



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Bruno Borges Ramos

**Revestimentos diamond-like carbon com flúor e silício depositados via PACVD em
substrato de AISI316L**

Florianópolis

2024

Bruno Borges Ramos

**Revestimentos diamond-like carbon com flúor e silício depositados via PACVD em
substrato de AISI316L**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina
Orientador: Prof. Cristiano Binder, Dr.
Coorientadora: Gisele Hammes, Dr.

Florianópolis

2024

Ramos, Bruno Borges

Revestimentos diamond-like carbon com flúor e silício depositados via PACVD em substrato de AISI316L / Bruno Borges Ramos ; orientador, Cristiano Binder, coorientador, Gisele Hammes, 2024.

211 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Diamond-like Carbon. 3. Aço inoxidável. 4. Nitretação a baixa temperatura. 5. Engenharia de superfície. I. Binder, Cristiano. II. Hammes, Gisele. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Bruno Borges Ramos

**Revestimentos diamond-like carbon com flúor e silício depositados via PACVD em
substrato de AISI316L**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 5 de abril de 2024,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Cláudia Eliana Bruno Marino, Dr^a.
Universidade Federal do Paraná

Thiago de Souza Lamim, Dr.
Luxembourg Institute of Science and Technology

Prof. José Daniel Biasoli de Mello, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Cristiano Binder, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos amigos, colegas e familiares que me deram ânimo e suporte durante a realização da minha tese. Foram anos diferentes, onde paternidade, patrimônio, profissão e pandemia de alguma forma me moldaram, me expondo a desafios e dificuldades, e fico feliz em poder ter compartilhado aflições e felicidades com todos que me acompanharam, mesmo sendo esse eu diferente de outrora.

Aos meus orientadores, Cristiano e Gisele, fico grato por disponibilizarem, além da infraestrutura e recursos para execução dos experimentos, seu tempo, suas opiniões e ideias para melhoria deste trabalho e para meu crescimento profissional. Obrigado pela confiança depositada para a realização deste e de outros trabalhos. A todos colegas do Labmat devo agradecimentos, aos professores Klein, Sônia, Perito, João e Tati. Aos parceiros que ajudam no dia a dia como Diego, Fred e, especialmente, à Pati, amiga desde 2010, quando comecei a trilhar os caminhos voltados à pesquisa e à ciência. Devo destacar também, o pessoal da Sala 2, Francisco, Tainá, Alicia, Tainan, Maurício, Fernando e Dave, e a outros que já passaram por lá, como Thiago e Marcel. Muito obrigado, por ajudaram nos projetos e desafios do dia a dia, deixando-os mais leves com momentos de descontração, bolos e *happy hours*.

Um agradecimento em especial para o grupo que formamos, coincidente com o início do meu trabalho e do TCChico, dedicado à corrosão e tratamentos de superfícies. Mileny, Luiza, Gabriel, Gustavo, Alexandre, Jéssica, Bárbara, Rebecca, Pedro e Nathan, espero que eu tenha sido um bom ‘orientador’ e muito obrigado por me ajudarem nas atividades, independente delas serem enfadonhas ou não. Desejo sucesso ao meu irmão mais novo, Chico, e à Diandra, que vão trilhar suas teses também voltadas a engenharia de superfície e espero que este trabalho os ajude.

Por fim, e por isso, mais importantes, agradeço muito os meus familiares. Começando pelos amigos e padrinhos do meu filho, Djeison e Aline, que, certamente, são parte da minha família. Para as duas mulheres que são motivo do que eu fui, sou e serei, a maior das gratidões. Minha mãe, Vera, que, hoje entendo, dedicou a vida para hoje eu ser quem sou. Minha esposa, Manoella, que, ao meu lado, se dedica ao nosso filhote, Théo e à nossa família. Nestes anos passamos, juntos, por duas teses, um filho e uma pandemia. Espero passar por mais. Obrigado filho, papai terminou o livro.

RESUMO

A engenharia de superfície é uma disciplina dedicada ao estudo e modificação das propriedades superficiais dos materiais, com o objetivo de aprimorar a funcionalidade dos sistemas de engenharia. Isso pode envolver a adição de filmes ou camadas para alterar as propriedades da superfície, melhorando assim o desempenho e a vida útil dos materiais. À medida que o conhecimento e as técnicas de fabricação avançam, superfícies multifuncionais, capazes de desempenhar várias funções de engenharia, estão se tornando cada vez mais viáveis e econômicas. Este trabalho concentra-se no estudo das propriedades dos filmes *Diamond-Like Carbon* (DLC) aplicados em aço inoxidável AISI 316L nitretados e carbonitretados a baixa temperatura. Com o objetivo de modificar as propriedades e obter superfícies diferentes resistências ao desgaste, corrosão e adesão. Os filmes DLC podem ser amplamente modificados pelas condições de processamento, resultando em uma variedade de propriedades. Uma das vias de modificação passa pela adição de elementos dopantes. Através da deposição química assistida por plasma (PACVD), foram depositados filmes DLC ricos em flúor e silício, utilizando os gases precursores tetrafluoreto e hexametildisiloxano. Várias técnicas de caracterização foram empregadas para avaliar as propriedades dos filmes, permitindo a determinação de mudanças estruturais, microestruturais, topográficas, físico-químicas e mecânicas. Além disso, o desempenho tribológico e eletroquímico dos filmes também foi avaliado. Os resultados são apresentados e discutidos, abordando aspectos como a escolha das topografias estudadas, resultantes dos processos de polimento, lixamento, eletropolimento e jateamento. As características de dureza e espessura da camada de suporte são cruciais para otimizar o desempenho e estabilidade dos filmes DLC no substrato de aço inoxidável austenítico. Além disso, o efeito da textura gerada pelo eletropolimento na redução do coeficiente de atrito foi evidenciado. A modificação dos filmes com dopantes permitiu o aumento da taxa de deposição e espessura dos filmes, bem como a modificação da energia livre de superfície e do mecanismo de molhabilidade. A adição de silício induziu mudanças estruturais significativas, tornando os filmes mais hidrogenados e com características de filmes Polymer-like Carbon. Essas mudanças estruturais afetaram negativamente o desempenho tribológico, aumentando o coeficiente de atrito e diminuindo a durabilidade dos filmes a-C:H:Si. Por outro lado, a adição de flúor, apesar de ter provocado poucas modificações estruturais, teve um forte impacto na dureza dos filmes, mostrando uma relação inversamente proporcional entre a dureza e o teor de flúor presente no filme. No entanto, o desempenho tribológico dos filmes a-C:H:F manteve-se similar ao do filme a-C:H não dopado, com durabilidades de cerca de $9 \cdot 10^4$ Nm, devido aos menores coeficientes de atrito obtidos e à maior espessura final dos filmes. Os coeficientes de atrito para os filmes fluorados foram até 45% menores que os filmes a-C:H, comparando-se superfícies com o mesmo acabamento. Os melhores desempenhos à corrosão foram obtidos para os filmes com maior teor de elementos dopantes, sendo possível incrementar a resistência à corrosão para todos os tipos de rugosidade. Os revestimentos dopados permitiram obter reduções da densidade de corrente de corrosão de até 100 vezes. Já a combinação de tratamento termoquímico junto do efeito de barreira, elevaram os potenciais de transpassivação, para valores superiores $0,5 V_{ECS}$.

Palavras-chave: Diamond-like carbon. Aço inoxidável. Nitretação a baixa temperatura. Engenharia de superfície. Dopagem de revestimentos. Flúor. Silício.

ABSTRACT

Surface engineering is a field dedicated to studying and modifying the surface properties of materials, aiming to enhance the functionality of engineering systems. This can involve adding films or layers to change the surface properties, thereby improving the performance and lifespan of materials. As knowledge and manufacturing techniques progress, multifunctional surfaces capable of performing various engineering functions are becoming increasingly feasible and economical. This work studies the properties of Diamond-Like Carbon (DLC) films applied to low-temperature nitrided and carbonitrided AISI 316L stainless steel, with the goal of modifying the properties and obtaining different resistances to wear, corrosion, and adhesion. DLC films can be extensively modified by processing conditions, resulting in a variety of properties. Fluorine and silicon-rich DLC films were deposited using plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD), utilizing the precursor gases tetrafluoroethane and hexamethyldisiloxane. A variety of characterization techniques were employed to evaluate the film properties, allowing for the determination of structural, microstructural, topographical, physicochemical, and mechanical changes. Additionally, the tribological and electrochemical performance of the films was evaluated. The results are presented and discussed, addressing aspects such as the choice of studied topographies, resulting from polishing, sanding, electropolishing, and blasting processes. It became evident that the hardness and thickness characteristics of the support layer are crucial for optimizing the performance and stability of DLC films on the austenitic stainless steel substrate. Moreover, the effect of the texture generated by electropolishing in reducing the friction coefficient was evidenced. The modification of the films with dopants increased the deposition rate and film thickness, as well as the modification of the surface free energy and the wettability mechanism. The addition of silicon induced significant structural changes, making the films more hydrogenated and with Polymer-like Carbon film characteristics. These structural changes negatively affected the tribological performance, increasing the friction coefficient and decreasing the durability of the a-C:H:Si films. On the other hand, the addition of fluorine, despite causing few structural modifications, had a strong impact on the hardness of the films, showing an inversely proportional relationship between hardness and the fluorine content present in the film. However, the tribological performance of the a-C:H:F films remained similar to that of the undoped a-C:H film, with a scuffing resistance of about $9 \cdot 10^4$ N.m, due to the lower friction coefficients obtained and the greater final thickness of the films. The friction coefficients for the fluorinated films were up to 45% lower than the a-C:H films, comparing surfaces with the same finish. The best corrosion performances were obtained for the films with the highest content of doping elements, making it possible to increase corrosion resistance for all types of roughness. The doped coatings allowed for reductions in the corrosion current density of up to 100 times. The combination of thermochemical treatment along with the barrier effect elevated the transpassivation potentials to values above $0.5 V_{ECS}$.

Keywords: Diamond-like carbon. Stainless steel. Low temperature nitriding. Surface engineering. Coating doping. Fluorine. Silicon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nuvem de palavras-chaves obtidas para a pesquisa “surface engineering”.....	26
Figura 2 – Características sistemáticas das superfícies.	27
Figura 3 – Vias de modificação de superfícies.....	28
Figura 4 – Separação da topografia em forma, ondulação e rugosidade.	30
Figura 5 – Comportamento de molhamento para diferentes afinidades entre líquido e superfície.	32
Figura 6 – Variação da força de adesão em função do tipo de morfologia da superfície.....	33
Figura 7 – Ganho de massa após ensaio de imersão para diferentes revestimentos, ensaio realizado com carbonato de cálcio.....	34
Figura 8 – Evolução temporal das publicações que envolvem DLC. Em azul, artigos que abordam tribologia, em laranja, resistência à corrosão, em cinza, energia livre de superfície e em amarelo, outros temas.	35
Figura 9 – Diagrama ternário dos revestimentos tipo DLC baseado nos tipos de ligações entre carbono e hidrogênio.	36
Figura 10 – Efeito de elementos dopantes no ângulo de molhamento de filmes tipo DLC.	38
Figura 11 – Comparação da corrente de corrosão (icorr) e potencial de pit (Epit) entre ligas expostas polarização eletroquímica em NaCl 3,5%p.	39
Figura 12 – Fluxograma das etapas experimentais, objetivo da etapa e técnicas utilizadas no seu estudo.....	45
Figura 13 – Arquitetura final da superfície funcionalizada com DLC.	46
Figura 14 – Difratograma de raios X do AISI 316L utilizado como substrato.	47
Figura 15 – Microestrutura do aço AISI316L após ataque com Marble.	47
Figura 16 – Análise química pontual das inclusões de MnS encontradas na microestrutura do aço AISI316L.	48
Figura 17 – Microestrutura do aço AISI 316L observada em MEV.	48
Figura 18 – Dimensões das amostras utilizadas no estudo.....	49
Figura 19 – Aparato de eletropolimento das amostras.	50
Figura 20 – Reator de escala industrial instalado no laboratório.	51
Figura 21 – Esquema da câmara do reator à plasma utilizado e os detalhes da disposição dos elementos.....	52
Figura 22 – Detalhes da disposição das amostras no reator.	53

Figura 23 – Processamento padrão com identificação de etapas.....	54
Figura 24 – Gases utilizados para obter os filmes a-C:H:Si e a-C:H:F,.....	57
Figura 25 – Condições experimentais obtidas no trabalho.....	58
Figura 26 – Curva típica de uma nanoindentação.	65
Figura 27 – Perfil de nanodureza realizadas em sílica fundida.	65
Figura 28 – Perfil do módulo de elasticidade realizadas em sílica.....	66
Figura 29 – Esquema do goniômetro.....	67
Figura 30 – Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica e propriedades obtidas.	71
Figura 31 – Valores observados nos diagramas de caixas.....	72
Figura 32 – Imagens de MEV (SE) da morfologia das superfícies obtidas.	74
Figura 33 – Boxplot dos parâmetros Sq, Sz, Sdq e Isotropia para borda e centro, obtidos com aumentos de 5 e 20x.	79
Figura 34 – Visualização 3D da amostras R2 no centro (a) e borda (b). Aumento 20x.....	80
Figura 35 – Boxplot dos parâmetros Sq, Sz e Sdr para aumentos de 5x e 20x.	81
Figura 36 – Visualização de uma área de 0,04 mm ² obtida com aumento de (a)5x e (b)20x. .	83
Figura 37 – Visualização 3D para uma área de 0,04 mm ² com aumento de (a)5x e (b)20x. ...	83
Figura 38 – Rugosidade média das superfícies obtidas.	84
Figura 39 – Parâmetros Sp e Sv.	85
Figura 40 – Espaço morfológico correlacionando Ssk e Sku.....	85
Figura 41 – Isotropia dos acabamentos avaliados.	86
Figura 42 – Difratoograma de raios X para as amostras nitretadas e carbonitretadas.....	89
Figura 43 – Micrografias dos tratamentos de alto teor de nitrogênio obtidas via MO. Ataque com solução de Marble.....	91
Figura 44 – Detalhes do perfil químico obtido por carbonitreção (a) e perfil de dureza (b). 91	
Figura 45 – Variação das medidas de espessura obtidas por MO e MEV.....	92
Figura 46 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição HCN.....	93
Figura 47 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição LCN	93
Figura 48 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição HN.	94
Figura 49 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição LN.....	94
Figura 50 – Aspecto das superfícies após tratamento para a condição HCN.	95
Figura 51 – Aspecto da superfície pós-tratamento de nitreção. Amostra HN(E). Imagem obtida por MEV.....	96
Figura 52 – Comparação da rugosidade média (Sq) antes e depois dos tratamentos.....	98
Figura 53 – Comparação da assimetria (Ssk) antes e depois dos tratamentos.	99

Figura 54 – Módulo elástico da superfície após os tratamentos termoquímicos em função da profundidade de contato.	100
Figura 55 – Polarização potenciodinâmica das amostras tratadas termoquimicamente com acabamento lixado.	101
Figura 56 – Polarização potenciodinâmica das amostras tratadas termoquimicamente com acabamento eletropolido.	102
Figura 57 – Micrografia das indentações e deslocamento dos filmes, à esquerda, e destaque da borda da indentação, à direita. Amostras com acabamento lixado.	105
Figura 58 – Micrografia das indentações e deslocamento dos filmes, à esquerda, e destaque da borda da indentação, à direita. Amostras com acabamento eletropolido.	106
Figura 59 – Diâmetro máximo atingido pelo deslocamento após indentações.	108
Figura 60 – Área deslocada após indentações.	108
Figura 61 – Durabilidade obtidas após ensaios de carga variável.	109
Figura 62 – Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de carga constante.	110
Figura 63 – Pista de desgaste de ensaios de carga constante de uma amostra DLC-HN eletropolidada (a). Destaques das cavidades com acúmulo de debris (b).	111
Figura 64 – Mapa químico de um dimple após ensaio de desgaste, condição D-LCN(E).	111
Figura 65 – Taxa de desgaste das amostras tratadas e respectivos contracorpos.	112
Figura 66 – Detalhes das pistas de desgaste obtidos por MEV para condições D-LCN.	113
Figura 67 – Relação entre concentração de precursor de silício e na mistura gasosa e incorporação de silício e oxigênio no filme.	116
Figura 68 – Relação entre concentração de precursor de flúor na mistura gasosa e incorporação de flúor no filme.	118
Figura 69 – Medidas de espessura total do filme e apenas do filme ligado.	119
Figura 70 – Imagens de BSE obtidas no MEV para as amostras F4 e S5.	120
Figura 71 – Taxa de deposição obtidas para cada uma das condições de deposição abordadas.	121
Figura 72 – Relação entre taxa de deposição dos filmes a-C:H:SiO _x com o teor de precursor na atmosfera.	121
Figura 73 – Relação entre taxa de deposição dos filmes a-C:H:F com o teor de precursor na atmosfera.	122
Figura 74 – Exemplos de curvas ajustadas. (a) P-DLC, (b) S4, (c) F4.	123
Figura 75 – Evolução dos espectros Raman para adição de silício.	125

Figura 76 – Evolução dos espectros Raman para adição de flúor.	125
Figura 77 – Teores de hidrogênio calculados para cada filme.	126
Figura 78 – Relação ID/IG para cada filme.....	127
Figura 79 - Variação do tamanho de <i>cluster</i> gráfico (L_a) e da relação I_D/I_G	128
Figura 80 - Relações de intensidade de picos, hidrogênio e posição de G.....	128
Figura 81 – Posições dos picos D e G para cada filme.....	129
Figura 82 – Largura à meia altura dos picos D(acima) e G(abaixo) dos filmes obtidos.	130
Figura 83 – Módulo de elasticidade da camada nitretada (HN) em função da profundidade de contato.	132
Figura 84 – Dureza da camada nitretada em função da profundidade do contato.....	132
Figura 85 – Módulo de elasticidade do filme P-DLC em função da profundidade de contato.	133
Figura 86 – Dureza do filme P-DLC em função da profundidade do contato.	134
Figura 87 – Módulo de elasticidade dos filmes a-C:H:Si em função da profundidade de contato.	134
Figura 88 – Dureza dos filmes a-C:H:Si em função da profundidade do contato.....	135
Figura 89 – Módulo de elasticidade dos filmes a-C:H:F em função da profundidade de contato.	135
Figura 90 – Dureza dos filmes a-C:H:Si em função da profundidade do contato.....	136
Figura 91 – Variação das propriedades mecânicas do DLC em função do teor de silício.	137
Figura 92 – Variação das propriedades mecânicas do DLC em função do teor de flúor.	137
Figura 93 – Comparação do módulo elástico dos filmes.....	138
Figura 94 – Comparação da dureza dos filmes.....	138
Figura 95 – Coeficiente de elasticidade dos filmes.	139
Figura 96 – Coeficiente de plasticidade dos filmes.	140
Figura 97 – Coeficiente de fragilidade dos filmes.....	140
Figura 98 – Destaque da distribuição de S_q para cada grupo pré-tratamento.	142
Figura 99 – Variação do parâmetro S_q após deposição para acabamento eletropolido.	143
Figura 100– Variação do parâmetro S_q após deposição para acabamento lixado.....	144
Figura 101 – Variação do parâmetro S_q após deposição para acabamento polido.	145
Figura 102 – Detalhes topográficos das superfícies com P-DLC. Aspecto geral (à esquerda) e detalhamento (à direita). Acabamento lixado (a-b), jateado (c-d) e eletropolido (e-f).	146
Figura 103 – Detalhes topográficos das superfícies jateadas com DLC-F. Aspecto geral (à esquerda) e detalhamento (à direita).....	147

