementos químicos em EDS c-d).



Fonte: O autor

Para a amostra DLCp2, Figura 27, onde são apresentados as imagens em MEV da amostra DLCp2, verificou-se alteração na espessura de camada do DLC e da intercamada rica em silício. Na Figura 27 a) a camada de DLC apresentou valor de  $0,80\pm 0,02 \mu\text{m}$  e que a intercamada de silício tem valor de  $1,27\pm 0,03 \mu\text{m}$ , conforme Tabela 5. Neste caso, já percebe-se que a frequência de pulso ajudou no crescimento da intercamada de silício, sabendo-se que os parâmetros de deposição foram de 100 kHz para a frequência e 1174 W para potência.

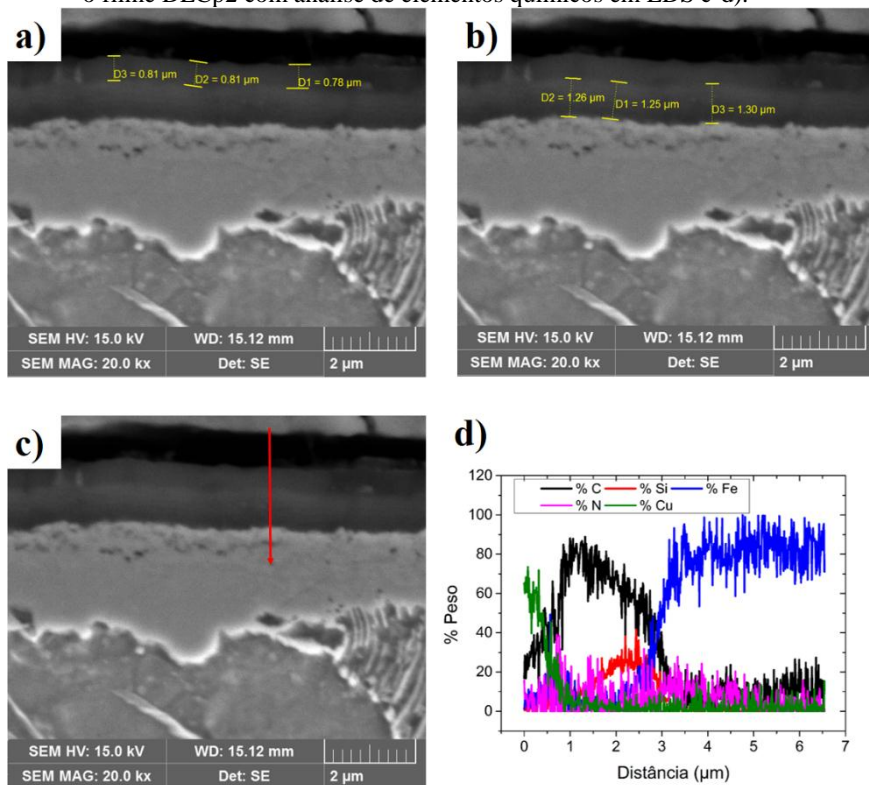
Tabela 5 Espessura da intercamada de Si e camada de DLC

Amostra	Espessura DLC ( $\mu\text{m}$ )	Espessura Intercamada ( $\mu\text{m}$ )
DLCp1	$0,81\pm 0,06$	$1,17\pm 0,06$
DLCp2	$0,80\pm 0,02$	$1,27\pm 0,03$
DLCp3	$0,94\pm 0,03$	$1,18\pm 0,04$
DLCp4	$1,01\pm 0,02$	$1,57\pm 0,03$
DLCp5	$1,16\pm 0,02$	$1,59\pm 0,01$

Fonte: O autor

Supõe-se que a frequência de pulso maior fez com que os íons de silício apresentassem uma ionização mais homogênea causando assim um maior crescimento da intercamada de silício, no entanto, o DLC manteve-se com uma camada igual ao DLCp1. Acredita-se que as alterações de camada podem estar relacionadas à interação das espécies em ionização. O trabalho de Corbella, (2004), que está baseado em outros estudos da energia do plasma, diz que quanto maior o nível de pulso, maior será a densidade de íons, assim como a temperatura de elétrons, isto tudo pode ser associado a frequência de pulso que pode ajudar a ajustar a tensão de pico e assim fazer com que haja um crescimento do filme DLC por inteiro (ANDÚJAR et al., 2003; BRADLEYA et al., 2001; CORBELLA et al., 2004; HOPF, KEUDELL e JACOB, 2003).

Figura 27 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp2 com análise de elementos químicos em EDS c-d).

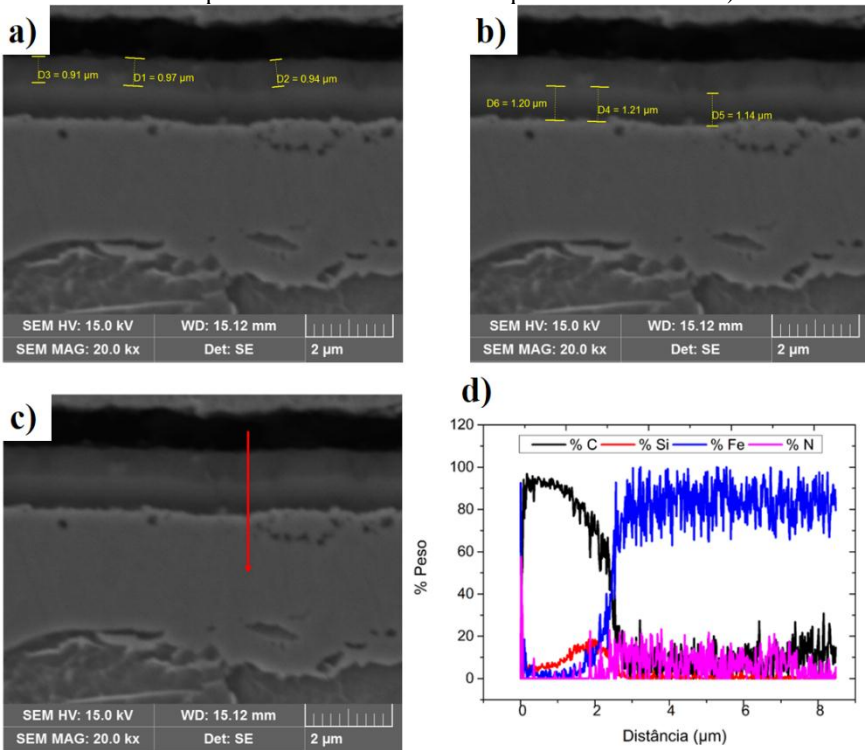


Fonte: O autor

Ao avaliar o filme DLCp3, apresentado na Figura 28, verificou-se um crescimento da espessura do filme em torno de 20%. Para a camada de DLC obteve-se um valor de aproximadamente  $0,94 \pm 0,03 \mu\text{m}$ , enquanto para a intercâmara rica em silício o valor ficou em torno de  $1,18 \pm 0,04 \mu\text{m}$ , ou seja, houve um crescimento da camada de DLC, as custas da diminuição da intercâmara rica em silício. Isto é possível devido ao aumento de frequência, que possivelmente está influenciando na ionização das espécies. A Figura 28 d) apresenta a análise semi-quantitativa da varredura em linha da amostra, conforme a Figura 28 c). Fica bem evidente a elevação da camada de DLC pois o % C inicia com quase 100% e vai diminuindo com a presença da intercâmara rica em silício.



Figura 28 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercamada de silício b) e o filme DLCp3 com análise de elementos químicos em EDS c-d).

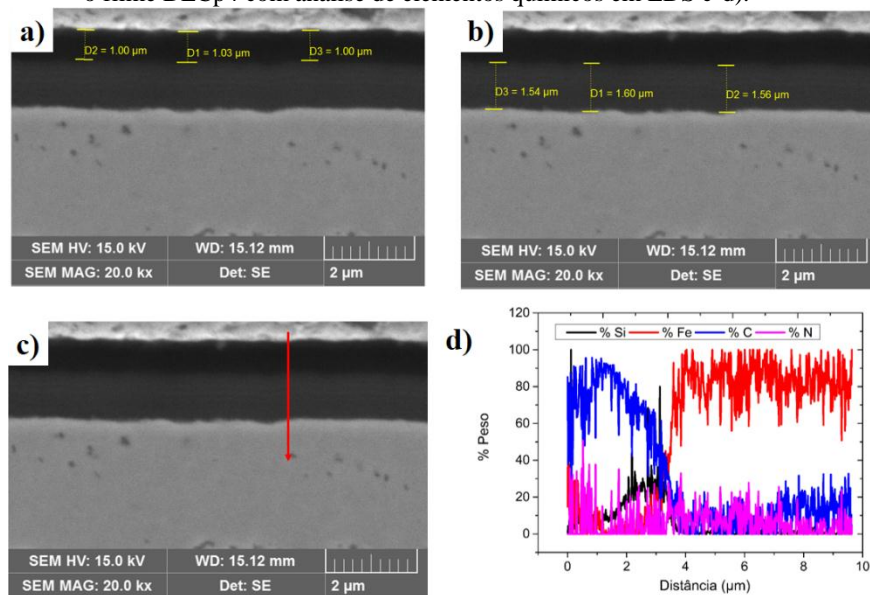


Fonte: O autor

A Figura 29 apresenta uma análise da seção transversal da amostra DLCp4. Verificou-se mudança na espessura de camada do DLC e da intercamada rica em silício. Os valores de espessura de camada de DLC e intercamada rica em silício ficaram em torno de  $1,01 \pm 0,02 \mu\text{m}$  e  $1,57 \pm 0,03 \mu\text{m}$  respectivamente. Estes valores obtidos são comprovados com a análise química semi-quantitativa com a varredura, em linha, da microestrutura, conforme mostrado na Figura 29 c) e apresentado na Figura 29 d). Neste caso, verificou-se que ao alterarmos a potência de deposição de 1174 W para 1488 W os valores de espessura de camada do filme DLC aumentaram chegando ao valor de  $2,58 \mu\text{m}$  (DLC + intercamada de Silício), um aumento de 22% quando comparado com a espessura obtida para o DLCp3 que foi utilizado os parâmetros de 1174 W de potência e 150 kHz de frequência.

Se compararmos os valores para a amostra DLCp4 com aqueles para a amostra DLCp2, onde utilizou-se o mesmo parâmetro de frequência, 100 kHz, e alterou-se a potência de deposição de 1174 W para 1488 W, neste caso, a espessura do filme DLC apresentou um aumento percentual de 25%, ou seja, na produção dos filmes ao elevar a potência para 1488 W a tensão de pico sai de 504 V para 520 V, neste caso, a população de elétrons aumenta, juntamente com a corrente iônica, tornando os elétrons mais energéticos e assim uma ionização mais eficiente, o que resulta em um plasma mais rico, consequentemente influenciando no aumento de espessura do filme DLC (CORBELLA et al., 2004).

Figura 29 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp4 com análise de elementos químicos em EDS c-d).



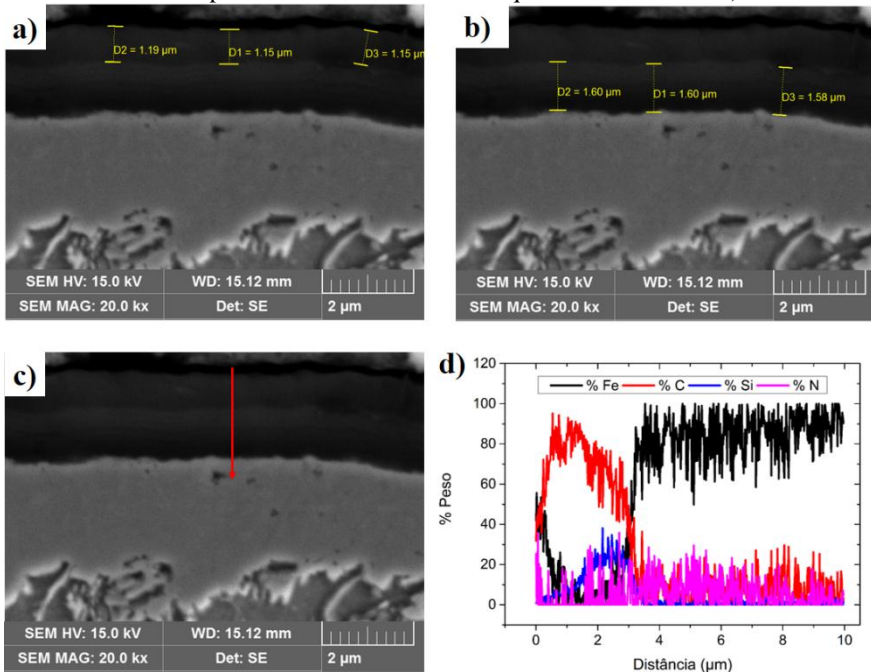
Fonte: O autor

Para finalizar a investigação das camadas de DLC obtidas com parâmetros de deposição diferentes, a Figura 30 a) e b) apresenta uma avaliação do quão os parâmetros utilizados na amostra DLCp5 afetaram a espessura de camada do filme DLC. É visto que com o aumento da potência de deposição a camada do filme DLC aumenta, então para o DLCp5, no qual aplicou-se uma potência de 1737 W e como reação da

ionização plasmática obteve-se uma tensão de pico de aproximadamente 524 V, a espessura de camada de DLC + intercâmara rica em silício ficou em torno de  $2,75 \pm 0,02 \mu\text{m}$ .

Para confirmar o crescimento do filme, através da varredura da microestrutura da amostra, apresentada na Figura 30 c) e cuja análise semi-quantitativa de EDS é apresentada na Figura 30 d), observa-se nitidamente a concentração de carbono e silício próximo a  $3 \mu\text{m}$ , confirmando o valor da espessura do filme DLCp5.

Figura 30 - MEV da espessura da camada de DLC a), intercâmara de silício b) e o filme DLCp5 com análise de elementos químicos em EDS c-d).



Fonte: O autor

#### 4.1.2 Avaliação estrutural das fases

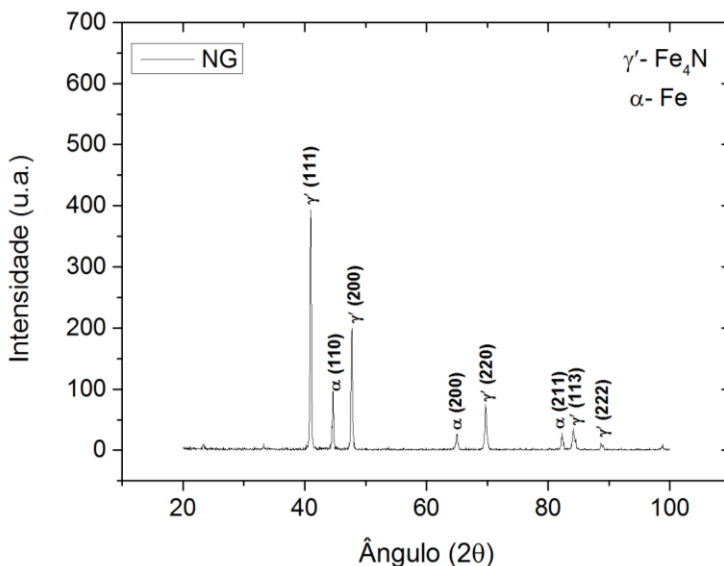
Nesta seção será apresentado uma avaliação estrutural das fases de nitretos encontrados, utilizando os espectros obtidos por difração de raios X, para cada ciclo de nitretação a plasma.



#### 4.1.2.1 Difração de Raios X

Para o ciclo da amostra NG, utilizou-se o reator CHN1 com uma mistura gasosa de 20%  $N_2$  – 80%  $H_2$ . Como previsto, obteve-se uma fase 100%  $\gamma'$ - $Fe_4N$ . A fase  $\alpha$ -Fe que apareceu no espectro, acredita-se ser proveniente da radiação do DRX, que provavelmente atravessou a espessura da fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  e encontrou o substrato de SAE 1020. Os picos encontrados estão muito próximos aos encontrados na literatura (DÍAZ-GUILLÉN et al., 2009). A identificação dos picos deu-se com a ajuda da carta 01-077-2006, obtida do banco de dados JCPDF-ICDD PDF-2 2001. Através da mesma identificou-se os picos de  $\gamma'$ - $Fe_4N$  nos ângulos  $2\theta$  de 41,167, 47,902, 70,074, 84,629 e 89,358 e índices de Miller de (111), (200), (220), (113) e (222) respectivamente, conforme apresentado na Figura 31.

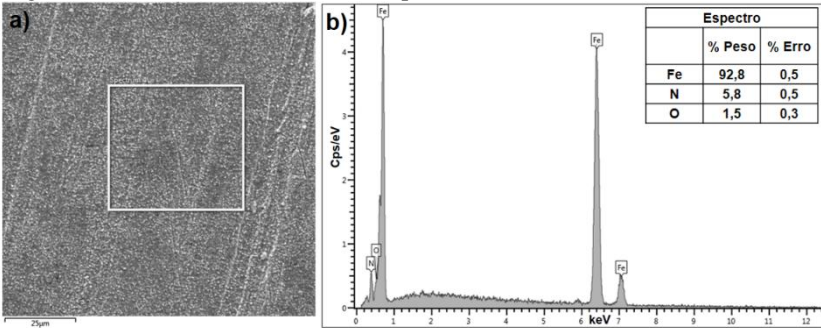
Figura 31 - Difratograma de raios X da amostra nitretada a plasma NG



Fonte: O autor

Para confirmar a presença da fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  utilizou-se também uma avaliação da microestrutura da superfície obtida em MEV, onde avaliou-se por EDS o percentual de nitrogênio. Na Figura 32 a) e b) são apresentadas a superfície e a análise semi-quantitativa de EDS, que apresentou um valor de 6% de nitrogênio, confirmando a fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$ .

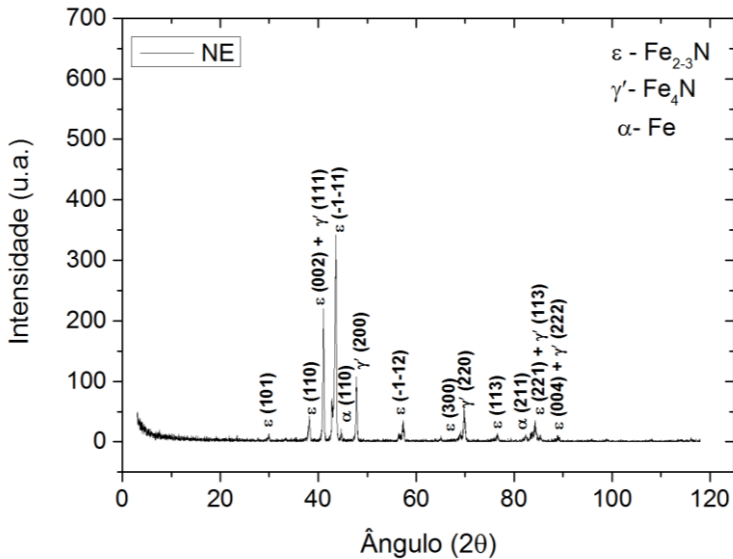
Figura 32 - MEV da amostra NG, a) superfície da amostra e b) análise de EDS.



Fonte: O autor

Nas análises da amostra NE, onde utilizou-se um reator distinto do utilizado na amostra NG, com uma mistura gasosa de 90% N<sub>2</sub> – 10% H<sub>2</sub>, obteve-se uma camada nitretada com predominância da fase ε - Fe<sub>2-3</sub>N (JCPDF 01-073-2102, 01-073-2101), conforme apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Difratoograma de raios X da amostra nitretada a plasma NE



Fonte: O autor

Neste caso, o objetivo era obter a fase  $\epsilon$  monofásica, porém sabe-se que é muito difícil, pois a fase  $\epsilon$  é muito instável e tende a se decompor no decorrer do tratamento e/ou resfriamento do substrato para a superfície, conforme a reação  $\epsilon \rightarrow \gamma + \alpha\text{-Fe}$  (BELL, SUN e SUHADI, 2000; LAMPE, EISENBERG e LAUDIEN, 1993; WÖHRLE, 2012). Neste trabalho, utilizando o reator com volume menor para a produção das amostras NE, conseguiu-se fazer um resfriamento mais rápido, com uma taxa em torno de  $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , contudo este resfriamento ainda não foi o suficiente para obter-se uma camada monofásica de fase  $\epsilon$ .

Para confirmar a análise de DRX, utilizou-se uma varredura na superfície do material, com a ajuda de um módulo EDS acoplado ao MEV, para obter-se valores semi-quantitativos dos elementos inseridos na superfície das amostras.

A análise de EDS é mostrada na Figura 34 a) e b), onde é apresentado um valor em torno de 10,3 % de nitrogênio, confirmando que há predominância de fase  $\epsilon$ . Este percentual de nitrogênio vai ao encontro com as pesquisas de Jacobs e colaboradores, (1995) e MITTEMEIJER, (2013) que dizem que o nitreto  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  inicia sua precipitação com teores de nitrogênio de aproximadamente 6,1 % em massa, que pode ser favorecido com elevados teores de nitrogênio e com a presença de carbono. Pode haver, nesta fase, até 11,5 % em massa de nitrogênio dissolvido, em temperaturas abaixo de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (JACOBS, RECHENBACH e ZACHWIEJA, 1995; MITTEMEIJER, 2013).

Figura 34 - MEV da amostra NE, a) superfície da amostra e b) análise de EDS.

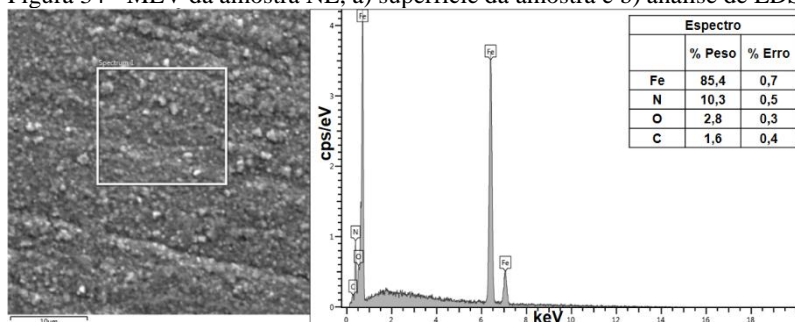


Figura: O autor

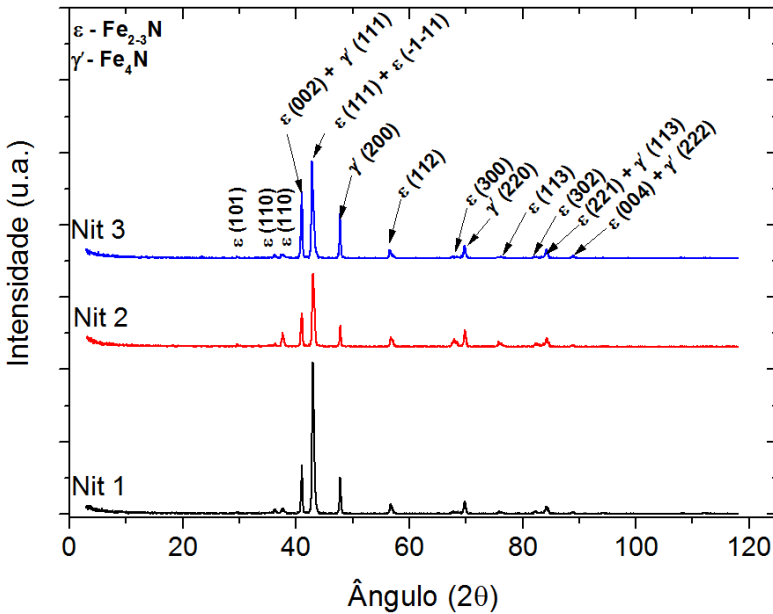
O conjunto de difratogramas das amostras com tratamentos de nitretação (Nit1, Nit2, Nit3), com frequências de pulso de 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz respectivamente, é apresentado na Figura 35.

Analisando-se os resultados, observou-se a predominância da fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (JCPDF 01-072-2125, 01-083-0876, 01-073-2101).

Conforme o valor de frequência de pulso é aumentado a fase  $\varepsilon$  diminui e a fase  $\gamma'$  aumenta. Quanto maior a frequência de pulso menor o percentual da fase  $\varepsilon$ , em consequência a fase  $\gamma'$  aumenta, este fator observado vai ao encontro com o trabalho de Kelly, et al., (2001) e Scholtz, (2016), onde, com a aplicação de uma onda pulsada sobre o cátodo a ionização será aumentada, especialmente para frequências acima de 100 kHz. Neste caso, com a polarização do substrato a corrente de íons e a taxa de aquecimento do substrato aumentam com o aumento da frequência.

Contraopondo estes fenômenos ao trabalho em questão pode-se afirmar que com o aumento da frequência pulsada, o substrato sofre aumento de temperatura, fazendo com que haja uma instabilidade na ionização, e deste modo, a formação da fase  $\gamma'$  se dá as custas da instabilidade da fase  $\varepsilon$ .

Figura 35 - Difratograma de raios X das amostra nitretada a plasma Nit1, Nit2 e Nit3



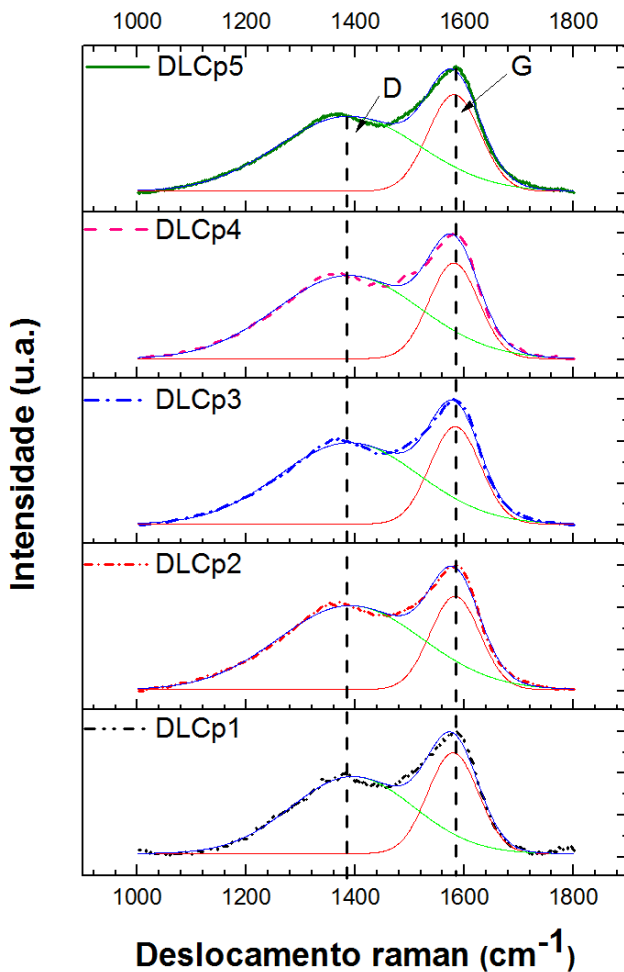
Fonte: O autor

#### 4.1.2.2 Espectroscopia de Raman

Nesta seção são apresentados as análises e/ou informações acerca das ligações estruturais do carbono nos filmes de DLC, produzidos com parâmetros de deposição distintos. Os espectros Raman apresentam em sua grande maioria modos de vibração característicos. O pico característico do diamante, localiza-se a  $1332\text{ cm}^{-1}$ ; o grafite apresenta um pico localizado em torno de  $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , geralmente conhecido por pico e/ou banda G. Já o pico característico do carbono grafítico desordenado em virtude de modos vibracionais híbridos, (pico/banda D), localiza-se em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Desta forma os espectros Raman dos filmes DLC são designados pela presença dos picos (D e G) que são associados a ligações  $\pi$ , correspondentes à sobreposição dos orbitais p, presentes apenas em átomos de carbono que apresentam orbitais híbridos  $sp^2$  ou  $sp^1$ . A predominância das ligações  $\pi$ , as custas das ligações  $\sigma$ , acontece devido as mesmas apresentarem menor energia de ligação, tornando-as mais polarizáveis, o que facilita a detecção das mesmas em espectroscopia Raman (CHOI et al., 2008; ROBERTSON, 2002).

Na Figura 36 são apresentados os espectros dos filmes DLCs das amostras, para as cinco condições produzidas, onde, foram variados os parâmetros de frequência pulsada e potência de deposição.

Figura 36 - Espectros deconvoluídos obtidos por espectroscopia de Raman dos filmes DLCs



Fonte: O autor

Os espectros mostraram-se muito similares para as cinco condições de filme DLC. Notou-se que a posição da banda D está deslocada para frequências maiores, isto pode ser correlacionado com a integração da ligação C-C com hibridização  $\text{sp}^3$  e clusters  $\text{sp}^2$  e associado também a desordem causada pelo bombardeamento iônico (TAMOR e VASSELL, 1994).

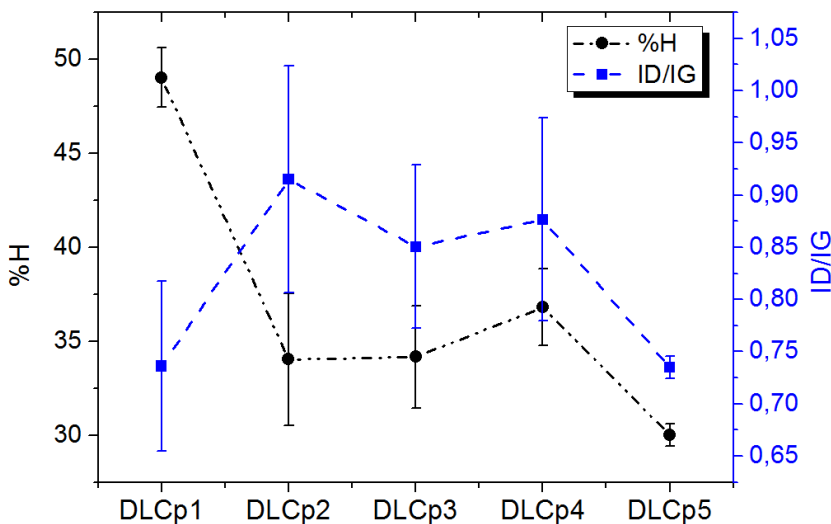
Sabe-se que a banda G refere-se as vibrações de todos os carbonos  $sp^2$  presentes no material, a banda D faz referência apenas aos modos de vibração de carbonos  $sp^2$  nos anéis aromáticos. Neste caso, quanto mais anéis aromáticos o material apresentar, maior será a intensidade da banda D e também mais elevado será a razão  $I_D/I_G$ . Quando houver perda de anéis aromáticos, conseqüentemente haverá um aumento na desordem do a-C, indicando que o material contém mais carbonos  $sp^3$  (cadeias lineares, onde a ligação C=C apresenta facilidade de transformação em C-C). Se um dado material apresentar uma intensidade de banda D em zero, neste caso a banda G será predominante no espectro, mesmo que haja uma fração mínima de carbonos  $sp^2$ , devido ligações  $\pi$  remanescentes serem muito mais polarizáveis que as ligações  $\sigma$  entre os carbonos  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002).

Apoiado nos estudos citados anteriormente, verificou-se a importância em se avaliar a razão  $I_D/I_G$ , e a largura meia altura (FWMG), entre outros dados obtidos ou retirados dos espectros de Raman, para assim, avaliar possíveis mudanças na fração de carbonos  $sp^3$  na estrutura dos filmes. Com uma análise do deslocamento da banda G também é possível se avaliar a quantidade de hidrogênio no filme a-C:H, pois, quando a banda G é deslocada para menores números de onda, há indícios de aumento na quantidade de hidrogênio no filme.

A Figura 37 apresenta uma avaliação do percentual de hidrogênio, calculado com a equação utilizada no trabalho de Casiraghi (2005), e o compara com o razão  $I_D/I_G$ . Com os valores obtidos e demonstrados no gráfico, pode-se afirmar que para valores maiores de hidrogênio a razão  $I_D/I_G$  diminui consideravelmente, isto vai ao encontro das pesquisas de Casiraghi, que afirma também, que o aumento da razão  $I_D/I_G$  e o decréscimo do conteúdo de hidrogênio é atribuído ao aumento do número ou tamanho dos núcleos grafíticos.

Verificou-se que o filme DLCp1 apresentou um valor de aproximadamente  $49 \pm 1,57$  % de hidrogênio, esta hidrogenação do filme impede a formação de novas ligações C-C, de natureza grafítica, limitando a quantidade de carbono quaternário. Neste caso, conforme aumenta-se os valores de frequência pulsada e/ou potência de deposição a hidrogenação diminui, pois há um maior bombardeamento de átomos durante o processamento do filme, que resultam em um elevado estresse compressivo. Com esse estresse gerado, há uma estabilização das configurações das ligações quaternárias distorcidas em relação a grafitização (TAMOR e VASSELL, 1994).

Figura 37 - Percentual de hidrogênio e  $I_D/I_G$  em função dos parâmetros de deposição dos filmes DLC.



Fonte: O autor

Os estudos de Robertson, (2002) dizem que filmes a-C:H com % H entre 40 e 60% podem apresentar até 70% de ligações  $sp^3$ , no entanto essas ligações são terminadas em hidrogênio, fazendo que esse filme seja mais macio e de menor densidade. Geralmente esses filmes são chamados de “*Polimeric hydrogenated amorphous carbon*” (PLCH), e a deposição dos mesmos é feita por PECVD com baixa tensão de polarização.

Para filmes com teor de hidrogênio intermediário, entre 20-40 %, mesmo com uma quantidade menor de ligações com hibridização  $sp^3$ , as mesmas exibiram mais ligações C-C  $sp^3$ , quando comparadas com os filmes PLCH. Neste caso, apresentaram melhores propriedades mecânicas. Esses filmes foram nomeados de filmes de diamante a-C:H (DLCH) (ROBERTSON, 2002).

Comparando os resultados de percentual de hidrogênio obtidos para os filmes DLCp2, DLCp3 e DLCp4 com os estudos de Robertson acredita-se que os filmes adequam-se aos DLCs hidrogenados. O DLCp5 por sua vez encaixa-se aos filmes DLCH com % H intermediário e também nos filmes (ta-C:H) em torno de 25-30 %. Para esta classe de DLCH as ligações C-C  $sp^3$  podem ser elevadas, mantendo um percentual de hidrogênio fixo.

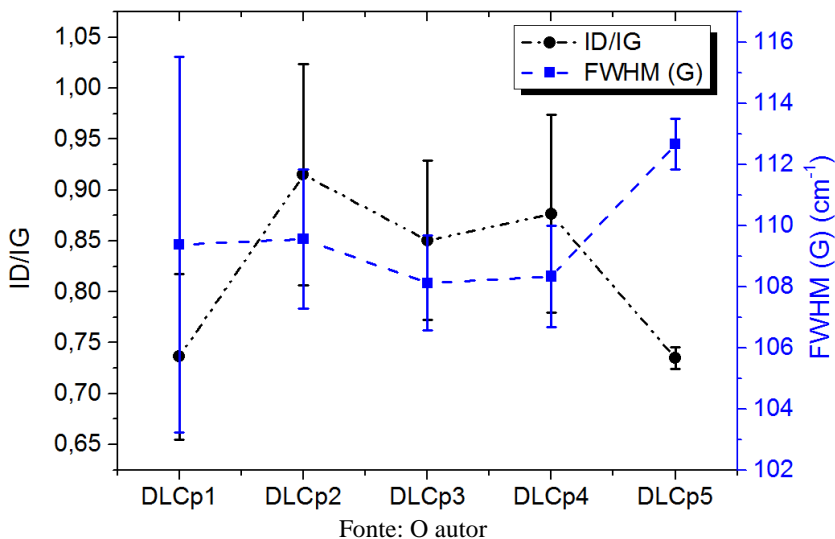


No gráfico da Figura 37 também é perceptível que conforme a frequência de pulso aumenta o % H diminui, e quando é alterado a potência de 1174 W para 1488 W para o DLCp4 há uma elevação do % H, contudo o mesmo não se mantém elevando para o DLCp5, onde, a potência de deposição é elevada para 1737 W. Estes resultados vão ao encontro das pesquisas de Corbella, (2005) que afirma também apoiado pela química do plasma, que com o aumento da potência aplicada durante as descargas luminescentes, há uma dissociação do metano ( $\text{CH}_4$ ). Essa dissociação ocorre devido reações de impacto dos elétrons e processos de ionização, gerando uma fonte de hidrogênio e radicais metil no plasma. Como resultado, filmes depositados a altas tensões mostram uma importante carência ou diminuição do hidrogênio, devido ao aumento da dissociação e taxas de ionização no gás precursor (CORBELLA et al., 2004; ROCA, 2005).

Na Figura 38 é apresentada a relação  $I_D/I_G$ , assim como a FWHM (G) para as amostras, em função dos tratamentos distintos de deposição dos filmes. Nota-se uma certa linearidade na FWHM (G) para os filmes DLCp1, DLCp2, DLCp3 e DLCp4. Já para o DLCp5 há uma elevação da frequência em torno de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser relacionado ao aumento de potência de deposição. A variação da potência de deposição pode também justificar a modificação dos valores da razão  $I_D/I_G$  dos filmes DLCp1 e DLCp5 que estão nos dois extremos dos parâmetros de deposição utilizados, onde para o filme DLCp1 utilizou-se uma frequência pulsada de 50 kHz e uma potência de deposição de 1174 W, enquanto que para o filme DLCp5 foi aplicado uma frequência pulsada de 100 kHz e uma potência de deposição de 1737 W.

Neste caso, e apoiado aos estudos de Casiraghi, (2005), os valores da FWHM (G) estão dentro da faixa máxima que fica em torno de  $150 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que a razão  $I_D/I_G$  está na faixa de 0,25 – 0,75 que corresponde aos filmes “tipo diamante” (DLCH), conforme a razão  $I_D/I_G$  aumenta a FWHM (G) diminui, neste caso os filmes DLCp2, DLCp3 e DLCp4 podem ser relacionados como filmes do tipo-grafite (GLCH e GLCHH) e também tipo diamante (CASIRAGHI, FERRARI e ROBERTSON, 2005).

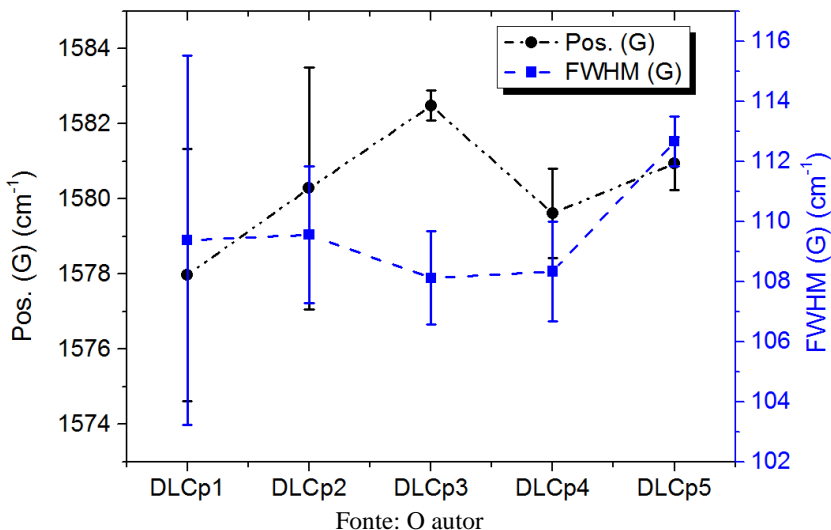
Figura 38 -  $I_D/I_G$  e FWHM (G) em função dos parâmetros de deposição dos filmes DLC.



Para os parâmetros utilizados neste trabalho é perceptível que o filme DLCp2 apresenta um valor de  $I_D/I_G$  maior, 0,94, neste caso, considera-se que para uma frequência pulsada de 100 kHz e uma potência de 1174 W o conteúdo de C-sp<sup>3</sup> é maior, pois quando a frequência pulsada é elevada para 150 kHz, (DLCp3) ou a potência de deposição é elevada para 1737 W (DLCp5) os valores de  $I_D/I_G$  diminuem, ou seja, conforme aumentamos a frequência pulsada e/ou a potência de deposição há um estresse interno muito maior nos filmes de carbono tipo diamante. Então, conforme Zhu e colaboradores, para um potencial maior de ionização, há uma maior energia cinética dos íons, que também geram mais calor ao filme, resultando na liberação de estresse interno, que por sua vez diminui a quantidade de C-sp<sup>3</sup> as custas da transformação do mesmo para C-sp<sup>2</sup> (ZHU et al., 2017).

A Figura 39 mostra a variação da posição da banda G e a largura meia altura (FWHM (G)) em função dos filmes DLCs produzidos com parâmetros de frequência pulsada e potência de deposição diferentes. O gráfico também teve o objetivo de investigar se a posição da banda G pode ser relacionada a FWHM (G).

Figura 39 – Posição da banda (G) e FWHM (G) em função dos parâmetros de deposição dos filmes DLC.



Ao avaliar o gráfico percebe-se que conforme a frequência pulsada é elevada de 50 kHz (DLCp1) para 150 kHz (DLCp3) a posição da banda G desloca-se para frequências maiores e a FWHM (G) diminui, isto pode estar relacionado a um aumento de temperatura durante a deposição do filme, pois a FWHM (G) depende da ordem estrutural do filme, causada pelo ângulo de ligação e distorções do comprimento de ligação, ou seja, se o filme apresentar clusters sem defeitos, a FWHM (G) apresentará frequência de onda menor (CASIRAGHI, FERRARI e ROBERTSON, 2005; KATARIA et al., 2012; TAMOR e VASSELL, 1994). Neste caso, a FWHM (G) diminui com o aumento de temperatura do filme, que é atribuído ao grau de amorfização reduzido dos filmes DLCs (FERRARI e ROBERTSON, 2004; TAMOR e VASSELL, 1994).

Estes acontecimentos durante a ionização do plasma influenciam diretamente na temperatura do filme, o que imagina-se estar acontecendo quando modifica-se os parâmetros de frequência pulsada e também potência de deposição. Contudo, nota-se que para os filmes DLCp4 principalmente e DLCp5, não há uma linearidade nos resultados de posição da banda G e também da FWHM (G), porém sabe-se que há por trás disso outros parâmetros estruturais que podem influenciar na formação de ligações C-sp<sup>2</sup> e/ou C-sp<sup>3</sup>. Assim sendo, a aplicação de

outras técnicas de caracterização são necessárias para confirmar a estrutura química dos filmes, visto que esta técnica é muito boa, mas, nos mostra resultados qualitativos e comparativos, que deveram ser apoiados sempre por outras análises.

#### 4.1.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Nessa seção serão apresentados os resultados das caracterizações dos filmes DLCs (DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5) deste estudo através da espectroscopia de absorção por infravermelho.

A espectroscopia de absorção por infravermelho é uma técnica muito utilizada para análise estrutural de filmes a-C:H, a mesma permite obter informações sobre as ligações químicas que envolvem o carbono e o hidrogênio. A técnica nos permite imputar uma excitação dos modos vibracionais de cada ligação química. Esta excitação é possível, através da incidência do feixe de radiação eletromagnética na faixa do infravermelho. Saliento que para que haja absorção no infravermelho é necessário uma mudança no momento de dipolo causado pela vibração dos átomos.

Avaliando os espectros obtidos por FT-IR, apresentados na Figura 40, verificou-se uma grande similaridade entre os espectros. Neste caso acredita-se que os modos vibracionais para os cinco filmes obtidos estão muito próximos, percebe-se um pequeno deslocamento de um filme para outro, que pode ser visto através dos resultados apresentados na Tabela 7.

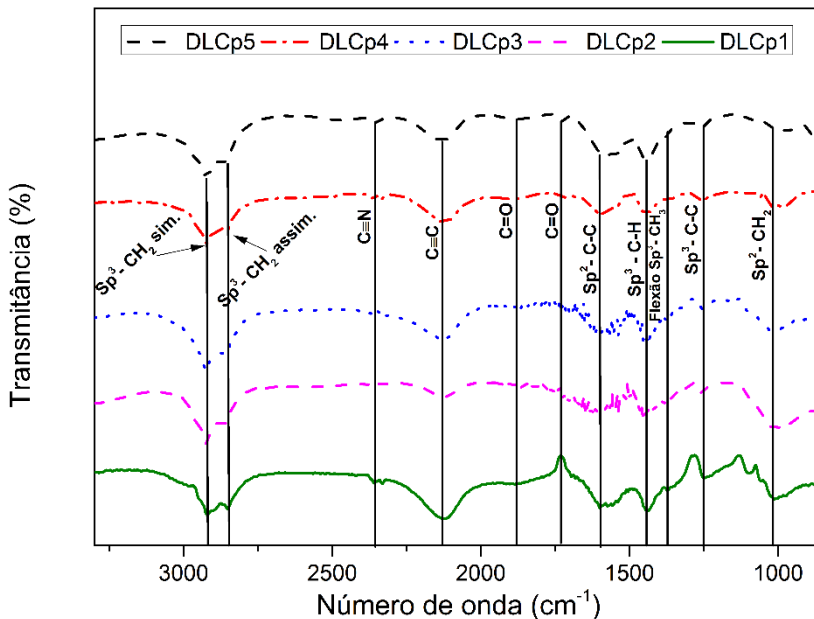
A região entre  $1000-1800\text{ cm}^{-1}$  é atribuído geralmente a presença de  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{C-sp}^2/\text{sp}^3$ . Em torno de  $1002-1013\text{ cm}^{-1}$  encontrou-se vibrações do tipo  $\text{sp}^2\text{-CH}_2$ , em  $1253-1259\text{ cm}^{-1}$  identificou-se  $\text{sp}^3\text{-C-C}$  para os cinco filmes, este tipo de vibração geralmente é observado em torno de  $1270-1300\text{ cm}^{-1}$  conforme sugerido por Robertson em seus estudos (ROBERTSON, 2002).

O pico de flexão simétrica  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  foi encontrado a  $1375\text{ cm}^{-1}$  conforme outros trabalhos, porém o mesmo foi encontrado somente no espectro do filme DLCp1. Entre  $1438-1454\text{ cm}^{-1}$  identificou-se um pico que está deslocado para todos os filmes, mas acredita-se ser o pico assimétrico  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  correspondente as vibrações de flexão C-H sobrepostas (HEITZ et al., 1998; RISTEIN et al., 1998).

Os modos de estiramento (do Inglês “*stretching*”) C=C em configuração aromáticas e/ou oleofínicas foram encontrados entre  $1566 - 1620\text{ cm}^{-1}$  para os filmes de DLCs estudados, é perceptível um

deslocamento quando comparado aos resultados de Robertson, (2002). Esses deslocamentos nos picos podem ser ruídos, mas também podem estar relacionado as mudanças estruturais devido aos parâmetros diferentes de frequência pulsada e potência de deposição.

Figura 40 - Espectros de FT-IR dos filmes DLCs.



Fonte: O autor

No filme DLCp5 foram identificado dois picos, que acredita-se pertencer ao grupo de estiramento da carbonila, geralmente este grupo é observado em torno de 1730-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados encontrados apresentam-se em aproximadamente 1730-1868  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre 2119-2137  $\text{cm}^{-1}$  e em 2353  $\text{cm}^{-1}$ , são apresentados no gráfico da Figura 53, os picos de estiramento dos alquenos ( $\text{C}=\text{C}$ ) e o estiramento das nitrilas ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), respectivamente. Na Tabela 6 é possível verificar o deslocamento do número de ondas do estiramento dos alquenos para os filmes DLCs.

A banda de absorção entre 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico de vários grupos  $\text{CH}_x$  (DISCHLER, BUBENZER e KOIDL, 1993). Nesta região encontrou-se os picos 2852-2856  $\text{cm}^{-1}$  que fazem concordância com o pico de estiramento  $\text{sp}^3$ -

CH<sub>2</sub> simétrico e também os picos 2922-2924 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao estiramento sp<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub> assimétrico.

Percebeu-se que todos os filmes DLCs produzidos possuem uma grande variedade de grupos de hidrocarbonetos, com poucas diferenças em seus números de ondas, demonstrando que os filmes apresentam uma estrutura química muito similar.

Tabela 6 Ligações químicas apresentadas no FT-IR

Ligações	DLCp1	DLCp2	DLCp3	DLCp4	DLCp5
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
Sp <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub>	1013	1002	1008	1012	-----
C-O ou Sp <sup>3</sup> -C-C	1253	1253	1247	1259	1253
Flexão Sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub>	1375	-----	-----	-----	-----
Sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub>	1438	1454	1444	1444	1444
Sp <sup>2</sup> -C-C	1598	1620	1566	1598	1598
C=O estiramento	-----	-----	-----	-----	1730
C=O estiramento	-----	-----	-----	-----	1868
C≡C (2100-2260)	2119	2119	2129	2137	2129
C≡N (2200-2400)	2353	2353	2353	2358	2353
Sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> simétrico	2852	2852	2852	2856	2852
Sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> assimétrico	2922	2922	2922	2924	2922

Fonte: O autor

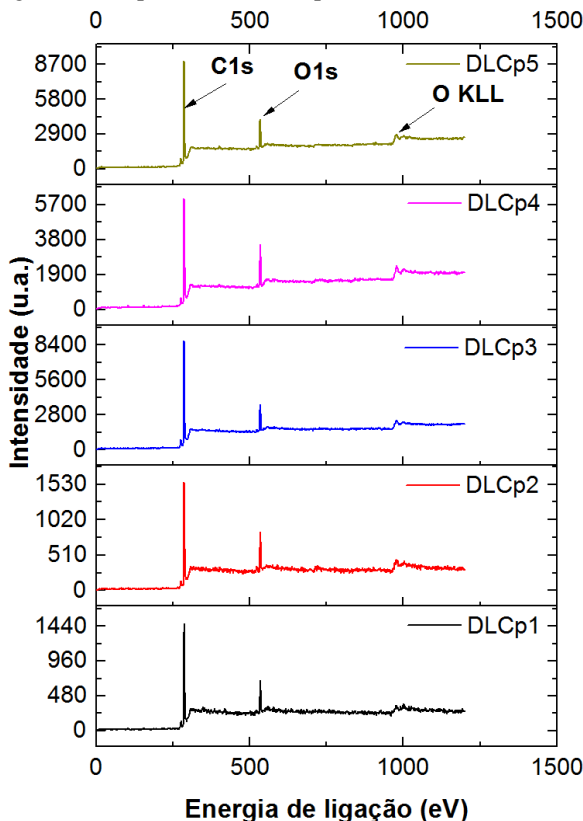
#### 4.1.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Na década de 90 o XPS não era utilizado com frequência para análise de filmes de carbono, pois não é uma técnica adequada para detectar hidrogênio. No entanto, é possível se avaliar a estrutura química dos filmes de carbono amorfo sem causar danos ao material e também serve como técnica de caracterização complementar para obter-se informações da energia de ligação (DÍAZ et al., 1996; REINKE e OELHAFEN, 1999).

Neste trabalho a caracterização por XPS tem como objetivo revelar a energia de ligação dos átomos de carbono e distinguir as ligações com hibridização sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup>.

Na Figura 41 é apresentada uma varredura em XPS dos filmes DLCs investigados (DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4, DLCp5). Os espectros obtidos através desta varredura, mostraram os picos C1s e O1s, muito característico em filmes DLCs.

Figura 41 - Espectro de XPS exploratório dos filmes DLCs.



Fonte: O autor

Os filmes DLCs apresentaram uma concentração de carbono e oxigênio muito similar para as cinco amostras, com valores de 85-88 % massa e 11-14 % massa respectivamente. Na Tabela 7 são apresentados estes valores e também os valores da posição e a FWHM.

O percentual de oxigênio apresenta valores elevados que sugerem contaminação no manuseio das amostras, em nosso caso, as amostras foram preparadas através de vários cortes até obter-se o tamanho ideal para utilizar no equipamento de varredura (XPS). No entanto, os valores de concentração estão próximos aos obtidos em outras pesquisas (TAI et al., 2006). Segundo Tai, (2006) este percentual de oxigênio não causa nenhum efeito sobre a quantidade de ligações com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  no filme DLC.

Avaliando os valores de concentração química obtidos para o C1s, supõe-se que conforme é alterado o poder de deposição, ou seja, elevando a frequência de pulso e o potencial de deposição, os valores de concentração de C1s apresentam modificações, conforme apresentado na Tabela 7. Contudo, não é possível afirmar veementemente que a potência e frequência de deposição modificam a concentração do C1s. É perceptível uma modificação quando eleva-se a potência de deposição para os filmes DLCp4 e DLCp5. Estes filmes apresentaram os maiores valores de tensão de pico médio, em torno 520 V e 524 V respectivamente, porém, acredita-se que os filmes são muito similares.

Tabela 7 Análise química da superfície dos filmes DLCs em XPS

Amostra	Elemento	Posição (eV)	FWHM $\text{cm}^{-1}$	Peso %
DLCp1	O 1s	534	2,62	11,87
	C 1s	287	2,32	88,13
DLCp2	O 1s	534	2,76	13,15
	C 1s	286	2,38	86,85
DLCp3	O 1s	534	3,07	11,96
	C 1s	286	2,07	88,04
DLCp4	O 1s	534	2,81	14,90
	C 1s	286	2,41	85,10
DLCp5	O 1s	534	3,08	13,28
	C 1s	286	2,21	86,72

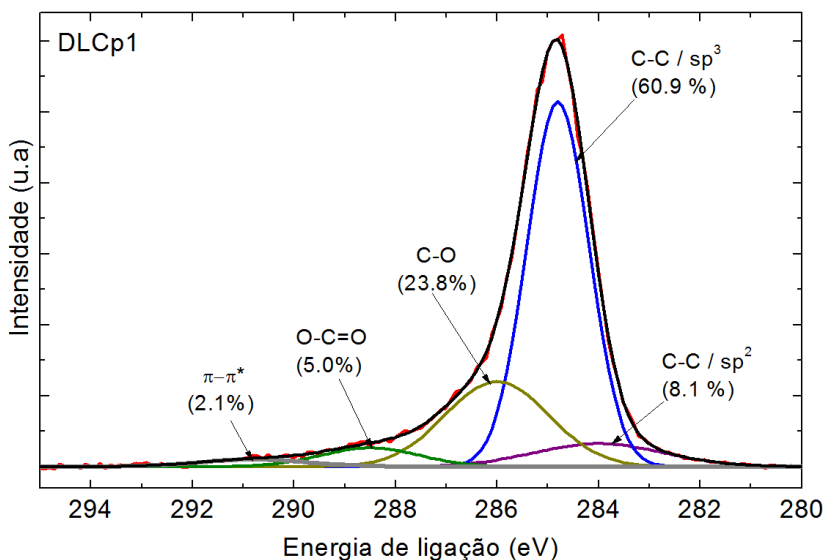
Fonte: O autor

Para investigar melhor a estrutura química destes filmes, os picos de XPS foram deconvoluidos para avaliar o percentual de ligações C-C  $\text{sp}^3$  e C-C  $\text{sp}^2$ .

A Figura 42 apresenta o espectro deconvoluido do filme DLCp1. No espectro estão identificados suas respectivas ligações químicas, juntamente com o percentual das mesmas e também a energia de ligação.



Figura 42 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp1.



Fonte: O autor

Para o filme (DLCp1) obteve-se ligações C-C  $sp^3$  com concentração em torno de 61%, energia de ligação de 284,8 eV e FWHM em torno de 1,44 eV. Verificou-se também a presença de ligações de C-C  $sp^2$ , C-O, O-C=O e  $\pi-\pi^*$ , com energias de ligação 284,04, 286,03, 288,48 e 294,79 eV respectivamente conforme apresentado Tabela 8. Estes valores de C-C  $sp^3$  vão ao encontro de resultados obtidos em outros estudos.

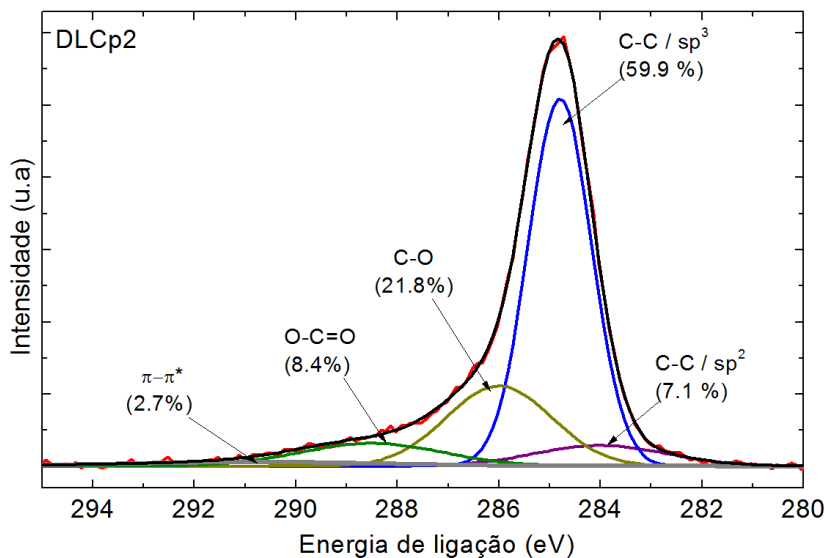
Em estudos anteriores afirma-se que que o percentual maior de ligações C-C  $sp^3$  pode ser correlacionado com valores menores de polarização durante o processo de deposição. Com potências de deposição menores, a energia de impacto de íons é muito pequena para interromper a rede de carbono e também para remover o hidrogênio do filme (FILIK et al., 2003; HELLGREN et al., 2016). Neste caso, para um alto percentual de C-C  $sp^3$ , acredita-se que as ligações de carbono são terminadas em hidrogênio. Conforme eleva-se a potência de deposição, há um aumento de energia, suficiente, para o arrancamento e sub-plantação do hidrogênio.

Corroborando com as pesquisas anteriores, entende-se que com o aumento de potência há uma reordenação da rede de carbono na superfície do filme, formando ligações C-C  $sp^3$ , produzindo assim,

filmes duros tipo diamante. No entanto, para potências de deposição muito elevadas, as energias de impacto também tornam-se muito elevadas, danificando as redes de carbono. A reconstrução das mesmas acontece na sequência, contudo resulta em estruturas de C  $sp^2$  grafiticas.

O espectro de XPS deconvolvido apresentado na Figura 43, trata da amostra de filme DLCp2. A similaridade com o espectro do filme DLCp1 é nítida, as alterações que são muito pequenas estão concentradas nos picos onde há concentração de oxigênio, ou seja, acredita-se que o manuseio da amostra foi um pouco mais intenso e causou uma contaminação maior de oxigênio.

Figura 43 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp2.

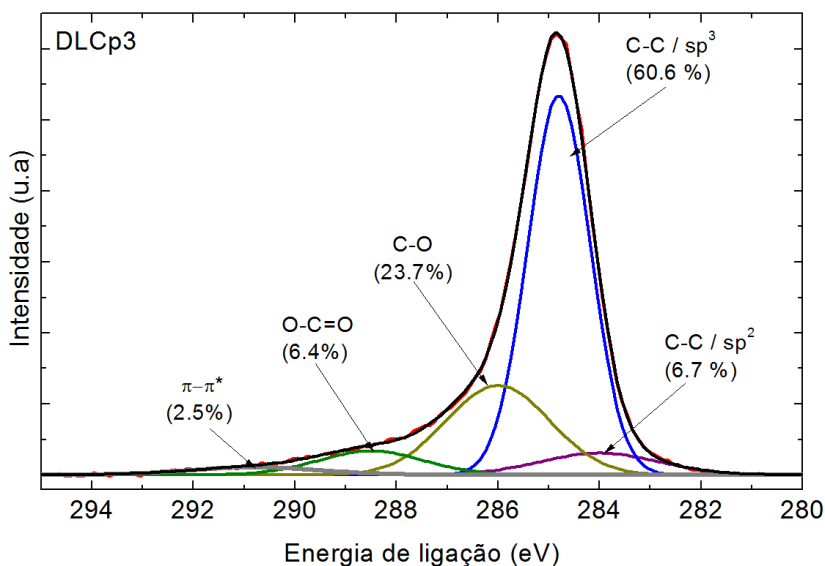


Fonte: O autor

Na Tabela 8 são apresentados os valores de energia de ligação e FWHM. Nota-se algumas alterações na FWHM, principalmente para as vibrações satélite de transição ( $\pi-\pi^*$ ), que apresentaram um valor de 5,91 eV. Este valor das vibrações satélites de transição podem ser explicado devido ao deslocamento do pico C-C  $sp^3$ , por exemplo o deslocamento de elétrons em uma amostra contendo anéis aromáticos, resulta em estruturas satélites com alguns eV de energia de ligação maior em relação ao pico principal (SHCHUKAREV A.V. e KOROLKOV, D.V., 2004).