Figura 104 – Detalhes topográficos das superfícies jateadas com DLC-Si. Aspecto geral (à esquerda) e detalhamento (à direita).....	148
Figura 105 – Ângulos de contato das superfícies medidos para cada líquido.....	150
Figura 106 – Razão componente polar por componente dispersiva, valores médios de cada filme considerando todas as rugosidades.....	154
Figura 107 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Polida.....	155
Figura 108 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Lixado.....	156
Figura 109 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Eletropolido.....	157
Figura 110 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Jateado.....	158
Figura 111 – Durabilidade média obtida para filmes P-DLC com diferentes topografias.....	159
Figura 112 – Durabilidade média obtida para os filmes dopados com acabamento lixado.....	160
Figura 113 – Coeficientes de atrito médios obtidos durante os ensaios de durabilidade.....	160
Figura 114 – Evolução da resistência e coeficiente de atrito em ensaio de durabilidade para os filmes F4 e S5.....	161
Figura 115 – Diâmetro médio do deslocamento gerado pelo ensaio de resistência ao deslocamento para seleção de filmes.....	162
Figura 116 – Área deslocada após ensaio de de resistência ao deslocamento para seleção de filmes.....	163
Figura 117 – Destaque da região deslocada para acabamento lixado.....	163
Figura 118 – Destaque da região deslocada para acabamento eletropolido.....	164
Figura 119 – Destaque da região deslocada para acabamento jateado.....	165
Figura 120 – Relação entre propriedades mecânicas e rugosidade com a área deslocada para diferentes filmes e rugosidades.....	167
Figura 121 – Correlação entre área deslocada experimental e calculada a partir do modelo proposto.....	167
Figura 122 – Coeficiente de atrito obtidos em ensaios de desgaste com carga constante.....	169
Figura 123 – Resistência elétrica medida ao fim dos ensaios de desgaste.....	170
Figura 124 – Taxa de desgaste obtidas para amostras no acabamento lixado.....	170
Figura 125 – Taxa de desgaste obtidas para amostras no acabamento eletropolido.....	171

Figura 126 – Taxa de desgaste obtidas para amostras no acabamento jateado.	171
Figura 127 – Detalhes da pista de desgaste com carga fixa para condições lixadas	173
Figura 128 – Comportamento do COF e da resistência elétrica relativa em função do tempo de ensaio de desgaste para filmes S4 nas condições lixadas e eletropolidas.	173
Figura 129 – Comportamento do COF e da resistência elétrica relativa em função do tempo de ensaio de desgaste para filmes F4 nas condições lixadas e eletropolidas	172
Figura 130 – Dados eletroquímicos em função do acabamento.	175
Figura 131 – Potencial de corrosão médio obtido para cada condição de acabamento e tipo de filme.	177
Figura 132 – Densidade de corrente de corrosão para os tipos e acabamentos de filme.	178
Figura 133 – Relação entre j_{corr} e E_{pit} para amostras com DLC.	179
Figura 134 – Valores médios entre todos acabamentos de j_{corr} e E_{pit} e correlação entre eles.	180
Figura 135 – Evolução dos parâmetros de rugosidade para tempos diferentes de eletropolimneot.	198
Figura 136 – Destaques da seção transversal da amostra eletropolida e tratada termiquimicamente.	199
Figura 137 – Distribuição das medidas dos ângulos de molhamento do aço inoxidável para cada acabamento e líquido.	203
Figura 138 – Evolução do ângulo de molhamento em função da rugosidade para água. Linhas delimitam a região prevista pelo modelo de Wenzel e o desvio padrão das amostras polidas.	204
Figura 139 – Evolução do ângulo de molhamento em função da rugosidade para diiodometano. Linhas delimitam a região prevista pelo modelo de Wenzel e o desvio padrão das amostras polidas.	205
Figura 140 – Evolução do ângulo de molhamento em função da rugosidade para etilenoglicol. Linhas delimitam a região prevista pelo modelo de Wenzel e o desvio padrão das amostras polidas.	206
Figura 141 – Curva de polarização para o aço 316L nas diferentes topografias.	208
Figura 142 – Variação do E_{corr} em função de S_q do aço inoxidável.	209

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Métodos de cálculo de energia de superfície e separação de componentes.	33
Quadro 2 – Propriedades típicas de alguns tipos de revestimentos à base de carbono.	37
Quadro 3 – Combinações de acabamento de superfície utilizadas no experimento.....	49
Quadro 4 – Especificações de controladores de gases.	52
Quadro 5 – Parâmetros da deposição da intercamada.	55
Quadro 6 – Condições de tratamentos termoquímicos a baixa temperatura avaliadas.	56
Quadro 7 – Parâmetros fixos das condições de tratamento termoquímico à plasma.	56
Quadro 8 – Parâmetros específicos das condições de tratamento termoquímico.....	56
Quadro 9 – Detalhes do tempo de deposição e composição atmosférica de cada uma das condições de produção dos filmes de DLC.	58
Quadro 10 – Principais técnicas que serão utilizadas, assim como sua disponibilidade na infraestrutura.....	59
Quadro 11 – Parâmetros de superfície avaliados.....	62
Quadro 12 – Relações entre E e H e suas definições.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo da composição do aço 316L utilizado com a norma NBR 5601.	46
Tabela 2 – Propriedades e parâmetros dos líquidos utilizados nos ensaios de gota séssil.	67
Tabela 3 – Avaliação da homogeneidade das superfícies.	80
Tabela 4 – Avaliação do efeito da resolução nos parâmetros topográficos.....	82
Tabela 5 – Parâmetros de rugosidade das superfícies selecionadas.	87
Tabela 6 – Parâmetros de rede e anisotropia entre os picos principais do difratograma.....	90
Tabela 7 – Comparação dos parâmetros de rugosidade pré-tratamento das amostras tratadas termiquimicamente com o padrão definido anteriormente.	96
Tabela 8 – Parâmetros de rugosidade após tratamento termoquímico de alto teor de nitrogênio (HN/HCN).	97
Tabela 9 – Parâmetros de rugosidade após tratamento termoquímico de baixo teor de nitrogênio (LN/LCN).	98
Tabela 10 – Valores de dureza obtidos nas superfícies tratadas.....	99
Tabela 11 – Valores médios e desvio padrão das espessuras dos filmes e de suas diferentes camadas.	119
Tabela 12 – Parâmetros de rugosidade médio das amostras antes dos tratamentos sequenciais.	141
Tabela 13 – Parâmetros de rugosidade médio das amostras após os tratamentos sequenciais..	142
Tabela 14 – Energias livres de superfície para as combinações estudadas, em mN/m e em ordem crescente.	152
Tabela 15 – Componentes polares para as combinações estudadas, em mN/m e em ordem crescente.	153
Tabela 16 – Comparação de taxas de desgaste com e sem DLC.....	168
Tabela 17 – Efeito da redução da j_{corr} na redução de área exposta do substrato.	176
Tabela 18 – Médias e desvios padrões para os ângulos medidos nos diferentes acabamentos de aço inoxidável.....	202
Tabela 19 - Diâmetros das moléculas dos líquidos utilizados para medir molhabilidade.....	205
Tabela 20 – Energia livre de superfície do aço inoxidável 316L. Variação de valores obtidos pelo método OWRK para os acabamentos.	206
Tabela 21 – Componentes da energia livre de superfície do aço inoxidável.	207
Tabela 22 – Componentes ácida e básica do aço inoxidável.....	207

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NACE *National Association of Corrosion Engineers*
AMPP *Association for Materials Protection and Performance*
DLC *diamond-like-carbon*
HMDSO hexametildisiloxano
TFE tetrafluoretano
PACVD *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*
DC *Direct Current*
PVD *Physical Vapour Deposition*
PIB Produto Interno Bruto
ELS Energia Livre de Superfície
DLVO Teoria de DeJaguin, Landau, Verwey e Overbreek
CVD *Chemical Vapour Deposition*
PECVD *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*
TMS Tetraetilsilano
HMS Hexametildisilano
TEOS Tetraetilortosilicato
HMDS Hexametilsilazano
DLN *Diamond-Like Nanocomposite*
PLC *Polymer-Like Carbon*
MEV Microscópio eletrônico de varredura
sccm *standard cubic centimeters per minute*
PACVD *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*
MO Microscopia Óptica
DRX Difração de Raios X
ER Espectroscopia Raman
EDS Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
CBN Nitreto cúbico de boro
SE Elétrons Secundários
BSE Elétrons Retroespalhados
OWRK Owens, Wendt, Rabel and Kaelble
vOCG van Oss-Chaudhury-Good

AB Ácido-Base

LW Lifshitz-van der Waals

W Água (*Water*)

DM DiiodoMetano

EG Etileno Glicol

PCA Potencial de Circuito Aberto

PP Polarização Potenciodinâmica

ECS Eletrodo de Calomelano Saturado

LI Limite Inferior

LS Limite Superior

IQR Amplitude Interquartil

PREN Pitting Resistance Equivalent Number

COF Coeficiente de atrito (*Coefficient Of Friction*)

GWP *Global Warming Potentials*

FWHM *Full Width at Height Maximum*

ERDA *Elastic Recoil Detection Analysis*

GDOES *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*

SIMS *Secondary Ion Mass Spectrometry*

PLCH *Polymer-Like Carbon Hydrogenated*

GLCH *Graphite-Like Carbon Hydrogenated*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	25
2.1	ASPECTOS GERAIS DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	25
2.2	Propriedades das superfícies.....	29
2.2.1	Topografia.....	29
2.2.2	Energia livre de superfície	31
2.3	Revestimentos DLC.....	34
2.3.1	DLC depositado sobre aço inoxidável austenítico.....	38
2.3.2	Influência do silício no DLC	40
2.3.3	Influência do flúor no DLC	42
3	OBJETIVOS	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	45
4.2	MATERIAL.....	46
4.3	PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES	49
4.4	PROCESSAMENTO À PLASMA.....	50
4.4.1	Tratamento termoquímico a baixa temperatura	55
4.4.2	Deposição de DLC.....	57
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	59
4.5.1	Microscopia óptica: espessura	60
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura: morfologia e composição química.....	60
4.5.3	Interferometria óptica: topografia.....	61
4.5.4	Difração de raios X: estrutura cristalina	63
4.5.5	Espectroscopia Raman: estrutura de materiais carbonáceos	63
4.5.6	Propriedades nanomecânicas: dureza e módulo elástico	64

4.5.7	Goniometria: molhabilidade	66
4.5.8	Avaliação desempenho tribológico: durabilidade e desgaste	68
4.5.9	Avaliação da estabilidade mecânica: resistência ao deslocamento.....	69
4.5.10	Avaliação da resistência à corrosão: ensaios eletroquímicos:	69
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA E REPRESENTAÇÃO GRÁFICA	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1	ESTUDO E SELEÇÃO DAS TOPOGRAFIAS	73
5.1.1	Morfologia das superfícies preparadas	73
5.1.2	Rugosidade das superfícies preparadas	78
5.1.2.1	<i>Aspectos de reprodutividade e resolução</i>	78
5.1.2.2	<i>Avaliação da rugosidade</i>	84
5.1.3	Seleção dos acabamentos.....	86
5.2	ESTUDO DO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO.....	88
5.2.1	Características estruturais e microestruturais	88
5.2.2	Evolução topográfica	95
5.2.3	Efeitos do tratamento termoquímico no endurecimento.....	99
5.2.4	Resistência a corrosão dos aços tratados termoquimicamente	100
5.2.5	Desempenho como camada de suporte mecânico	104
5.2.6	Seleção do tratamento termoquímico e conclusões	113
5.3	ESTUDO DOS DLCS COM FLÚOR E SILÍCIO	115
5.3.1	Características do processamento	115
5.3.2	Estrutura dos filmes	122
5.3.3	Propriedades mecânicas dos filmes	131
5.3.4	Topografia dos filmes	141
5.3.5	Energia livre de superfície dos filmes	149
5.3.6	Propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes.....	159
5.3.7	Propriedades eletroquímicas dos filmes	174

6	CONCLUSÃO.....	181
6.1	Sugestões de próximos trabalhos.....	182
	APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DO POLIMENTO ELETROQUÍMICO	198
	APÊNDICE B – MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE	200
	APÊNDICE C – MOLHABILIDADE DO AÇO INOXIDÁVEL	202
	APÊNDICE D – RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL	208

1 INTRODUÇÃO

Define-se como engenharia de superfície a área que trata da compreensão das propriedades e fenômenos que ocorrem e dependem da superfície dos materiais e que usa desse conhecimento para alterar as características dessas superfícies, no intuito de garantir funcionalidades adicionais aos sistemas de engenharia (Martin, 2011).

Essas funcionalidades podem ser entendidas como novas funções, que emergem da utilização de materiais que possuem propriedades distintas daquelas originais, e.g., a adição de filmes ou camadas a um material condutor para torná-lo isolante, utilizando um material que tenha alta resistividade elétrica somente na interface desejada. Além disso, também podem ser compreendidas como incrementos às propriedades do material, desta forma, aprimorando o desempenho ou vida útil, e.g., o endurecimento via tratamento termoquímico de uma ferramenta de forma a aumentar a resistência ao desgaste e, por consequência, sua vida útil.

De forma geral, as soluções de engenharia de superfície passam pela (Davis, 2001):

- Alteração da natureza da superfície pela adição de novos materiais nesta, como nos casos de deposição de filmes finos, aspersão térmica e *cladding* de ligas com propriedades superiores;
- Alteração química parcial da superfície existente, como nos processos baseados na difusão de elementos através da superfície de um material, abrangendo os conhecidos tratamentos termoquímicos de nitretação e cementação;
- Alteração e controle de características físico-químicas da superfície, como rugosidade, molhabilidade, reatividade e metalurgia. Exemplos como têmpera por indução, aplicação de descargas corona para aumentar adesão de pigmentos à superfície de plásticos, o controle de rugosidade e sujidades para garantir maior longevidade de superfícies expostas à corrosão e até mesmo o aumento e controle de área e morfologia de membranas e filtros podem exemplificar a gama de modificações obteníveis.

Evidentemente, são comuns os casos que utilizam a combinação dessas soluções e técnicas para obter-se ao fim uma superfície funcionalizada – desenhada para executar de forma mais apropriada uma função de engenharia ou novas funções (Bruzzzone *et al.*, 2008; Rao, 2022) – ou até mesmo um processo de fabricação e montagem otimizado, seja pela redução de tempo de operações fabris, menor incidência de defeitos no produto ou facilitando a combinação de materiais e propriedades.

Neste trabalho, as soluções de engenharia de superfície estudadas têm como foco incrementar o desempenho e vida útil de superfícies, evitando a falha ou perda de função de sistemas complexos que possam ser submetidos simultaneamente a processos diferentes de degradação das superfícies. Entre os processos de degradação que acontecem a partir da superfície pode-se citar aqueles relacionados ao desgaste e à área da tribologia, aqueles relacionados com a degradação química e a área de corrosão e química e ainda os processos ligados à adesão compreendidos a partir da físico-química de interfaces.

Estudos realizados por organizações e pesquisadores mostram que os problemas relacionados a desgaste, corrosão e adesão encontram na engenharia de superfície uma grande aliada na redução de custos, extensão de vida útil, aumento de segurança e redução de consumo energético (Holmberg; Erdemir, 2017; Kaddoura *et al.*, 2022). A *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), atual *Association for Materials Protection and Performance* (AMPP), estima que até 35% do custo econômico causado por corrosão poderia ser reduzido pela aplicação de tecnologias já existentes, o que levaria a uma economia de cerca de 1,5 trilhão de dólares no mundo (Koch *et al.*, 2016). Em áreas como a de petróleo e gás, problemas de incrustações, que se trata da adesão de compostos e/ou microorganismos indesejados às superfícies de equipamentos, têm custos bilionários, como apontado por Becker, 1998. Problemas similares podem ser encontrados nas áreas de troca de calor, tratamento e distribuição de água e na indústria alimentícia.

Tendo sido observado os custos relacionados à degradação dos materiais, fica claro que alguns componentes e soluções de engenharia podem ser de difícil design, seja por custo ou complexidade, sem que haja modificação e funcionalização da superfície. Poder-se-ia citar inúmeros exemplos, mas, para ilustrar de forma sucinta, são apresentados quatro cenários:

- Próteses e biocomponentes estão geralmente expostos a esforços tribológicos, ambiente aquoso e corrosivo e seu bom desempenho depende grandemente da biocompatibilidade (reatividade da superfície) e fenômenos de adesão de tecidos e microorganismos. Há de se ressaltar que estes componentes têm como diferencial uma vida útil extensa.
- Válvulas, Tubulações e equipamentos de condução hidrodinâmica (encontrados por exemplo em indústrias alimentícias, químicas e petroquímicas) são submetidos a ambientes altamente reativos, comumente sujeitos à erosão e abrasão por partículas suspensas e sujeitos a processos de deposição que causam perda de função.

- Painéis fotovoltaicos, sujeitos ao acúmulo de sujidades e intempéries, que induzem a degradação química seja por raios ultravioleta, seja por corrosão atmosférica. Além disso, precisam apresentar resistência à erosão e abrasão advindas de particulados e intempéries que podem reduzir desempenho energético.
- Equipamentos aeronáuticos e aeroespaciais submetidos a temperaturas extremas podem sofrer com processos químicos de degradação, como oxidação, além desgastes causados pelo impacto de partículas. Em alguns casos, enfrentam problemas como a formação de camadas de gelo e mudanças de características tribológicas devido a mudanças atmosféricas.

Os exemplos trazidos remetem ao desenvolvimento de superfícies multifuncionais, que deverão desempenhar duas ou mais funções de engenharia. Com o avanço do entendimento dos fenômenos de superfície, este tipo de solução passa a ser cada vez mais viável e rentável. Modificações de superfícies para multifunções, normalmente, têm seus designs feitos para condições particulares de degradação, tendo características bastante específicas. É comum para este tipo de abordagem a combinação de alterações químicas e topográficas que, apesar de apresentarem bons resultados, encontram limitações no que diz respeito à estabilidade ao longo do tempo (Archer *et al.*, 2020; Rajaramon *et al.*, 2023).

Tendo em vista sistemas que podem apresentar os três tipos de solicitação – desgaste, corrosão e adesão – e com intuito de obter diferentes combinações de propriedades, gerando um leque de soluções, este trabalho se dedica ao desenvolvimento e estudo das propriedades de filmes Diamond-Like Carbon (DLC) depositados em substrato de aço inoxidável AISI 316L tratado a baixa temperatura.