Ao avaliar o espectro deconvolvido do filme DLCp3, apresentado na Figura 44, verificou-se alteração nos percentuais de C-C  $sp^3$ , neste caso aumentou, quando comparado com o DLCp2 e o DLCp1. Isto poderia ser atribuído a alteração de frequência de pulso utilizado durante o processamento, contudo, há uma aleatoriedade nos valores, pois para frequência de deposição de 50 kHz obteve-se 60,9 % de ligações C-C  $sp^3$ , para o filme DLCp2 com frequência de 100 kHz obteve-se 50,9 % de ligações C-C  $sp^3$  e para o filme DLCp3 com frequência de deposição de 150 kHz observou-se 60,6 % de ligações C-C  $sp^3$ . Acredita-se que esta pequena variação esteja relacionada ao estresse que está sendo gerado durante a ionização das espécies, porém, estas modificações estão muito próximas.

Figura 44 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp3.



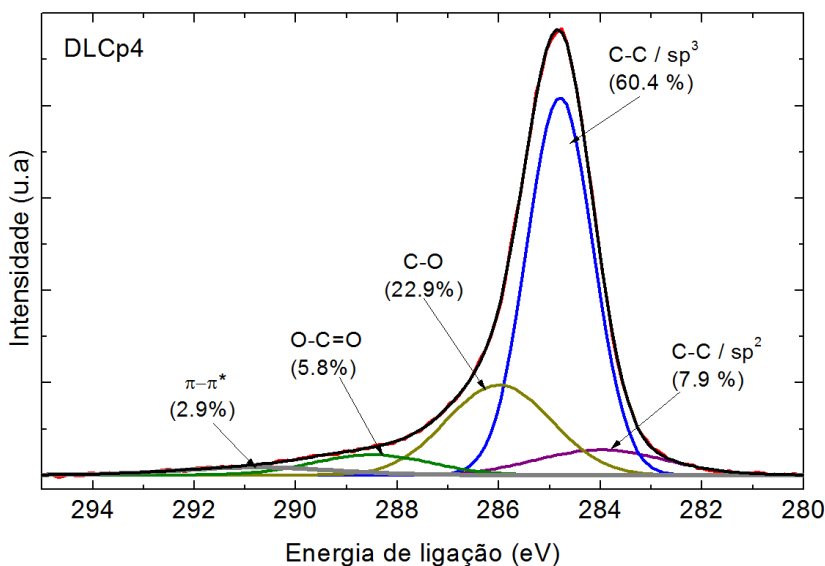
Fonte: O autor

Estes resultados indicam que a alteração nos valores de frequência de deposição não atuam fortemente na modificação estrutural das ligações químicas, visto que os valores observados estão muito próximos para os três filmes obtidos (DLCp1, DLCp2, DLCp3), no entanto, ficou muito nítido que os filmes obtidos com mudança nos parâmetros de frequência pertencem ao grupo dos filmes diamante conforme outras pesquisas (BENDAVID et al., 2007; LASCOVICH,

J.C.; GIORGI e SCAGLIONE, 1991; TAI et al., 2006; TAKI e TAKAI, 1998).

Na Figura 45 é apresentado o espectro de XPS deconvolvido do filme DLCp4. Como comentado anteriormente, o espectro do C1s apresenta as ligações de carbono ligado ao oxigênio assim como as vibrações de transição  $\pi-\pi^*$ . As ligações C-C  $sp^3$  e C-C  $sp^2$  apresentaram valores muito próximos aos outros filmes, mas, sabe-se que para o DLCp4 alterou-se a potência de deposição, fixando a frequência em 100 kHz. Neste caso, as modificações de parâmetros de deposição não foram efetivas na modificação das estruturas de ligação do filme DLCp4 quando comparado com os outros filmes (DLCp1, DLCp2, DLCp3).

Figura 45 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp4.



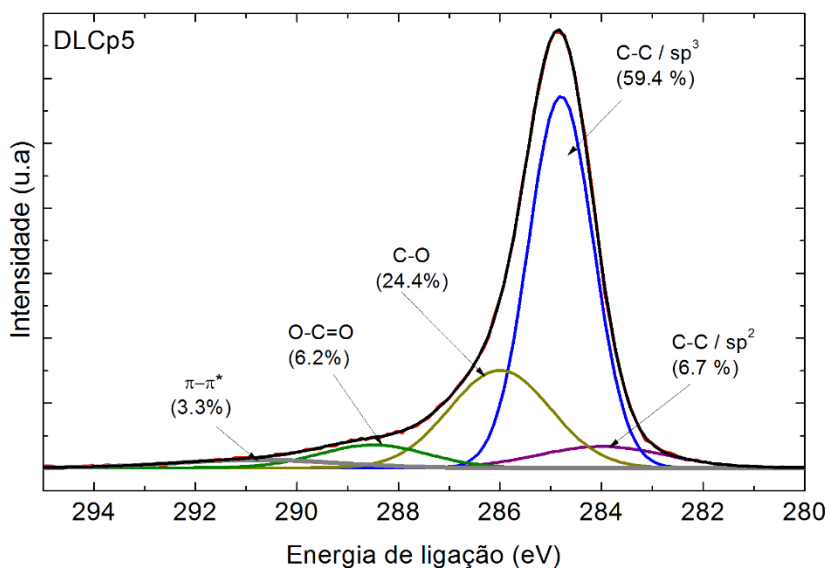
Fonte: O autor

Uma modificação identificada foi na FWHM, que apresentou um aumento em seus valores. Os picos C-C  $sp^3$  e C-C  $sp^2$  apresentaram os valores de 3,00 e 1,54 eV, respectivamente. A alteração desses valores está ligada a alteração no parâmetro de potência de deposição. Um bombardeio excessivo de íons faz com que haja modificação da FWHM, quanto maior a energia de bombardeamento de íons, maior será a

concentração e/ou deslocamento para um filme gráfitico, ou seja, com ligações C-C  $sp^2$  (TAKI e TAKAI, 1998).

Na figura 46 é apresentado um espectro deconvolvido para o C1s do filme DLCp5. Para este filme utilizou-se uma potência de deposição de 1737 W com uma frequência de 100 kHz. Reafirmando os comentários anteriores, verificou-se que com o aumento de potência de deposição há um maior bombardeio e colisão de íons, o que causa a diminuição na estrutura das ligações C-C  $sp^3$ , C-C  $sp^2$  e um aumento das vibrações de transição  $\pi-\pi^*$ .

Figura 46 - Espectro XPS do C1s da amostra de DLCp5.



Fonte: O autor

Tabela 8 Identificação dos picos deconvoluidos, energia de ligação e largura meia altura (FWHM) para os filmes DLCs.

Amostra	Picos	Energia (eV)	FWHM (eV)
DLCp1	C-C sp <sup>2</sup>	284,04	1,44
	C-C sp <sup>3</sup>	284,80	3,03
	C-O	286,03	2,41
	O-C=O	288,48	2,31
	$\pi$ - $\pi^*$	290,74	2,54
DLCp2	C-C sp <sup>2</sup>	283,94	1,47
	C-C sp <sup>3</sup>	284,82	3,11
	C-O	285,93	2,45
	O-C=O	288,51	3,33
	$\pi$ - $\pi^*$	290,84	5,91
DLCp3	C-C sp <sup>2</sup>	284,04	1,45
	C-C sp <sup>3</sup>	284,79	2,77
	C-O	286,00	2,40
	O-C=O	288,50	2,45
	$\pi$ - $\pi^*$	290,70	3,03
DLCp4	C-C sp <sup>2</sup>	283,98	1,54
	C-C sp <sup>3</sup>	284,79	3,00
	C-O	286,01	2,44
	O-C=O	288,50	2,73
	$\pi$ - $\pi^*$	290,68	3,63
DLCp5	C-C sp <sup>2</sup>	283,88	1,50
	C-C sp <sup>3</sup>	284,77	2,95
	C-O	285,95	2,36
	O-C=O	288,44	2,52
	$\pi$ - $\pi^*$	290,70	3,81

Fonte: O autor

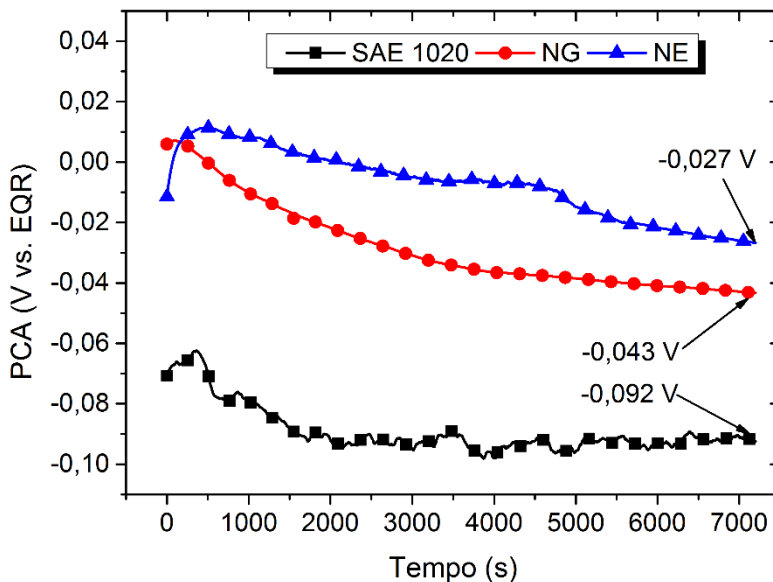
#### 4.2 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 BRANCO E NITRETADO (NG E NE)

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão para as amostras do aço SAE 1020 branco, nitretado a plasma com predominância da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (NG) e com predominância da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (NE).

Ao analisar o primeiro ensaio realizado, o PCA, apresentado no gráfico da Figura 47, verificou-se comportamentos de estabilização distintos. Este gráfico apresenta sempre uma estabilização do meio corrosivo, neste caso, etanol combustível (EtOH) com a amostra

avaliada. Com os valores obtidos já é possível ter-se uma ideia do comportamento termodinâmico corrosivo, visto que as variáveis avaliadas são potencial ( $E$  (V)) x tempo ( $t$  (s)).

Figura 47 - Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH



Fonte: O autor

Avaliando-se as três amostras verificou-se que o aço SAE 1020 parte de um potencial inicial em torno de  $-0,07$  V e estabiliza em torno de  $-0,092$  V, demonstrando que o potencial obteve sua estabilização em valores mais ativos. A amostra NG iniciou a varredura de estabilização com potencial mais nobre que o aço SAE 1020,  $+0,005$  V, com o tempo este valor estabilizou em potenciais mais ativos, ou seja, menos nobre, conforme seta de identificação no gráfico. O potencial de equilíbrio encontrado,  $-0,043$  V é mais nobre que aquele para o aço SAE 1020, sugerindo que o tratamento de nitretação com predominância de fase  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  torna a amostra menos susceptível à corrosão.

Para a amostra NE a varredura de potencial iniciou em um potencial de  $-0,012$  V, maior, quando comparado ao aço SAE 1020 e um pouco menor quando comparado com a amostra NG, porém com o tempo de varredura a estabilização do meio com a amostra atinge o

valor de  $-0,027$  V. Neste caso, verificou-se um aumento do potencial de estabilização da amostra NE, para valores mais nobres, em torno de 2x e 3x quando comparado com as amostras NG e SAE 1020 branco. Acredita-se que a amostra NE está mais protegida contra a corrosão que as outras duas condições (NG e SAE 1020 branco).

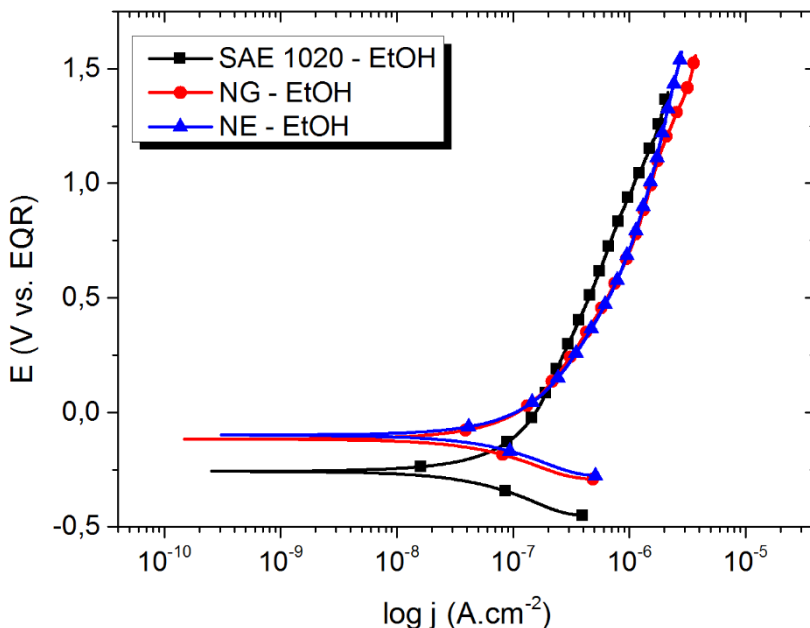
Para afirmar com certeza que há uma melhor proteção contra a corrosão para a amostra NE, foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmica que podem comprovar a proteção mais efetiva para esta amostra.

Na Figura 48 são apresentados os gráficos de polarização potenciodinâmica das amostras de aço SAE 1020 branco, NG e NE. Verifica-se através das curvas de polarização que o potencial de corrosão ficou em torno de  $-256$  mV vs EQR,  $-111$  mV vs EQR e  $-95$  mV vs EQR respectivamente, indicando que a amostra NE apresenta melhor proteção contra corrosão, visto que seu potencial de corrosão encontra-se em valores mais nobres quando comparado com a amostra de aço SAE 1020 branco e NG.

Com as curvas de polarização potenciodinâmica foi possível aplicar Tafel e retirar os valores  $j_{\text{corr}}$ ,  $R_p$  e  $r_{\text{corr}}$ . Os valores encontrados são apresentados na tabela 10, os mesmos mostram que devido à baixa condutividade do meio (EtOH), não é possível afirmar que cineticamente um material apresenta corrosão maior que o outro. Todavia, é claro que o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais nobres para as amostras com tratamento termoquímico (nitretação a plasma).



Figura 48 - Polarização potenciodinâmica (PPD) do aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH



Fonte: O autor

O EtOH é um meio muito resistivo, que limita a atuação dos mecanismos de corrosão. Em assim sendo decidiu-se acrescentar LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ao EtOH para aumentar a condutividade do meio.

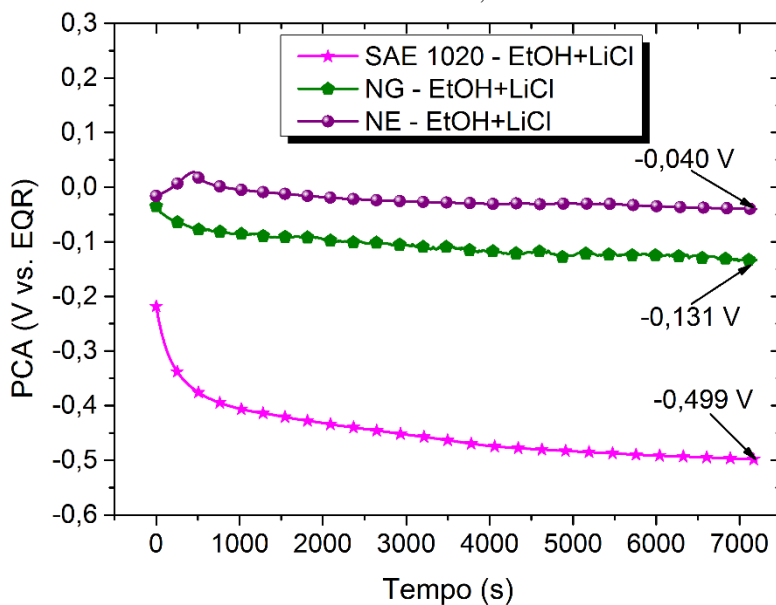
Na Figura 49 é apresentado o gráfico de PCA para as amostras nitretadas à plasma e o para o aço SAE 1020 branco, utilizando como meio corrosivo o EtOH + LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

É notória, a diferença de valores de estabilização de potencial. O aço SAE 1020 parte de um potencial de  $-0,218 \text{ V}$  e estabiliza em aproximadamente  $-0,499 \text{ V}$ . As amostras tratadas termicamente (NG e NE) apresentaram potenciais de estabilização 3,8 e 12 x maior que o aço SAE 1020, conforme valores apontados no gráfico. Isto é um indicio de que o tratamento termoquímico de nitretação a plasma altera o poder de proteção de corrosão, visto que, o potencial de estabilização das amostras nitretadas se desloca para valores mais nobres quando comparados com o SAE 1020 branco.

Comparando-se os gráficos da Figura 47 com o da Figura 49, onde os meios de corrosão são diferentes e os materiais iguais, percebe-

se uma diferença de potencial de estabilização, confirmando que a condutividade obtida com a adição de LiCl atua consideravelmente na mobilidade e atuação dos íons e elétrons na interface da camada e/ou superfície das amostras estudadas.

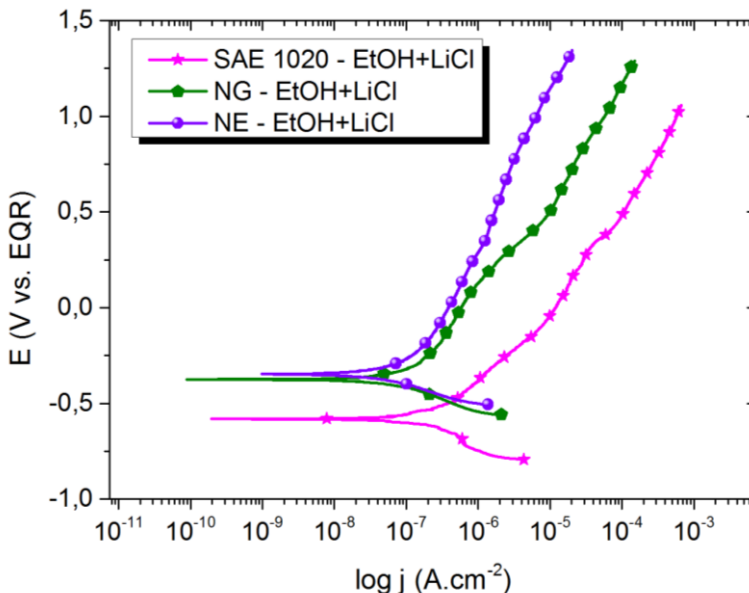
Figura 49 - Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Para se investigar os mecanismos de corrosão, nas amostras tratadas, juntamente com o aço SAE 1020 branco, efetuou-se ensaios de polarização potenciodinâmica para obtenção das curvas catódicas e anódicas. As curvas de polarização potenciodinâmica são apresentados na Figura 50.

Figura 50 - Polarização potenciodinâmica (PPD) do aço SAE 1020, NG e NE em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Com a utilização LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte misturado ao EtOH ficou muito nítida a mudança dos valores de potencial de corrosão, que apresentaram valores mais ativos quando comparado com os valores de potencial corrosão obtidos para as amostras utilizando somente EtOH. Os valores de  $E_{\text{corr.}}$ ,  $j_{\text{corr.}}$ ,  $R_p$  e  $r_{\text{corr.}}$  extraídos das curvas de polarização através das curvas de Tafel são apresentados na Tabela 9.

É nítido que as amostras NG e NE apresentaram melhor proteção contra a corrosão, pois conforme pode ser visto no gráfico da Figura 50, as curvas das amostras NG e NE apresentaram  $E_{\text{corr.}}$  mais anódico (mais nobre) quando comparado com o aço SAE 1020 branco. A densidade de corrente de corrosão foi de 2,1, 1,6 e 0,95 A.cm<sup>-2</sup> para o SAE 1020, NG e NE respectivamente, demonstrando que cineticamente o aço SAE 1020 sofrerá corrosão generalizada com maior facilidade, na sequência a amostra nitretada NG ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) e por fim a amostra NE ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N). As amostras avaliadas por polarização potenciodinâmica também foram avaliadas morfológicamente e o comportamento corrosivo foi discutido na sessão posterior aos testes de corrosão.

Tabela 9 Parâmetros de polarização potenciodinâmica das amostras de aço SAE 1020 não nitretado e nitretado à plasma, em soluções de EtOH e de EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Resultados	(EtOH)			EtOH +LiCl		
	SAE 1020	NG	NE	SAE 1020	NG	NE
OCP (mV vs EQR)	-92	-43	-27	-499	-131	-40
E <sub>corr</sub> (mV vs EQR)	-256	-111	-95	-580	-375	-346
j <sub>corr</sub> (A.cm <sup>-2</sup> ) (x10 <sup>-8</sup> )	1,5	1,5	1,5	2,1	1,6	0,95
Rp (Ω.cm <sup>2</sup> ) (x10 <sup>5</sup> )	16	16	17	3,4	9,0	12
r <sub>corr</sub> (mm.y <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-4</sup> )	1,8	1,8	1,8	2,5	1,9	1,1

Fonte: O autor

#### Considerações parciais:

Considerando-se outros trabalhos Li et al., (2010a); Mirjani et al., (2012) que utilizaram como meio corrosivo NaCl 3,5%, o comportamento de modo geral assemelha-se. O material com predominância de nitretos de fase ε-Fe<sub>2,3</sub>N (NE) apresentou uma melhor proteção contra corrosão, contudo é possível que com um tempo maior de exposição haja uma corrosão generalizada maior, principalmente no meio que foi adicionado LiCl como eletrólito suporte. As pesquisas de Mirjani, (2012) mostram que com o tratamento de nitretação a susceptibilidade a corrosão por pites é intensificada.

Na sessão 4.5 será mostrada a avaliação morfológica das amostras através dos resultados de MO e MEV, bem como a análise topográfica, onde poder-se-á inferir sobre a possibilidade de formação de pites.

#### 4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO SAE 1020 BRANCO E NITRETADO (NIT1, NIT2 E NIT3)

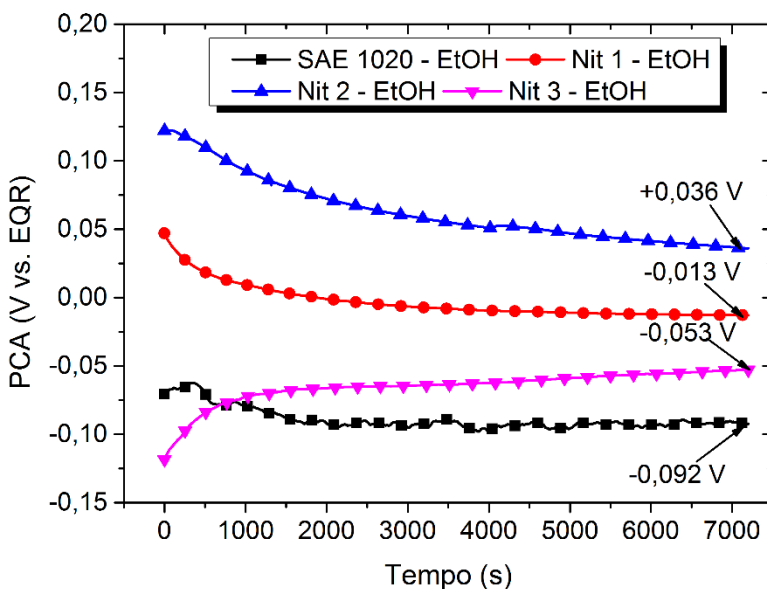
Nesta seção serão avaliados e comparados os eletrodos de aço SAE 1020 nitretados com modificação do parâmetro de frequência de deposição.

Para a investigação dos eletrodos de trabalho como anteriormente, utilizou-se os dois meios distintos, o EtOH e o EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 51 apresenta o gráfico de PCA para as três condições de nitretação em um meio de etanol combustível (EtOH).

Avaliando o gráfico percebe-se que conforme é elevado o valor de frequência de deposição, o potencial de estabilização desloca-se para valores mais negativos.

Figura 51 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH



Fonte: O autor

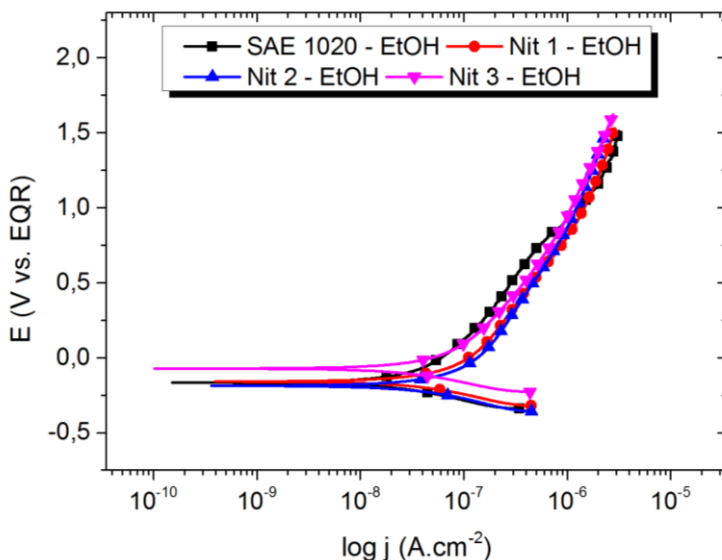
Todos os eletrodos em estudo mostraram melhor proteção contra corrosão, visto que os potenciais de estabilização entraram em equilíbrio em potenciais mais nobres quando comparados com o aço SAE 1020. Contudo, é notório que o eletrodo Nit3 que utiliza uma frequência de deposição de 150 kHz apresenta um PCA mais próximo do aço SAE 1020 branco, neste caso, mais ativo demonstrando uma menor proteção contra a corrosão.

Os valores de frequência de deposição distintos podem alterar a topografia da superfície, deste modo a proteção contra corrosão é

prejudicada. Observando os valores de potencial estacionário para as amostras investigadas, percebe-se que o eletrodo Nit2 apresenta o potencial de estabilização mais nobre quando comparados com os outros eletrodos,

As informações podem ser melhores explicadas através das curvas de polarização potenciodinâmica, Figura 52, e da extração dos valores de  $E_{\text{corr.}}$ ,  $j_{\text{corr.}}$ ,  $R_p$  e  $r_{\text{corr.}}$ , com a ajuda das curvas de Tafel que são obtidas com o software NOVA 1.11.

Figura 52 Polarização potenciodinâmica (PPD) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH



Fonte: O autor

Avaliando a Figura 52, verificou-se uma modificação no valor do potencial quando comparado com o PCA. Contudo, sabe-se que não é via de regra o potencial de corrosão ser igual ao valor do potencial de circuito aberto, pois no PCA obtêm-se o potencial com o tempo, já na PPD aplica-se uma perturbação de potencial e obtêm-se valores de corrente em função da área do eletrodo de trabalho.

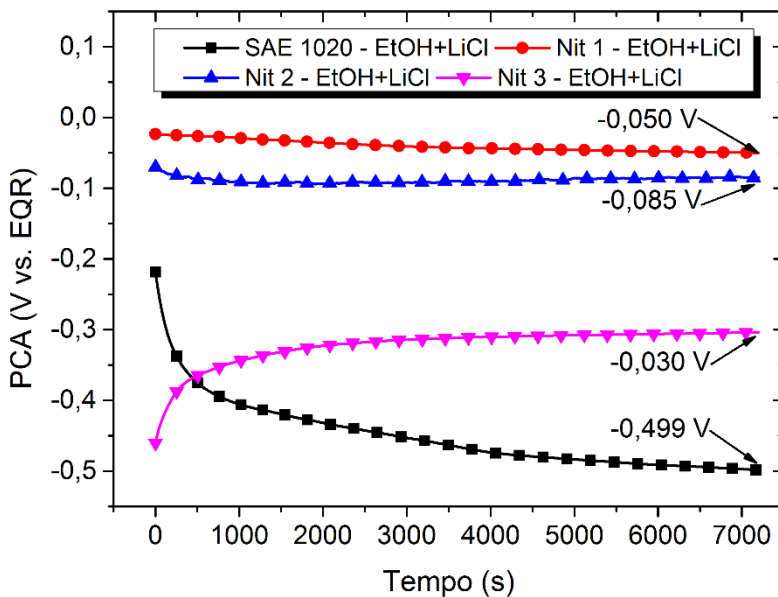
O gráfico mostrou inversão na cinética de corrosão, pois a amostra Nit3, produzida com uma frequência de deposição de 150 kHz apresentou  $E_{\text{corr.}}$  de -0,072 V, mais protegido que as amostras Nit1, Nit2 e o SAE 1020, que apresentaram valores de potencial de corrosão mais

ativos. Na Tabela 10 são apresentados estes valores de potencial de corrosão, assim como, densidade de corrente de corrosão, resistência a polarização e taxa de corrosão. Todos os valores obtidos sugerem que a nitretação utilizando frequência de deposição de 150 kHz (Nit3) apresenta uma melhor resistência à corrosão em EtOH.

Como já mencionado, a adição do cloreto de lítio ao etanol tem o objetivo de aumentar a condutividade do meio e obter uma melhor avaliação na resistência à corrosão dos materiais estudados. Além da adição do cloreto de lítio, também foram feitas alterações no sistema eletroquímico, inclusive utilizou-se um eletrodo de quase referência de aço SAE 316 a uma distância de aproximadamente 3 mm do eletrodo de trabalho para se obter resultados mais acurados.

Na Figura 53 são apresentados a varredura de PCA para as amostras de aço SAE 1020 branco, Nit1, Nit2 e Nit3 em EtOH+ LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 53 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Comparando-se os valores de potencial encontrados para o meio em EtOH+ LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com o meio somente de EtOH, é notória a

diferença, principalmente para a amostra de aço SAE 1020 branco e a amostra Nit2 que apresentaram potenciais de equilíbrio de  $-0,499$  V e  $-0,085$  V respectivamente para o meio (EtOH+LiCl  $0,1$  mol L<sup>-1</sup>), enquanto em meio somente de EtOH as duas amostras apresentaram potenciais de estabilização de  $-0,092$  V e  $+0,036$  V. Esta diferença na estabilização amostra/meio corrosivo está associada principalmente a mobilidade dos íons e elétrons no meio que elevam a condutividade elétrica do meio. Neste caso, pode-se dizer que há uma menor proteção contra corrosão em meio alcoólico salino com o tempo de exposição, pois os valores de potenciais demonstraram-se mais ativos.

No gráfico é perceptível que houve alteração no valor de potencial de equilíbrio da amostra Nit2, que saiu de um valor de  $+0,036$  V para  $-0,085$  V, ou seja, apresentou valor menos nobre e mais ativo em meio de EtOH+LiCl  $0,1$  mol L<sup>-1</sup>. Os outros materiais investigados mantiveram uma mesma ordem de potencial de equilíbrio, porém, apresentaram valores mais ativos e susceptíveis à corrosão como esperado.

Para uma confirmação e/ou avaliação melhor da resistência à corrosão foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica com uma varredura partindo-se de potenciais catódicos para valores mais anódicos em relação ao PCA. Na Figura 54 são apresentados as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3.

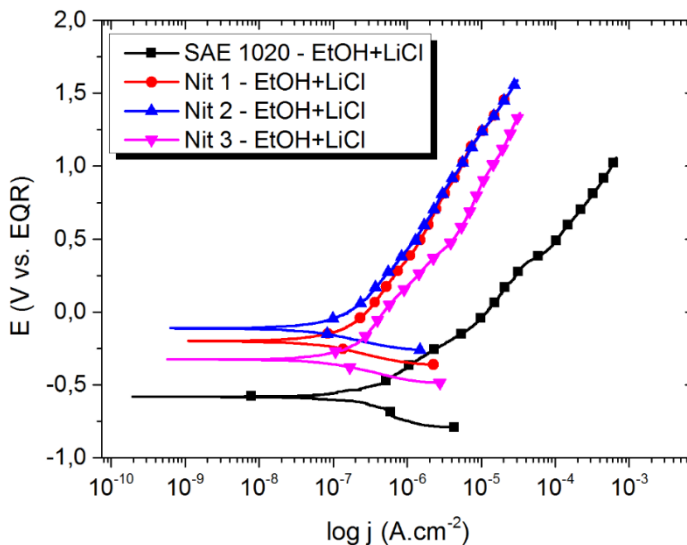
Observa-se alteração no comportamento de proteção contra corrosão quando compara-se com a análise de PCA. As curvas apresentaram os seguintes potenciais de corrosão,  $-0,580$  V,  $-0,196$  V,  $-0,109$  V e  $-0,324$  V para o SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 respectivamente.

Estas modificações nos parâmetros de corrosão podem ser correlacionado com a topografia da superfície de cada amostra, criada durante o tratamento termoquímico, cujos parâmetros de frequência de deposição são distintos

Avaliando-se os resultados obtidos com as curvas de Tafel e apresentados na Tabela 10, verifica-se que a taxa de corrosão é muito pequena em ambos os meios de corrosão utilizados, mas que há uma tendência de proteção melhor para a amostra Nit2, em meio salino, que foi tratada termoquimicamente com uma frequência pulsada de  $100$  kHz. Algumas conclusões podem ser melhor esclarecidas com as análises topográficas das superfícies, que serão apresentadas nas sessões posteriores.



Figura 54 Polarização potenciodinâmica (PPD) para o aço SAE 1020, Nit1, Nit2 e Nit3 em meio de EtOH+ LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Tabela 10 Parâmetros de polarização potenciodinâmica das amostras de aço SAE 1020 não nitretado e nitretado à plasma (Nit1, Nit2 e Nit3), em solução EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Resultados	(EtOH)				EtOH + LiCl			
	SAE 1020	Nit1	Nit2	Nit3	SAE 1020	Nit1	Nit2	Nit3
OCP (mV vs EQR)	-92	-13	+36	-53	-499	-50	-85	-30
E <sub>corr</sub> (mV vs EQR)	-256	-162	-182	-72	-580	-196	-109	-324
j <sub>corr</sub> (A.cm <sup>-2</sup> ) (x10 <sup>-8</sup> )	1,5	1,6	2,3	1,4	2,1	4,0	3,3	5,6
R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> ) (x10 <sup>6</sup> )	1,6	1,9	1,8	2,2	3,4	8,7	9,7	6,7
r <sub>corr</sub> (mm.y <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-4</sup> )	1,8	1,9	2,7	1,6	2,5	4,7	3,9	6,5

Fonte: O autor

### Considerações parciais:

O estudo do tratamento termoquímico de nitretação a plasma com variações da frequência pulsada de deposição, mostrou através dos resultados dos ensaios de corrosão, que há mudanças nos mecanismos de corrosão devido as possíveis alterações topográficas referentes as frequências de deposição distintas. No entanto, há também a influência do meio corrosivo, neste caso, o etanol puro e o etanol com a mistura do cloreto de lítio para obter-se uma melhor condutividade do meio.

A investigação utilizando-se meios de corrosão distintos, mostrou modificação nos valores dos parâmetros de corrosão para as amostras estudadas, o que indica que o meio com cloreto de lítio é mais agressivo que o etanol puro, sabendo-se que o mesmo apresenta em torno de 4% v/v de água e possivelmente outros contaminantes. Contudo, acredita-se que a topografia modificada pode influenciar na resistência à corrosão. Para tal, na seção de avaliação de morfologia das amostras antes e após os ensaios de corrosão será possível avaliar-se a interferência dos parâmetros utilizados na resistência à corrosão para confirmar qual condição protege mais contra a corrosão.

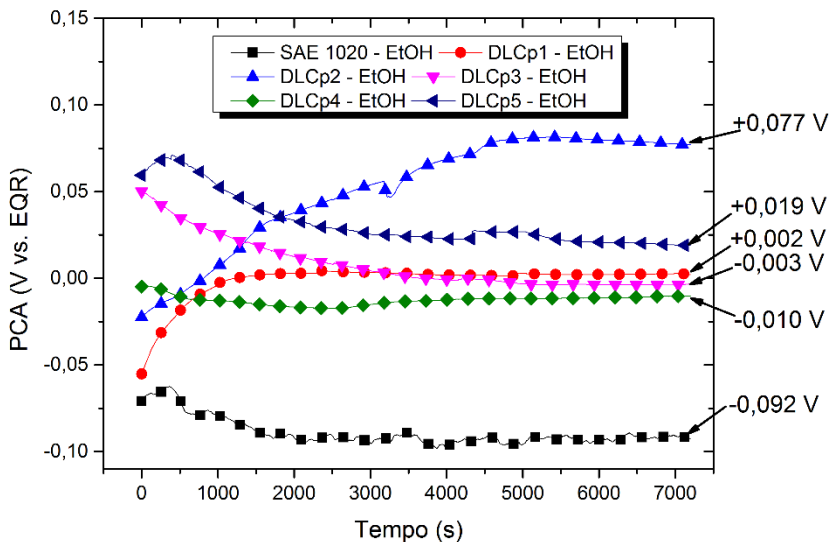
#### 4.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO NITRETADO COM DEPOSIÇÃO DE FILME DLC

Nesta seção são apresentados os resultados das análises de resistência à corrosão para os filmes DLCs, apresentando-se os resultados encontrados nas análises de PCA e EIE.

Na Figura 55 são apresentados os potenciais de circuito aberto para os filmes DLCs e para o aço SAE 1020 em meio de EtOH.

Os valores de PCA mostraram que os filmes DLCs apresentam potenciais de equilíbrio mais nobres quando comparados com o aço SAE 1020. Entre os filmes DLCs há pequena variação de potencial, destacando-se o DLCp2 que apresentou ordem de grandeza maior, contudo como o PCA avalia o potencial em função do tempo, existe a possibilidade desse potencial de equilíbrio variar, visto que há um princípio de decaimento de potencial ao término de 7200 s, valor este tomado como padrão após vários testes de estabilização do sistema eletroquímico imposto neste trabalho.

Figura 55 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH).



Fonte: O autor

Não é possível afirmar que a variação dos parâmetros de deposição dos filmes estão influenciando na resistência a corrosão, contudo convém ressaltar a condição de trabalho do filme DLCp2, onde foi aplicada uma frequência pulsada de deposição intermediária de 100 kHz e uma potência de deposição de 1174 W. Esta é uma condição de trabalho onde a temperatura de processamento mantém-se bem estável, o que é muito bom para manter a estrutura química do filme DLC.

A Figura 56 mostra os resultados de espectroscopia a varredura de impedância eletroquímica para os filmes DLCs e Aço SAE 1020 através do diagrama de Nyquist.

Para melhor análise em altas frequências é apresentado um zoom do início do diagrama. Há a formação de um semicírculo, este semicírculo diz respeito a transformações muito rápidas que acontecem na superfície dos materiais estudados. Este semicírculo é muito característico da oxidação do meio etanol, visto que o mesmo aparece para todos os filmes e também para o aço SAE 120, contudo há um deslocamento no final do arco, que pode ser atribuído a distância entre eletrodo de trabalho e pseudo eletrodo, embora tenha-se tentado manter os eletrodos a uma distância de 3 mm para todos os testes de EIE. Em outros trabalhos este primeiro arco encontrado é atribuído ao

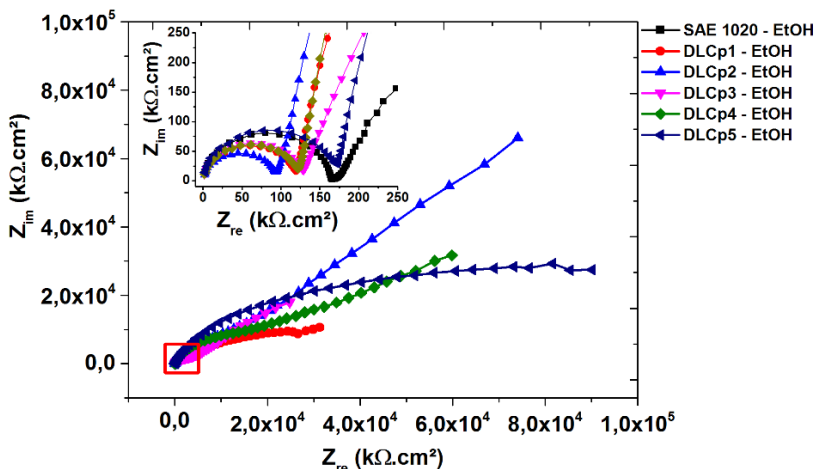
comportamento capacitivo/resistivo dos meios orgânicos (BANÁS et al., 2009; FAIDI, JONES e SCANTLEBURY, 1987; SANTOS, PANOSSIAN e PIMENTA, 2010).

O segundo arco observado, ao qual não toca o eixo x, pode ser relacionado a interface metal, filme DLC/etanol, pois há um aumento nos valores de  $Z_{im}$  (impedância imaginária). Percebe-se que comparando todos os filmes DLCs com o aço SAE 1020, é notório a diferença dos valores de impedância, ou seja, valores bem maiores, que indicam uma melhor resistência a corrosão.

A modificação observada nos diagramas de Nyquist também sugere uma possível formação de uma camada de oxido, pois há presença de oxigênio, além do percentual de água contido no etanol. Existe também a possibilidade de outras reações de ordem orgânica.

Contudo, observa-se também que os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentam valores de impedância maiores sugerindo uma melhor proteção contra a corrosão para os mesmos. No entanto, também é possível afirmar que todos os filmes estudados neste trabalho protegem muito contra a corrosão, visto que os valores de impedância estão todos dentro da mesma ordem de grandeza.

Figura 56 Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH).

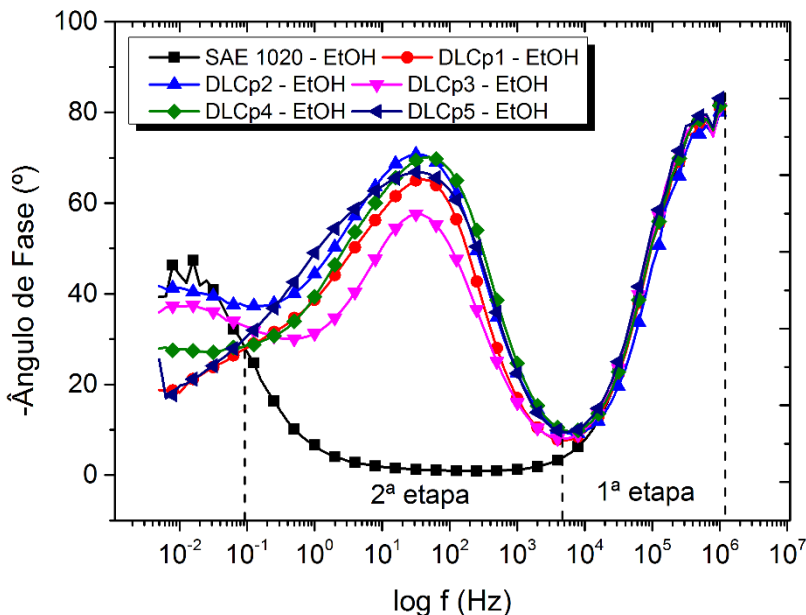


Fonte: O Autor

Como complemento aos diagramas de Nyquist, os dados dos testes de EIE foram tratados para obter-se os diagramas de Bode fase e Bode módulo, apresentados nas Figuras 57 e 58.

Novamente, verificou-se grande diferença entre o aço SAE 1020 e os filmes DLCs estudados. Nota-se, na Figura 57 através do diagrama Bode fase, que a segunda etapa não aparece, respeitando assim o processo eletroquímico, pois esta segunda etapa diz respeito a atuação de proteção gerada pelo filme DLC. Este processo de proteção e ou passivação inicia-se em frequências em torno de  $10^3$  Hz estendendo-se até  $10^{-2}$  Hz, com variação de ângulo de fase de  $57^\circ$  para  $71^\circ$  para os filmes DLCs. Percebe-se similaridade entre os processos, contudo acredita-se que os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentam melhor proteção contra a corrosão.

Figura 57 Diagramas Bode fase para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH).

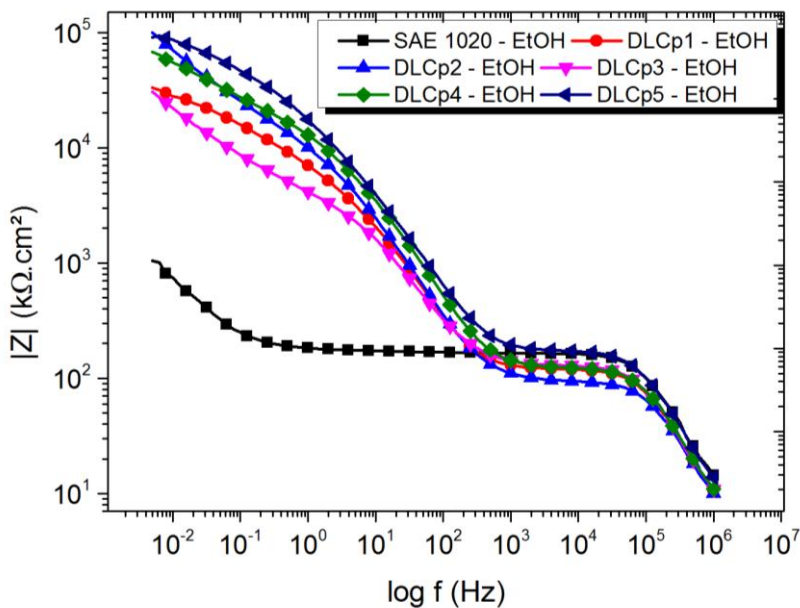


Fonte: O autor

As considerações anteriores também podem ser justificadas com o auxílio do diagrama Bode módulo (Figura 58) que apresenta os valores de impedância em módulo pela frequência. É notório o aumento

de impedância para valores de frequências menores, percebendo-se que os filmes anteriormente citados apresentam uma maior impedância em frequências menores, onde a dificuldade para obter dados relevantes começa tornar-se difícil. Preocupado com essa dificuldade, foram feitas alterações na montagem do sistema eletroquímico, onde, fez-se uma aproximação do pseudoeletródo de aço SAE 316 (EQR) ao eletrodo de trabalho, ou seja, utilizou-se somente dois eletrodos no sistema. Estas alterações possibilitaram obter dados menos dispersos.

Figura 58 Diagramas Bode módulo para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível (EtOH)



Fonte: O autor

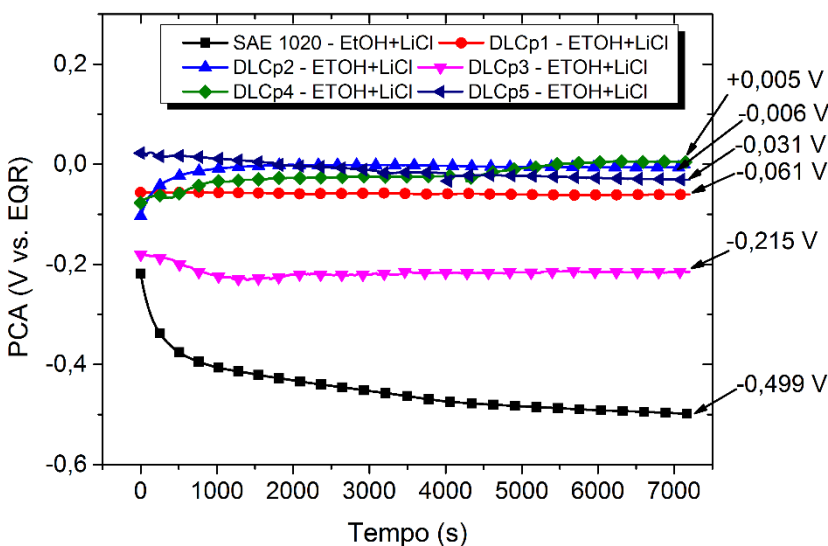
As análises observadas para os testes de EIE vão ao encontro de outros estudos que observaram constantes de fases no sistema eletroquímico, sugerindo possíveis reações relacionadas ao eletrodo, adsorção de espécies ou a formação de camada de oxido na superfície do metal e filme DLC.

Para o aço SAE 1020 o trecho linear observado pode ser atribuído à difusão do oxigênio ou produtos de corrosão solúveis.

Na Figura 59 são apresentados as análises de PCA para os cinco filmes de DLC e para a matriz de aço SAE 1020.

Os valores de PCA mostraram-se muito similares para os filmes DLCp1, DLCp2, DLCp4 e DLCp5, com valores de potencial de equilíbrio em torno de  $-0,061$  V,  $-0,006$  V,  $+0,005$  V e  $-0,031$  V respectivamente. Percebeu-se que os filmes DLCs que apresentaram seu equilíbrio meio/eletrodo de trabalho similares, foram os filmes com frequência pulsada de deposição de 50 a 100 kHz. Este potencial de equilíbrio obtido em valores mais nobres, quando comparados com aço SAE 1020 branco, indicam que a frequência pulsada de deposição do filme pode influenciar na proteção contra corrosão. A confirmação de tal afirmação é sustentada ao compararmos também com o filme DLCp3, que foi depositado com frequência pulsada de 150 kHz. O mesmo apresentou um potencial de equilíbrio de  $-0,215$  V, neste caso, um potencial mais ativo.

Figura 59 Potencial de circuito aberto (PCA) para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em meio de EtOH+LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: O autor

O estudo de BHOLA e colaboradores, (2011), diz que contaminantes no etanol podem influenciar consideravelmente na resistência à corrosão dos metais. Em seu estudo foi avaliado a influência de percentuais diferentes de água no etanol, estes percentuais

distintos podem aumentar a oxigenação do meio e também a condutividade (BHOLA et al., 2011). Neste trabalho, a contribuição para o aumento de condutividade do meio está no LiCl, contudo este aumento da condutividade pode estar potencializando uma diminuição na proteção contra a corrosão.

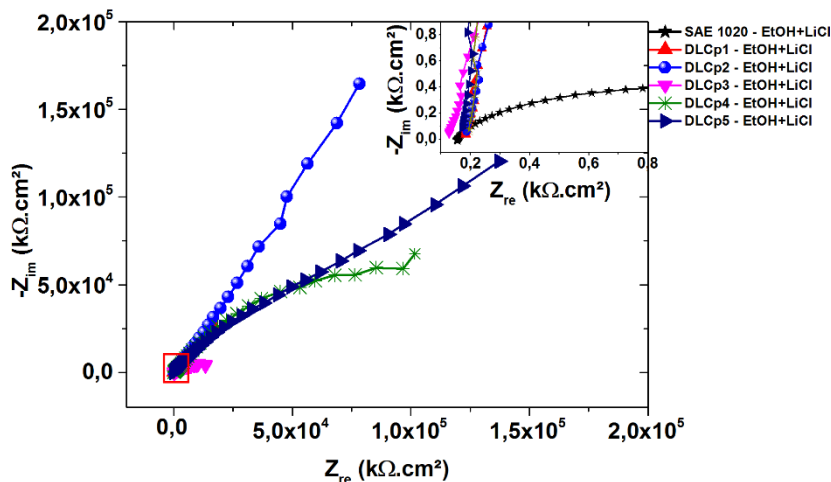
Ainda que haja uma elevação da condutividade do meio, a resistência a transferência de carga na superfície dos eletrodos de DLCs pode ser considerada bem elevada quando comparadas com o aço SAE 1020, pois os valores de PCA são mais nobres.

Na Figura 60 são apresentados os resultados da EIE, através do diagrama de Nyquist para as amostras com filmes DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4, DLCp5 e para o aço SAE 1020, em etanol combustível com LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Para avaliar o comportamento eletroquímico em altas frequências, utilizou-se um zoom no início do gráfico

Ao avaliar-se o diagrama percebe-se que o arco inicial, visto quando se utilizou somente etanol, desapareceu. Acredita-se que devido a adição do ânion cloreto o sistema passou a apresentar um comportamento resistivo devido a presença do eletrólito (LiCl)

Figura 60 Diagramas de Nyquist para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível, com LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

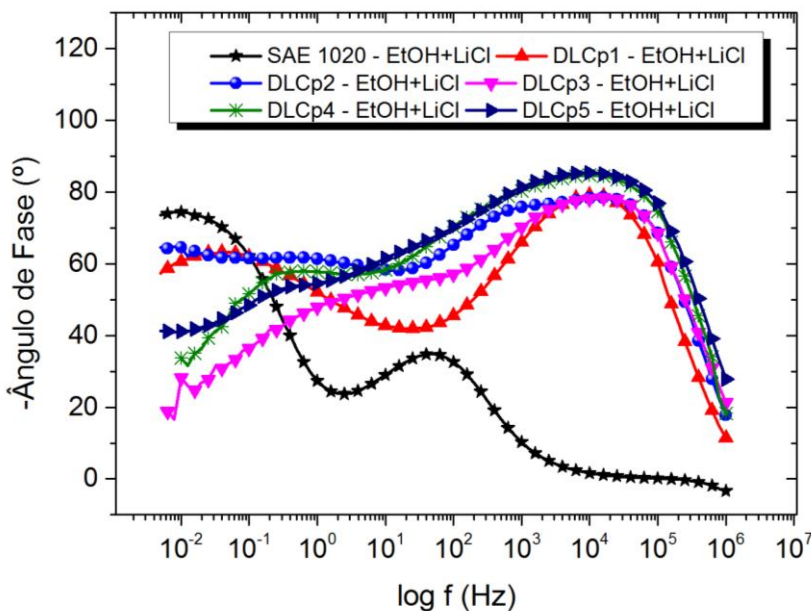


Observou-se que os materiais estudados, principalmente os cinco filmes DLCs apresentam elementos de fase constante conectados em paralelo com as resistências eletrolíticas em seus circuitos equivalentes.

Não foi possível utilizar o mesmo circuito equivalente para todos filmes, estas diferenças podem estar ligadas as modificações na estrutura química dos filmes DLCs obtidos. Estas modificações podem ser atribuídas a porosidades e/ou imperfeições no filme DLC, assim como modificações topográficas, mesmo que não demonstrem modificações extremas de topografia.

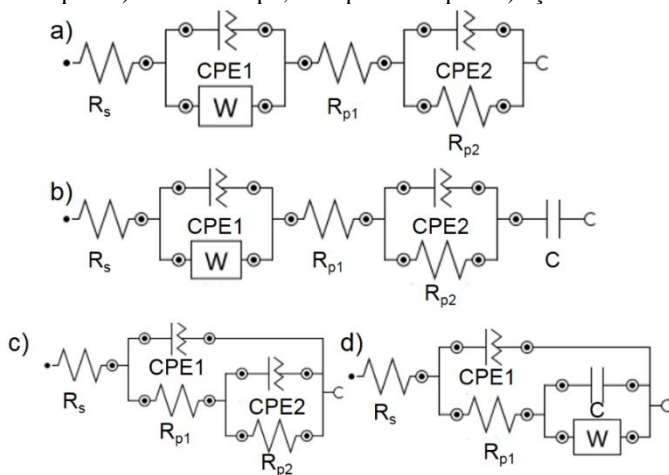
Na Figura 61 é ilustrado o diagrama Bode fase, percebe-se pequenas modificações nos diagramas, principalmente na segunda etapa do diagrama, em frequências menores, onde sempre há uma dispersão maior. Estas modificações, mesmo que pequenas atuam de forma diferente causando alterações no fit das curvas utilizadas para obter os circuitos equivalentes (Figura 62).

Figura 61 Diagramas Bode fase para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível, com LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Figura 62 circuitos equivalentes para os filmes DLCs: a) filme DLCp1, b) filme DLCp2 e c) filmes DLCp3, DLCp4 e DLCp5 e d) aço SAE 1020



Fonte: O autor

Os resultados dos testes de EIE para os filmes DLCs foram trabalhados para se definir circuitos elétricos equivalentes, ilustrados na Figura 62. Os valores dos componentes estão apresentados na Tabela 12. Os filmes DLCp1 e DLCp2 apresentaram em seus circuitos equivalentes, seis e sete componentes, e os filmes DLCp3, DLCp4 e DLCp5 utilizaram o mesmo circuito equivalente com 5 componentes. Todos os filmes revelaram a presença de dois elementos de fase constante (CPE). No entanto, os filmes DLCp1 e DLCp2 revelaram a presença da componente de Warburg (W).

Baseado nos valores obtidos para as componentes dos circuitos equivalentes, apresentados na Tabela 11, percebe-se uma grande similaridade nos valores para os cinco filmes DLCs. Neste caso, os resultados vão ao encontro das investigações e caracterizações topográficas obtidas após os testes de corrosão, que mostraram que os filmes DLCs não apresentam corrosão evidente.

Conforme descrito anteriormente, todos os filmes apresentaram dois elementos de fase constante, a primeira etapa no circuito equivalente corresponde a resistência devida ao revestimento – capacitância do revestimento que é influenciada também por uma componente linear em baixas frequências, a impedância de Warburg, para os filmes DLCp1 e DLCp2. Esta impedância de Warburg, geralmente está relacionado a processos de difusão (CHEN, WANG e

ZHANG, 2014; Li et al., 2015; YILMAZ, HAPÇI e ORHAN, 2015). Neste caso acredita-se que o processo de difusão possa ser atribuído ao transporte do meio (EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) através dos defeitos (porosidade) gerados no filme DLC.

Tabela 11 Valores dos elementos componentes do circuito equivalente da Figura 62

Amostra	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p1</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p2</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )	CPE1/n1 (nMho)	CPE2/n2 (nMho)	W (nMho)
SAE 1020	194	1660	-----	275	4,28E <sup>-5</sup> 0,71	-----	3,33E <sup>-5</sup>
DLCp1	99,2	99,2	1,3E <sup>9</sup>	-----	1,97E <sup>-3</sup> 0,8	1,5E <sup>-4</sup> 0,9	8,0E <sup>-4</sup>
DLCp2	105	105	3,1E <sup>9</sup>	2,6E <sup>-3</sup>	1,75E <sup>-4</sup> 0,9	1,77E <sup>-4</sup> 0,9	4,2E <sup>-4</sup>
DLCp3	157	7,6E <sup>4</sup>	2,2E <sup>11</sup>	-----	8,3E <sup>-5</sup> 0,9	1,36E <sup>-3</sup> 0,5	-----
DLCp4	237	1,31E <sup>10</sup>	2,91E <sup>12</sup>	-----	3,8E <sup>-5</sup> 0,95	2,4E <sup>-4</sup> 0,63	-----
DLCp5	215	4,5E <sup>9</sup>	7,6E <sup>12</sup>	-----	2,2E <sup>-6</sup> 0,97	2,2E <sup>-4</sup> 0,55	-----

Fonte: O autor

Na segunda etapa do circuito equivalente acredita-se que o sistema eletroquímico esteja atuando na interface, onde percebe-se uma resistência interfacial – pela capacitância da interface. No circuito equivalente foram utilizados elementos de fase constantes, ao invés de capacitores puros, pois o deslocamento de fase do capacitor é diferente de -90°. Sabe-se que quando o CPE apresenta a constante  $n$  igual a 1, corresponde a um capacitor (HSU, C.H. e MANFELD, 2001). Nos resultados obtidos verificou-se que os CPE1 e CPE2 apresentaram valores de  $n$ , que variam em torno 0,6 a 0,9. Neste caso temos a atuação de um capacitor que não é puro e que é influenciado por reações do sistema eletroquímico estudado, em relação as heterogeneidades da superfície, tal como, rugosidade, geometria e porosidade do eletrodo.

Contudo, é notório, assim como no diagrama de Nyquist, que todos os filmes DLCs apresentam uma maior resistência à corrosão quando comparado com o aço SAE 1020. Também é perceptível que os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentam melhor comportamento de proteção contra a corrosão.