A escolha desse grupo de filmes fundamenta-se no fato de que os filmes DLC podem ser amplamente alterados pelas condições de processamento (Batchelor; Lam; Chandrasekaran, 2003). Isto permite que, utilizando um processo base, seja possível gerar diferentes propriedades nos filmes de DLC hidrogenados, a partir de alterações como temperatura de processo (Petry *et al.*, 2016), mistura de gases (Caschera *et al.*, 2011) e parâmetros elétricos (Capote *et al.*, 2016). Para gerar diferenciação química entre os filmes foram adicionados gases com silício e flúor ao processo de deposição. Para construção dos filmes foram utilizados como precursores o hexametildissiloxano (HMDSO), para adições de silício, e tetrafluoretano (TFE), para adição de flúor. Para avaliar o efeito da topografia nas propriedades finais das superfícies foram utilizadas 4 diferentes rugosidades.

A técnica utilizada para deposição dos filmes foi a de *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* (PACVD), utilizando um sistema de plasma de corrente contínua pulsada (*pulsed Direct Current – pulsed DC*) e um sistema de aquecimento autônomo. Com esse aparato experimental torna-se possível a realização sequencial de tratamentos termoquímicos assistidos por plasma e a deposição química de filme de carbono amorfo. A técnica utilizada também traz como vantagem a possibilidade de tratar a superfície de partes com geometria complexa, diferentemente das técnicas baseadas em *Physical Vapour Deposition* (PVD), que apresentam limitações para deposição em cavidades e intenso fenômeno de sombra (Hamedani *et al.*, 2016). Utilizando técnicas de PACVD é possível, por exemplo, realizar a deposição de DLC em tubos e corpos de válvula (Lusk *et al.*, 2008).

Para avaliar as propriedades dos filmes gerados, diversas técnicas de caracterização estrutural, microestrutural, físico-química e mecânica foram utilizadas e estas serão melhores apresentadas e discutidas ao longo do texto. O estudo das propriedades tribológicas e da resistência à corrosão também foi realizado com auxílio de ensaios recíprocos e eletroquímicos, respectivamente.

Introduzido o escopo da área e do trabalho, esta tese se propõe a apresentar conceitos de engenharia de superfície e conceitos referentes às tecnologias de interesse no capítulo 2, através de uma revisão bibliográfica sucinta e capaz de fornecer fontes para aprofundamento do leitor. Na sequência, no capítulo 3, são expostos os objetivos gerais e específicos, tendo em vista as oportunidades de pesquisa identificadas a partir da revisão. No capítulo 4 são apresentados o planejamento experimental e o detalhamento dos materiais, métodos de processamento e caracterização utilizados durante o estudo.

Os resultados serão apresentados no capítulo 5, e estarão divididos em três seções, a primeira dedica-se à escolha das rugosidades a serem estudadas, a segunda voltada ao estudo do tratamento termoquímico de baixa temperatura e da sua interação como suporte para os filmes de DLC. Na terceira seção são apresentadas as características de processo e propriedades intrínsecas aos filmes, assim como os aspectos de desempenho tribológico e de resistência à corrosão. Por fim, no capítulo 7 serão apresentadas as conclusões gerais e específicas de cada seção de resultado. Alguns anexos dedicados a definições e fenômenos observados durante a execução do trabalho são apresentados ao fim do documento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

Ainda que historicamente a humanidade tenha desenvolvido várias técnicas que se enquadrariam no escopo da engenharia de superfície – como a pintura (Mironova *et al.*, 2020), o enriquecimento em carbono de aço (Dossett; Totten, 2013) e até mesmo a aplicação de lubrificantes (Anderson, 1991)– o seu maior desenvolvimento se deu a partir do século XX, impulsionado, evidentemente, pela industrialização e avanço das tecnologias dos materiais. Os primeiros institutos e revistas voltados para a área remontam aos anos 1980 (Walia *et al.*, 2022) e foram grandemente puxados pelo desenvolvimento das tecnologias de filmes finos e tratamentos à plasma (Martin, 2011).

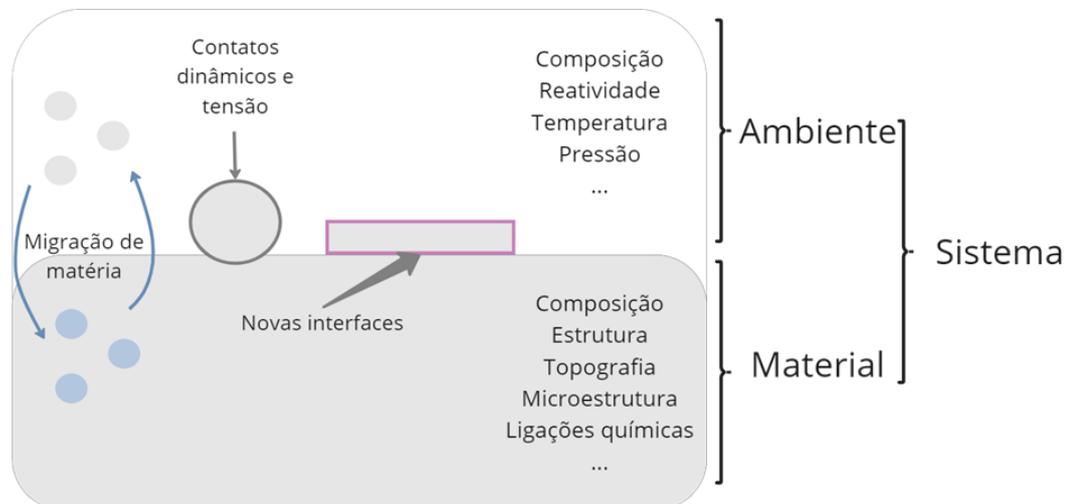
Sendo uma área de conhecimento multidisciplinar – tendo atualmente aplicação em áreas como eletrônica, biológicas, óptica, térmica e química, para dar apenas exemplos amplos – a engenharia de superfície se debruça principalmente sobre os tópicos de desgaste e corrosão. Esta característica se explica, principalmente, pelo alcance econômico das soluções de superfície endereçadas aos processos de degradação por desgaste e corrosão.

Segundo Martin (2011), em 1995, mais de metade do mercado inglês de engenharia de superfície estava ligado às soluções para essas duas temáticas, totalizando mais de £5 bilhões em investimentos para extensão da vida útil de sistemas de engenharia. Observando a economia norte-americana, os danos relacionados à corrosão custaram mais de 4% do produto interno bruto (PIB), considerando as análises de Chilingar; Mourhatch, Al-Qahtani (2009) e de Davis (2000). Levando em consideração, juntamente, o mercado dedicado à tribologia e as avaliações feita no relatório Jost (1966), pode-se estimar que, atualmente, ao menos 3% do PIB de países industrializados, correspondendo a, aproximadamente, 2 trilhões de dólares em 2022, poderiam ser economizados utilizando as tecnologias já desenvolvidas para atenuação da degradação por desgaste e corrosão. Plausivelmente, a maior parte destas soluções passam pela engenharia de superfície.

Partindo do aspecto econômico ao ambiental, as crescentes demandas tecnológicas para enfrentar o aquecimento global passam por um melhor design das superfícies de equipamentos. A minimização de processos de degradação e do atrito poderão reduzir substancialmente as emissões de gás carbônico devido à diminuição de perdas energéticas e extensão da vida útil de sistemas (Holmberg; Erdemir, 2017; Kaddoura *et al.*, 2022). A menor

observação e determinação delas permite a compreensão e define o caráter sistemático e único de cada caso de degradação de um sistema a partir da superfície.

Figura 2 – Características sistemáticas das superfícies.

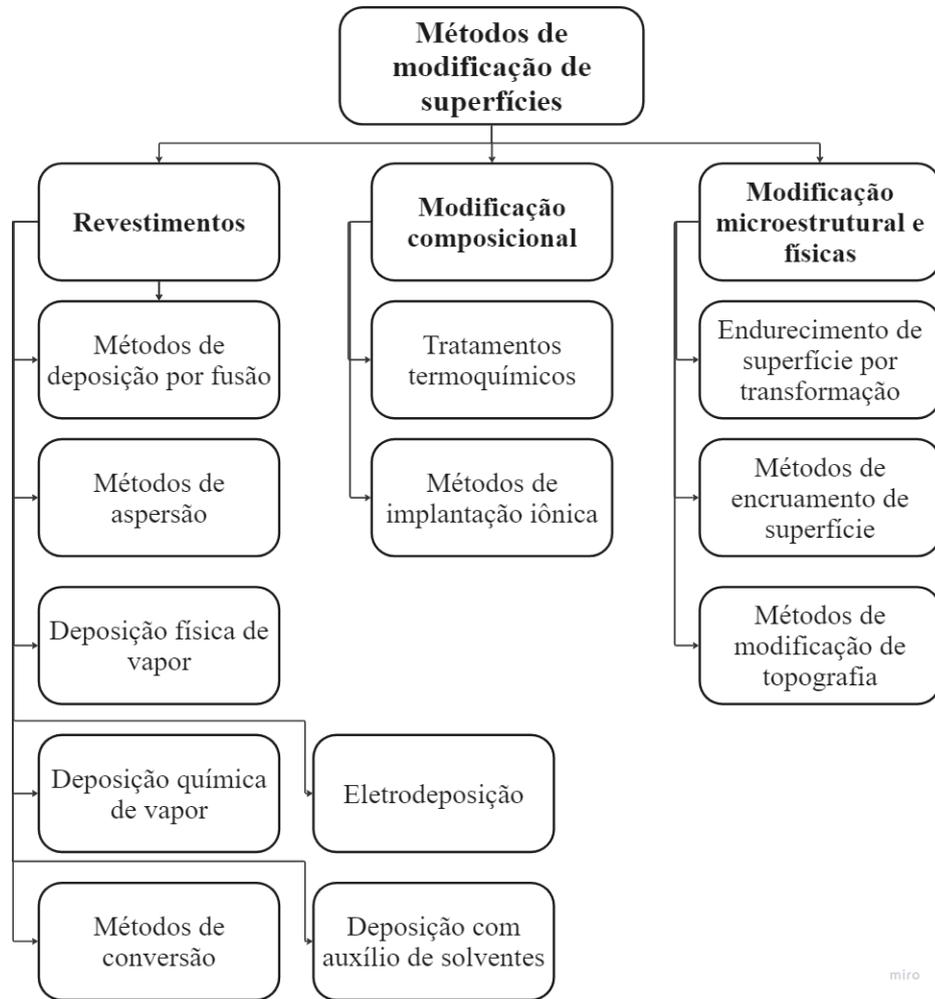


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os métodos de modificação de superfícies também possuem muitas variações, *Walia et al. (2022)* apresentam algumas famílias e formas de agrupamentos. A Figura 3 ilustra uma visão do autor de um arranjo geral baseada nas classificações apresentadas por *Davis (2001)*, *Martin (2011)*, *Walia et al. (2022)*, *Abegunde et al. (2019)* e outros autores.

Os fenômenos, características e processos específicos do trabalho serão descritos nas seções subsequentes. Como características das superfícies estão destacadas a descrição da topografia da superfície e da energia livre de superfície, com alguns estudos aplicados aos filmes a base de carbono. Na sequência serão mostrados alguns aspectos gerais sobre os filmes Diamond-like Carbon, como sua história, classificação e utilização para atenuar processos de degradação por desgaste, corrosão e adesão. Exemplos específicos de filmes DLC gerados por DC PACVD dopados com silício e flúor finalizarão a revisão, demonstrando o estado da arte para esta via de deposição.

Figura 3 – Vias de modificação de superfícies



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 PROPRIEDADES DAS SUPERFÍCIES

É esperado que, com a mudança química e/ou física de uma superfície, as propriedades passem a ter diferenças quando comparadas ao material *bulk*. Propriedades estruturais, químicas e mecânicas das superfícies podem ser acessadas por diversas técnicas desenvolvidas para se obter dados vindos de regiões muito restritas a superfície. Entretanto, muitas dessas propriedades encontram paralelo nas propriedades típicas do material. Desta forma, por exemplo, as propriedades nanomecânicas estão para as propriedades mecânicas estudadas na ciência e engenharia dos materiais, não havendo distinção dos conceitos de módulo elástico, dureza ou tensão residual.

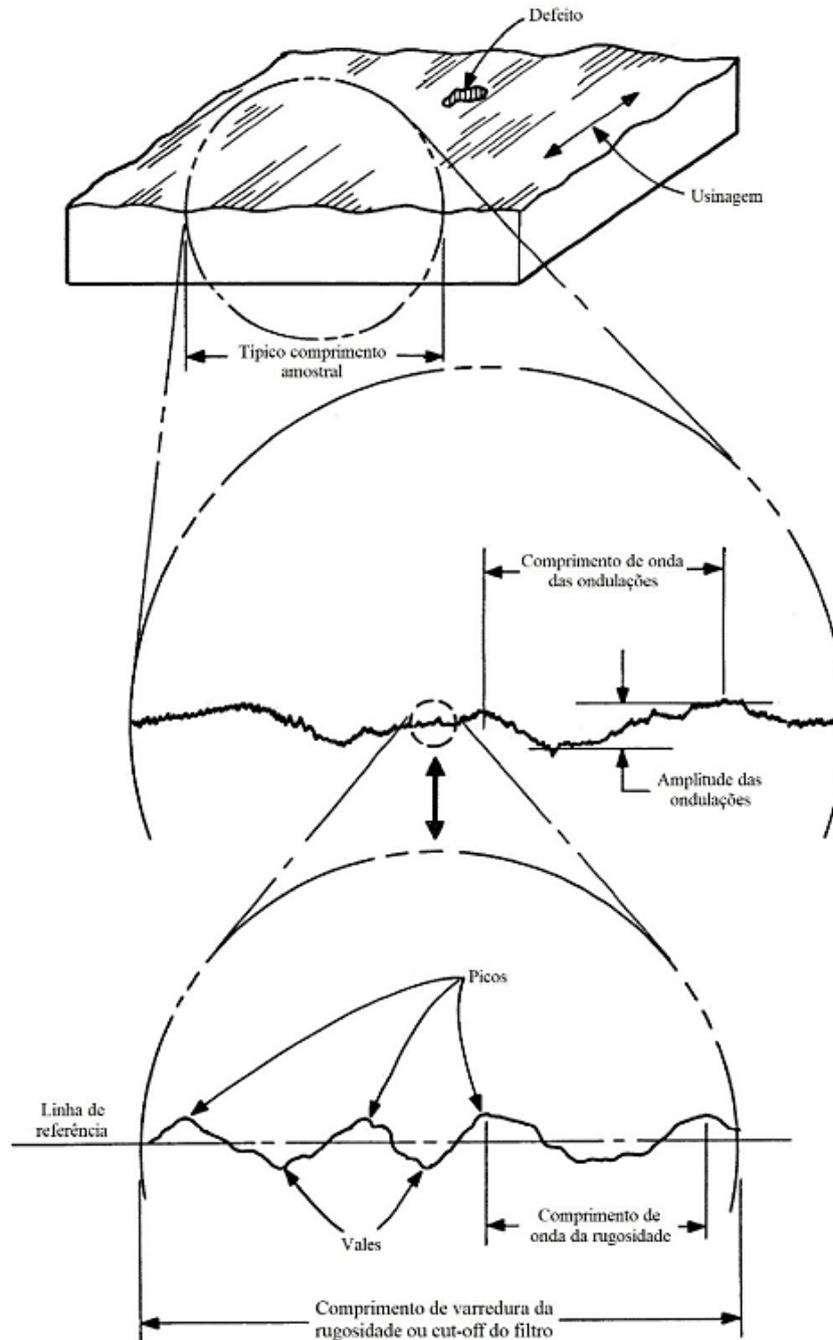
Ainda assim, existem algumas características que emanam da própria existência da superfície, e aqui serão destacadas duas: a topografia e a energia livre de superfície. A primeira descreve geometricamente os limites físicos de um material e a segunda aspectos energéticos, ou físico-químicos, gerados devido à existência de uma interface.

2.2.1 Topografia

A topografia de superfície se refere à forma e às características físicas da superfície de um material ou componente. Está relacionada à geometria e à estrutura da superfície, incluindo sua textura e morfologia, sendo assim, descreve a configuração tridimensional da superfície, incluindo os picos, vales e irregularidades presentes nela.

A topografia de superfície pode ser visualmente percebida e estudada através de técnicas de microscopia óptica, eletrônica, de força atômica e através do uso de perfilômetros e interferômetros. Estas técnicas permitem uma avaliação qualitativa e quantitativa detalhada das características da superfície através da reconstrução 2D e/ou 3D das mesmas (Whitehouse, 2002). Tipicamente para estudo quantitativo das superfícies há uma separação entre variações que acontecem em diferentes frequências, a Figura 4 ilustra a dimensão da forma, ondulação e rugosidade. Existem diferentes normas, recomendações e métodos para separação destes perfis e a escolha de um *cut-off* adequado é importante para uma análise correta dos dados (Josso; Burton; Lalor, 2002; Stout *et al.*, 2002).

Figura 4 – Separação da topografia em forma, ondulação e rugosidade.



Fonte: Ferreira (2018).

A compreensão da topografia de superfície é fundamental em várias áreas da ciência e engenharia de materiais, pois influencia diretamente nas propriedades e no desempenho dos materiais, afetando aspectos como adesão ao substrato, comportamento tribológico, propriedades ópticas, condutividade elétrica, entre outros. Portanto, compreender e controlar a topografia de superfície é essencial para otimizar o desempenho dos materiais e componentes em diversas aplicações.

A deposição de filmes de DLC por PACVD modifica a topografia de diferentes maneiras, a depender da topografia anterior à deposição. Quando em substratos muito lisos, leva a um aumento da rugosidade devido às características do processo químico (Caschera *et al.*, 2011), quando o substrato apresenta rugosidade na faixa de 0,1 e 0,5 μm , existe a tendência de copiar a rugosidade do substrato como demonstrados por Suzuki *et al.* (2010). Para topografias mais rugosas o comportamento é inverso ao polido, acontecendo certa suavização da superfície como observado por Vicente *et al.* (2022).

A modificação de topografia de um substrato, com filmes DLC depositados sobre, pode alterar significativamente o desempenho tribológico existindo dois aspectos que competem entre si; o aumento da taxa de desgaste induzido pelo aumento das asperezas, que servem como concentradores de tensão (Jiang; Arnell, 2000), e aumento do ancoramento mecânico pelo aumento da rugosidade que leva a um menor deslocamento quando submetido a esforços tribológicos (Ohana *et al.*, 2004).

Para incrementar a resistência à corrosão de substratos revestidos com DLC, de forma geral, menores rugosidades tem influência positiva no desempenho (Vicente, 2022; Vicente *et al.*, 2021). Ainda que a proteção à corrosão dependa também das características dos filmes, o efeito de proteção por barreira depende fortemente dos defeitos gerados no processo de deposição e produzidos durante a vida útil (Ramos *et al.*, 2024). Como já observado, rugosidade maiores induzem os dois tipos de defeito, expondo o substrato e minimizando a proteção. Filmes depositados sobre substratos rugosos que passam por corrosão homogênea tendem a oferecer ganhos de resistência a corrosão irrisórios.