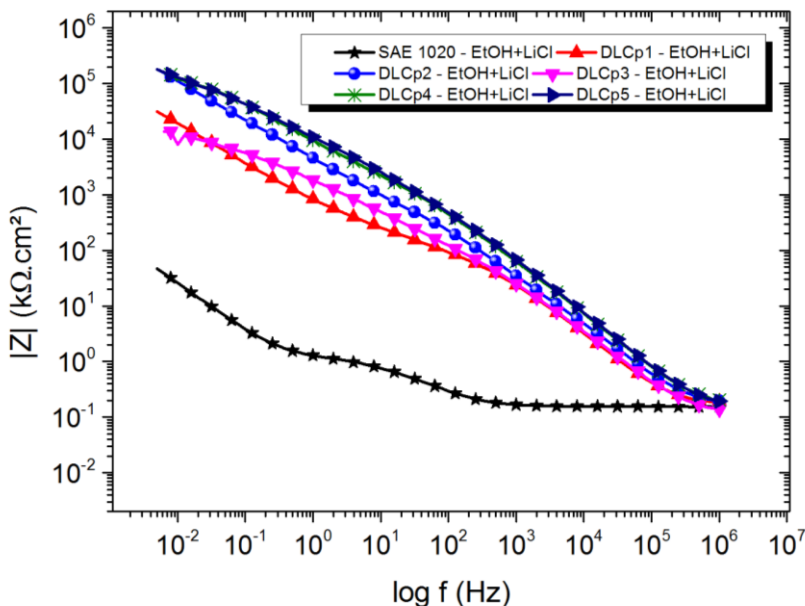
Observou-se, pela Figura 61, que para o aço SAE 1020 em frequências em torno de  $10^2$  e  $10^1$  forma-se o primeiro arco capacitivo, com valor de ângulo de fase em torno de  $34^\circ$ , correspondendo provavelmente a adsorção dos ânions de cloreto de lítio. Este comportamento não foi observado para o aço SAE 1020 testado somente com EtOH. Em frequências menores, em torno de  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  observa-se uma elevação no valor de ângulo de fase até  $74^\circ$ , na presença do LiCl, evidenciando assim o processo de corrosão do aço SAE 1020.

Através da montagem do circuito equivalente (Figura 62 d)) para o aço SAE 1020, foi possível confirmar as diferenças observadas nos gráficos de Nyquist e Bode, onde realmente os valores de resistência a polarização, capacitância e Warburg (Tabela 11), mostraram que o aço SAE 1020 está muito menos protegido contra a corrosão quando comparado com as amostras revestidas com os filmes DLCs.

Para os filmes DLCs este processo de corrosão não pode ser observado, neste caso, acredita-se que a proteção contra corrosão é bem efetiva. A Figura 61 mostra que a adsorção do LiCl é antecipada para altas frequências e os valores dos ângulos de fase variam de  $74^\circ$  a  $85^\circ$ . Contudo, em baixas frequências há quase que uma linearidade no ângulo de fase, comprovando que há corrosão é mínima ou negligenciável. Estas considerações corroboram com as avaliações observadas por Banas J. e colaboradores, (2009), que afirmam que cloretos em baixos potenciais, neste caso, nos ângulos de fase observados, apresentam influencia insignificante no sistema eletroquímico.

Para confirmar os resultados observados nos diagramas de Nyquist e Bode fase, verificou-se os resultados do módulo de impedância pela frequência através do diagrama Bode módulo, ilustrado na Figura 63.

Figura 63 Diagramas Bode módulo para o aço SAE 1020, DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 em etanol combustível, com LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor

Assim como observado para as análises obtidas em etanol, os filmes DLCs apresentam excelente proteção contra corrosão, no entanto, quando adiciona-se o LiCl ao etanol como eletrólito, a condutividade do meio é aumentada e consequentemente a impedância sofre diminuição devido as reações causadas pelo EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Contudo, estas alterações são muito pequenas, confirmando que os filmes DLCs apresentam ótima proteção contra corrosão em EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. E que também os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentaram uma melhor proteção contra corrosão.

Considerações parciais:

De modo geral, os revestimentos DLC podem apresentar poros. Estes poros podem ser abertos ou fechados, permitindo assim, que o meio corrosivo difunda-se no revestimento. Sabe-se que um revestimento com menor área específica diminui a propagação da corrosão, que é maior quando o revestimento apresenta defeitos em sua

estrutura e/ou superfície. Neste estudo, onde foram avaliados os filmes DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5, verificou-se que os filmes DLCp1, DLCp2 e DLCp3 apresentaram uma certa porosidade, que só foi possível observar através das micrografias da superfície geradas pelo MEV. No entanto, esta porosidade não apresentou conexão com a camada nitretada, muito menos com o substrato, pois os filmes mostraram boa resistência à corrosão. Ao contrário se houvesse alguma conexão do meio corrosivo com o substrato, o processo de corrosão aconteceria devido a diferença de potencial entre o meio corrosivo e o substrato.

Acredita-se que, apesar da porosidade, os parâmetros de processo de deposição dos filmes alteraram a estrutura química, elevaram a espessura de camada do filme e selaram melhor os poros, tornando difícil a penetração dos meios corrosivos.

Todas as intervenções citadas ajudam a diminuir a interface do revestimento, causando um bloqueio dos íons e ou espécies corrosivas, reduzindo desta forma os defeitos e assim melhorando consideravelmente a resistência à corrosão dos cinco filmes DLCs, dando ênfase para os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5.

#### 4.5 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA

Nesta sessão são apresentadas as análises microestruturais utilizando-se microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análise da topografia com interferometria de luz branca.

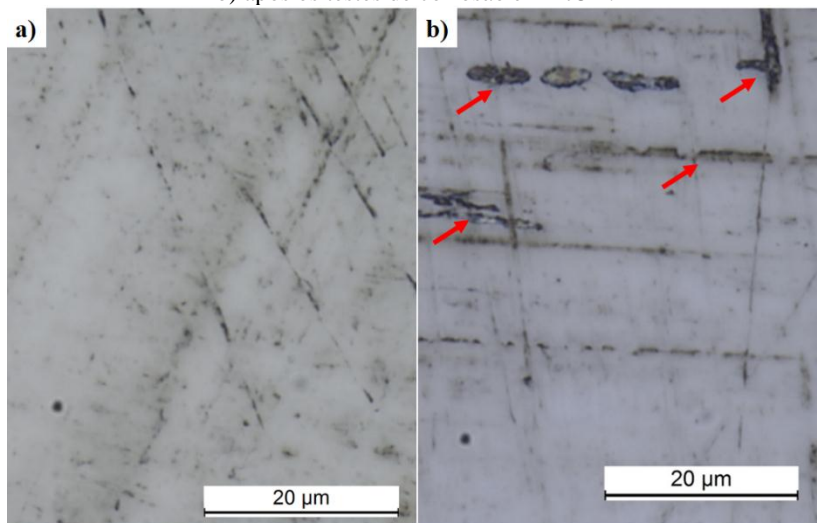
Com estas análises foi possível verificar se a corrosão observada apresenta características de corrosão generalizada ou localizada, com concentração de pites, e ainda avaliar se a perda de material, devido a ação corrosiva, é muito profunda.

##### **4.5.1 Análise de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Tratamentos de Nitretação a plasma**

A análise morfológica dos pontos de corrosão foram avaliados através do uso das técnicas de MO e MEV. Inicialmente a inspeção foi feita visualmente e conforme percebeu-se a dificuldade na identificação de pontos de corrosão, foram utilizados aumentos maiores. Na Figura 64 a) e b) são apresentados as microestruturas do aço SAE 1020 antes e após testes de corrosão. Analisando as imagens é perceptível uma modificação na morfologia da superfície para a imagem com identificação b). Nota-se que os pontos de corrosão seguem ou

concentram-se em linha reta, esta ordenação deve-se as condições da amostra, a mesma foi avaliada sem nenhum tratamento de superfície, ou seja, está somente retificada. Neste caso a morfologia dos pontos de corrosão deve-se a concentração do meio corrosivo em locais onde há defeitos de superfície mais evidentes.

Figura 64 Microscopia óptica do aço SAE 1020 a) antes dos testes de corrosão e b) após os testes de corrosão em EtOH.



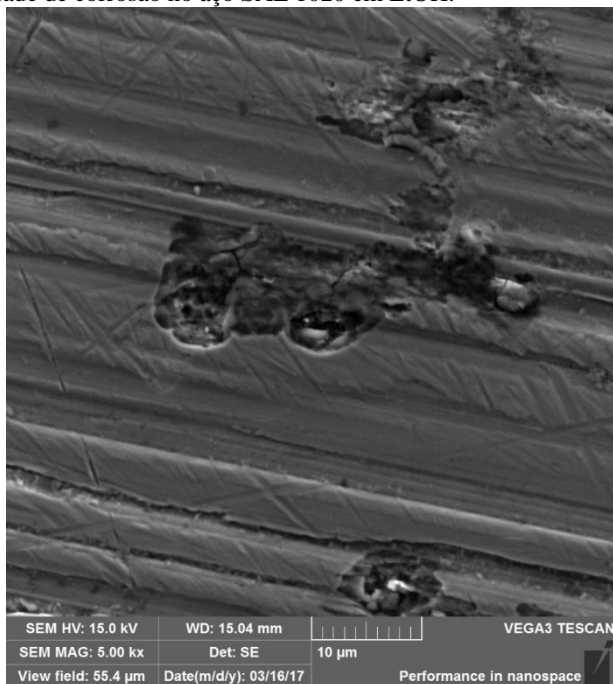
Fonte: O autor

Para uma análise mais acurada da superfície, após os testes de corrosão utilizou-se as micrografias obtidas em MEV, onde é possível avaliar a profundidade da corrosão observada. A Figura 65 apresenta uma micrografia obtida em MEV com um aumento de 5000 vezes. Conforme observado na Figura anterior, há a formação de pontos de corrosão com uma certa profundidade, no entanto, não é possível afirmar que há formação de pites com grande profundidade.

Os resultados confirmam as análises de corrosão, que demonstraram uma menor proteção contra a corrosão para o aço SAE 1020 branco. Sabe-se, após um longo tempo de estudo do meio corrosivo aplicado neste trabalho, que o mesmo apresenta dificuldade na condutividade o que interfere em uma melhor avaliação da corrosão, contudo o mesmo mostrou-se atuante nos mecanismos de corrosão, ou seja, com um tempo maior de exposição a corrosão apresentada no aço

SAE 1020 pode tornar-se drástica para componentes utilizados em equipamentos e máquinas.

Figura 65 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentam maior profundidade de corrosão no aço SAE 1020 em EtOH.



Fonte: O autor

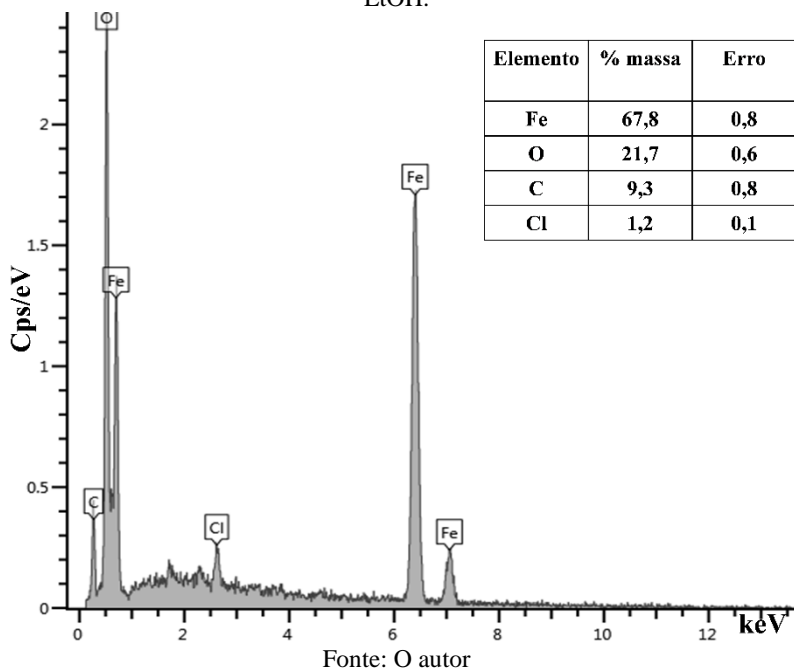
Utilizando-se as análises obtidas no MEV, fez-se uma varredura dos pontos de corrosão com uma análise qualitativa e semi-quantitativa para obter-se os elementos químicos constituintes observados nos pontos de corrosão. A Figura 66 apresenta o espectro do ponto de corrosão, no qual, nota-se um percentual em torno de 21% de oxigênio e um resíduo de cloro em torno de 1%, este percentual de cloro pode ser um contaminante do próprio EtOH, mas para tal afirmação seria necessário uma investigação mais acurada do próprio meio corrosivo.

Sabe-se que o etanol combustível pode conter contaminantes em virtude de seu método de produção e até em consequência do transporte e armazenamento do mesmo. A ANP apresenta a resolução de N°7, de 9.2.2011-DOU 19.2.2011 que especifica as características e limites de impurezas que podem conter o etanol combustível. Neste trabalho,



controlamos e/ou observamos somente o percentual alcoólico e a condutividade.

Figura 66 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão do aço SAE 1020 em EtOH.

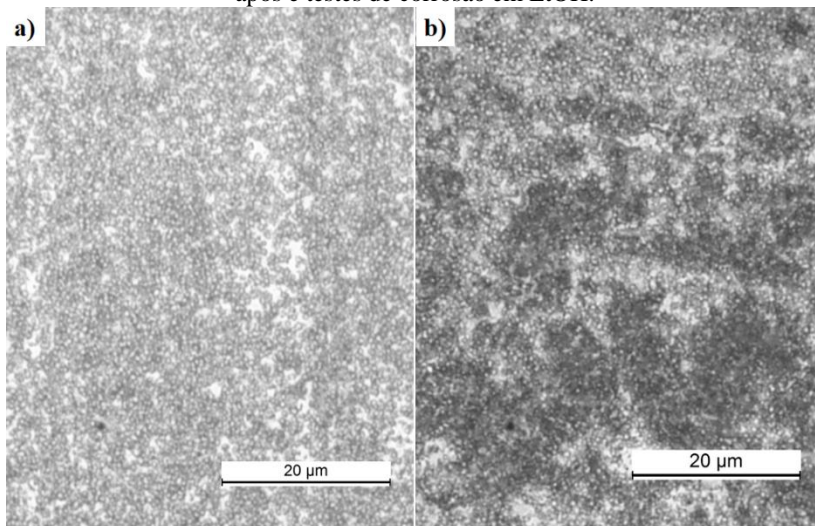


Como o objetivo do trabalho é avaliar o comportamento do aço SAE 1020 e também de possíveis tratamentos de superfície que venham a melhorar a proteção contra a corrosão desse aço de aplicação geral e baixo custo, avaliou-se o comportamento de proteção contra a corrosão, do mesmo, após tratamento termoquímico de nitretação a plasma para a obtenção das fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N monofásicas. A investigação da resistência à corrosão da superfície apresentada na Figura 67 diz respeito a amostra NG ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N).

Comparando-se as imagens antes e após os testes de corrosão, percebe-se uma diferença de cor na imagem da Figura 67 b), o que se acredita ser uma corrosão generalizada da superfície nitretada. Aparentemente não há uma profundidade na corrosão, no entanto, para garantir que a mesma apresenta uma maior resistência à corrosão que o ao SAE 1020 branco é necessário se analisar a profundidade e os

produtos de corrosão nos locais mais escuros observados na microestrutura da superfície.

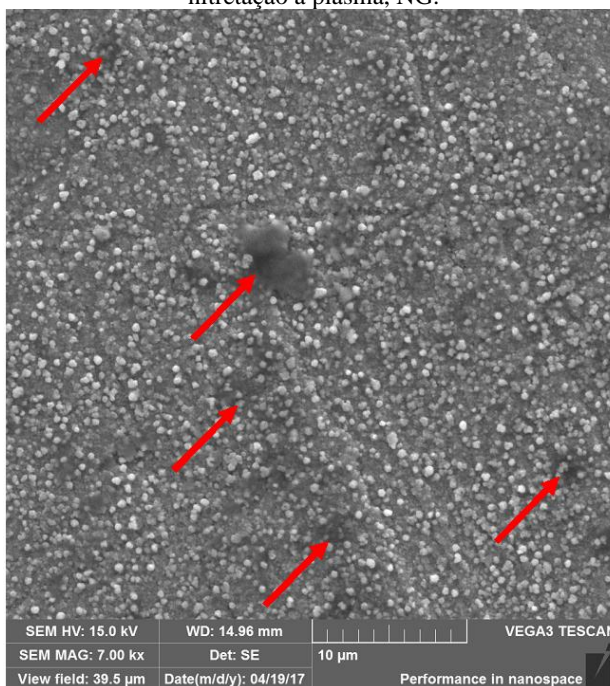
Figura 67 Microscopia óptica da amostra NG a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH.



Fonte: O autor

A imagem obtida em MEV apresentada na Figura 68, identifica alguns pontos proeminentes, que são identificados pelas setas. Estes pontos observados são alguns dos pontos de corrosão observados nas imagens obtidas em MO. A profundidade observada é muito pequena, indício de que a corrosão é generalizada e pouco agressiva, demonstrando a proteção contra a corrosão, contudo também é possível relacionar esta resistência à corrosão a baixa condutividade do meio (CAVALCANTI et al., 1987; FAIDI, JONES e SCANTLEBURY, 1987; SANTOS, PANOSSIAN e PIMENTA, 2010; SOUZA et al., 1987).

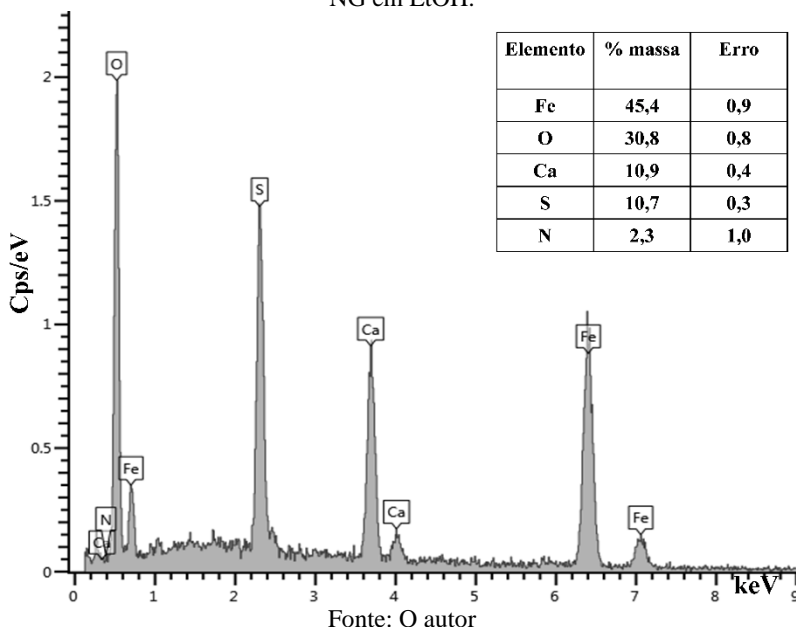
Figura 68 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão observada na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NG.



Fonte: O autor

Observou-se no espectro apresentado na Figura 69, a presença de 30% em massa de oxigênio, 10% de S e em torno de 2% de nitrogênio, neste caso acredita-se que mesmo com uma baixa condutividade o EtOH apresenta indícios de corrosão pois, há uma diminuição no percentual de nitrogênio, indicando que a corrosão está acontecendo. Esta corrosão pode ser considerada branda, mas também com o tempo pode tornar-se mais drástica. Quando associa-se o tempo, leva-se em consideração outros mecanismos gerados pelo meio EtOH, tal como, a absorção de água do meio externo, fato este, que gera contaminações do meio com o tempo.

Figura 69 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da amostra nitretada NG em EtOH.



Com relação a resistência à corrosão, a avaliação morfológica das amostras NG convergem para os resultados de resistência à corrosão observados nos gráficos de PPD obtidos nos testes de corrosão. Neste caso, a nitretação a plasma NG apresentou uma proteção à corrosão mais eficiente que o aço SAE 1020 branco.

Conforme descrito em parágrafos anteriores, fez-se duas condições de nitretação para obter-se duas fases distintas e monofásicas, no entanto, o segundo tratamento de nitretação a plasma, busca-se a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (NE). Não é possível saber exatamente se há uma fase monofásica, pois como estamos tratando de uma camada, a camada mais externa pode ser 100 % de fase épsilon. Contudo, com um resfriamento rápido para se tentar estabilizar a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N obteve-se uma predominância desta fase.

Assim sendo, também fez-se um estudo da resistência à corrosão da amostra NE, comparando-a com o aço SAE 1020 branco e também com as amostras com fase monofásica  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (NG).

Na Figura 70 são apresentadas as imagens antes e após testes de corrosão para a amostra NE. Constatou-se alterações na superfície da amostra conforme visto na imagem b) desta Figura. Estas alterações

sugerem uma corrosão generalizada também, porém, menos pronunciadas que para as amostras NE.

De modo geral, este estudo resgata alguns conceitos que foram investigados e estudados nas décadas de 80 e 90. Ao correlacionar a corrosão encontrada, mesmo que pequena, com o meio (EtOH) utilizado, é possível encontrar algumas especificidades, tal como a corrosão por pite encontrada no trabalho de Cavalcante e colaboradores, que investigou o efeito da água, sulfato e o pH no comportamento corrosivo de um aço carbono em solução de etanol.

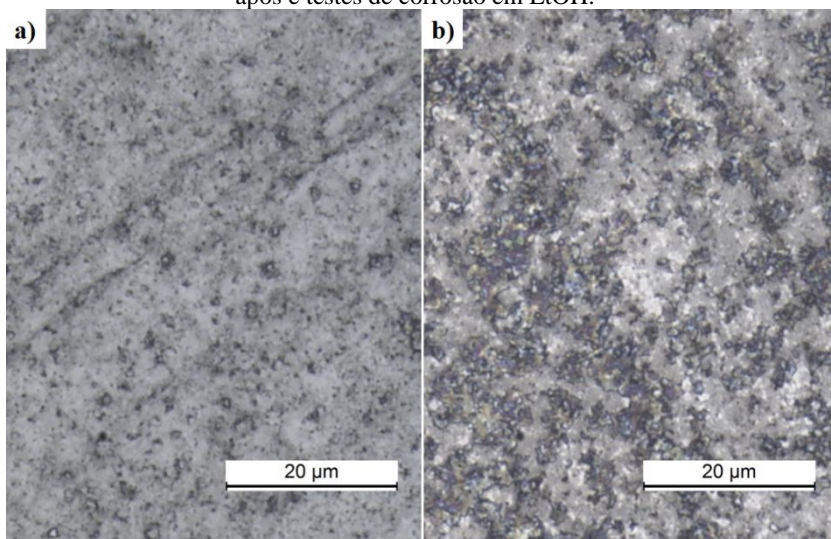
Cavalcanti e colaboradores afirmam que concentrações de água em torno de 4,8% v/v e 10% v/v junto ao etanol provocam corrosão por pites, no entanto, o etanol isento de água não apresenta corrosão (CAVALCANTI et al., 1987).

O teste de alcoometria aplicada no etanol, utilizado neste estudo, verificou um teor alcoólico de 96% v/v, contudo, sabe-se também que com o tempo este etanol pode absorver água do ambiente externo.

Assim sendo, com relação ao meio etanol, acredita-se que a corrosão ocorre devido a interferência da água e também de outros contaminantes advindo do armazenamento e manipulação do etanol combustível.

Avaliando o tratamento termoquímico NE aplicado a superfície do aço SAE 1020, constata-se pelas imagens de MO que a corrosão observada é muito inferior a apresentada no aço SAE 1020 branco. Para o aço SAE 1020 branco acredita-se que além da corrosão localizada, a mesma pode apresentar pontos de corrosão por pite, o que não é observado para as amostras NE.

Figura 70 Microscopia óptica da amostra NE a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH.



Fonte: O autor

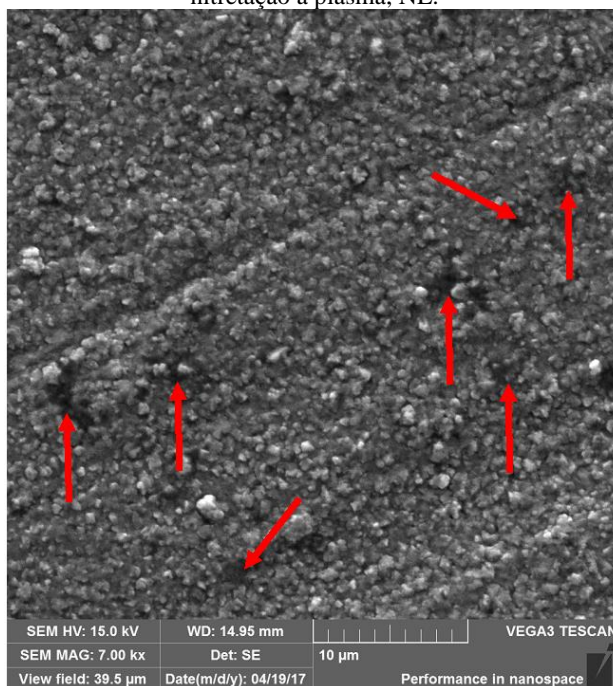
Para melhor se avaliar a morfologia topográfica desta corrosão considerada branda, utilizou-se o MEV para se observar se há profundidade dos pontos de corrosão identificados.

Na Figura 71 é apresentada uma imagem identificando-se alguns pontos mais evidentes devido a alteração da topografia após testes de corrosão. Percebe-se que esta alteração na superfície após aplicado os testes de corrosão é muito discreta, demonstrando que a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (NE) apresenta uma melhor resistência à corrosão em EtOH, quando comparada com a amostra de aço SAE 1020 branco e a amostra NG.

Para confirmar os resultados obtidos nas imagens de MEV, e também nos resultados de PPD obtidos pelos testes eletroquímicos, que sugerem uma melhor resistência à corrosão para amostras com predominância de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, também imprimiu-se uma varredura pontual das corrosões observadas, para obter o espectro dos elementos químicos constituintes.

Na Figura 72 foi apresentado o espectro dos elementos químicos constituintes semi-quantitativos para as amostras NE.

Figura 71 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão observada na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NE.

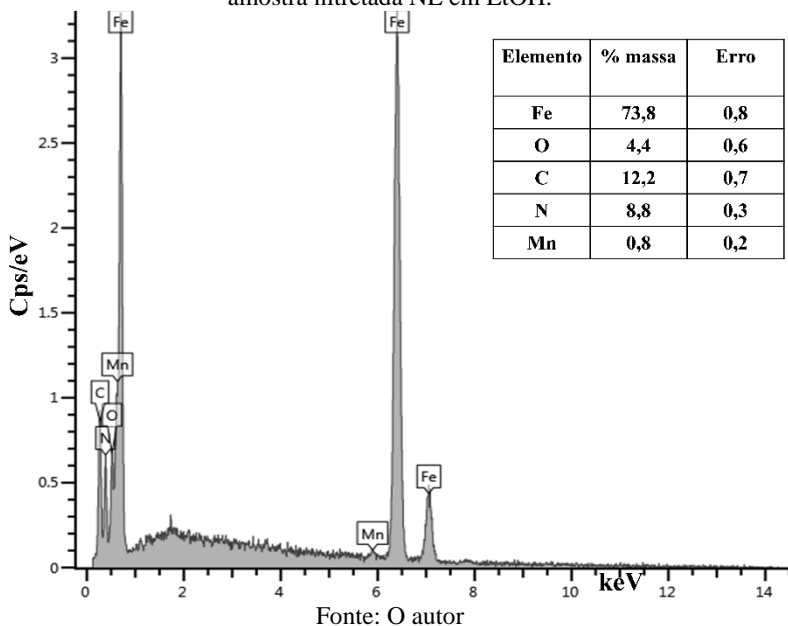


Fonte: O autor

O espectro de EDS da amostra NE apresenta valor de oxigênio em torno de 4% em massa, valor este muito a quem dos valores obtidos para as amostras de aço SAE 1020 branco e as amostras NG. O valor de nitrogênio observado também está maior que para a amostra NG. Comparando-se as amostras conclui-se que o tratamento termoquímico de nitretação a plasma com predominância da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, apresenta uma melhor resistência à corrosão em meio de EtOH.

Este resultado é similar ao obtido por Li e colaboradores, (2010b), conforme descrito na sessão 2.3.5 desta tese. Estes pesquisadores estudaram a influência do processo de nitretação, sobre a corrosão, em amostras de aço AISI 5140 e concluíram que a maior resistência à corrosão é atribuída à presença predominante da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. Por outro lado, Diaz-Guillen et al, (2003), utilizando amostras de aço AISI 4340, concluíram que a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é o fator principal para a resistência à corrosão deste aço revestido

Figura 72 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da superfície da amostra nitretada NE em EtOH.



O tratamento de nitretação a plasma confere propriedades de proteção contra o desgaste e também minimiza ataques de corrosão contra a superfície.

Com o objetivo de investigar quais parâmetros de nitretação a plasma poderiam influenciar na resistência a corrosão, como já dito anteriormente, utilizou-se 3 frequências de deposição distintas no processo de nitretação, resultando nas amostras denominadas Nit1, Nit2 e Nit3. Após o processamento das amostras avaliou-se a influência destas frequências de deposição sobre a morfologia da superfície de aço SAE 1020 e também qual apresentou melhor resistência à corrosão.

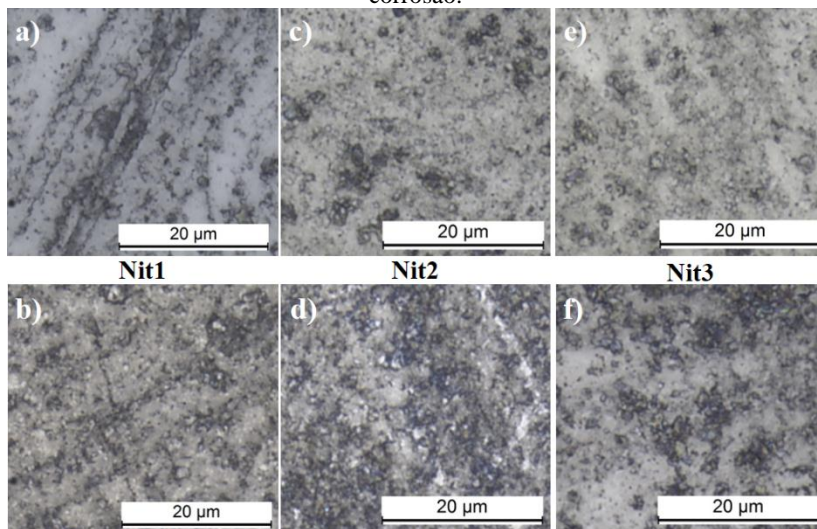
Na Figura 73 são apresentados imagens antes e após testes de corrosão para as amostras Nit1, Nit2 e Nit3.

Observou-se, para as três condições, uma corrosão generalizada, mas conforme resultados dos testes de corrosão, há uma menor concentração de pontos de corrosão para a amostra Nit3.

Conforme apresentado no item 4.1.2.1 as três condições de nitretação apresentaram predominância de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, que segundo alguns estudos anteriores e os deste trabalho, promovem a proteção contra a corrosão.



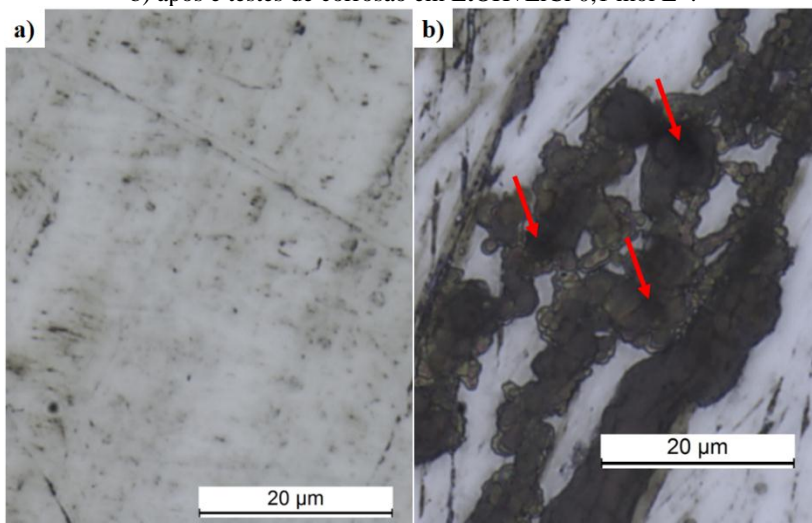
Figura 73 Microestruturas antes e depois dos testes de corrosão em EtOH para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1 a) antes corrosão, b) depois corrosão, Nit2 c) antes corrosão, d) depois corrosão e Nit3 e) antes corrosão, f) depois corrosão.



Fonte: O autor

Na Figura 74 é apresentada a microestrutura da superfície do aço SAE 1020 antes e após ensaio de corrosão utilizando o meio de EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. É perceptível a corrosão localizada, além disso, nos locais identificados há um aprofundamento da corrosão, indícios de corrosão por pite.

Figura 74 Microscopia óptica do aço SAE 1020 a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

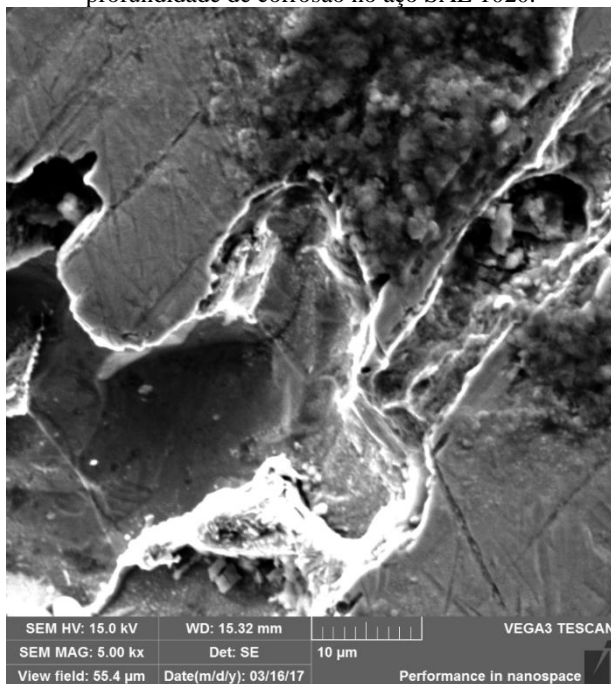


Fonte: O autor

Esta afirmação é apoiada pelo trabalho de BHOLA e colaboradores, (2011), que estudaram o comportamento de aços médio carbono em soluções de etanol. Em nosso caso, confirma-se uma menor resistência à corrosão do aço SAE 1020, visto ainda, que no gráfico PPD há uma pequena alteração na curva, em torno de +0,282 V, ou seja, possivelmente uma formação de pite. A presença de pites pode ser influenciada pelo eletrólito suporte, mas também pelo percentual de água do etanol, mesmo estando dentro dos valores da resolução ANP N° 7, de 9.2.2011 – DOU 10.2.2011.

Os pontos de corrosão foram analisados no MEV. As imagens da Figura 75 mostram a presença da corrosão por pite, porém a mesma não apresenta muita profundidade. Contudo, sabe-se que a corrosão por pite com o tempo pode acarretar em uma corrosão mais drástica.

Figura 75 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentam maior profundidade de corrosão no aço SAE 1020.

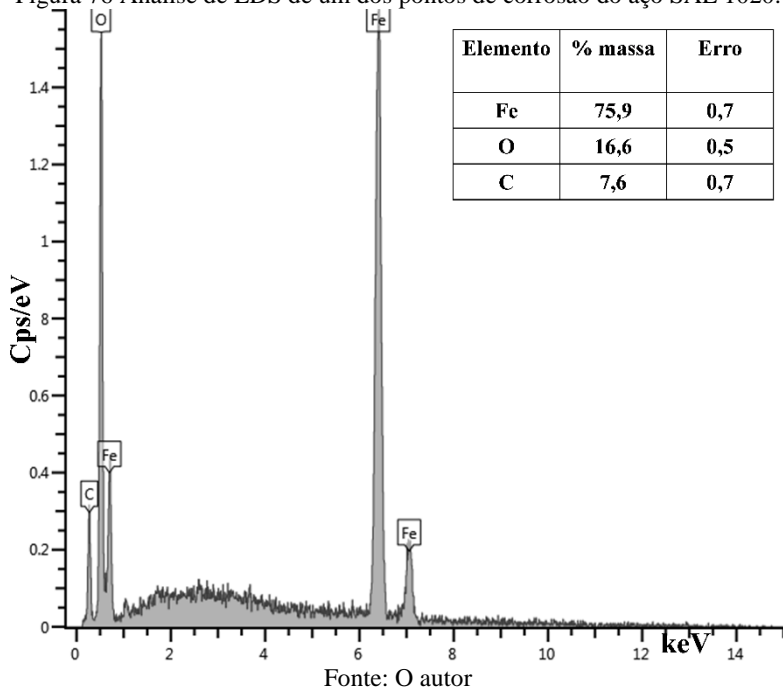


Fonte: O autor

As investigações prosseguiram visto que o aço SAE 1020 apresentou corrosão localizada e focos de corrosão por pites. Para tal, avaliou-se no MEV através da análise semi-quantitativa de EDS, os elementos químicos constituintes apresentados nos pontos de corrosão.

A Figura 76 mostra o espectro do aço SAE 1020, o qual mensurou um valor em torno de  $\pm 16\%$  em massa de oxigênio, indicando que houve mesmo corrosão, contudo mostra também que não há outros produtos de corrosão alojados na superfície.

Figura 76 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão do aço SAE 1020.



Para a investigação microestrutural da amostra NG foram obtidas imagens da superfície antes e após ensaios de corrosão.

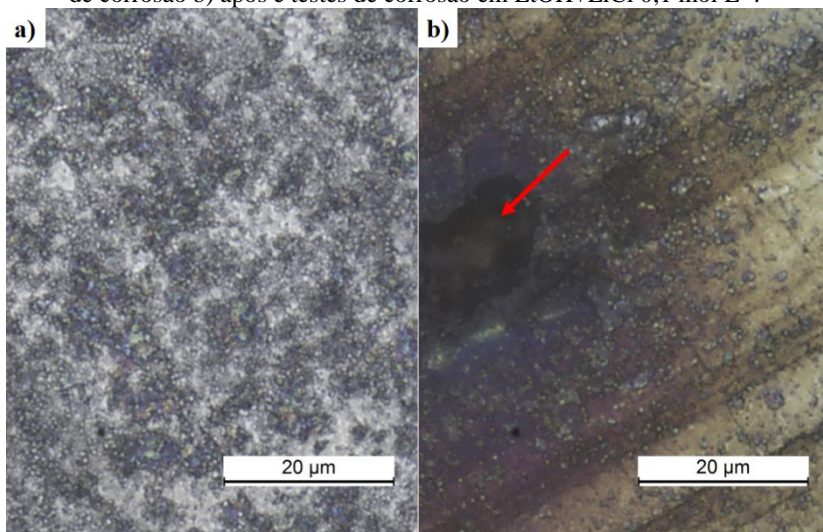
Na Figura 77 são apresentadas as imagens a) amostra NG branco e b) amostra NG após testes de corrosão.

É evidente a corrosão generalizada, em grande parte da região analisada, contudo conforme identificado com a seta na Figura b), há indício da formação de corrosão por pite. Sabe-se, através de outros trabalhos, que a nitretação a plasma pode ajudar na proliferação de pontos com corrosão por pite quando há um baixo teor de nitrogênio durante o processo de nitretação, causando um menor enriquecimento do mesmo (SRIKANTH et al., 2013). Uma melhor resistência à corrosão para aços nitretados a plasma e enriquecidos com nitrogênio é atribuído a tendência do nitrogênio formar amônia ( $\text{NH}_4^+$ ) após a dissolução. Estas transformações ajudam com um selamento e também com aumento do pH da amostra, induzindo a passivação da mesma.

Para confirmar a análise da microestrutura obtida por microscópio óptico, utilizou-se análises feitas no microscópio eletrônico

de varredura para avaliar a profundidade dessa corrosão e assim verificar-se há formação de pites na amostra NG, Figura 78.

Figura 77 Microscopia óptica da superfície da amostra NG, a) antes dos testes de corrosão b) após e testes de corrosão em  $\text{EtOH}+\text{LiCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: O autor

Constatou-se uma corrosão localizada com uma superfície quebradiça e pontos protuberantes que indicam formação de pite.

Segundo pesquisas de Mirjani e colaboradores (2012), a nitretação a plasma eleva a proteção contra a corrosão, mas devido sua estrutura apresentar porosidade, a corrosão localizada é intensificada com o tempo, levando a formação de pites, que podem apresentar uma profundidades considerável e com isso levar a destruição e/ou inutilização da peça ou equipamento

Figura 78 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão observada na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NG.

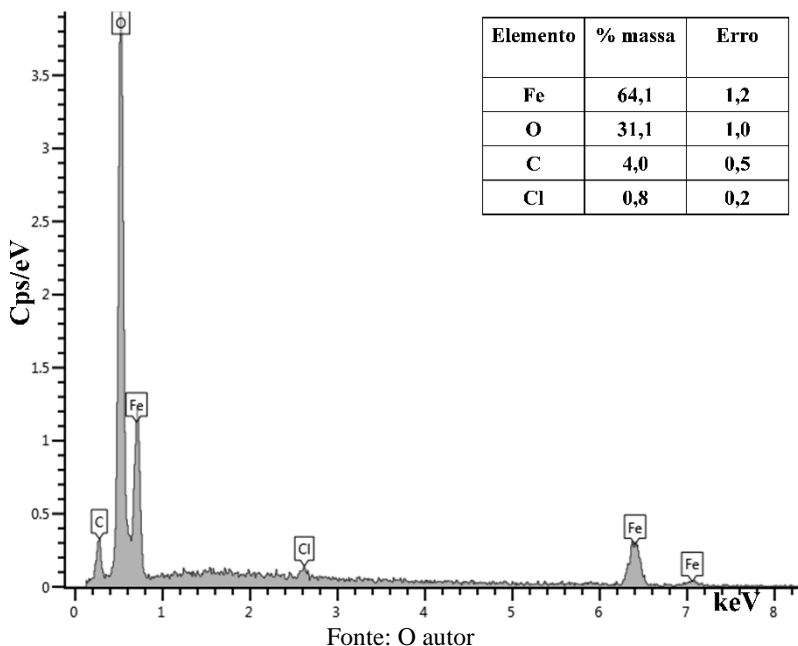


Fonte: O autor

Para avaliar os produtos da corrosão, na superfície da amostra NG, foi aplicada uma varredura com o EDS. Na Figura 79 é apresentado o espectro com os valores dos elementos químicos constituintes.

Observou-se uma presença muito grande de oxigênio, em torno de 31 % em massa, no entanto, verificou-se também a presença, embora pequena, de cloreto. Este cloreto é proveniente do meio (EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>). É possível que a formação de pontos de pite na superfície esteja sendo promovida pela concentração de cloreto, advindo do eletrólito suporte de LiCl. Acredita-se que devido a menor quantidade de nitrogênio na amostra NG ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N), o cloreto conseguiu ter uma interação maior com superfície e assim diminuir a resistência à corrosão da superfície nitretada. Contudo ainda é uma corrosão menor que a observada no aço SAE 1020.

Figura 79 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da amostra nitretada NG em EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

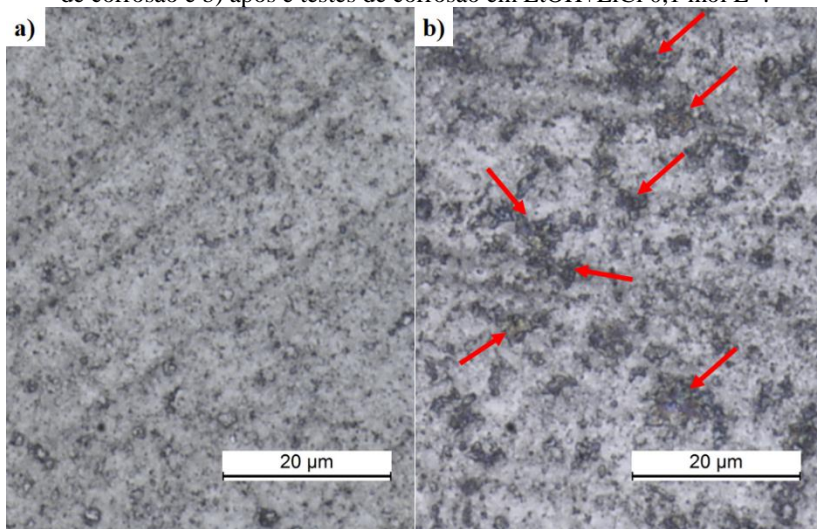


Conforme comentado anteriormente, investigou-se qual a influência do tratamento termoquímico a plasma na proteção contra a corrosão, quando obtêm-se nitretos distintos. Neste caso, nitretos com predominância de fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (NG) e/ou predominância de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (NE).

Na Figura 80 são apresentadas as microestruturas das superfícies das amostras NE antes e após ensaio de corrosão.

A Figura 80 b) mostra uma corrosão bem discreta e generalizada quando comparada com as amostras de aço SAE 1020 branco e também às amostras NG. Os pontos indicados com setas identificam onde há uma presença maior de corrosão. Esta afirmação inicialmente é apoiada pela comparação da amostra antes e após os ensaios de corrosão. Comparando-se os resultados dos ensaios de corrosão para as três amostras com predominância da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e avaliando as micrografias da superfície, é possível afirmar que as amostras NE apresentam uma maior resistência à corrosão.

Figura 80 Microscopia óptica da superfície da amostra NE, a) antes dos testes de corrosão e b) após e testes de corrosão em  $\text{EtOH}+\text{LiCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



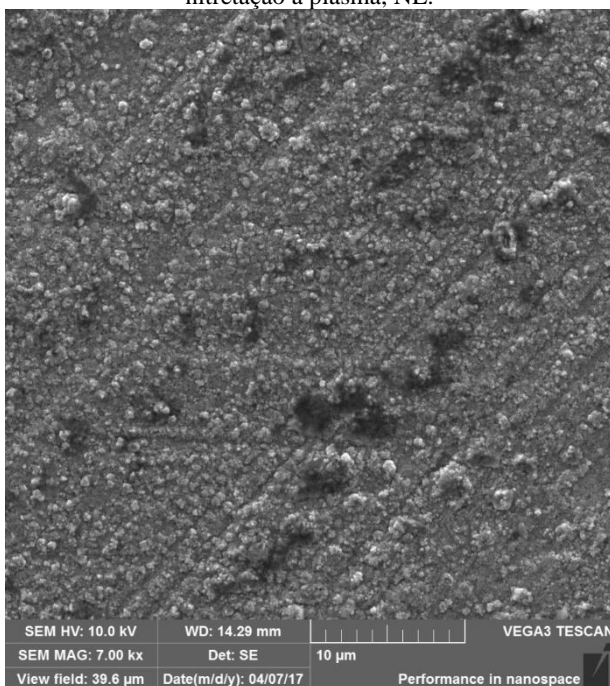
Fonte: O autor

Para uma melhor avaliação da proteção contra a corrosão, fez-se uso do MEV, no qual obteve-se imagens da superfície após os ensaios de corrosão.

A Figura 81 apresenta uma imagem da amostra NE após os ensaios de corrosão, são evidentes alguns pontos mais escuros que correspondem a uma pequena agressão na superfície. Esta alteração na superfície, é muito pequena quando comparada com o aço SAE 1020 branco e a amostras NG. Esta afirmação é reforçada pelos resultados das análises dos elementos químicos constituintes encontrados pela varredura de EDS (Figura 82). Verificou-se uma concentração muito pequena de oxigênio e nenhuma concentração de cloreto. Isto reforça o indicativo de que a nitretação com predominância de fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  (NE) apresenta uma melhor resistência à corrosão.



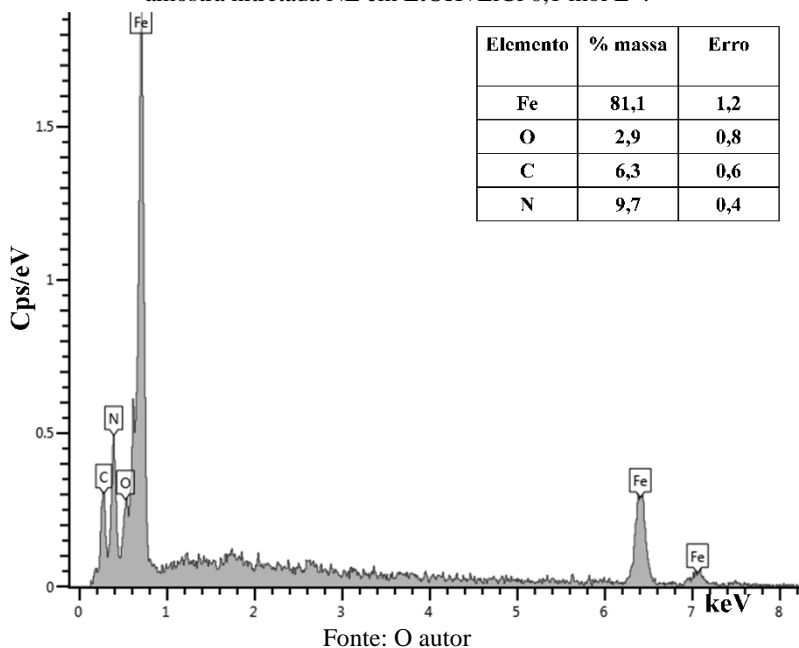
Figura 81 Imagem de MEV de um dos pontos que apresentou maior profundidade de corrosão, observado na superfície da amostra tratada por nitretação a plasma, NE.



Fonte: O autor

Além disso o percentual de nitrogênio está dentro da condição da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, ou seja, a fase não foi consumida com os testes de corrosão. Desta forma, os resultados indicam que as amostras NE estão mais protegidas contra corrosão quando comparadas com as amostras de aço SAE 1020 branco e das amostras NG.

Figura 82 Análise de EDS de um dos pontos de corrosão da superfície da amostra nitretada NE em EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

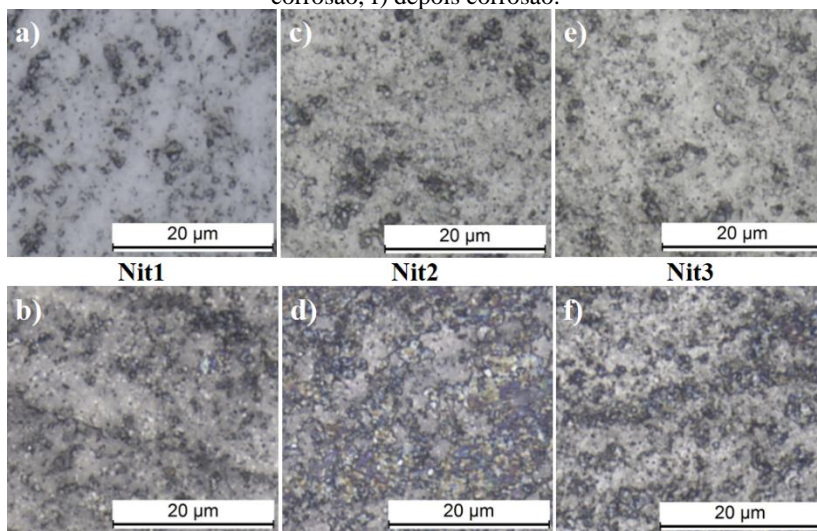


Conforme discutido na seção anterior, avaliou-se também três processos de nitretação alterando-se somente o parâmetro de frequência pulsada. Foram imprimidas frequências pulsadas de 50, 100 e 150 kHz para as amostras Nit1, Nit2 e Nit3 respectivamente. O objetivo foi avaliar possíveis mudanças na formação dos nitretos, topografia da superfície, e se estas modificações na superfície alterariam a resistência à corrosão.

Avaliando a Figura 83, na qual são apresentadas as microestruturas da superfície antes e após os testes de corrosão, verificou-se que as três condições são muito similares em sua superfície morfológica. Aparentemente a amostra Nit2 apresenta uma corrosão mais evidente, porém os resultados dos testes de corrosão para a amostra Nit2 apresentam melhor proteção contra corrosão. Neste caso, é recorrente a questão de que materiais nitretados que apresentem uma predominância de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N desenvolvem uma proteção maior contra a corrosão (LI e BELL, 2006; OLIVEIRA, TSCHIPTSCHIN e PINEDO, 2007; WEN, 2009). Contudo, ainda é possível afirmar que as três condições de nitretação protegem contra a corrosão, no entanto,

deve-se também levar em consideração outras influências sobre os testes de corrosão, uma delas, por exemplo, pode ser a rugosidade média da superfície da amostra obtida com a ajuda dos parâmetros topográficos obtidos por interferometria de luz branca.

Figura 83 Microestruturas antes e depois dos testes de corrosão em EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1 a) antes corrosão, b) depois corrosão, Nit2 c) antes corrosão, d) depois corrosão e Nit3 e) antes corrosão, f) depois corrosão.



Fonte: O autor

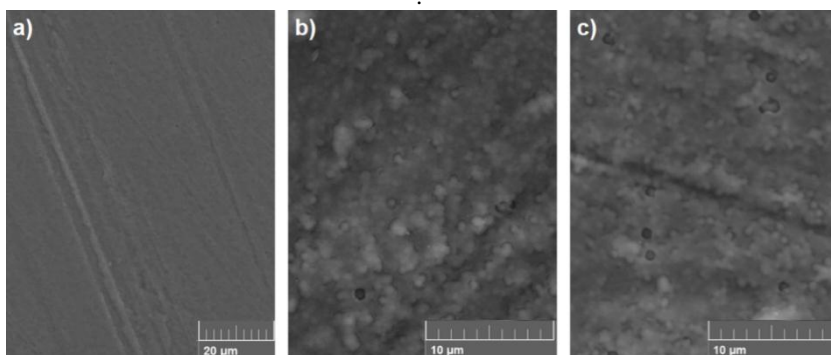
#### 4.5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura para os Filmes DLCs

Nesta sessão foram analisadas as imagens dos filmes DLCs obtidas no MEV. Com as análises de MEV é possível avaliar com profundidade as alterações sofridas entre as amostras de DLCs antes e após os testes de corrosão. Os resultados obtidos nos testes de corrosão sugerem uma excelente proteção contra a corrosão para os cinco filmes obtidos neste estudo. Contudo, o objetivo principal é sempre descobrir a melhor condição de trabalho, para futuramente sugerir aplicações tecnológicas. Então, para avaliar a morfologia destes filmes, as imagens obtidas no MEV revelaram quão verdadeiro são os resultados obtidos nos ensaios de corrosão.

Na Figura 84 são apresentadas três imagens que correspondem ao DLCp1 antes e após os testes de corrosão, em EtOH e em EtOH+LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Observou-se pequenos poros para as imagens b) e c). Estes poros não apresentaram nenhuma alteração na proteção contra a corrosão, pois não há nenhum indício de corrosão, nem generalizada, muito menos localizada.

Figura 84 Imagens do filme DLCp1 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

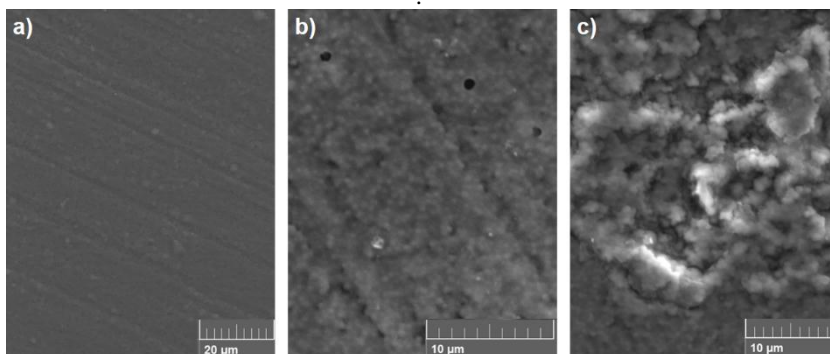


Fonte: O autor

Os resultados dos testes de corrosão sugerem que o filme DLCp2 apresenta uma resistência à corrosão melhor que os outros filmes obtidos.

Na Figura 85 são apresentadas as imagens de MEV para o filme antes dos testes de corrosão e após os testes em EtOH e EtOH+LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Assim como para o filme DLCp1, as imagens b) e c) apresentam porosidade evidente. Porém para o filme DLCp2, a imagem c), onde foram aplicados testes de corrosão em meio EtOH+LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a superfície apresentou uma pequena alteração, no entanto, esta modificação na superfície não é muito representativa visto que a imagem está em um aumento maior. Este pontos de porosidade foram investigados com a análise de EDS para se obter valores dos elementos que os constituem. Os mesmos mostraram um valor em torno de 3% em massa de oxigênio, isto representa uma oxidação muito pequena. Assim sendo, acredita-se que a proteção contra a corrosão está em um nível muito elevado

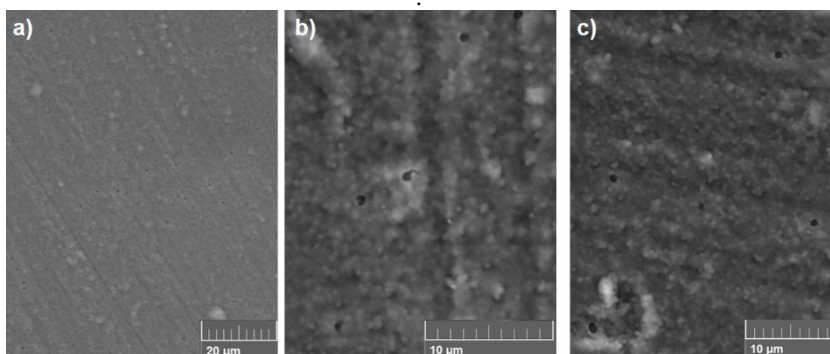
Figura 85 Imagens do filme DLCp2 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



Fonte: O autor

Conforme as imagens de MEV são apresentadas, nota-se alguma diferença na morfologia. Isto era esperado já que para os tratamentos de nitretação a plasma e posterior deposição do filme DLC, utilizou-se frequências de deposição distintas para os filmes DLCp1, DLCp2 e DLCp3.

Figura 86 Imagens do filme DLCp3 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



Fonte: O autor

Novamente, como visto nas imagens dos filmes DLCp1 e DLCp2, há pequenos poros na superfície do filme para a amostra DLCp3.

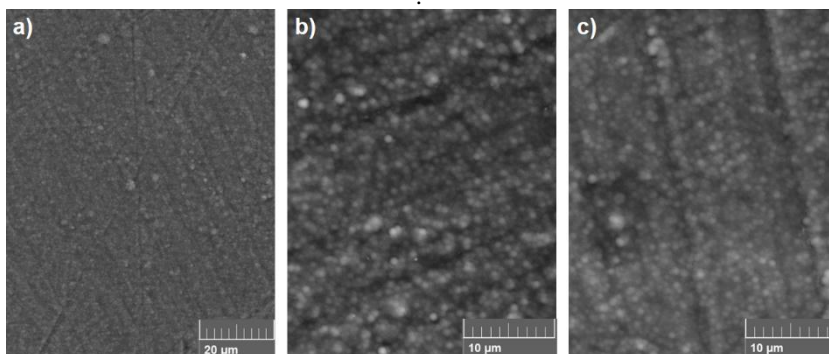
Na figura 86, imagem b) a superfície apresenta pequena alteração na superfície após os testes de corrosão, assim como para a imagem c) onde o meio corrosivo é EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados dos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o filme DLCp3 apresenta uma menor resistência a corrosão, corroborando com o que se vê nas imagens de MEV. Os resultados de presença de oxigênio na superfície do filme revelaram valores de aproximadamente 3,5 % em massa de oxigênio, ou seja, muito pequeno se compararmos com os percentuais encontrados nas amostras de aço SAE 1020 e nitretadas, também estudadas neste trabalho.

A Figura 87 apresenta as imagens obtidas em MEV, para a amostra DLCp4, antes e após os testes de corrosão. Percebe-se que não há alteração na morfologia do filme após os testes de corrosão. Visualmente é possível afirmar que não houve nenhuma agressão a superfície após os testes de corrosão em EtOH e EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> conforme imagens b) e c) respectivamente para a Figura 87.