2.2.2 Energia livre de superfície

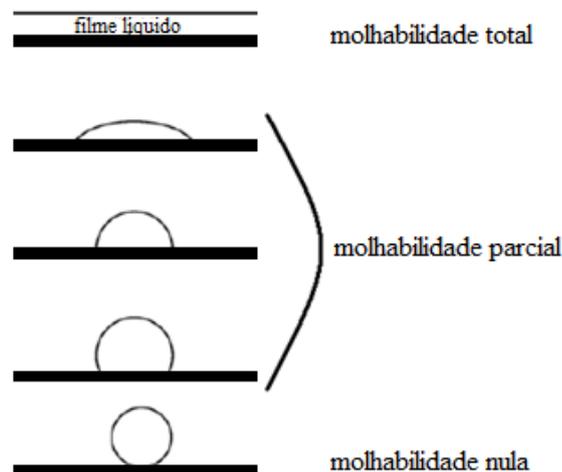
Processos e estudos voltados para superfícies antiadesão, ou *anti-stick*, avaliam, normalmente, a energia livre de superfície. A energia livre de superfície (ELS) emerge da própria existência da interface que delimita o material, sejam estes corpos líquidos ou sólidos.

Assim como a energia livre de Gibbs se traduz em um excesso de energia capaz de realizar trabalho, a ELS pode ser compreendida como o excesso de energia disponível devido às ligações incompletas presentes no limite do corpo a ser analisado. Não por menos, em líquidos, é comum referir-se a ELS como tensão superficial ou tensão interfacial (Israelachvili, 2011), uma vez que este excesso energético se traduz em uma força que tenta minimizar a

quantidade de átomos sem ligações completas. Esta tensão, por exemplo, é responsável pela característica esférica de uma gota em queda ou pela formação de meniscos.

Uma das formas mais comuns de acessar a ELS dos materiais sólidos é através de ensaios de molhabilidade, que consistem basicamente em observar a interação entre a gota de um líquido e um sólido através do ângulo formado entre eles. Quando o líquido se espalha completamente, o excesso de energia na interface é zerado, mostrando total compatibilidade entre sólido-líquido, quando o líquido não se espalha, formando uma gota esférica sobre a superfície, a interação é mínima, mantendo a energia máxima de cada superfície (Figura 5). Evidentemente, o molhamento parcial, significa que apenas uma fração das possíveis ligações se realizaram.

Figura 5 – Comportamento de molhamento para diferentes afinidades entre líquido e superfície.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando este processo é realizado com diferentes líquidos, de energia livre de superfície conhecida, é possível determinar a energia livre de superfície sólida, através da equação de Young-Dupré (Schrader, 1995). São várias as formas de calcular a ELS propostas na literatura (Quadro 1), algumas delas determinam inclusive as frações de energia para tipos diferentes de ligação (Law; Zhao, 2016). Como sugerido por Fowkes, a princípio a interação entre superfícies podem ter contribuições de ligações dispersivas, dipolo-dipolo, de hidrogênio, dipolo induzido e ácido-base, entretanto os métodos costumam unificar estas contribuições devido a difícil determinação de tantas componentes.

Quando observa-se os efeitos da rugosidade na molhabilidade e ELS, os dois principais modelos são os de Wenzel e Cassie-Baxter, que serão apresentados a diante (Cassie; Baxter, 1944; Wenzel, 1936). Mas é importante salientar que estruturas hierárquicas como as estudadas

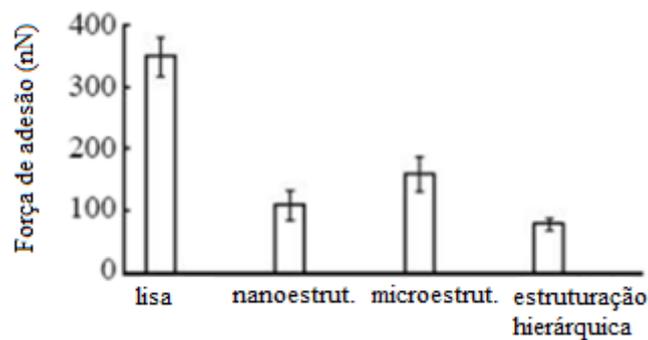
por Bhushan, Jung e Koch (2009) (Figura 6), tendem a desempenhar melhor funções antiadesivas.

Quadro 1 – Métodos de cálculo de energia de superfície e separação de componentes.

Modelos de acordo com autor(es)	Componentes de interação da energia livre de superfície
Fowkes	Dispersiva e polar
Owens-Wendt-Rabel e Kaelble	Dispersiva e polar
Schultz	Dispersiva e polar
Wu	Dispersiva e polar
Oss, Good	Parte ácida e básica de Lewis
Fowkes extendido	Dispersiva, polar e ponte de hidrogênio
Zisman	Tensão superficial crítica
Neumann	Nenhuma divisão de componentes

Fonte: Lima (2019).

Figura 6 – Variação da força de adesão em função do tipo de morfologia da superfície.



Fonte: Adaptado de Bhushan; Jung; Koch (2009).

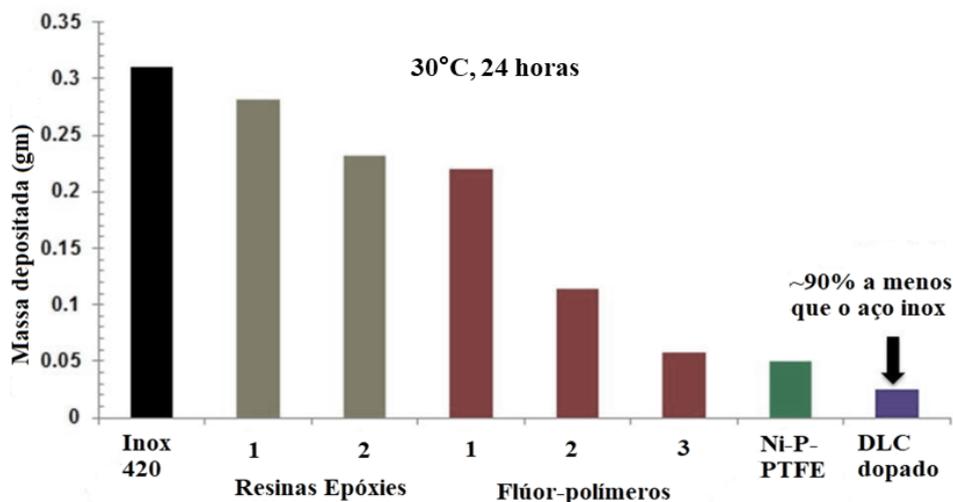
Aizenberg, Black e Whitesides (1999a, 1999b) demonstram que modificando a composição local, através da inserção de grupos polares em um substrato polimérico, é possível gerar sítios isentos de nucleação de carbonato de cálcio na superfície e, por consequência, inibir o processo de crescimento e adesão de acúmulos de sais.

Sendo assim, através da modificação química e/ou modificação da topografia pode se obter diferentes valores de ELS e diferentes efeitos capazes de endereçar problemas de engenharia. Superfícies que diminuem a adesão de bactérias, por exemplo, podem ser estudadas

e projetadas com ajuda da determinação de ELS e da teoria estendida de Dejaguin, Landau, Verwey e Overbreek (DLVO) (Hermansson, 1999; Liu; Zhao, 2005; Van Oss, 2006). Trabalhos como o de Liu *et al.* (2008) e Ren (2015) avaliam sob esta óptica filmes de DLC dopados com N, Si e F, observando efeitos positivos das dopagens, para evitar a adesão de bactérias, junto de efeitos positivos na resistência à corrosão.

Na área de óleo e gás, o grupo de Wang, Neville e Meredith (2005), disserta sobre a prevenção de incrustações em sistema de escoamento de petróleo. Nos estudos do grupo da Universidade de Leeds, filmes de DLC se mostraram-se boas opções para obtenção de superfícies antiadesão de incrustações baseadas em carbonatos. Na mesma área, Kumar *et al.* (2017) apresentam resultados em campo das propriedades *anti-scale* de filmes de DLC com Si. Os resultados das superfícies protegidas por DLC obtidos são melhores que as de modificações obtidas a partir de flúorpolímeros (Figura 7).

Figura 7 – Ganho de massa após ensaio de imersão para diferentes revestimentos, ensaio realizado com carbonato de cálcio.



Fonte: Adaptado de Kumar, Bane e Xu (2017).

Além desses exemplos, podem ser encontrados resultados de DLC com flúor com o objetivo de evitar a adesão de sulfato de cálcio em trocadores de calor (Forster; Bohnet, 2000; Zhao; Wang, 2005) ou para evitar a formação e adesão de gelo (Liu *et al.*, 2020).

2.3 REVESTIMENTOS DLC

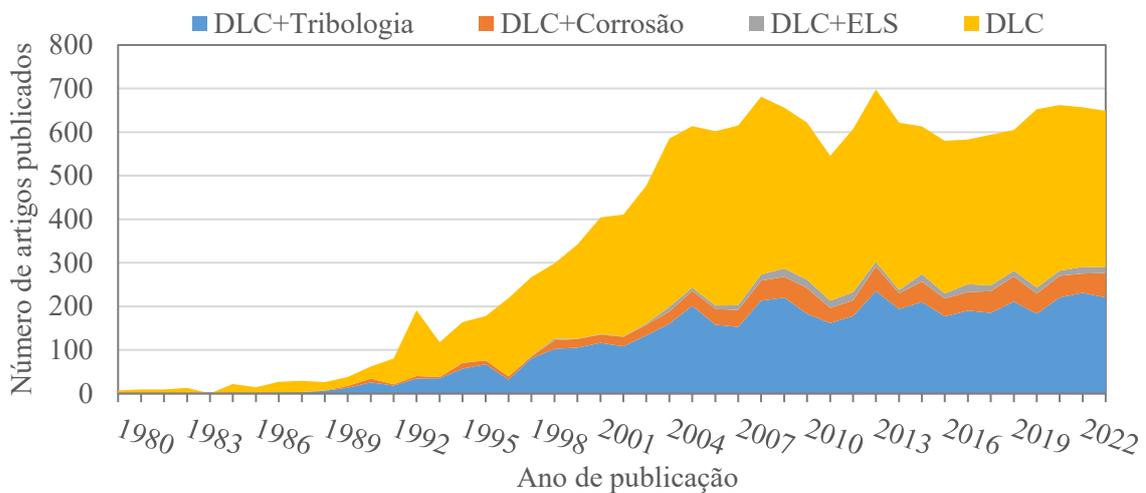
O carbono é um dos elementos mais presentes na natureza e possui uma série de alotropias. Dentro da área de engenharia de superfície os compostos à base de carbono são bastante presentes, seja para fins de lubrificidade, como o grafite, seja para fins de alta resistência

ao desgaste, como o diamante, carbetos e carbonitreto. Além destes já citados existe o grupo de filmes baseados em *diamond-like carbon*, que podem unir propriedades de lubrificidade e resistência ao desgaste, entre outras propriedades

Os filmes DLC foram sintetizados primeiramente por volta de 1970 (Aisenberg; Chabot, 1971) e passaram a ser alvo de pesquisas aprofundadas a partir dos anos 90. Desde então, há uma crescente de estudos avaliando propriedades, processamento e aplicações específicas desta família de revestimento. Erdemir e Donnet, em 2006, fizeram um levantamento mostrando que cerca de um terço das publicações, relacionadas a DLC até 2006, eram voltadas para a área de tribologia, o que é compreendido tendo em vista as baixas taxas de desgaste e a capacidade de promover auto lubrificação.

Fazendo uma observação mais atual, a partir de dados da plataforma Scopus, percebe-se que ainda há uma predominância da área de tribologia (Figura 8), mas a partir dos anos 2000 houve um incremento de estudos em novas aplicações, assim como certa estabilização do número de trabalhos publicados por ano. Algumas áreas de aplicação que podem ser destacadas são a utilização desses filmes finos na proteção à corrosão (apontada na figura), em óptica, semicondutores, biomateriais e, também em destaque, estudos que envolvem energia livre de superfície, tendo, geralmente, como finalidade superfícies *anti-stick*. Estes efeitos antiadesão podem ser utilizados desde para se obter superfícies auto-limpantes, bem como para evitar a adesão de sais, microrganismos entre outros.

Figura 8 – Evolução temporal das publicações que envolvem DLC. Em azul, artigos que abordam tribologia, em laranja, resistência à corrosão, em cinza, energia livre de superfície e em amarelo, outros temas.

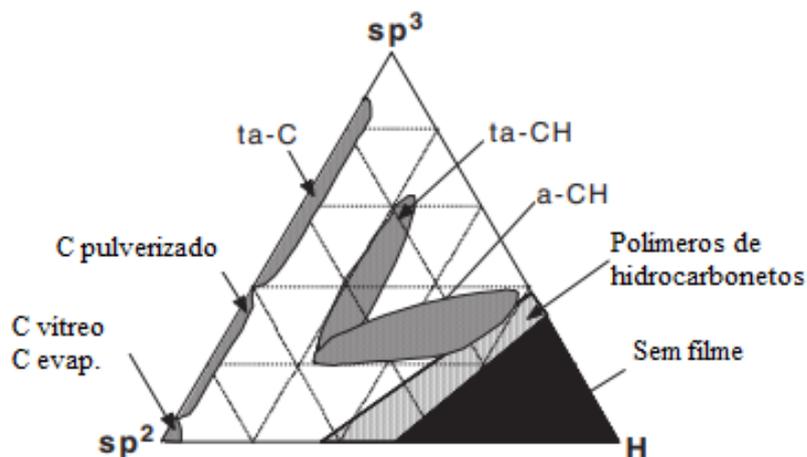


Fonte: Elaborada pelo autor.

Filmes à base de carbono são depositados, principalmente, através de técnicas tipo CVD (*chemical vapour deposition*) e PVD (*physical vapour deposition*), considerando a combinação de técnicas e fontes de energia, pode-se observar na literatura mais de 10 tipos de métodos de deposição (Abegunde *et al.*, 2019; Grill, 1999; Moriguchi; Ohara; Tsujioka, 2016). São utilizados como fonte de carbono, principalmente, gases ricos em carbono e alvos sólidos de grafite. Técnicas baseadas em *Plasma Enhanced Physical Deposition* (PECVD), sinônimo de PACVD, apesar de apresentarem limitação quanto aos tipos de filmes que podem ser depositados, possuem vantagens significativas devido às menores limitações segundo a geometria dos substratos. Variações destas técnicas permitem a deposição até mesmo em tubos (Lusk *et al.*, 2008; Pillaca *et al.*, 2019).

Esta família de filmes pode ser representada na forma de um diagrama ternário proposto por Robertson (2002) (Figura 9) que é baseado nas ligações sp^2 , sp^3 e hidrogênio presentes no filme. Estas diferenças estruturais implicam em diferentes propriedades dos filmes como pode ser visto no Quadro 2. Dentre as propriedades comumente observadas nos filmes finos de DLC, destacam-se a natureza semicondutora, a alta dureza, a grande inércia química, transparência óptica e baixo atrito tanto em deslizamento a seco, quanto em sistemas lubrificados (Donnet; Erdemir, 2008; Robertson, 2002).

Figura 9 – Diagrama ternário dos revestimentos tipo DLC baseado nos tipos de ligações entre carbono e hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

Quadro 2 – Propriedades típicas de alguns tipos de revestimentos à base de carbono.

Tipo de filme	sp ³ (%)	H (%)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3,5	100
Grafite	0	0	2,3	
C vítreo	0	0	1,3-1,5	3
C evaporado	0	0	1,9	3
C pulverizado	5	0	2,2	
ta-C	80-88	0	3,1	80
ta-C:H	70	30	2,4	50
a-C:H duro	40	30-40	1,6-2,2	10-20
a-C:H macio	60	40-50	1,2-1,6	<10

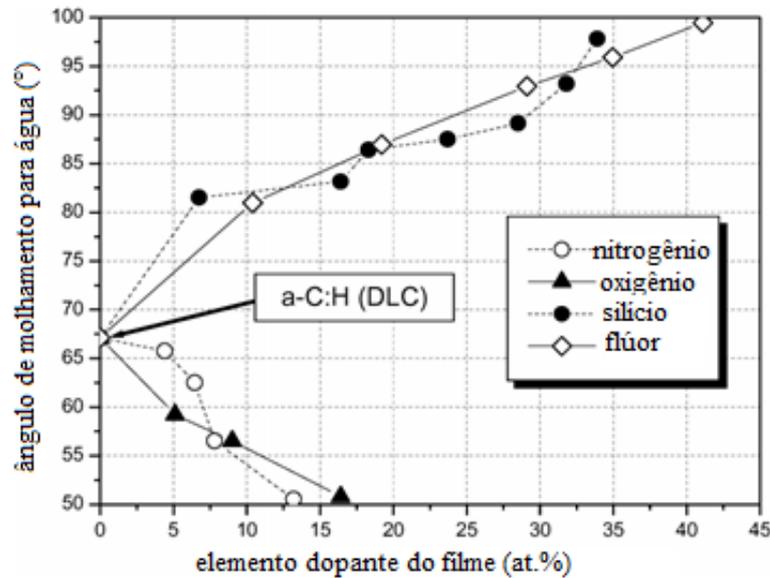
Fonte: Adaptado de Robertson (1992, 2002).

As definições apresentadas pelo grupo de Donnet não incluem possíveis elementos utilizados como dopantes, como Si, B, N e F (Dong *et al.*, 2018; Grischke *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2020; Papakonstantinou *et al.*, 2002; Peng *et al.*, 2023; Polaki *et al.*, 2017; Ren *et al.*, 2019; Sharifahmadian; Mahboubi; Yazdani, 2019) e metais (Adelhelm *et al.*, 2009; Czyzniewski, 2012; Khamseh *et al.*, 2018). Rajak *et al.* (2021) passa a classificar os filmes DLC em quatro grupos: não-hidrogenados, hidrogenados, dopados com metal e dopados com não-metais.

Outras táticas para modificação dos filmes incluem: alterar a arquitetura dos filmes depositando camadas com diferentes composições, como fizeram os autores como Lin *et al.* (2017) , Wang *et al.* (2014), para obter uma maximização das propriedades de corrosão e triboquímicas, ou o tratamento térmico dos filmes como realizado por Nilkar e Ghodsi, (2019)

Apesar da grande quantidade de trabalhos abordando os efeitos da adição de elementos, a avaliação comparativa de propriedades e relação com o teor de diferentes elementos não é tão comum. Como exemplo, pode-se apresentar a avaliação feita por Geddert *et al.* (2009) que traz em seu estudo a variação do ângulo de molhamento em função de alguns elementos não metálicos (Figura 10), mostrando que modificação de composição química pode induzir hidrofobicidade, utilizando F e Si, e hidrofiliicidade quando adicionados O e N. Voltada para a adição de elementos metálicos, pode-se citar a revisão de Sun *et al.* (2023).

Figura 10 – Efeito de elementos dopantes no ângulo de molhamento de filmes tipo DLC.



Fonte: Adaptado de Geddert *et al.* (2009).