Os gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica sugerem também uma boa proteção contra a corrosão, assim como para os outros filmes. Mas o que coloca-se em destaque é que não houve alteração na morfologia. Vale salientar que o filme DLCp4 foi processado com uma frequência pulsada de 100 kHz em contrapartida a potência de deposição foi elevada de 1174 W para 1488 W. Estas alterações podem causar alterações na estrutura química do filme, fato este comprovado ao se avaliar as caracterizações de XPS e Raman que indicaram um filme propenso a ter uma concentração maior de ligações C-C – Sp<sup>3</sup>, além de apresentar também I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> maior, e o percentual de hidrogênio também maior. Estas características encontradas no filme também ajudam a melhorar a propriedade de resistência à corrosão.

Ainda que muito próximos os resultados observados para todos os cinco filmes produzidos, é possível verificar algumas diferenças que sugerem qual a melhor ou as melhores condições de deposição de filme DLC, para proteção contra corrosão em EtOH. Esta proteção contra corrosão foi observada em trabalho publicado por Fenili e colaboradores em (2017), que estudaram a resistência à corrosão de um aço baixo carbono modificado por nitretação a plasma e deposição de filme DLC, utilizando como eletrólito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 87 Imagens do filme DLCp4 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



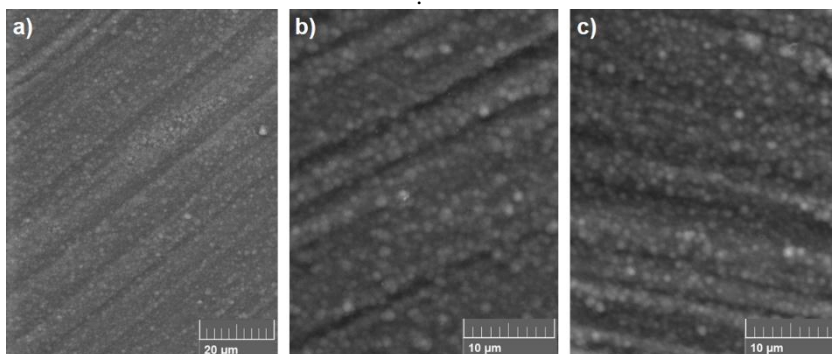
Fonte: O autor

Como análise final da morfologia dos filmes DLCs, avaliou-se o filme DLCp5 através das imagens obtidas no MEV. A Figura 88 apresenta as imagens antes e após os testes de corrosão. É perceptível que a morfologia da superfície manteve-se intacta após os testes de corrosão. Relembrando que para a deposição deste filme, manteve-se a frequência de pulso em 100 kHz e elevou-se ainda mais a potência de deposição, para 1737 W. Vale salientar também que estes valores de processamento foram obtidos pelos cálculos da área catódica dentro do reator, ou seja, estes valores não foram modificados aleatoriamente.

Novamente também, como para o DLCp4, o filme DLCp5 não apresentou nenhuma alteração na superfície conforme é observado na imagem b) e c) da Figura 88, para o meio de corrosão EtOH e EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> respectivamente.

Na realidade esperava-se estes resultados, visto que em outros trabalhos afirma-se que quanto maior for o poder de deposição, maior será a proteção contra a corrosão, no entanto, em muitos trabalhos não fica nítido qual a influência desse maior poder de deposição. Neste trabalho, acredita-se que há uma junção de fatores, dos quais, destaca-se a modificação de estrutura química, a morfologia e a agressividade do meio corrosivo, entre outros.

Figura 88 Imagens do filme DLCp5 a) antes dos testes de corrosão, b) após testes de corrosão em EtOH e c) após testes de corrosão EtOH+LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



Fonte: O autor

#### 4.6 PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS

A Figura 89 apresenta a evolução do parâmetro Sq (rugosidade média quadrática) para as amostras com os tratamentos de nitretação a plasma identificados por NG e NE e também para o aço base (SAE 1020), antes e após os ensaios de corrosão.

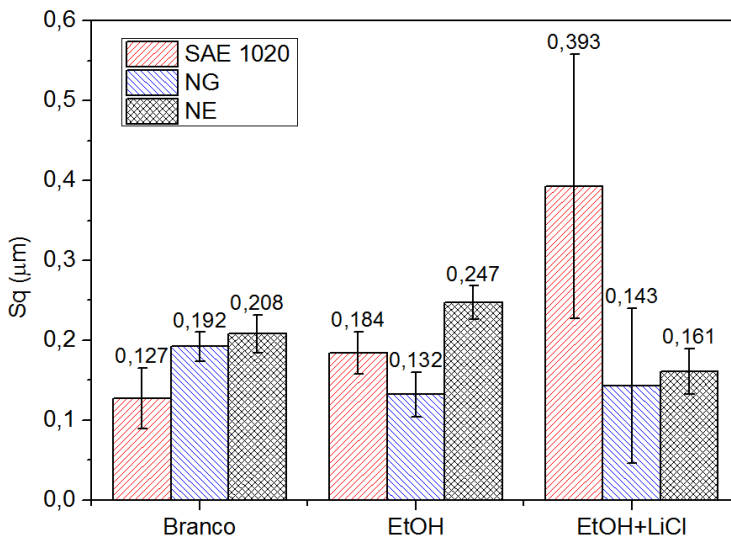
Para o aço SAE 1020 observa-se um aumento da rugosidade média quando utilizou-se o EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (meio mais agressivo). Em contrapartida observou-se para os dois tratamentos de nitretação uma diminuição do parâmetro Sq, quando compara-se a sua topografia original com a das amostras pós ensaiadas em corrosão com os meios EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Analisando o desvio padrão das amostras tratadas (NG e NE) após os testes de corrosão, observou-se que devido ao fenômeno corrosivo atuar de maneira aleatória na modificação da topografia, haverá momentos em que ocorrerá a retirada de material, gerando cavidades, contudo, este fenômeno corrosivo em um momento posterior pode depositar este mesmo material em outra região. Estes acontecimentos inferidos durante o fenômeno corrosivo, geram uma dispersão no desvio padrão, conforme a agressividade do meio corrosivo.

O parâmetro Sq também indicou que os tratamentos de nitretação foram eficientes e melhoraram a resistência à corrosão das amostras quando comparadas com o aço SAE 1020.



Figura 89 Parâmetro Sq para o aço SAE 1020, NG e NE, antes e após ensaios de corrosão.



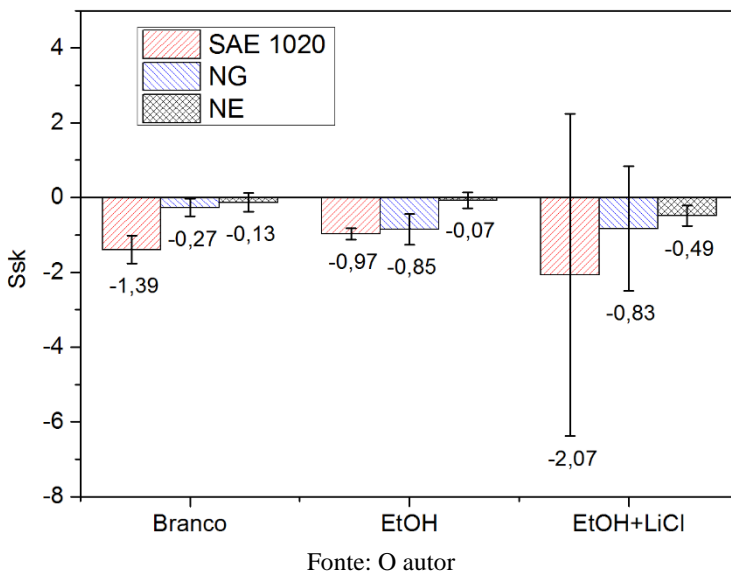
Fonte: O autor

Na Figura 90 são apresentados os parâmetros Ssk (assimetria) para o aço SAE 1020 e para as amostras com os dois tratamentos de nitretação, NG e NE. O parâmetro Ssk mede a assimetria da função de distribuição de amplitudes das irregularidades da superfície.

A evolução do parâmetro Ssk ilustrado na Figura 90 mostrou que todas as amostras apresentaram valores levemente negativos, um indicativo de que a topografia está sendo dominada por vales e platôs suaves. Quanto mais negativo for o valor de Ssk, mais profundo são os vales em relação aos platôs.

Observa-se que a assimetria para o aço SAE 1020 é muito mais prejudicada após os testes de corrosão quando comparados aos tratamentos NG e NE; estes mostraram-se bem mais simétricos, destacando-se a amostra NE que apresenta valores mais próximos de zero. Neste caso, confirma-se os resultados apresentados nos testes de PPD que indicam que as amostras NE (fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N) apresentam uma melhor resistência a corrosão.

Figura 90 Parâmetro Ssk para o aço SAE 1020, NG e NE, antes e após ensaios de corrosão



O parâmetro híbrido Sdq apresenta a evolução da superfície levando em consideração sua distribuição vertical e horizontal, ou seja, este parâmetro faz uma correlação entre as alturas apresentadas pelos fenômenos e também a dispersão.

Na Figura 91 é apresentada a evolução topográfica do aço SAE 1020, NG e NE antes e após ensaios de corrosão. O parâmetro topográfico Sdq para o aço SAE 1020 apresentou valores muito próximos. Contudo, para as amostras de aço SAE 1020 testadas em EtOH + LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  os valores de Sdq mostraram-se menores e com uma dispersão mais elevada quando comparado com as amostras somente tratadas por nitretação. Perante os resultados percebeu-se uma corrosão mais severa que foi confirmada nas imagens de MEV apresentadas anteriormente.

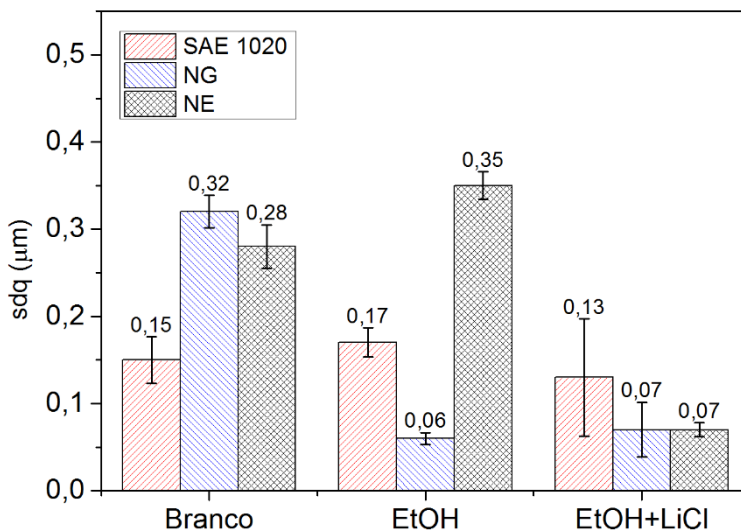
O parâmetro Sq da amostra NG não apresentou uma grande variação de sua rugosidade quando utilizado um meio mais agressivo, contudo, o parâmetro Sdq mostrou que a topografia foi suavizada, e a distância de um vale para outro apresentou um aumento, quando compara-se a topografia original com os dois meios.

Para a amostra NG após o teste de corrosão em EtOH + LiCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  observou-se similaridade com os resultados encontrados quando

testados em EtOH. Porém, há uma dispersão maior, demonstrando a formação de corrosão localizada.

As amostras NE mostraram que o parâmetro Sdq após os testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi bem agressiva, levando a suavizar a superfície, mesmo comportamento da amostra NG, porém não houve dispersão dos valores, característica essa atribuída a corrosão com fenômenos discrepantes entre si.

Figura 91 Parâmetro Sdq para o aço SAE 1020, NG e NE, antes e após ensaios de corrosão



Fonte: O autor

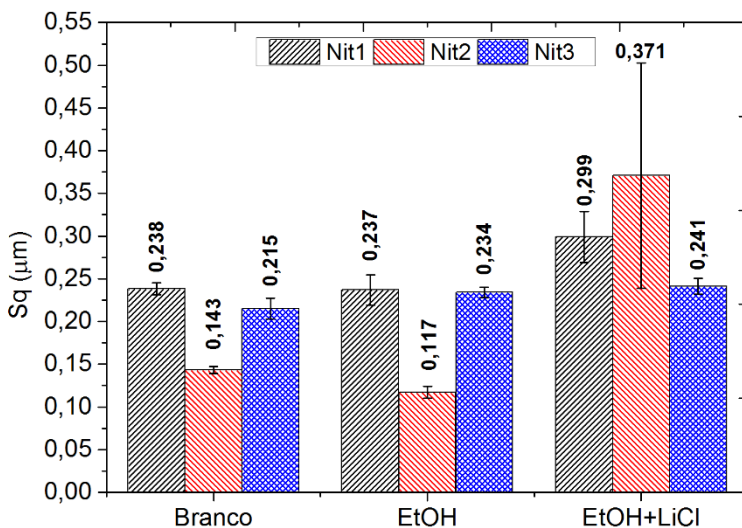
Para as amostras Nit1, Nit2 e Nit3 produzidas por nitretação a plasma utilizando frequências de deposição distintas, 50, 100 e 150 kHz respectivamente, verificou-se também qual a influência exercida sobre a superfície das mesmas após testes de corrosão. Para tal, foi avaliada a topografia da superfície antes e após os testes de corrosão.

Na Figura 92 é apresentado o parâmetro topográfico Sq para as três condições de nitretação avaliadas, antes e após ensaios de corrosão. Percebeu-se pouca alteração do parâmetro Sq nas amostras após os testes de corrosão utilizando EtOH como meio corrosivo. Neste caso, acredita-se que as três condições apresentam boa proteção quando o meio corrosivo é o etanol puro, ou com os percentuais de contaminantes controlados. No entanto, quando foi utilizado o EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>

observou-se alteração nas três condições, mostrando que realmente houve uma corrosão, porém esta corrosão observada é generalizada, como identificado nas imagens de MO. Foi possível verificar também que a amostra Nit3 apresentou um comportamento mais estável em sua topografia, pois a rugosidade média (Sq) aumentou muito pouco quando comparado com sua condição original (após nitretação). Em contrapartida Nit1 e Nit2 apresentaram uma alteração maior no parâmetro Sq, esta alteração foi mais intensa para Nit2 que além de um valor elevado do Sq, o desvio padrão apresentou-se bem aleatório, causando uma dispersão na barra de erro. Esta aleatoriedade está em acordo como que havia sido verificado para as amostras NG e NE que também foram nitretadas.

Pela aleatoriedade da análise acredita-se que a amostra Nit3 apresenta uma melhor proteção contra a corrosão, visto que sua rugosidade média apresentou valores menores quando comparado com as outras duas condições (Nit1 e Nit2).

Figura 92 Parâmetro Sq para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1, Nit2 e Nit3, antes e após ensaios de corrosão.

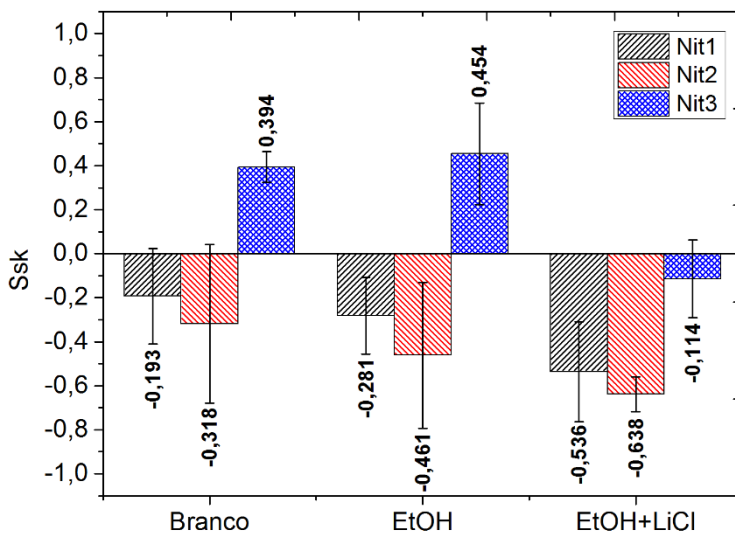


Fonte: O autor

A evolução do parâmetro Ssk ilustrado na Figura 93, mostrou que todas as três amostras quando avaliadas após os testes de corrosão, utilizando o meio mais agressivo (EtOH +LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>),

apresentaram valores Ssk mais negativos, indícios de que topografia está sendo dominada por vales e platôs suaves. Sabe-se que quanto mais negativo for o valor de Ssk, mais profundo são os vales em relação aos platôs. Mas o que é perceptível, também para o meio mais agressivo, é que a amostra Nit3 apresenta seus valores mais próximos de zero, indicando uma simetria melhor pós ensaio corrosivo em EtOH +LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 93 Parâmetro Ssk para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1, Nit2 e Nit3, antes e após ensaios de corrosão.



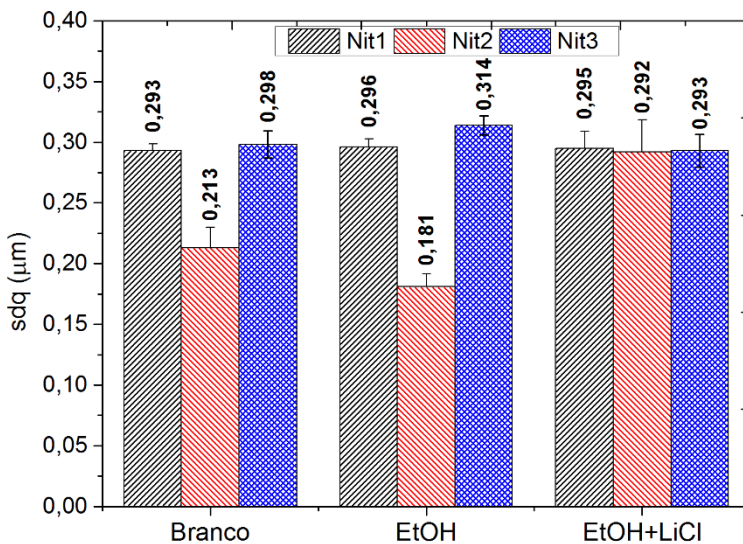
Fonte: O autor

A evolução do parâmetro Sdq para Nit1, Nit2 e Nit3 é ilustrado na Figura 94. A análise mostra um comportamento muito similar ao observado no parâmetro Sq, e a razão destas modificações são as mesmas. No entanto, percebe-se que a amostra Nit2, após testes de corrosão em EtOH, apresenta uma diminuição no grau de inclinação médio das asperezas (rugosidade suavizada), visto que o valor do parâmetro Sdq para amostra branco apresentou um valor de 0,213  $\mu\text{m}$  e após os testes de corrosão diminuiu para 0,181  $\mu\text{m}$ . Contudo, ao analisar a evolução do parâmetro Sdq para as três amostras, após os testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> percebe-se um aumento considerável no grau de inclinação médio das asperezas para a amostra

Nit2. Para as amostras Nit1 e Nit3 o grau de inclinação médio das asperezas mantem-se muito similar a amostra original.

Baseado nos resultados topográficos apresentados, percebe-se que as três amostras apresentam um bom comportamento de proteção contra corrosão, contudo, acredita-se que as alterações causadas pelas frequências de tratamento durante a nitretação não influenciaram de forma significativa a proteção contra à corrosão, visto que o parâmetro Sdq para as três amostras, exibe valores muito similares após os testes de corrosão em meio mais agressivo.

Figura 94 Parâmetro Sdq para os tratamentos de nitretação a plasma Nit1, Nit2 e Nit3, antes e após ensaios de corrosão



Fonte: O autor

Como avaliação final aos estudos topográficos das amostras processadas, avaliou-se também a evolução dos parâmetros topográficos para as amostras obtidas com as cinco condições diferentes para a obtenção dos filmes DLCs. Os mesmos foram observados antes e após os testes de corrosão, utilizando-se os dois meios corrosivos.

Na Figura 95 são apresentados a evolução topográfica do parâmetro Sq para as amostras revestidas com os filmes DLCs. Analisando o parâmetro Sq para cada filme produzido, percebe-se que utilizando uma frequência de deposição de 50 kHz para o filme DLCp1, a rugosidade média ficou em torno de 0,21 µm, valor este próximo ao

valor de Sq da Nit1, que utilizou a mesma frequência de deposição. Neste caso, acredita-se que a rugosidade resultante pós nitretação está sendo copiada durante a deposição do filme DLC. Contudo o filme DLCp1 após ter sido submetido aos testes de corrosão, apresenta alterações em sua rugosidade média (Sq), tanto para a amostras após testes de corrosão em EtOH, quanto para as amostras de DLCp1 utilizando como meio corrosivo o EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Há uma diminuição do parâmetro Sq, sugerindo que com o ataque corrosivo, a topografia é suavizada, conforme a corrosão atua sobre o filme.

Para a amostra com o filme DLCp2 é perceptível o mesmo comportamento da rugosidade média encontrada para a nitretação Nit2 utilizando frequência de deposição de 100 kHz, a mesma apresentou um valor de Sq em torno de 0,143 μm após a nitretação, este valor está muito próximo ao encontrado para o filme DLCp2, que apresentou um valor de 0,153 μm. A modificação de Sq após os testes de corrosão também apresentaram-se muito similares aos da Nit2, neste caso, acredita-se que o filme DLCp2 continua copiando a topografia da nitretação e conforme o meio corrosivo torna-se mais agressivo a rugosidade também é mais elevada.

A princípio, nota-se, que após os testes de corrosão em EtOH, o valor de Sq diminui, esta diminuição demonstra que o meio corrosivo atua na topografia do filme de uma forma que a mesma é suavizada. Contudo, ao utilizar-se o meio EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> os valores de Sq sofrem um forte elevação, atingindo quase o dobro do valor observado para o DLCp2 branco. Neste caso, a resistência à corrosão torna-se menos efetiva, no entanto, conforme as imagens observadas no MEV, esta possível corrosão é muito pequena, demonstrando também que o filme DLCp2 apresenta boa proteção contra corrosão.

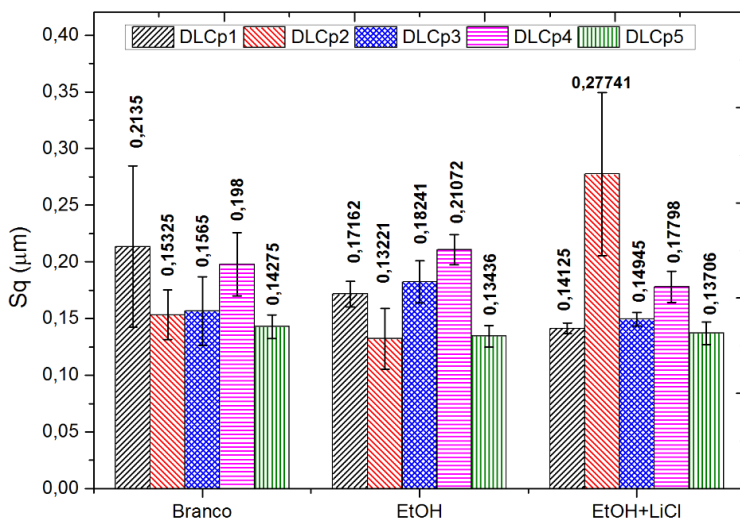
Avaliando-se os valores de Sq encontrados para o filme DLCp3, percebe-se que o mesmo apresentou uma variação bem aleatória quando comparado com os filmes DLCp1 e DLCp2, ressalte-se que estes foram processados utilizando uma frequência de deposição de 50 e 100 kHz respectivamente e o DLCp3 foi processado utilizando uma frequência de deposição de 150 kHz.

O filme DLCp3 apresentou diminuição na rugosidade média quando comparado com a Nit3 que utilizou frequência de 150 kHz, indício de que o filme DLCp3 não copiou a topografia e melhorou a rugosidade. No entanto, percebe-se também que ao aplicar os testes de corrosão, a rugosidade é alterada. Para a amostra com o teste de corrosão utilizando o meio EtOH percebe-se um aumento do Sq, neste caso, acredita-se em uma interação entre o meio corrosivo e o filme,

levando o mesmo a apresentar uma oxidação maior, conforme os valores observados nos espectros de EDS. Contudo, o filme DLCp3 ao ser submetido aos testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentou um valor de Sq abaixo do obtido para o filme DLCp3 branco, este evento sugere que o filme sofreu corrosão, no entanto, esta corrosão suavizou a topografia do filme. Estes resultados corroboram com os resultados das imagens de MEV e também com os resultados dos testes de corrosão que afirmam que o filme DLCp3 apresenta menor resistência à corrosão.

Assim como para os filmes DLCp1 e DLCp2, o filme DLCp3 apresenta boa resistência a corrosão, no entanto, esta é inferior àquelas dos outros dois filmes citados. Comparando-se os resultados destes filmes entre si, percebe-se que a resistência à corrosão é influenciada por um conjunto de propriedades e que as mesmas influenciam na proteção contra corrosão distintamente, neste caso, não é possível afirmar que somente a rugosidade média menor pode influenciar na proteção contra corrosão.

Figura 95 Parâmetro Sq para os filmes DLCs antes e após ensaios de corrosão.



Fonte: O autor

Analisando-se as amostras com os filmes DLCp4 e DLCp5 para as quais foi mantida a frequência de deposição em 100 kHz e modificando-se a potência de deposição para 1488 W e 1737 W



respectivamente, percebe-se alteração na rugosidade média entre estes dois filmes e também quando compara-se com os outros três filmes. Fica evidente que a frequência de deposição para os filmes DLCs que apresenta melhor comportamento do parâmetro  $S_q$  é a frequência de 100 kHz. Para os filmes DLCp4 e DLCp5 a rugosidade média ( $S_q$ ) mostrou-se bem estável antes e após os testes de corrosão. Neste caso, os resultados confirmam uma melhor resistência à corrosão pois é quase imperceptível a alteração na rugosidade dos dois filmes quando comparados entre si. Estes resultados confirmam o que foi verificado nos testes de corrosão e também nas imagens das superfícies após os testes de corrosão, que apresentaram muito pouco ou quase nada de modificação.

Na Figura 96 é apresentada a evolução dos parâmetros  $S_{sk}$  para os filmes DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5. Previamente, verificou-se que os filmes DLCp1 e DLCp2 apresentaram parâmetros  $S_{sk}$  negativos demonstrando a predominância de vales, no entanto, para os filmes DLCp3, DLCp4 e DLCp5 a predominância é de picos. Geralmente a topografia do substrato tem influência sobre as características topográficas após os tratamentos de nitretação e deposição de DLC. Em outros trabalhos dentro do laboratório de materiais a topografia para materiais utilizando um substrato retificado para o tratamento de nitretação e deposição de DLC, não apresentaram modificações significativas nas topografias após os tratamentos citados (SOPRANO, 2016).

Neste estudo, porém, verificou-se interferência na topografia em virtude dos parâmetros de frequência terem sido variados, assim como, o valores de potência de deposição. É perceptível, que com o aumento na frequência de deposição, assim como para a potência de deposição dos filmes DLCs, os parâmetros de  $S_{sk}$  saem da predominância de vales para predominância de picos, ou seja, o bombardeamento iônico devido as altas colisões das espécies causa alterações na topografia dos filmes estudados.

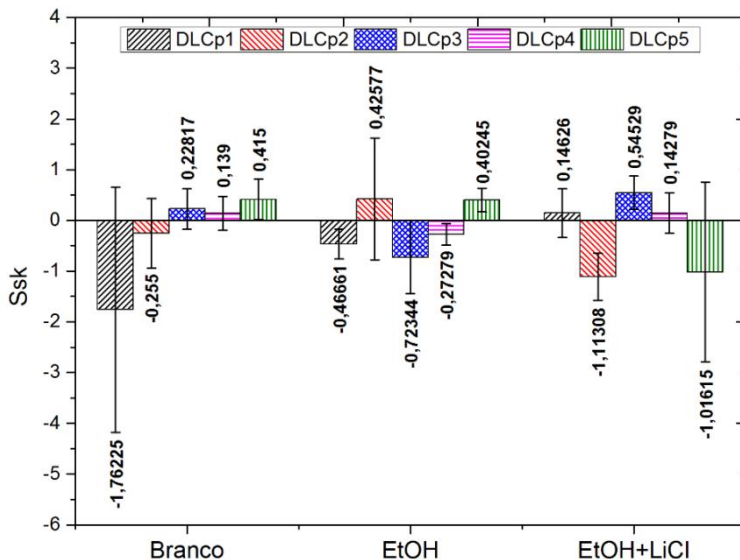
Para se avaliar possíveis alterações na resistência à corrosão, avaliou-se a evolução dos parâmetros  $S_{sk}$  após testes de corrosão em EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Percebe-se que após os teste de corrosão em EtOH, os parâmetros  $S_{sk}$  para os filmes DLCs apresentaram valores aleatórios. O filme DLCp1 apresentou uma assimetria mais próxima de zero, o filme DLCp2 apresentou valores  $S_{sk}$  positivos, neste caso, acredita-se que a corrosão inicialmente eliminou os vales e criou protuberâncias na superfície. Ao contrário, para os filmes DLCp3 e DLCp4, os picos observados antes dos testes de

corrosão foram transformados e/ou substituídos por vales após os testes de corrosão em EtOH. Contudo, para os filme DLCp5 não houve alteração nos parâmetros Ssk, ou seja, a topografia manteve-se intacta.

Como análise principal, acredita-se que o filme DLCp5 apresenta a melhor condição de processamento de filme DLC para a proteção contra corrosão em meio EtOH.

Observando a evolução dos parâmetros de Ssk para os filmes DLCs após os testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, percebeu-se grandes modificações, para o filme DLCp1 houve inversão na assimetria, passando os valores Ssk de negativo para positivo, ou seja, ao invés de vales, há uma formação maior de picos ou protuberâncias após os testes de corrosão. O filme DLCp2 apresenta valores de Ssk mais negativos quando comparados aos valores antes dos testes de corrosão, significando que os vales existentes apresentaram maiores profundidades e/ou maiores quantidades após os testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Figura 96 Parâmetro Ssk para os filmes DLCs, antes e após ensaios de corrosão.



Fonte: O autor

Os valores dos parâmetros Ssk para os filmes DLCp3 e DLCp4 após os testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, mostraram-se muito próximos dos valores do filme inicial, demonstrando mínima

alteração na assimetria topográfica. No entanto, o filme DLCp5 apresentou modificação nos parâmetros de Ssk após os testes de corrosão. O mesmo apresentou uma inversão na assimetria, saindo de valores 0,41 para valores de -1,0, mostrando que ao invés de picos ou protuberância há uma maior quantidade e vales ou escavações na superfície.

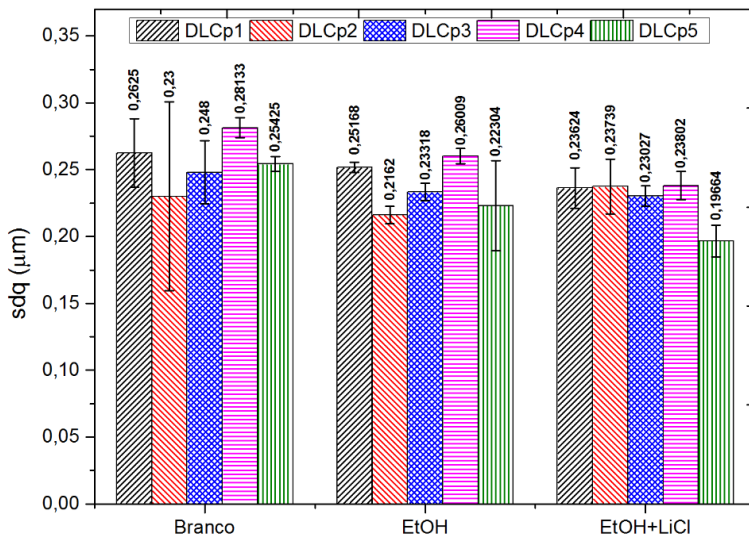
Para finalizar as análises topográficas, avaliou-se a evolução do parâmetro Sdq para os 5 filmes DLCs, antes e após testes de corrosão em EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Sabe-se que o parâmetro topográfico Sdq é um parâmetro híbrido que avalia a dispersão vertical, assim como a horizontal, das irregularidades da superfície, ou seja, uma média quadrática da inclinação das superfícies. O parâmetro Sdq é muito importante pelo seguinte fato, mesmo que a superfície apresente uma rugosidade media equivalente, a distribuição dos picos pode variar e resultar em topografias distintas.

A Figura 97 ilustra a evolução do parâmetro Sdq para os filmes DLCs antes e após os testes de corrosão. Percebe-se, que os filmes DLCs apresentaram pequena modificação na superfície, após testes de corrosão em EtOH, visto que os valores de Sdq estão muito próximos aos dos filmes antes dos testes de corrosão.

Ao avaliar-se os parâmetros Sdq dos filmes DLCs após os testes de corrosão em EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, percebe-se alguma alteração quando comparado com o filme branco, principalmente para o filme DLCp5 que apresentou um valor de 0,19 µm, enquanto para o filme DLCp5 branco o valor era de 0,25 µm. Estas modificações sugerem que após os testes de corrosão, a superfície do filme DLCp5 apresentou uma rugosidade mais suavizada. O mesmo comportamento é observado para os filmes DLCp1, DLCp2, DLCp3 e DLCp4, porém, a suavidade da rugosidade dos mesmos não é tão pronunciada quanto para o filme DLCp5.

Algo que fica muito nítido na investigação dos parâmetros topográficos, inclusive o parâmetro Sdq, é a diminuição da aspereza da rugosidade, principalmente quando meio corrosivo utilizado é EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Acreditava-se que com a adição do cloreto de lítio haveria modificações na morfologia do filme, principalmente pela atuação corrosiva, contudo, percebeu-se através destes parâmetros que a corrosão mínima e quase imperceptível ajudou a suavizar a rugosidade dos filmes DLCs.

Figura 97 Parâmetro Sdq para os filmes DLCs, antes e após ensaios de corrosão.



Fonte: O autor

#### Considerações finais:

Os estudos topográficos antes e após os testes de corrosão em meios corrosivos distintos, quando cotejados com os parâmetros de processamento dos filmes DLCs, mostraram que os parâmetros de rugosidade aqui avaliados não apresentam uma relação direta com a proteção contra corrosão, visto que os parâmetros demonstraram grande similaridade entre si. Contudo, as modificações na estrutura química, causadas pelos parâmetros de deposição, sim, podem estar alterando a proteção contra a corrosão.

## 5 CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas neste trabalho são descritas a seguir:

A primeira etapa de nitretação a plasma atingiu as expectativas, pois inicialmente obteve-se a predominância das fases distintas  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (NG) e  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (NE) e assim foi possível avaliar o comportamento de resistência à corrosão de ambas em meio EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os testes de PCA e PPD para o dois meios utilizados propiciou concluir uma dificuldade na obtenção dos resultados de corrosão perante o meio orgânico, etanol combustível, algo que a literatura já discute há algum tempo.

Para amenizar os problemas de resistividade do meio orgânico, devido à baixa condutividade, foi modificado o sistema eletroquímico, utilizando-se um eletrodo de quase referência de aço SAE 316, controlando-se a distância entre os eletrodos, alterando-se a montagem da célula eletroquímica, neste caso, montando o sistema eletroquímico somente com dois eletrodos e acrescentando-se também o cloreto de lítio ao etanol para aumentar a condutividade do meio.

Com as modificações no sistema eletroquímico observou-se que a amostra com a nitretação a plasma, com predominância de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (NE) apresentou uma melhor resistência à corrosão quando comparado com os resultados da amostra com nitretação a plasma com 100% de fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (NG) e também com o aço SAE 1020.

Com os resultados observados foi possível estipular um padrão para os parâmetros de análise corrosiva para a segunda etapa de processamento de amostras nitretadas a plasma, onde foram modificados os parâmetros de frequência de deposição.

Nesta etapa foi possível avaliar-se a influência que a frequência de deposição causa na morfologia superficial das amostras Nit1, Nit2 e Nit3, valendo-se dos valores de frequência de 50, 100 e 150 kHz respectivamente.

Os resultados de rugosidade média e inclinação média das asperezas mostraram uma similaridade entre as três condições de nitretação. Isto ficou mais evidente ainda após os testes de corrosão aplicados, que mostraram que a corrosão atuou de forma a suavizar a rugosidade das amostras, ou seja, ocorreu uma corrosão mínima e generalizada, principalmente quando utilizou-se o meio EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados de PPD utilizando-se o meio mais agressivo (EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) mostraram uma melhor resistência à corrosão

para a nitretação a plasma Nit2, onde a frequência de deposição foi 100 kHz. No entanto, como influência principal para esta resistência à corrosão, acredita-se no percentual maior de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N observado nas análises de DRX. Neste caso, como verificado para as amostras NG, quanto maior o percentual de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N no tratamento de nitretação a plasma maior a resistência à corrosão em meio EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Avaliou-se também as amostras com os cinco filmes DLCs: para os quais utilizou-se uma variação de parâmetros de deposição (frequência e potência), com o intuito de se verificar modificações estruturais e morfológicas, e se estas alterações características estudadas, influenciaram na resistência à corrosão destes filmes, em meio de etanol combustível.

Os resultados mostraram que os cinco filmes DLCs apresentaram uma estrutura química voltada ao carbono diamante, visto que os filmes estudados apresentaram energias de ligação de C-C sp<sup>3</sup> em percentuais mais elevados. Esta conclusão foi possível após observar-se que todas as análises utilizadas convergiram para o resultado citado. Para se concluir qual a hibridização das ligações C-C dos filmes obtidos, utilizou-se parâmetros advindos de espectroscopia Raman, FT-IR e XPS.

As conclusões obtidas para a resistência à corrosão dos filmes DLCp1, DLCp2, DLCp3, DLCp4 e DLCp5 foram obtidas através dos testes de PCA e EIE.

Os resultados de PCA, avaliando-se os filmes de DLCs em EtOH mostraram que os valores de potencial para os filmes DLCs apresentaram valores mais nobres quando comparados ao do substrato, mostrando que os mesmos protegem contra a corrosão. Observou-se valores de potencial mais nobres para os filmes DLCp2, e os filmes DLCp5 que apresentaram potenciais de +0,077 e +0,019 V respectivamente.

Para confirmar os resultados de resistência à corrosão obtidos por PCA, realizou-se os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica, dos quais conclui-se que todos os filmes apresentam excelente proteção contra corrosão quando comparados com o substrato. Contudo os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentaram melhor comportamento de proteção contra a corrosão. Estes resultados corroboram com as análises morfológicas e estruturais. A aquisição de dados das análises de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica apresentaram muitas dificuldades em baixas frequências, estas dificuldades foram contornadas alterando-se o sistema eletroquímico. Com as alterações no sistema eletroquímico não foi

necessário elevar a amplitude de perturbação do potencial para 100 mV, visto que os resultados não apresentaram mais dispersão em baixas frequências.

As análises de PCA, dos filmes DLCs avaliados em Etanol combustível com o acréscimo de cloreto de lítio mostraram que os potenciais de equilíbrio foram mais nobres que os obtidos para o substrato. No entanto os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentaram potenciais de equilíbrio ainda mais nobres, sugerindo que os mesmos apresentam uma melhor resistência à corrosão.

Com os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível observar algumas modificações no sistema eletroquímico. A adição do íon LiCl causou o desaparecimento do semicírculo que representava as propriedades resistivas e capacitivas do meio etanólico. Estas modificações eram esperadas sabendo-se que a adição de espécies iônicas aumentam a condutividade do meio.

Com a adição de íons de LiCl o semicírculo geralmente aparece em baixas frequência indicando o processo de corrosão. Nas avaliações obtidas pelos diagramas de Nyquist não observou-se este processo de corrosão, contudo, verificou-se um processo difusivo para os filmes DLCp1 e DLCp2, devido a etapa em linha reta observada no diagrama. Através dos circuitos equivalentes verificou-se a presença do elemento de Warburg, correspondente ao processo difusivo.

Ainda assim, através dos “fits” obtidos com os circuitos elétricos equivalentes verificou-se valores de resistência à polarização, tal como elementos de fase constante que confirmam que os filmes DLCs estudados neste trabalho apresentam excelente proteção contra corrosão em etanol combustível com um contaminante que aumente a condutividade do meio. Os resultados obtidos em EIE também mostraram que os filmes DLCp2, DLCp4 e DLCp5 apresentaram melhores resistência à corrosão.

A técnica EIE mostrou-se excelente no diagnóstico dos filmes DLCs, simulando pré contato dos mesmos com o meio orgânico, etanol combustível.

Como conclusão final acredita-se que o parâmetro de frequência de deposição em 100 kHz com potencias de deposição de 1174 W, 1488 W e 1737 W produziram filmes com propriedades melhores para proteção contra corrosão em meio de EtOH e EtOH + LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Acredita-se também que os filmes DLCs assim como os tratamentos de nitretação a plasma com predominância da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N apresentam ótima proteção para corrosão em etanol, deste modo, é possível aplicar um aço estruturante (SAE 1020) em locais de

solicitação corrosiva, quando os mesmos sofrem um tratamento de superfície bem controlado e que desenvolva as propriedades químicas, estruturais e morfológicas adequadas na proteção contra corrosão.

As rotinas de trabalhos de corrosão foram padronizadas, assim como a utilização dos equipamentos de corrosão e montagem das células eletroquímicas.

Os objetivos para este projeto foram alcançados e acreditamos que os resultados contribuirão significativamente para os futuros projetos de pesquisas no laboratório de materiais (LabMat- UFSC).



## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a resistência à corrosão dos filmes estudados em outros eletrólitos: tal como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$ .

Estudar os filmes que apresentaram melhores condições de proteção contra corrosão, fazendo uma simulação de esforço mecânico com exposição ao meio corrosivo EtOH.

Avaliar quimicamente os produtos de corrosão gerados após os testes corrosivos.

Observar qual a resistência à corrosão dos filmes estudados quando submetidos a tempos prolongados de exposição em etanol combustível.

Simular um processo tribo corrosivo dos filmes que apresentaram melhor proteção contra corrosão em etanol combustível.



## 7 REFERÊNCIAS

SHCHUKAREV A.V. e KOROLKOV, D. V. XPS Study of Group IA Carbonates. **Central European Journal of Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 347–362, 2004.

ALI, N. et al. Human micro-vascular endothelial cell seeding on Cr-DLC thin films for mechanical heart valve applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 1, p. 59–65, 2006.

ALKAINE, D', C. S.; RÚVOLO FILHO, A. e BULHÕES, L. O. S. . Estudo da corrosão do sistema etanol aço 1020 parte I - técnicas potenciais e galvostáticas. [S.l: s.n.], 1980.

ANDÚJAR, J.; et al. Growth of hydrogenated amorphous carbon films in pulsed dc methane discharges. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 98–104, 2003.

AOKI, I. V. e MELO, H. G. De. Fundamentos da Técnica de Espctroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). **Metalurgia e Materiais**, v. 66, p. 200–206, 2009.

ATHAYDE, M. G.; MATTOS, O. R. e SATHLER, S. The anodic behaviour of iron in ethanol-water solutions in the presence and absence of NaClO<sub>4</sub> as the supporting electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 32, p. 909–913, 1987.

BALLES, A. **Nitreção a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia-concentração Engenharia de Materiais), Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação - Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 78 f. - [S.l.]. 2004.

BANAŚ, J.; et al. Corrosion and passivity of metals in methanol solutions of electrolytes. **J Solid State Electrochem**, v. 13, p. 1669–1679, 2009.

BASU, A.; et al. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 3117–3120, 2008.

BELL, T.; SUN, Y. e SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, p. 14–23, 2000.

BENDAVID, A.; et al. The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1616–1622, 2007.

BENDO, T. **Caracterização estrutural e microestrutural de camadas obtidas em ferro puro sinterizado, enriquecido superficialmente e nitretado por plasma**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2013, 177f. - [S.l.]. 2013.

BERG, M.; et al. On plasma nitriding of steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, p. 25–31, 2000.

BEWILOGUA, K. e HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 214–225, 2014.

BHOLA, S. M.; et al. Corrosion Behavior of Mild Carbon Steel in Ethanolic Solutions. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 20, n. April, p. 409–416, 2011.

BINDER, C. **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE COMPONENTES DE FERRO SINTERIZADO NITRETADOS POR PLASMA EM REATOR DE ESCALA INDUSTRIAL**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2006, 75f. - [S.l.]. 2006.

BOBZIN, K.; et al. Behavior of DLC coated low-alloy steel under tribological and corrosive load: Effect of top layer and interlayer

variation. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 110–118, 2013.

BOGAERTS, A.; et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609–658, 2002.

BOUANIS, F. Z.; et al. Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel: Gravimetric and electrochemical results. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2371–2378, 2009.

BRADLEYA, J. W.; et al. Space and time resolved Langmuir probe measurements in a 100 kHz pulsed rectangular magnetron system. **Surface & Coatings Technology**, v. 142-144, p. 337–341, 2001.

BROSSIA, C. S. e KELLY, R. G. Organic liquids. **ASTM - American Society for Testing and Materials**. [S.l: s.n.], p. 372–379, 1995.

BUDTZ-JØRGENSEN, C. V.; BØTTIGER, J. e KRINGHØJ, P. Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges. **Surface & Coatings Technology**, v. 137, p. 104–110, 2001.

HSU, C. H.e MANSFELD, F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance. **Corrosion Science**, v. 59, p. 747–748, 2001.

CAPOTE, G.; OLAYA, J. J. e TRAVA-AIROLDI, V. J. Adherent amorphous hydrogenated carbon coatings on steel surfaces deposited by enhanced asymmetrical bipolar pulsed-DC PECVD method and hexane as precursor. **Surface and Coatings Technology**, v. 251, p. 276–282, 2014.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C. e ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085401, 2005.

CASIRAGHI, C.; ROBERTSON, J. e FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for data and beer storage. **Materials Today**, v. 10, n. 1-2, p. 44–53, 2007.

CAVALCANTI, E.; et al. The effect of water, sulphate and pH on the corrosion behaviour of carbon steel in ethanolic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 935–937, 1987.

CHANG, S. H.; et al. Investigation of the characteristics of DLC films on oxynitriding-treated ASP23 high speed steel by DC-pulsed PECVD process. **Surface and Coatings Technology**, v. 261, p. 331–336, 2015.

CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching**. New York: [s.n.], p. 406, 1980.

CHEN, S.; WANG, P. e ZHANG, D. Corrosion behavior of copper under biofilm of sulfate-reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 87, p. 407–415, 2014.

CHOI, H. W.; et al. Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 252–257, 2008.

COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook: Heat treating**. [S.l: s.n.], v. 4p. 2173, 1991.

CORBELLA, C.; et al. Characterization of DLC films obtained at room temperature by pulsed-dc PECVD. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 4-8, p. 1494–1499, 2004.

CRUZ, R.; et al. DLC–ceramic multilayers for automotive applications. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 11-12, p. 2055–2060, 2006.

DEARNALEY, G. e ARPS, J. H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2518–2524, 2005.

DEVI, M. e MOHANTY, O. Plasma-nitriding of tool steels for combined percussive impact and rolling fatigue wear applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 107, p. 55–64, 1998.

DEVI, M. U.; CHAKRABORTY, T. e MOHANTY, O. Wear behaviour of plasma nitrided tool steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 212–221, 1999.

DÍAZ, J.; et al. Separation of the sp<sup>3</sup> and sp<sup>2</sup> Components in the C1s Photoemission Spectra of Amorphous Carbon Films. **Physical Review B**, v. 54, n. September, p. 8064–8069, 1996.

DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; et al. Effect of duty cycle on surface properties of AISI 4340 using a pulsed plasma nitriding process. **Superficies y Vacío**, v. 22, n. 1, p. 1–4, 2009.

DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; et al. Surface Properties of Fe<sub>4</sub>N Compounds Layer on AISI 4340 Steel Modified by Pulsed Plasma Nitriding. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 29, n. 3, p. 287–290, 2013.

DISCHLER, B.; BUBENZER, A. e KOIDL, P. Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 48, p. 105–108, 1983.

EBRAHIMI, M.; et al. Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behavior of AISI 4140 steel before and after oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. S261–S266, 2010.

EDENHOFER, B. **Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding. Heat Treatment of Metals**. [S.l: s.n.], p. 23–28, 1974.

FAIDI, S. E.; JONES, G. e SCANTLEBURY, J. D. THE CORROSION OF MILD STEEL IN ETHYLENE MONOETHYL ETHER-WATER MIXTURES. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 947–953, 1987.

FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 190–206, 2004.

FERRARI, A. e ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 2, p. 2477–2512, 2004.

FILIK, J.; et al. XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 974–978, 2003.

GÅHLIN, R.; LARSSON, M. e HEDENQVIST, P. ME-C: H coatings in motor vehicles. **Wear**, v. 249, p. 302–309, 2001.

GAYATHRI, S.; et al. Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM=Cr, Ag, Ti and Ni) multilayers. **Tribology International**, v. 53, p. 87–97, 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. [S.l: s.n.], p. 341, 1996.

GIACOMELLI, R. O. **EFEITOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA E COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE FILMES DE DLC EM SUBSTRATOS DE FERRO FUNDIDO CINZENTO E NODULAR**. Florianópolis, SC, Universidade Federal de Santa Catarina - [S.l.]. 2015.

GONÇALVES, R. S.; CORADINI, N. M. e OLIVEIRA, W. X. The inhibition effect of the acetate ion on the corrosion of low carbon steel in hydrated ethanol. **Corrosion science**, v. 33, n. 11, p. 1667–1675, 1992.

GRANT, D.; MCCOLL, I. e GOLOZAR, M. Plasma assisted CVD for biomedical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 1, p. 727–730, 1992.

GRIBANOVA, E. V.; et al. Effect of the acidity pprof aqueous solutions on the wettability of diamond , graphite and pyrocarbon surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1–6, 2000.

GRILL, A. Diamond-like carbon : state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. July 1998, p. 428–434, 1999.

HADINATA, S.-S.; et al. Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel, and brass. **Thin Solid Films**, v. 529, p. 412–416, 2013.



HEITZ, T.; et al. Quantitative study of C—H bonding in polymerlike amorphous carbon films using in situ infrared ellipsometry. **Physical Review B**, v. 58, p. 13957–13973, 1998.

HELLGREN, N.; et al. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS. **Carbon**, v. 108, p. 242–252, 2016.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P. e ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221–234, 2012.

HOPF, C.; KEUDELL, A. Von e JACOB, W. The influence of hydrogen ion bombardment on plasma-assisted hydrocarbon film growth. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 85–89, 2003.

HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 4, p. 1489, 1973.

LASCOVICH, J.C.; GIORGI, R. e SCAGLIONE, S. Evaluation of the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio in amorphous and XAES carbon structure by XPS. **Applied Surface Science**, v. 47, p. 17–21, 1991.

JACOBS, H.; RECHENBACH, D. e ZACHWIEJA, U. Structure determination of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 227, p. 10–17, 1995.

JEON, E.-K.; PARK, I. M. e LEE, I. Plasma post-oxidation of nitrocarburized SUM 24L steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449-451, p. 868–871, 2007.

JEONG, B. Y. e KIM, M. H. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p. 249–254, 2001.

JONES, C. K. et al. **Ion Nitriding, Heat Treatment'73**. London: The Metal society, p. 71–79, 1975.

JÚNIOR, C. A. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. [S.l: s.n.], p. 91, 2001.

KARAKAN, M.; ALSARAN, A. e ÇELIK, A. Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. **Materials Characterization**, v. 49, n. 3, p. 241–246, 2002.

KATARIA, S.; et al. Evolution of coefficient of friction with deposition temperature in diamond like carbon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 2, p. 023525–1 – 023525–8, 2012.

KELLY, P. J.; et al. Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing. **Surface & Coatings Technology**, v. 142-144, p. 635–641, 2001.

KHALAJ, Z.; et al. Growth of Nano Crystalline Diamond on Silicon Substrate Using Different Etching Gases by HFCVD. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 6, p. 689–692, 2010.

KIM, H.-G.; et al. Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 1, p. 35–41, 2005.

KLUBA, A.; BOCIAGA, D. e DUDEK, M. Hydrogenated amorphous carbon films deposited on 316L stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 5-6, p. 533–536, 2010.

LAMPE, T.; EISENBERG, S. e LAUDIEN, G. Coumpound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburizing. **Surface Engineering**, v. 9, n. 1, p. 69–76, 1993.

LETTINGTON, A. Applications of diamond-like carbon thin films. **Carbon**, v. 36, n. 556, 1998.

LETTINGTON, A. H.; et al. **Applications of Diamond Films and Related Materials**. New York: Elsevier, v. 73p. 703, 1991.

LI, C. X. e BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 8, p. 2036–2049, 2006.

LI, R.; et al. Enhanced corrosion performance of Zn coating by incorporating graphene oxide electrodeposited from deep eutectic solvent. **RSC Advances**, v. 5, p. 60698–60707, 2015.

LI, Y.; et al. Improvement of corrosion resistance of nitrided low alloy steel by plasma post-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 13, p. 4149–4152, 2010a.

LI, Y.; et al. Influence of bias voltage on the formation and properties of iron-based nitrides produced by plasma nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1-2, p. 285–289, 2010b.

LIU, E. e KWEK, H. W. Electrochemical performance of diamond-like carbon thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5201–5205, 2008.

LVOVICH, V. F. e SMIECHOWSKI, M. F. Impedance characterization of industrial lubricants. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1487–1496, 2006.

MAGUIRE, P. D.; et al. Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 8, p. 1277–1288, 2005.

MANSANO, R. D.; et al. Protective carbon layer for chemical corrosion of stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 749–752, 2003.

MARCIANO, F. R.; et al. Improvement of DLC electrochemical corrosion resistance by addition of fluorine. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 5-6, p. 537–540, 2010.

MARTINU, L.; ZABEIDA, O. e KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. [S.l.]: Elsevier, p. 392–465, 2010.

MENTHE, E. e RIE, K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 199–204, 1999.

METALS HANDBOOK. **Metallography, Structures and Phase Diagrams**. [S.l.: s.n.], 1973. p. 8a ed., v.8, p.303, 360, 411, 412

METIN, E. e INAL, O. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2783–2788, 1987.

MIRJANI, M.; et al. Investigation of the effects of time and temperature of oxidation on corrosion behavior of plasma nitrided AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 21, p. 4389–4393, 2012.

MITTELSTÄDT, F. G. **AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO ABNT 4140 NITRETADO POR PLASMA**. Dissertação (Mestrado em Ciências) Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação e em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 121 f. - [S.l.]. 1993.

MITTEMEIJER, E. J. Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing. **ASM Internation**, v. 4, p. 620–644, 2013.

MOURI, L.; et al. Improvement of the corrosion resistance of a low carbon steel using a two step plasma treatment. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2089–2099, 2002.

NAKANISHI, K.; et al. Investigation of DLC-Si coatings in large-scale production using DC-PACVD equipment. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14-15, p. 4277–4281, 2006.

NERY, R. P. O. S.; BONELLI, R. S. e CAMARGO, S. S. Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5472–5477, 2010.

NEUVILLE, S. New application perspective for tetrahedral amorphous carbon coatings. **QScience Connect**, p. 1–28, 2014.

OLIVEIRA, S. D.; TSCHIPTSCHIN, A. P. e PINEDO, C. E. Simultaneous plasma nitriding and ageing treatments of precipitation hardenable plastic mould steel. **Materials & Design**, v. 28, n. 5, p. 1714–1718, 2007.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. São Paulo: [s.n.], 1993.

PAVANATI, H. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2005, 189f. - [S.l.]. 2005.

PINEDO, C. e MONTEIRO, W. Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. **Journal of materials science letters**, v. 20, p. 147–149, 2001.

PYE, D. **Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing**. Ohio: American Technical Publishers Ltd., p. 260, 2003.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus Editora Ltda, p. 339, 1988.

RAVI, N. et al. Deposition of diamond-like carbon films on aluminium substrates by RF-PECVD technique: Influence of process parameters. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 1, p. 90–97, 2007.

REINKE, P. e OELHAFEN, P. Electronic properties of diamond/nondiamond carbon heterostructures. **Physical Review B**, v. 60, n. 23, p. 772–781, 1999.

REISEL, G.; et al. Electrochemical corrosion behavior of carbon-based thin films in chloride ions containing electrolytes. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 3, p. 1038–1042, 2006.

RESEARCH, P. A. Application electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques – Application note CORR-4. **Princeton Applied Research**, n. 865, p. 1–15, 1987a.

RESEARCH, P. A. Application Note AC-1 Subject: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Princeton Applied Research**, p. 1–13, 1987b.

RISTEIN, J.; et al. A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 3836–3847, 1998.

ROBERTSON, J. Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology. **Thin Solid Films**, p. 81–88, 2001.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v. 37, p. 129–281, 2002.

ROCA, C. C. **Thin film structures of diamond-like carbon prepared by pulsed plasma techniques**. Universitat de Barcelona - [S.l.]. 2005.

SANTOS, C. A. L. dos; PANOSSIAN, Z. e PIMENTA, G. de S. Estudos de corrosão em meio de etanol. In: INTERCORR-ABRACO. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2010.

SCHOLTZ, J. S. **Densificação de plasmas não térmicos proporcionada pela maior emissão de elétrons secundários dos eletrodos**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 263 f. - [S.l.]. 2016.

SHARMA, M. K.; et al. Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dc pulsed discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2407–2413, 2006.

SHIOGA, P. H. T. **EFEITO DE CONDIÇÕES DE NITRETAÇÃO A PLASMA NA TOPOGRAFIA DE SUPERFÍCIE E NA ADESIVIDADE DE REVESTIMENTO DLC EM AÇO CARBONO**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2013, 88f. - [S.l.]. 2013.

SHIRAKURA, A.; et al. Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1-2, p. 84–91, 2006.

SMIECHOWSKI, M. F. e LEVOVICH, V. F. Electrochemical monitoring of water-surfactant interactions in industrial lubricants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 534, p. 171–180, 2002.

SOPRANO, P. B. **Avaliação do efeito da topografia de substratos macios no desempenho tribológico de revestimentos DLC**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - [S.I.]. 2016.

SOUZA, J. P.; et al. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. **Corrosion Science**, v. 27, p. 1351–1364, 1987.

SRIKANTH, S.; et al. Surface Modification of Commercial Low-Carbon Steel using Glow Discharge Nitrogen Plasma and its Characterization. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 9, p. 2610–2622, 2013.

TAI, F. C.; et al. Correlation between ID/G Ratio from Visible Raman Spectra and sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film. **Materials Transactions**, v. 47, n. 7, p. 1847–1852, 2006.

TAKI, Y. e TAKAI, O. XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating. **Thin Solid Films**, v. 316, p. 45–50, 1998.

TAMOR, M. A. e VASELL, W. C. Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 6, p. 3823, 1994.

TIBBETTS, G. G. Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 11, p. 5072, 1974.

VETTER, J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 257, p. 213–240, 2014.

WEN, D. C. Microstructure and corrosion resistance of the layers formed on the surface of precipitation hardenable plastic mold steel by plasma-nitriding. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 3, p. 797–804, 2009.

WÖHRLE, T. **Thermodynamics and kinetics of phase transformations in the Fe-N-C system**. Dissertation. Stuttgart: Fakultät Chemie der Universität Stuttgart - [S.l.]. 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: [s.n.], p. 162, 2003.

YAMAMOTO, T.; et al. Advanced Stiction-Free Slider and DLC. **Fujitsu Sci.Tech. J.**, v. 37, n. 2, p. 201–211, 2001.

YANG, L. **Techniques for corrosion monitoring**. Cambridge-England: CRC Press, p. 712, 2008.

YILMAZ, Gü.; HAPÇI, G. e ORHAN, G. Properties of Ni/Nano-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings Prepared by Direct and Pulse Current Electroplating. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. February, p. 709–720, doi:10.1007/s11665-014-1346-4, 2015.

ZAMBON, M. F. **MODIFICAÇÃO POR NITRETAÇÃO A PLASMA DAS SUPERFÍCIES DOS AÇOS AISI-4140, AISI-420C E DIN16MnCr5**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 86 f. - [S.l.]. 2011.

ZHU, H.; et al. Improvement in anti-corrosion property of hydrogenated diamond-like carbon film by modifying CrC interlayer. **Diamond and Related Materials**, v. 72, p. 99–107, 2017.