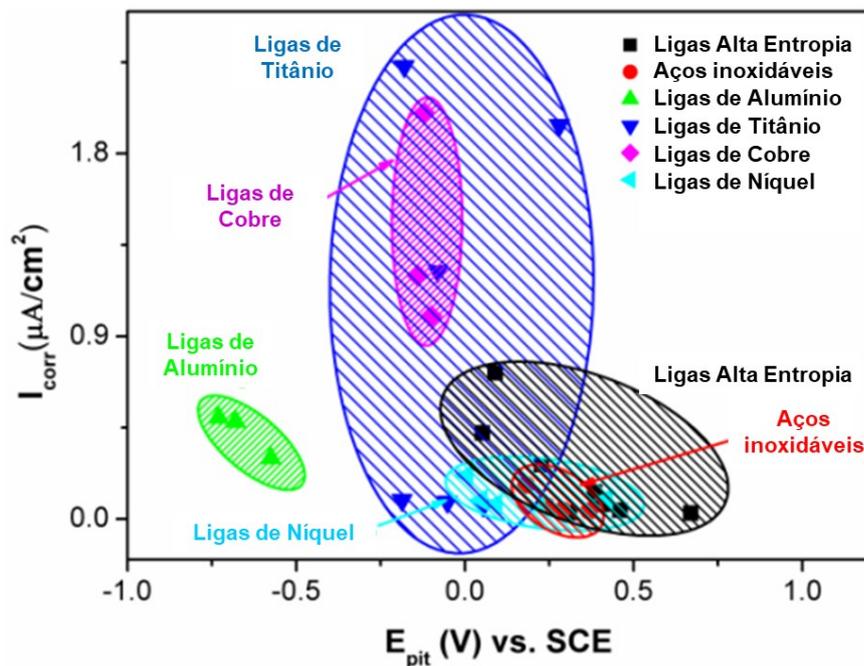
Entretanto, resultados conflitantes entre filmes dopados obtidos por diferentes vias são comuns, por exemplo, Akaike *et al.* (2016) e Nery (2017) apresentam filmes com adição de silício e flúor que passam a ser mais hidrofílicos. Desta forma, sabendo das limitações entre as comparações, seja pela grande dispersão de informações em inúmeros artigos, seja pela unicidade de filmes, uma vez que são inúmeras as condições de contorno do processamento, nas seções a seguir serão apresentadas algumas propriedades obtidas em DLC depositados em ligas de aço inoxidável austenítico, substrato escolhido por apresentar uma resistência à corrosão intrínseca, e em filmes dopados com flúor e silício, que, como será demonstrado, são capazes de melhorar o desempenho tribológico, à corrosão e promover efeitos antiaderente aos filmes a-C:H.

2.3.1 DLC depositado sobre aço inoxidável austenítico

São diversas as ligas resistentes à corrosão em ambientes aquosos, em uma lista breve pode-se citar os aços inoxidáveis, a base de ferro, além de ligas baseadas em níquel, molibdênio, cromo e titânio (Manivasagam; Dhinasekaran; Rajamanickam, 2010; Sridhar *et al.*, 2018). Dentre estas ligas, os aços inoxidáveis austeníticos, representam um comportamento intermediário no sentido de resistência mecânica, resistência à corrosão, custo e diferentes possibilidades de manufatura (di Schino, 2020; Lo; Shek; Lai, 2009; McGuire, 2008).

A Figura 11 compara os aços inoxidáveis a outras ligas resistentes à corrosão, mostrando que estas ligas estão no quadrante direito-inferior, onde se tem maior tendência de passivação – uma vez que o *pitting*, modo de corrosão dessas ligas inicia-se em potenciais mais altos - e menor corrente de corrosão – indicando menor cinética de corrosão. Dentre as várias ligas, o aço inoxidável austenítico AISI 316L, se destaca pelo balanço entre resistência à corrosão e elementos de liga, isto implica boa relação custo-benefício (McGuire, 2008).

Figura 11 – Comparação da corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de pit (Epit) entre ligas expostas polarização eletroquímica em NaCl 3,5%p.



Fonte: Adpatada de Shi, Yang, Liaw (2017).

As propriedades mecânicas e tribológicas típicas dos aço inoxidáveis austeníticos são limitadas frente as outras famílias de aço, mas podem ser incrementadas através de tratamentos termoquímicos, filmes e outras técnicas (Bell, 2002; Bell; Dong; Sun, 1998). Um dos métodos mais eficazes de elevar a dureza superficial, melhorando a resistência ao desgaste, e mantendo, ou até mesmo melhorando a resistência à corrosão são os tratamentos termoquímicos a baixa temperatura (Borgioli *et al.*, 2005; Sathish, 2018; Zhu; Lei, 2000). Estes tratamentos geram camadas endurecidas através da supersaturação com nitrogênio e/ou carbono, e a fase supersaturada é chamada de austenita expandida ou *S-phase*. Uma vez que esta fase se trata de uma solução sólida supersaturada, ela apresenta variação de propriedades em função do teor e elemento em solução intersticial (Christiansen; Hummelshøj; Somers, 2010; Ramos, 2018).

Além disso este tipo de microestrutura pode ser obtido em outras ligas resistentes à corrosão com alto teor de cromo (Dong, 2010).

A adição de uma segunda etapa de tratamento para a deposição de um filme DLC, por exemplo, é referida na literatura comumente como tratamento duplex (Bell; Dong; Sun, 1998; Lin *et al.*, 2016; Rahman *et al.*, 2007; Uzun, 2022). De forma geral essa combinação de tratamentos visa combinar materiais e modificações para se obter resultados melhores do que aqueles obtidas isoladamente pelas técnicas utilizadas.

Os trabalhos de Dalibon *et al.* (2015, 2017 e 2020) apresentam diversos resultados de melhora de adesão ao substrato, resistência à corrosão e resistência a diferentes modos de desgaste utilizando o sistema duplex *S-phase* + DLC-Si. A mesma autora também estuda o efeito térmico na degradação do sistema e chega à conclusão que a combinação *S-phase* + DLC promove maior estabilidade do filme (Dalibón *et al.*, 2019). Quando comparados resultados de sistemas Inox + DLC e *S-phase* + DLC outros trabalhos indicam o mesmo efeito positivo, tanto em aspectos tribológicos como eletroquímicos justificando a dupla modificação da superfície (Li *et al.*, 2020a; Nishimoto; Amano; Tamiya, 2021; Uzun, 2022).

Ainda que grande parte dos trabalhos utilizem camadas expandidas nitretadas (γ_N) como suporte aos filmes finos, trabalhos como o de Boromei *et al.* (2013), Morita *et al.* (2012), Ueda *et al.* (2007) demonstram que processo de cementação a baixa temperatura (γ_C) leva a ganhos nas propriedades tribológicas, mecânicas e de fadiga. Já Borowski *et al.* (2020) apresentam resultados de processo de carbonitreção (γ_{NC}) comparando-os com o de nitreção e sem nenhum tratamento. Ao depositar o um filme a-C:H:N de baixa dureza, os autores perceberam melhor resistência ao deslocamento para a condição carbonitretada, deduzindo que a presença de carbono na superfície seja responsável pela melhora. Porém os valores de dureza dos filmes depositados variaram quase 30%, assim como a rugosidade não se manteve comparável entre as condições.

2.3.2 Influência do silício no DLC

Os métodos de deposição de filmes DLC-Si podem se físicos e químicos. Os métodos químicos utilizam diferentes precursores, sejam isentos de oxigênio, como os mais usuais, silano, tetrametilsilano (TMS) e hexametildisilano (HMS), ou com oxigênio, como o hexametildisiloxano (HMDSO) e tetraetilortosilacto (TEOS). Ainda que menos comuns, os silazanos, que possuem silício e nitrogênio também podem ser utilizados, sendo um exemplo o hexametilsilazano (HMDS) (Meškiniš; Tamulevičiene, 2011). Eventualmente, os filmes

dopados com silício podem ser referidos como *diamond-like nanocomposites* (DLN), principalmente quando há evidência da formação de clusters de carbetos (SiC_x), óxidos (SiO_x) ou nitretos (S_yN_x) dentro do filme amorfo (Bozhko *et al.*, 2004; Santra *et al.*, 2011).

Quando observados alguns estudos específicos de filmes a-C:H:SiO_x obtidos a partir de DC PACVD, pode-se verificar que o efeito na dureza e no alívio de tensão com a adição de silício não leva necessariamente a um decréscimo proporcional. Bi *et al.* (2019) perceberam que para um teor ótimo de silício adicionado à atmosfera há a redução da tensão residual e que com maiores teores a dureza se estabiliza enquanto há um aumento da tensão residual. Este efeito se dá principalmente pelo balanço de ligações Si-C por Si-O e Si-O-C e pela quantidade de hidrogênio, que segundo o autor pode estar aprisionado no filme na forma de gás. Também notaram, assim como observado por Mangolini *et al.* (2019), que a adição de silício contribui para a estabilidade térmica até cerca de 600 °C, deixando claro o efeito do revenimento na diminuição da quantidade de hidrogênio no filme e no aumento de clusters de grafite.

Randeniya *et al.* (2009), avaliando as propriedades estruturais dos filmes a-C:H:SiO_x, fazem uma análise estrutural aprofundada por Raman e das propriedades mecânicas, verificando a partir das análises o comportamento de redução de tensão interna e dureza, a tendência de formação de ligações sp³ e subsequente formação de nanocompósitos de óxido de silício e ainda pontuam que o aumento de fotoluminescência nos filmes não é ligado ao aumento de hidrogênio.

Observando as propriedades tribológicas obtidas por Marian, Weikert e Tremmel (2019), fica claro que é possível obter filmes a partir de HMDSO com coeficiente de atrito menores que 0,1, entretanto os autores não caracterizam os filmes de forma a fornecer dados da estrutura e ligações químicas presentes, não sendo possível determinar as características necessárias para se obter esta performance. Já no trabalho de Peng *et al.* (2023) observam-se coeficientes de atrito que atingem valores menores que 0,1 e a partir das características do filme apresentadas, o baixo coeficiente de atrito parece depender de relações maiores entre Si/O, o que leva a uma maior formação de ligações Si-C.

Em uma revisão geral de filmes a-C:H:SiO_x, Meškinis e Tamulevičiene (2011) mostram dados de diversos autores, utilizando diversos métodos e precursores, e ressaltam a divergência de resultados tribológicos, mecânicos e de molhabilidade. De forma geral, observando a literatura, existem indícios de condições de processamento ideais para a obtenção de filmes com coeficiente de atrito menores e reduzida tensão interna compressiva. A partir da redução da quantidade de hidrogênio no filme a-C:H:SiO_x pode-se evitar a formação de filmes com

características *polymer-like carbon* (PLC) (Zhao *et al.*, 2009), que, por possuírem menor coesão interna, levam a comportamento frágil. Também o controle das ligações Si-O, de forma a não inibir ligações Si-C ou Si-N, parece ter forte influência sobre o crescimento de clusters grafíticos, se expressando na capacidade de auto lubrificação desses filmes.

2.3.3 Influência do flúor no DLC

Os filmes a-C:H:F são produzidos principalmente através do uso do precursor tetrafluorometano (CF₄) (Bendavid *et al.*, 2009; Butter *et al.*, 1997; Freire *et al.*, 2001). Entretanto, outros gases também são utilizados, como o hexafluorbenzeno (C₆F₆) (Donnet *et al.*, 1997), tetrafluoretileno (C₂F₄) (Milella *et al.*, 2005; Trojan; Grischke; Dimigen, 1994), trifluormetano (CHF₃) (Trojan; Grischke; Dimigen, 1994) e tetrafluoretano (C₂H₂F₄) (Labelle; Gleason, 2001; Nery, 2017; Wang *et al.*, 2014a).

Como ressaltado por Zhang *et al.* (2015) em uma revisão voltada para aspectos mecânicos e tribológicos, os filmes de carbono fluorados podem propiciar também aplicações envolvendo mudanças na ELS, melhoria na biocompatibilidade e melhor resistência à corrosão. Entretanto para não tornar essa revisão exaustiva, novamente, partir-se-á das propriedades obtidas em filmes gerados por DC PACVD.

Rubio-Roy *et al.* (2009), após produzir filmes a partir de CHF₃, perceberam que o aumento do teor de flúor nos filmes, torna o coeficiente de atrito menos susceptível à umidade relativa do ar. Além disso, determinando as componentes de ELS, os autores verificaram o decréscimo sutil da componente básica e dispersiva das superfícies dependente do teor de flúor. Bendavid *et al.* (2010), utilizando como precursor CF₄, obtêm até 21% de Flúor no filme, quando determinado por XPS. Além de reportarem alterações estruturais apontando para o aumento dos domínios sp², convergindo com outros autores (Lamperti; Ossi, 2002; Yu *et al.*, 2003), verificaram novamente uma sutil modificação da energia livre e um decréscimo da dureza e módulo elástico ligado à redução da tensão compressiva interna do filme. Outros autores obtiveram resultados similares com outras técnicas de deposição (Freire *et al.*, 2001; Jacobsohn *et al.*, 2003; Yao *et al.*, 2004). Percebendo efeitos similares na resposta mecânica e estruturais. Marciano *et al.* (2010) demonstram a utilidade do filmes com flúor para proteção à corrosão, obtendo redução da corrente de corrosão de uma aço inoxidável em até 4 ordens de grandeza.

De forma independente do método de fabricação, os filmes à base de flúor tendem a apresentar menor dureza e menor tensão interna, esta redução parece estar ligada fortemente

com a maior proporção de fase grafítica induzida pelos grupos CF_x . Todavia, a formação de filmes com menores energias livre de superfície parece ser bastante susceptível à técnica de manufatura. Em uma tentativa de explicação, Yu *et al.* (2003) relacionam as mudanças expressivas na ELS com a formação de ligações CF_{2-3} nas imediações da superfície.

Observados aspectos das propriedades da superfície, das técnicas de modificação de superfície, da utilização de substratos de aço inoxidável austenítico com filmes DLC e da modificação química de filmes a base de carbono, fica claro ser possível obter filmes multifunção a partir da combinação destes. Importante salientar que uma arquitetura confiável de superfície, deveria prever eventuais falhas parciais, como deslocamento e/ou desgaste local do filme e portanto, se fazem necessárias modificações do substrato que, além de promover melhor performance do filme fino, permitam a manutenção razoável das funções propostas. A partir disto, se justifica a utilização de um substrato já resistente à corrosão, com certa capacidade antiadesão e capacidade de endurecimento via tratamento termoquímico, como o aço AISI316L.

Não obstante, fica claro que o domínio da tecnologia não passa apenas pela combinação de materiais que já se demonstraram eficazes para mitigar diferentes formas de degradação, mas pelo processamento e condições de contorno que levam a unicidade das propriedades finais obtidas.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo produzir e avaliar revestimentos *diamond-like carbon* com diferentes teores de flúor e silício sobre substrato de AISI 316L, depositados por DC PACVD. Além disso, busca-se compreender as propriedades que emergem dessas modificações e avaliar o desempenho tribológico e à corrosão desses filmes.

Tendo em vista as possíveis funções dos revestimentos, faz-se necessário arquitetá-los para garantir estabilidade mecânica e química dos filmes no substrato de aço inoxidável. Sendo assim, a solução de engenharia de superfície será abordada como uma combinação de: topografia, tratamento termoquímico e filme de DLC. Uma vez que os efeitos da topografia inicial da superfície e do tratamento termoquímico como camada de suporte também influenciarão no desempenho.

Desta forma são objetivos específicos do trabalho:

- 1) Elucidar o efeito da variação das topografias do material de base nas propriedades funcionais dos filmes;
- 2) Compreender os efeitos da nitretação e carbonitretação a baixa temperatura como suporte ao desempenho dos filmes finos;
- 3) Caracterizar as superfícies do ponto de vista da microestrutura, estrutura, propriedades mecânicas e energia livre de superfície;
- 4) Avaliar as soluções de superfície para o desempenho de funções tribológicas e de resistência à corrosão a partir de ensaios de deslizamento alternado com contracorpo metálico e ensaios eletroquímicos em meio salino;
- 5) Desenvolver a compreensão entre propriedades e desempenho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para atingir os objetivos descritos, o trabalho pode ser dividido em dois ramos principais: processamento e avaliação das propriedades obtidas pela modificação da superfície. A Figura 12 organiza as etapas experimentais, os objetivos das etapas e as técnicas utilizadas para determinação de propriedades.

Figura 12 – Fluxograma das etapas experimentais, objetivo da etapa e técnicas utilizadas no seu estudo.

	Objetivo	Técnicas Experimentais
1 Topografia	-Gerar e avaliar 10 topografias produzidas de forma distinta -Selecionar 4 topografias para os estudos subsequentes	<ul style="list-style-type: none"> ● Interferometria ● Microscopia ● Goniometria ● Eletroquímica
2 Tratamento termoquímico	-Gerar e avaliar 4 tratamentos termoquímicos em 2 topografias -Compreender o efeito da adição do carbono	<ul style="list-style-type: none"> ● Interferometria ● Difração de raios X ● Nanodureza ● Eletroquímica ● Tribologia / Adesão
3 DLC	-Gerar e avaliar os filmes de DLC em 4 topografias. - 1 DLC de referência; -5 condições de DLC-Si; -4 condições de DLC-F; -Compreender e correlacionar características e propriedades.	<ul style="list-style-type: none"> ● Interferometria ● Microscopia /EDS ● Espec. Raman ● Nanodureza ● Goniometria ● Eletroquímica ● Tribologia / Adesão

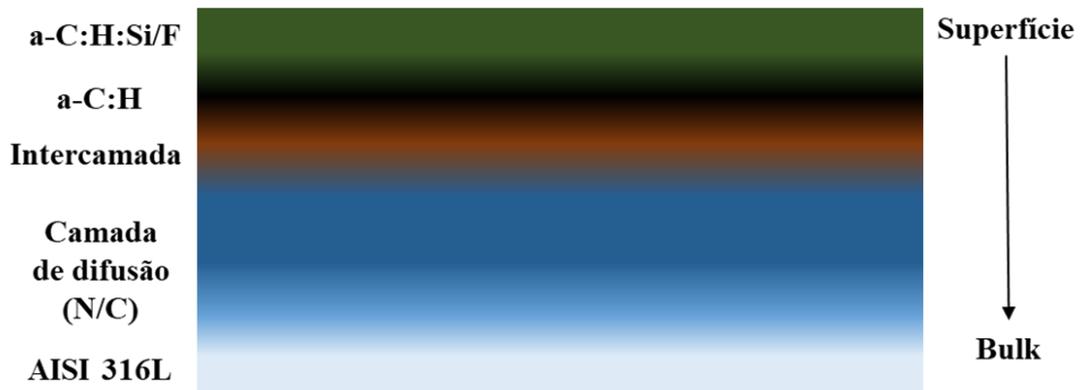
Fonte: Elaborado pelo autor.

O processamento de materiais foi realizado em 3 etapas de experimentos (identificadas na Figura 12, primeira coluna), cada uma destas gerou condições de interesse para dar continuidade às próximas etapas. Desta forma, foi possível obter um menor número de experimentos ao chegar à última etapa, excluindo condições experimentais que possuam resultados similares ou com características que não são de interesse.

Ao fim da etapa 3 as modificações da superfície geram uma arquitetura similar à esquematizada na Figura 13. Permitindo a análise e compreensão dos efeitos da rugosidade,

camada de difusão e tipo de DLC. Nela deve-se ficar claro que além de uma camada de suporte, usualmente chamada de *buffer layer*, que neste trabalho é gerado por tratamento termoquímico, também é comum a utilização de uma intercamada, geralmente rica em silício, com intuito de promover uma melhor interação química entre filme de carbono e material metálico. A arquitetura multicamada do filme de carbono amorfo foi escolhida para facilitar a identificação das camadas dopadas.

Figura 13 – Arquitetura final da superfície funcionalizada com DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 MATERIAL

Através de análise em espectrômetro de emissão óptica de centelha de arco, SPECTROTEST-AMETEK, foi verificada a composição do aço obtido na forma de barras de seção circular de 1 polegada. O teor de elementos determinados nas amostras está dentro dos limites da norma (Tabela 1), além disso, alguns outros elementos foram encontrados (Al, Co, Cu, Nb, Ti, V e W), mas não acumulam mais que 0,7% do peso e não tem efeito deletério à liga (ABNT, 2011; ASTM, 2015).

Tabela 1 – Comparativo da composição do aço 316L utilizado com a norma NBR 5601.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
Obtido	0,0305	0,27	1,775	0,044	0,0275	16,00	1,94	10,145	68,5
Norma	0,03	1	2	0,045	0,03	16-18	2-3	10-14	bal

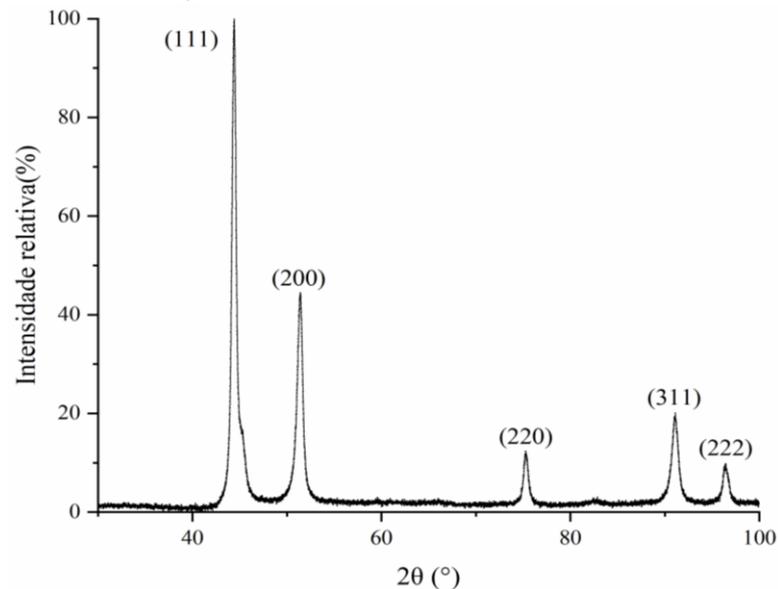
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W
0.009	0.18	0.455	0.0595	0.008	0.0695	0.063

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além de composição adequada, o material possui as seguintes características estruturais e microestruturais:

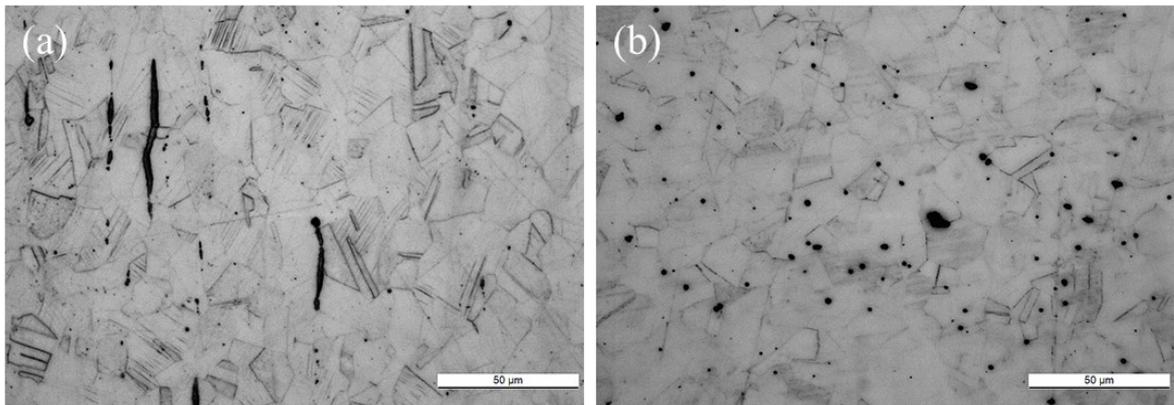
- Estrutura cristalina cúbica de fase centrada com parâmetro de rede igual a $0,3556 \pm 0,002$ nm, obtido através do difratograma apresentado na Figura 14;
- Microestrutura composta por grãos que variam entre 10 a 100 μm e partículas de MnS dispersas em concentração aproximada de $4,8 \cdot 10^3$ partículas/ mm^2 (Figura 15);
- Dureza de 300 ± 50 HV_{0,1}.

Figura 14 – Difratograma de raios X do AISI 316L utilizado como substrato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

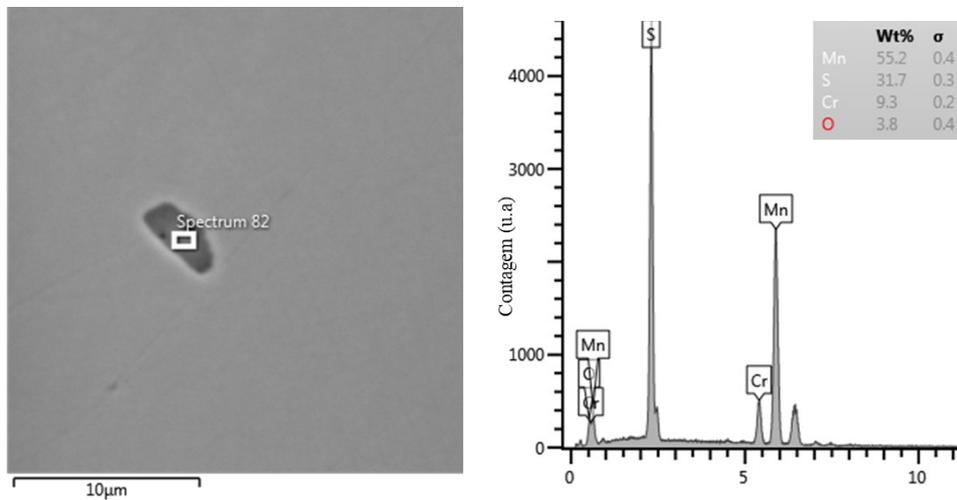
Figura 15 – Microestrutura do aço AISI316L após ataque com Marble. Seção longitudinal (a) e transversal (b). Inclusões de MnS são os pontos e faixas escuras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

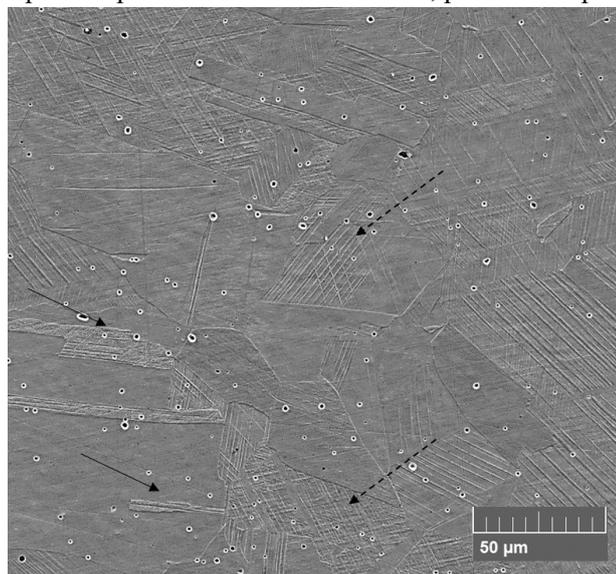
A presença das partículas de MnS pode ser visualizada na Figura 15(a) e (b), a densidade de partículas foi calculada a partir da seção transversal. Assume-se que grande parte das inclusões tenham essa composição, a Figura 16 mostra a análise química indicando a presença de manganês e enxofre. A Figura 17, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), evidencia a presença de maclas de recozimento e de deformação e a grande dispersão do tamanho dos grãos (canto esquerdo inferior). Levando em consideração também a não orientação dos grãos na seção transversal (Figura 15), pode-se assumir que a barra utilizada passou por extrusão e recristalização parcial.

Figura 16 – Análise química pontual das inclusões de MnS encontradas na microestrutura do aço AISI316L.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Microestrutura do aço AISI 316L observada em MEV. Setas com linhas cheias apontam para maclas de recozimento, pontilhadas para maclas de deformação.

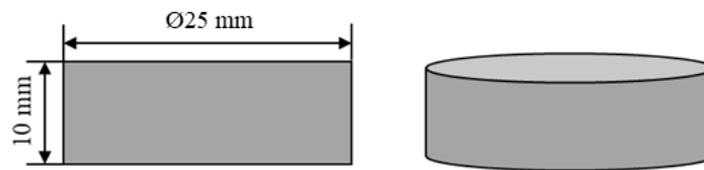


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

As amostras foram obtidas a partir de barras de aço, sendo posteriormente cortadas e retificadas na forma de discos de 25 mm x 10 mm (Figura 18), a partir disso, foram preparadas as superfícies de acordo com os acabamentos apresentados no Quadro 3. Estes acabamentos foram escolhidos de forma a serem viáveis para geometrias complexas e escalas industriais. O polimento mecânico (Rugosidade 10) foi incluído como referência de superfície lisa.

Figura 18 – Dimensões das amostras utilizadas no estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Quadro 3 apresenta na primeira coluna os processos de acabamento utilizados, as colunas a seguir apresentam por quais processos as amostras passaram para se obter uma condição R. De forma a exemplificar, o acabamento R4 passou sucessivamente por usinagem, jateamento e, por fim, eletropolimento.

Quadro 3 – Combinações de acabamento de superfície utilizadas no experimento.

(A)Aletatório (D)Direcional.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Usinagem	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Jateamento			x	x	x	x	x	x	x	x
Lixamento #600 (A)					x	x				
Lixamento #600 (D)							x	x	x	x
Lixamento #1200 (D)									x	x
Eletropolimento		x		x		x		x		
Polimento										x

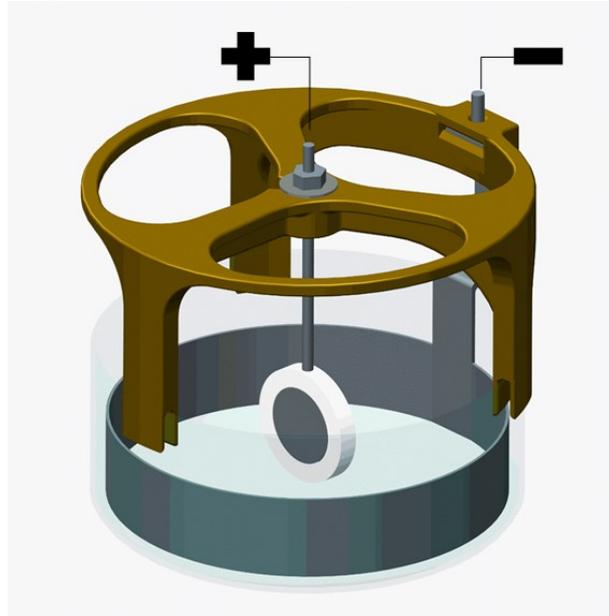
Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras que passaram por lixamento, seguiram a sequência de lixas 120, 320 e 400 mesh (ANSI, 2018). O eletropolimento foi realizado em um banho de ácido sulfúrico e ácido fosfórico, 50% em volume de cada. A tensão aplicada foi de 9 V e o tempo de eletropolimento, otimizado para o intervalo de 2 a 20 minutos, foi de 5 minutos. A otimização considerou o menor tempo para se obter a menor rugosidade, avaliada através dos parâmetros

Sq e Sz, definidos na seção 4.5.3, partindo de uma superfície usinada, maior detalhamento desta otimização pode ser encontrado no Apêndice A. Para eletropolir as faces dos discos, um anel de teflon foi utilizado de forma a permitir o manuseio seguro e a conexão elétrica entre haste e amostra (Figura 19).

Foram preparadas 10 superfícies para cada método de preparação apresentado no Quadro 3 para a realização da etapa 1 do trabalho, que será abordada na seção 5.1 . Após a definição das topografias de interesse, as amostras subsequentes foram preparadas a partir do mesmo processo.

Figura 19 – Aparato de eletropolimento das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 PROCESSAMENTO À PLASMA

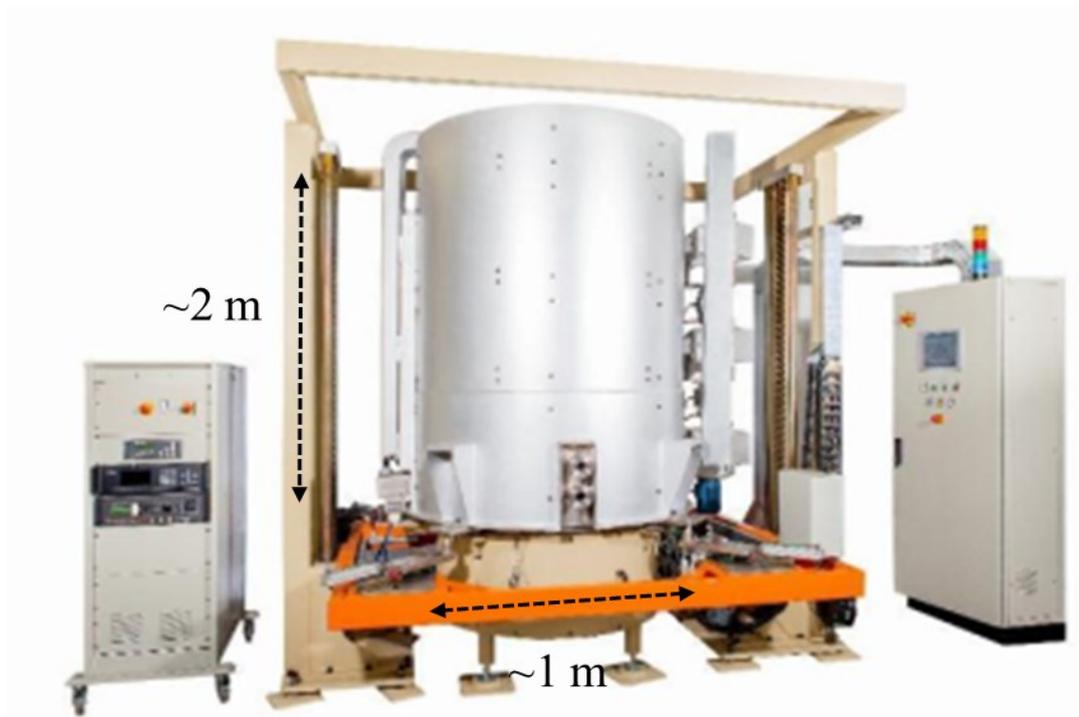
Os tratamentos de superfície foram realizados com auxílio de um reator a plasma de fonte DC pulsada. O plasma DC pulsado foi utilizado para produzir a ionização do gás dentro da câmara, induzindo uma atmosfera com potencial químico adequado para os tratamentos termoquímicos ou fragmentando as moléculas de forma a produzir o material para a deposição de filmes. O reator utilizado permitiu a realização dos tratamentos de forma sequencial, sendo assim, em apenas um ciclo de processamento pode-se realizar a limpeza da superfície, o tratamento termoquímico e a deposição do filme. A técnica dispõe de diferentes parâmetros de processo, permitindo versatilidade de geometria do componente, variação da composição dos tratamentos e controle da cinética de deposição e de crescimento de camada.

As mudanças de composição dos filmes podem ser controladas através da dosagem de gases ricos nos elementos de interesse ou da utilização de alvos ricos no elemento, uma vez que a configuração também permite induzir o fenômeno de pulverização através do efeito de cátodo oco (Anita *et al.*, 2006; Da Silva *et al.*, 2023).

No laboratório existem diferentes reatores a plasma DC, que possibilitam o estudo do processo da escala experimental à industrial (Figura 20). Para este estudo foi utilizado um reator de escala laboratorial esquematizado na Figura 21, que possui volume útil de cerca de 0,04 m³ (diâmetro de 0,4 m e altura de 0,35 m).

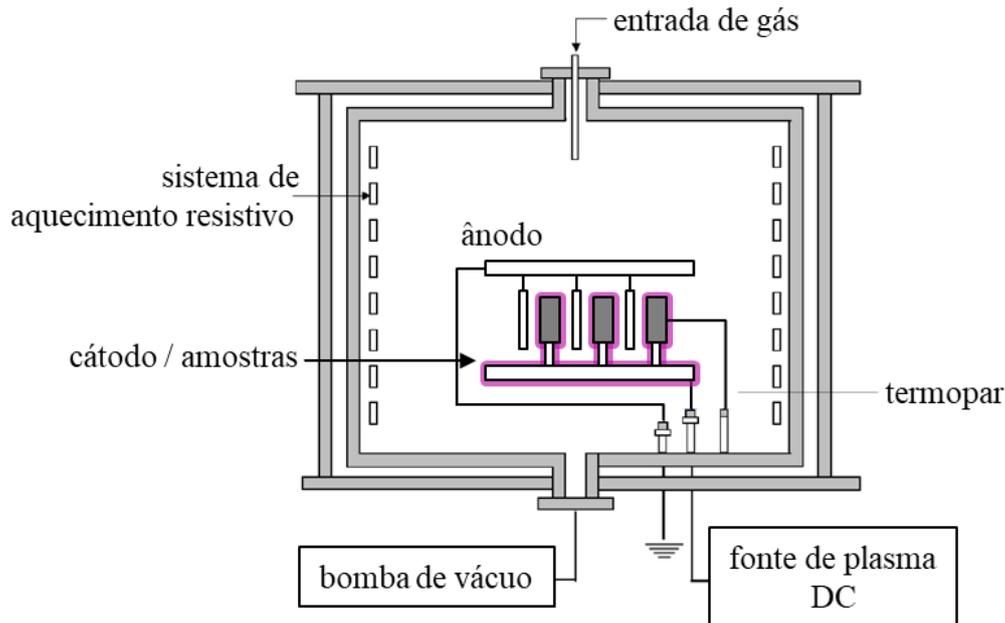
O sistema de distribuição e dosagem de gases é feita por fluxímetros mássicos controlado por um sistema eletrônico SDSTM, com quais os fluxos foram medidos em *standard cubic centimetres per minute* (sccm). O Quadro 4 lista os equipamentos utilizados para cada gás e o fluxo máximo. O sistema de distribuição e misturas de gases foi aquecido a 45°C de forma a evitar a condensação do precursor de silício, hexametildissiloxano (HMDSO), nas paredes.

Figura 20 – Reator de escala industrial instalado no laboratório.



Fonte: Adaptado de Giacomelli (2015).

Figura 21 – Esquema da câmara do reator à plasma utilizado e os detalhes da disposição dos elementos.



Autor: Vicente (2022).

Quadro 4 – Especificações de controladores de gases.

Gás	Tipo Controlador	Fluxo máximo (calibração)
Nitrogênio (N₂)	MKS 1179A	500 sccm (N ₂)
Hidrogênio (H₂)	MKS 1179A	200 sccm (N ₂)
Argônio (Ar)	MKS 1179A	200 sccm (N ₂)
Metano (CH₄)	MKS 1179A	500 sccm (N ₂)
Metano (CH₄)	Edwards 825	50 sccm (N ₂)
Tetrafluoretano (C₂H₂F₄)	Edwards 825	200 sccm (N ₂)
Hexametildissiloxano (HMDSO) (C₆H₁₈OSi₂)	MKS 1150	25 sccm (HMDSO)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fonte utilizada para manter o plasma em regime de descarga luminescente anormal foi uma Inergiae DRUM 1507D, com variáveis:

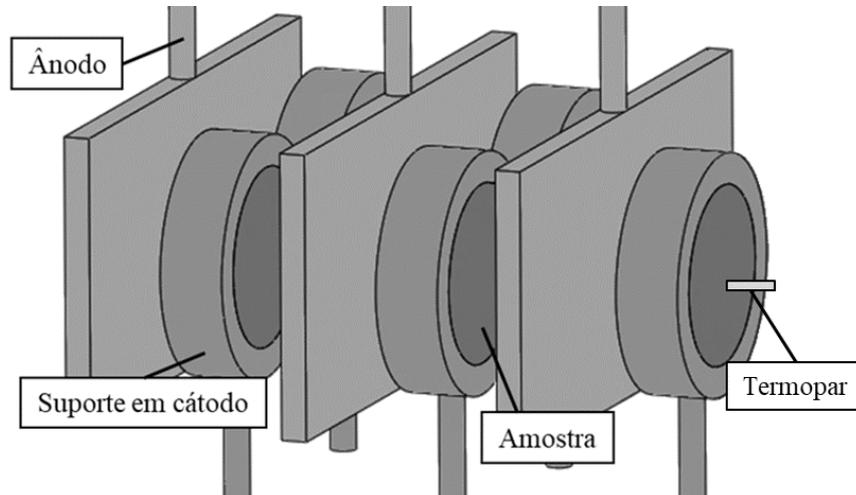
- Tensão: de -700 a +100 V;
- Potência: máxima de 1500 W;
- Corrente: máxima de 4 A;
- Razão cíclica (*duty cycle*): de 10% a 90%;
- Frequência: de 8 kHz a 150 kHz.

A Figura 22 detalha a disposição das amostras no cátodo. Foram utilizados discos para fixar as amostras, evitando efeitos de borda e permitindo o tratamento simultâneo de ambas as faces dos discos. No ânodo, utilizaram-se chapas alternadas às amostras de forma a se obter

uma distância fixa entre ânodo e superfície tratada, no intuito de aumentar a uniformidade da descarga. Um quinto disco foi utilizado como amostra de referência para medição da temperatura, utilizando um termopar tipo K. Testes de validação da geometria mostraram que a variação de temperatura entre as amostras é maior quanto maior a temperatura, na máxima temperatura utilizada no processo, 420 °C, a variação de temperatura é de $\pm 10^{\circ}\text{C}$. A fim de uniformizar a temperatura, foi utilizado um sistema de aquecimento auxiliar resistivo, fabricado em molibdênio, com corrente alternada, com potencial de 25 V e corrente máxima de 500 A.

Para a obtenção do vácuo e controle de pressão utilizou-se uma bomba mecânica de duplo estágio Edwards E2m18, capaz de obter uma pressão mínima do sistema na ordem de 100 mTorr. Antes da execução dos processamentos foram realizados testes de estanqueidade, onde se verifica o incremento de pressão com a bomba de vácuo desligada e sem nenhuma passagem de gás. Foram tolerados, para a câmara, aumentos de até 2 mTorr/min e para todo sistema de distribuição de gás a baixa pressão, 10 mTorr/min. A medição da pressão foi realizada com um Baratron MKS 722A capaz de medir até 10 Torr.

Figura 22 – Detalhes da disposição das amostras no reator.



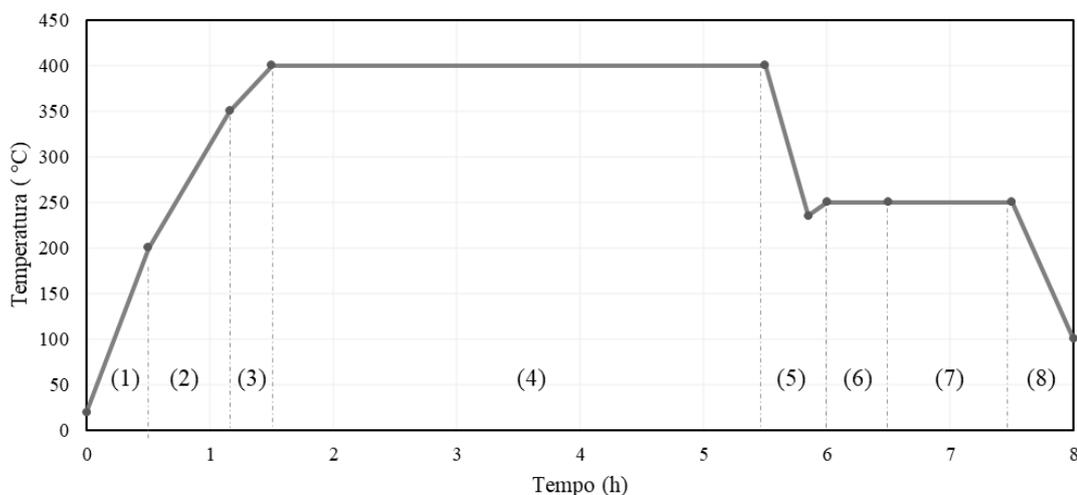
Fonte: Vicente (2022).

Os ciclos de tratamentos realizados possuem em comum 8 etapas, identificadas na Figura 23, são elas:

- 1) Degasagem: o reator é aquecido até 200°C em 30 minutos, sob vácuo e sem plasma. Cada um dos fluxímetros é totalmente aberto durante 1 minuto. Tem como objetivo retirar a umidade e gases adsorvidos do reator e das linhas de gases;

- 2) Limpeza das superfícies: liga-se o plasma com uma atmosfera de 1 Torr, composta por 80% de H₂ e 20% de Ar, e o reator é aquecido até 350°C em 40 minutos. A tensão é mantida em 400 V e a razão cíclica varia de 30 a 80%. Nessa etapa, ocorre a eliminação de impurezas por meio de pulverização catódica e redução. Da mesma forma, também há a remoção da camada de óxido do aço 316L, o que auxilia a etapa posterior, dependente de difusão, e na adesão do filme fino (dos Reis; Neidert, 2011);
- 3) Pré-nitretação: Transição entre parâmetros de limpeza e tratamento termoquímico;
- 4) Tratamento termoquímico a baixa temperatura: descrito na seção 4.4.1;
- 5) Resfriamento: de 400°C até aproximadamente 300°C, em plasma com atmosfera de 75% de N₂ e 25% de H₂, fluxo total de 60 sccm, de forma a evitar perda de nitrogênio na superfície tratada e formação de óxidos. De 300°C até 230°C em plasma com atmosfera de 100% de H₂, mantendo potencial redutor. O resfriamento totaliza 30 minutos e é realizado à 1 Torr;
- 6) Deposição da intercâmara: Deposição do filme com gradiente de silício para proporcionar adesão química entre substrato e DLC. Utilizando os parâmetros apresentados no Quadro 5. Tem duração de 30 minutos.
- 7) Deposição do DLC: descrito na seção 4.4.2;
- 8) Resfriamento: a vácuo, até temperatura ambiente.

Figura 23 – Processamento padrão com identificação de etapas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da etapa de limpeza no reator (Etapa 2 da Figura 23), as amostras passam por banhos ultrassônicos de álcool isopropílico e acetona antes de serem colocadas no reator. A combinação dos dois banhos garantiu menor incidência de deslocamentos, juntamente dos cuidados de manipulação como a utilização de luvas para evitar que compostos orgânicos estejam presentes na superfície e diminuam a adesão do filme. As etapas de nitretação e de DLC passaram por variações experimentais, como ilustra a Figura 12, e serão abordadas nas seções subsequentes.

Quadro 5 – Parâmetros da deposição da intercamada.

Parâmetro de Processo	Intercamada
Potência	50 W
Tempo	30 minutos (5 por etapa)
Composições das atmosferas ao longo da etapa	20% H2 + 79,5% Ar + 0,5% HMDSO
	20% H2 + 58,5% Ar + 20% CH4 + 1,5% HMDSO
	20% H2 + 37,5% Ar + 41% CH4 + 1,5% HMDSO
	20% H2 + 16,5% Ar + 62% CH4 + 1,5% HMDSO
	20% H2 + 79% CH4 + 1% HMDSO
	20% H2 + 79,5% CH4 + 0,5% HMDSO
Pressão	1 Torr
Frequência	50 kHz

Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.4.1 Tratamento termoquímico a baixa temperatura

O objetivo desta etapa do processamento é obter camadas que sirvam de suporte mecânico e químico para o filme de DLC que será depositado. Para avaliar quais características das camadas de suporte são importantes para compatibilizar o DLC com o substrato e explorar possíveis vias de processamento, foram feitas quatro variações de tratamentos termoquímicos de forma a compreender a evolução da dureza, topografia, estrutura, microestrutura e resistência à corrosão.

Desta forma, foram alteradas as misturas gasosas em teor e composição (Quadro 6), obtendo-se propriedades diferentes para então avaliar-se o quão adequadas elas são para suportar o DLC, mantendo ou incrementando a resistência à corrosão do substrato.

Os parâmetros fixos utilizados nestes tratamentos estão expostos no Quadro 7, as condições específicas de cada um no Quadro 8. As condições de carbonitretação foram divididas em duas etapas de 2 horas, onde na segunda etapa há uma diminuição do teor de

carbono de forma a evitar a formação de compostos de carbono indesejáveis na superfície (Tsai; Chang; Tsai, 2009).

Quadro 6 – Condições de tratamentos termoquímicos a baixa temperatura avaliadas.

	Características	Objetivo
HN Alto Nitrogênio	Nitretação com atmosfera rica em nitrogênio	Obter camadas com dureza de aproximadamente 1300 HV
LN Baixo Nitrogênio	Nitretação com atmosfera pobre em nitrogênio	Obter camadas com dureza de aproximadamente 700 HV
HCN Alto Nitrogênio- Carbono	Carbonitretação com atmosfera rica em nitrogênio	Obter camadas com dureza de aproximadamente 1300 HV, mais espessas e com perfil de dureza mais suave.
LCN Baixo Nitrogênio- Carbono	Carbonitretação com atmosfera pobre em nitrogênio	Obter camadas com dureza de aproximadamente 700 HV, mais espessas e com perfil de dureza mais suave.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 7 – Parâmetros fixos das condições de tratamento termoquímico à plasma.

Parâmetro	Valor fixo	Variação típica
Pressão	3 Torr	±0,1 Torr
Temperatura	410°C	±10°C
Frequência	8 kHz	n.a.
Fluxo total	200 sccm	±5 sccm
Tempo	4 horas	n.a.
Potência	300 W	±100

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 8 – Parâmetros específicos das condições de tratamento termoquímico.

Condição	Tensão (V)	Razão Cíclica (%)	Composição Gasosa
HN	400	45	75% N ₂ + 25% H ₂
LN	500	45	25% N ₂ + 75% H ₂
HCN	400	75	71% N ₂ + 25% H ₂ + 4% CH ₄
		60	73% N ₂ + 25% H ₂ + 2% CH ₄
LCN	500	75	21% N ₂ + 75% H ₂ + 4% CH ₄
		60	23% N ₂ + 75% H ₂ + 2% CH ₄

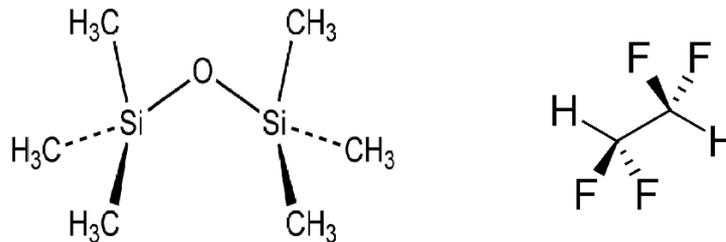
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.2 Deposição de DLC

A técnica utilizada para deposição de filmes à base de carbono utilizada foi a de *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD) também reportada como *Plasma Assisted CVD* (PACVD). A deposição de filmes DLC a-C:H em trabalhos anteriores é realizada em duas etapas (Giacomelli, 2015): a primeira, chamada intercamada, foi descrita anteriormente; e a segunda, a deposição do filme a-C:H, indicado na Figura 23, tem o processo baseado apenas no precursor metano. Este filme de carbono amorfo hidrogenado será utilizado neste trabalho como condição padrão, P-DLC. Trabalhos como o de Shioga (2013) e Soprano (2016) utilizaram condições de deposição muito similares, já o trabalho de dissertação de Vicente (2022), utiliza, precisamente, os mesmos parâmetros. O P-DLC é depositado após a intercamada em uma atmosfera de 20% H₂ + 80% CH₄, durante 55 minutos, utilizando uma potência de 70 W, 1 Torr e 50 kHz.

Como descrito, a terceira etapa do trabalho avalia variações de DLC com os elementos silício e flúor, que foram feitas através da adição de gases ricos nestes elementos, HMDSO e tetrafluoretano, respectivamente (Figura 24).

Figura 24 – Gases utilizados para obter os filmes a-C:H:Si e a-C:H:F, à esquerda, Hexametildissiloxano (C₆H₁₈OSi₂) e ,à direita, Tetrafluoretano (C₂H₂F₄).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes de DLC ligados foram depositados sobre o filme P-DLC de espessura menor, uma vez que a deposição do filme a-C:H puro foi de 25 minutos. Sendo assim, a etapa 7 (Figura 23) tem dez variações de filmes, um a-C:H, cinco a-C:H:Si e quatro a-C:H:F. As características do processo de deposição são detalhadas no Quadro 9, os parâmetros de deposição dos filmes com silício e flúor foram 50 W, 1 Torr e 50 kHz.

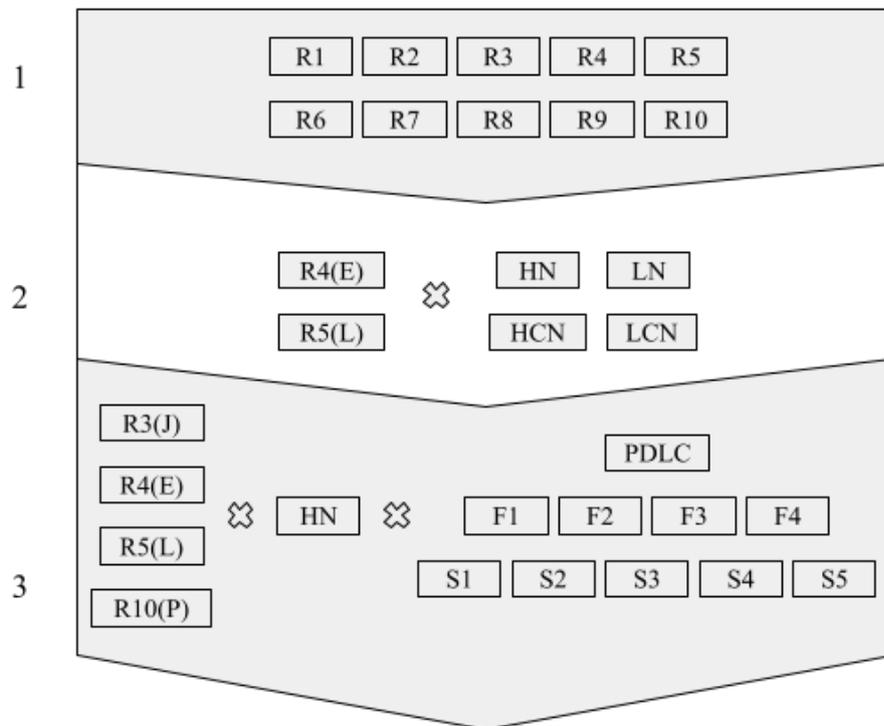
As etapas de processamento, detalhadas nestas seções, geraram as combinações de amostras listadas na Figura 25, que sumariza as amostra e nomenclaturas utilizadas.

Quadro 9 – Detalhes do tempo de deposição e composição atmosférica de cada uma das condições de produção dos filmes de DLC.

Tipo de filme	Duração parte 1	Composição gasosa parte 1	Duração parte 2	Composição gasosa parte 2
P-DLC	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	30 min	20% H ₂ + 80% CH ₄
S1	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	25 min	10% H ₂ + 10% Ar + 79,5% CH ₄ + 0,5% C ₆ H ₁₈ OSi ₂
S2	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	25 min	10% H ₂ + 10% Ar + 79% CH ₄ + 1% C ₆ H ₁₈ OSi ₂
S3	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	25 min	10% H ₂ + 10% Ar + 78% CH ₄ + 2% C ₆ H ₁₈ OSi ₂
S4	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	25 min	10% H ₂ + 10% Ar + 76% CH ₄ + 4% C ₆ H ₁₈ OSi ₂
S5	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	25 min	10% H ₂ + 10% Ar + 75% CH ₄ + 5% C ₆ H ₁₈ OSi ₂
F1	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	20 min	10% H ₂ + 10% Ar + 40% CH ₄ + 40% C ₂ H ₂ F ₄
F2	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	20 min	5% H ₂ + 5% Ar + 15% CH ₄ + 75% C ₂ H ₂ F ₄
F3	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	20 min	5% H ₂ + 5% Ar + 10% CH ₄ + 80% C ₂ H ₂ F ₄
F4	25 min	20% H ₂ + 80% CH ₄	20 min	5% H ₂ + 5% Ar + 5% CH ₄ + 85% C ₂ H ₂ F ₄

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 – Condições experimentais obtidas no trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O Quadro 10 traz um sumário das técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades, microestrutura e estrutura das superfícies desenvolvidas durante o trabalho, junto do objetivo geral de cada técnica. Na sequência são detalhados os principais aspectos das técnicas de caracterização utilizadas, juntamente dos parâmetros necessários para garantir comparação entre resultados.

Quadro 10 – Principais técnicas que serão utilizadas, assim como sua disponibilidade na infraestrutura.

Técnica de Caracterização	Equipamento	Disponibilidade	Objetivo
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Tescan Vega3 LMU	Labmat	Avaliar morfologia das superfícies em aumentos de até 100.000 vezes
Microscopia Óptica (MO)	Leica- DM 4000 M	Labmat	Avaliar espessura dos revestimentos depositados nos substratos. Magnificação de até 2.000 vezes.
Difração de Raios X (DRX)		Externo / UFSC	Avaliar a estrutura cristalográfica de materiais.
Espectroscopia Raman (ER)	Renishaw 2000	Labmat	Avaliar a estrutura dos revestimentos à base de carbono.
Goniometria	Kruss DSA25E	Labmat	Avaliar tendência de molhamento de superfícies.
Interferometria Óptica	Zygo Newview7300	Labmat	Avaliar topografia de superfícies.
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	Oxford	Labmat	Avaliar composição química de forma semiquantitativa.
Nanodureza	ZwickRoel ZHN	UFPR	Avaliar a dureza e módulo de elasticidade de volumes com volumes de interação pequenos.
Ensaio Eletroquímicos	PGSTAT 302N	Labmat	Avaliar desempenho e mecanismos de corrosão de superfícies
Ensaio Tribológicos	CETR UMT2	Labmat	Avaliar desempenho tribológico, resistência ao deslocamento dos filmes de superfícies.
Resistência ao deslocamento	EMCOTEST M4C/R G3	Labmat	Avaliar estabilidade mecânica com conjunto filme e substrato

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.1 Microscopia óptica: espessura

Após a preparação metalográfica da seção transversal, a microscopia óptica permite avaliar a espessura dos revestimentos de forma precisa, além de permitir analisar a continuidade e a homogeneidades de revestimentos e microestruturas. As micrografias foram obtidas com o auxílio do microscópio óptico Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada e software de análise de imagens dedicado.

Para obter as micrografias de seções transversais as amostras foram:

- 1) Seccionadas com uma cortadeira de precisão Buehler IsoMet™ 4000, utilizando disco de Nitreto Cúbico de Boro (CBN);
- 2) Embutidas a quente, utilizando resina de alta dureza e envoltas em uma folha de cobre, de forma a garantir retenção das bordas;
- 3) Lixadas manualmente com lixas d'água de 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh em politrizes utilizando rotação de 600 rpm até a lixa 600 mesh e 300 rpm para as duas últimas etapas;
- 4) Polidas com suspensão aerossol de diamante 1 μm a 300 rpm, utilizando álcool como lubrificante;
- 5) Atacadas por imersão com Marble.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura: morfologia e composição química

As caracterizações da morfologia das superfícies e seção transversal das amostras em aumentos maiores foram realizadas com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Tescan Vega3 com filamento de tungstênio. O microscópio permite aumentos de até 100.000 vezes, o que permite observar frações de micrometro, possui detector de elétrons secundários (SE) e de retroespalhados (BSE), além de sonda de microanálise química acoplada.

A sonda de microanálise funciona através de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e permitiu análises químicas semiquantitativas de forma pontual, em áreas ou perfis. Vale ressaltar que a técnica não é capaz de identificar elementos com número atômico menor que 5, de forma a não ser sensível aos elementos H, Li e Be (Dedavid; Gomes; Machado, 2007). As imagens e análises químicas foram realizadas com tensão de 10 kV ou 15 kV. Buscando garantir reprodutibilidade das medidas, os valores apresentados referem-se a média da análise em 4 regiões distintas.

4.5.3 Interferometria óptica: topografia

Para a caracterização topográfica foi utilizado um interferômetro óptico de luz branca Zygo Newview 7300. Este método de determinação de parâmetros de rugosidade é não destrutivo, capaz de adquirir rapidamente dados de áreas amplas e possui resolução lateral entre 4,82 e 0,28 μm e vertical de 0,1 nm.

Cada uma das superfícies analisadas neste trabalho passou por ao menos duas medidas, uma mais ao centro e outra mais próxima da borda dos discos. Para o estudo foram utilizadas imagens em aumentos de 5x e 20x, que possuem resolução lateral respectiva de 2,19 μm e 0,547 μm . Cada imagem adquirida no equipamento consiste em uma matriz de 640x480 pontos. De forma que as dimensões das imagens para cada aumento é de:

- 5x – altura: 1401,6 μm ; largura: 1051,2 μm e área 1,47 mm^2 ;
- 20x – altura: 350,2 μm ; largura: 262,5 μm e área 0,09 mm^2

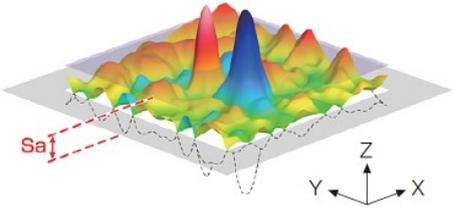
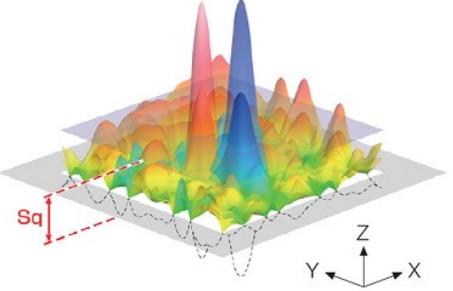
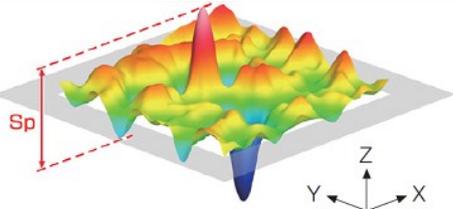
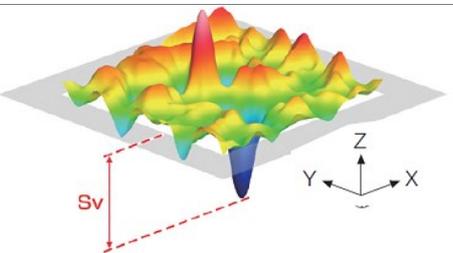
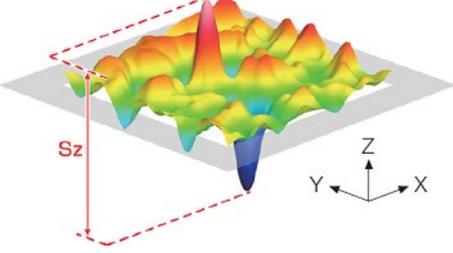
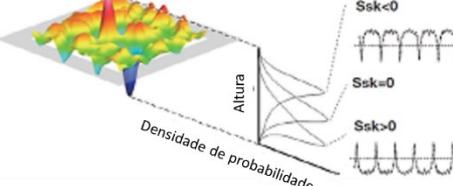
A diferença significativa de áreas entre os diferentes aumentos demonstra que a obtenção de uma superfície detalhada em escala sub-micrométrica compete diretamente com a área amostral representativa.

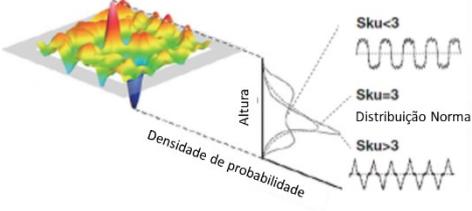
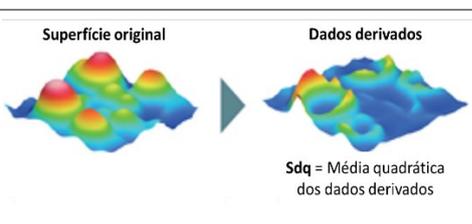
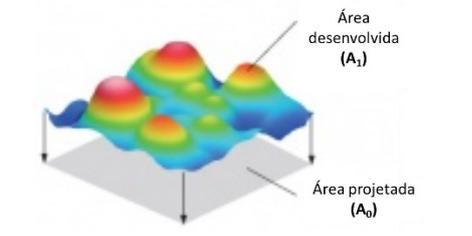
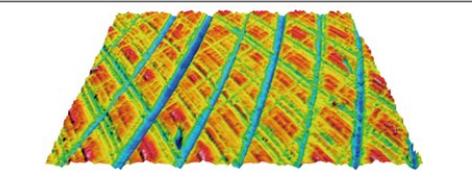
Com o auxílio do programa *MountainsMap 7.4.9*, foi realizada a extração dos parâmetros topográficos com a seguinte rotina:

- 1) Remoção de Atípicos isolados e em volta das bordas, força do método: normal.
- 2) Preenchimento dos pontos não mensurados;
- 3) Remoção de forma: polinômio de grau 1 (plano inclinado);
- 4) Obtenção de visualização 3D e parâmetros híbridos (ISO, 2021));
- 5) Aplicação de filtro gaussiano (ISO, 2015) e cut-off de 80 μm ;
- 6) Separando-se ondulação e aspereza;
- 7) A partir da aspereza, obtenção de visualização 3D e perfis, parâmetros de altura, de isotropia e curva de Abbott-Firestone.

Os mapas topográficos apresentadas no trabalho tem seu eixo z amplificado em 15% em relação aos eixos x e y e os parâmetros avaliados estão resumidos e ilustrados no Quadro 11.

Quadro 11 – Parâmetros de superfície avaliados.

Parâmetro	Definição teórica	Ilustração
Sa – Rugosidade média aritmética	Representa a diferença média de altura da superfície. $Sa = \frac{1}{A} \iint_A Z(x,y) dx dy$	
Sq – Rugosidade média quadrática	Também conhecido como rugosidade RMS, corresponde ao desvio padrão da distribuição de alturas da superfície. $Sq = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A Z^2(x,y) dx dy}$	
Sp – Altura máxima do pico	O valor do pico mais alto da superfície. $Sp = \max(Z(x,y))$	
Sv – Altura máxima do vale	O valor do vale mais profundo da superfície. $Sp = \min(Z(x,y)) $	
Sz – Altura máxima	A altura entre o maior vale e o maior pico da superfície. $Sz = Sp + Sv$	
Ssk – Assimetria	Avalia a assimetria da distribuição de alturas. $Ssk = \frac{1}{Sq^3} \left(\frac{1}{A} \iint_A Z^3(x,y) dx dy \right)$	

<p>Sku – Curtose</p>	<p>Avalia o alargamento da distribuição de alturas.</p> $Sku = \frac{1}{Sq^4} \left(\frac{1}{A} \iint_A Z^4(x,y) dx dy \right)$	
<p>Sdq – Inclinação média quadrática</p>	<p>Avalia a magnitude média do gradiente de inclinação.</p> $Sdq = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A \left[\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy}$	
<p>Sdr – Área desenvolvida</p>	<p>Expressa a percentagem de aumento de área, em relação à área projetada, devido a textura.</p> $Sdr = \left[\left(\frac{A_1}{A_0} \right) - 1 \right] \cdot 100$	
<p>Isotropia</p>	<p>Avalia a predominância de texturas em percentagem. Valores abaixo de 30% indicam superfícies com orientação preferencial.</p> $Isotropia = 100 \cdot Str$	

Fonte: Adaptado de Olympus, [s.d.].

4.5.4 Difração de raios X: estrutura cristalina

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um difratômetro Philips X'Pert MDP, operado a 40 kV e 30 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), geometria θ -2 θ , monocromador no feixe difratado. A varredura utilizada foi de 0,02° a cada 2 segundos, na região de 2 θ de 20 a 100°.

4.5.5 Espectroscopia Raman: estrutura de materiais carbonáceos

A técnica, sensível à vibração da estrutura molecular, é capaz de obter informações sobre a organização estrutural dos revestimentos à base carbono. Os espectros Raman dos filmes *diamond-like carbon* foram obtidos em um espectrômetro Renishaw 2000, com um laser de Argônio (514,5 nm). As varreduras foram feitas em dois intervalos: 800 a 1800 cm^{-1} e 10 a 3200 cm^{-1} ; a primeira com o objetivo de avaliar diretamente os picos *D* e *G*, que ficam em torno

de 1350 e 1580 cm^{-1} respectivamente, e determinar a inclinação m , fruto da luminescência de hidrogênio. A medição longa serviu para verificar o surgimento de outros picos.

É interessante observar que o deslocamento Raman, dado em cm^{-1} , é uma forma de apresentar os dados da interação de forma independente do laser, para valores positivos de deslocamento temos sempre fótons do tipo Raman-Stokes que possuem comprimento de onda maiores que do fóton que gerou a excitação, fornecido pelo laser. De forma simples, fótons Raman-Stokes são aqueles que possuem a diferença de energia entre o fóton incidente e a energia absorvida para excitação da molécula do material.

Para ajuste do foco do laser do equipamento, foi usado um microscópio óptico Leica com aumento de 500x. As medições foram realizadas em todas as superfícies com filme DLC depositado. Cada medida consistiu na média de 3 acumulações, com intensidade do laser de 100% e 10 segundos de exposição. Os espectros foram tratados matematicamente com o auxílio do Software Origin a fim de identificar picos característicos e quantificar a contribuição de cada banda. Tipicamente, através dos espectros Raman de filmes DLC pode-se avaliar grau de desordem do filme, grafitização (Casiraghi; Ferrari; Robertson, 2005; Ferrari; Robertson, 2000) e teor de hidrogenação a partir da Equação 4.1 apresentada por Casiraghi *et al.* (2005).

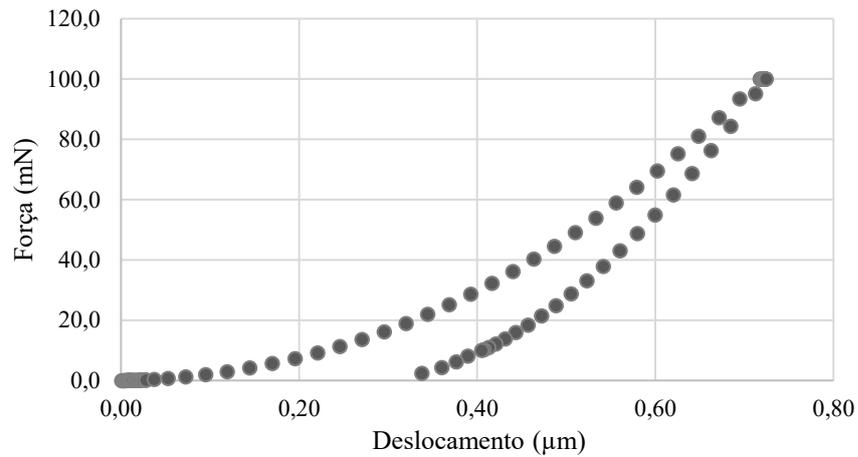
$$H[\%at.] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu m] \right\} \quad (4.1)$$

4.5.6 Propriedades nanomecânicas: dureza e módulo elástico

Utilizando o equipamento de testes nanomecânicos ZwickRoel ZHN foram obtidos E (módulo elástico) e H (dureza). O indentador Berkovich utilizado, uma pirâmide de base triangular, teve o arredondamento da ponta estimado em 388 nm de raio. Os carregamentos utilizados foram de 100 mN (Figura 26) e o método de determinação de propriedades foi o QCSM (*quasi-continuous stiffness measurements*) (Lorenz *et al.*, 2021). Para todas as medidas foi utilizado um coeficiente de Poisson de 0,25 (Cho *et al.*, 1999) para corrigir o deslocamento do indentador em z , fornecendo então a profundidade de contato. Foram realizadas entre 20 e 25 indentações em cada superfície, obtendo-se o valor médio e o erro padrão de uma distribuição *Student*, definido na Equação 4.2.

$$\Delta x = t\sigma / \sqrt{n} \quad (4.2)$$

Figura 26 – Curva típica de uma nanoindentação.

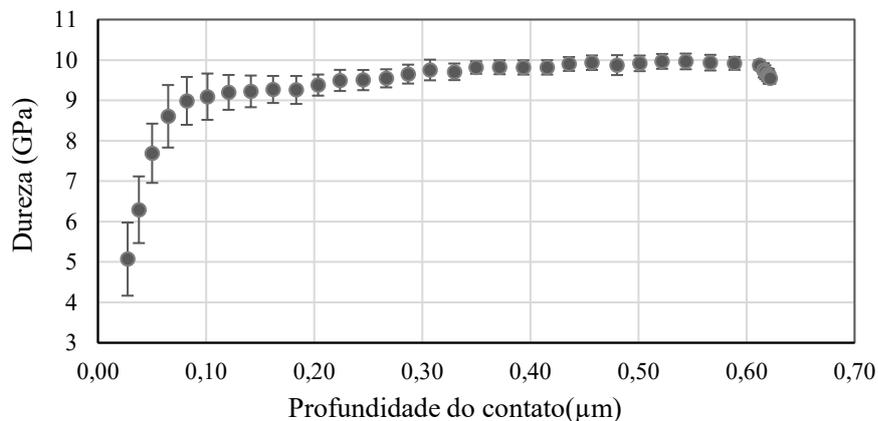


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para fazer as correções de geometria do indentador foi utilizada uma referência de sílica fundida, de propriedades mecânicas homogêneas. Devido ao desgaste natural do indentador as correções de geometria realizadas pelo software do equipamento não permitem uma boa correção nas medidas realizadas nos primeiros nanômetros, como verificado na curva de dureza mostrada na Figura 27. Esses resultados convergem com as relações fornecida pelo fabricante (Equação 4.3) que correlaciona o deslocamento mínimo necessário para medir a propriedade de dureza com o raio do indentador arredondado ($h_{min} \approx 0,08 \mu m$).

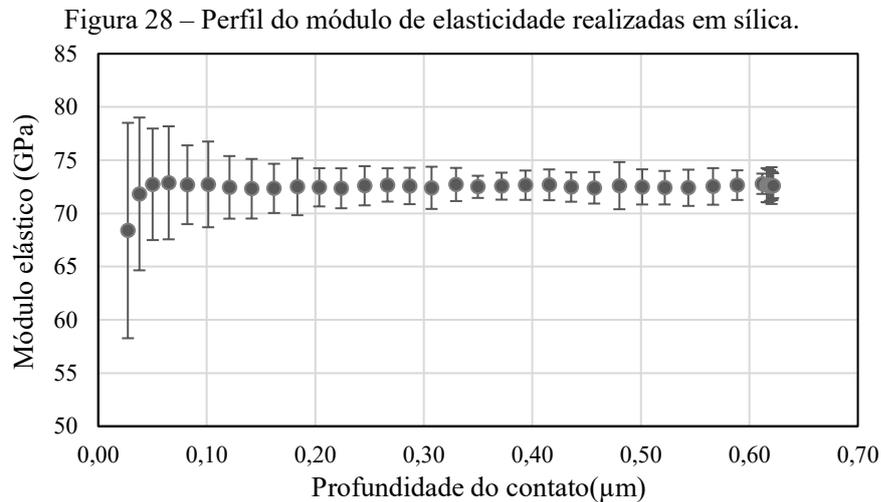
$$h_{min} = 0,2 R \quad (4.3)$$

Figura 27 – Perfil de nanodureza realizadas em sílica fundida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a medida de módulo elástico (Figura 28), de forma similar, verifica-se a maior dispersão do erro nos primeiros nanômetros, mas que os valores médios correspondem razoavelmente ao do núcleo, segundo o fabricante do equipamento o valor de E para a referência de sílica fundida utilizada é de 72 ± 3 GPa.



4.5.7 Goniometria: molhabilidade

A medição dos ângulos de contato foi realizada com um goniômetro Krüss GmbH, modelo DSA25E, e consiste na deposição quase estática de uma gota sobre uma superfície e do registro através de uma câmera, como apontando na Figura 29. O software *Drop Shape Analysis 4* foi utilizado para analisar a imagem da gota, de forma a fornecer o ângulo de molhamento, calculado pelo método de Laplace-Young, permitindo o cálculo da energia livre de superfície quando medidos mais de um líquido (Kwok; Neumann, 1999).

Neste trabalho foram utilizados os métodos de cálculo da energia livre de superfície de Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK), que fornece componentes polar e dispersivas e o de van Oss-Chaudhury-Good (vOCG) ou Ácido-Base (AB)(Van Oss; Chaudhury; Good, 1988), que considera a componente dispersiva como componente de Lifshitz-van der Waals (LW) e divide a componente polar entre componentes ácida (receptora de elétrons, para o líquido, expressa por $\gamma^{ácido}$ ou γ^+) e componente básica (doadora de elétrons, expressa por γ^{base} ou γ^-) (Law; Zhao, 2016).

Figura 29 – Esquema do goniômetro.



Fonte: LIMA (2019).

A Tabela 2 apresenta os três líquidos utilizados neste trabalho e os parâmetros de deposição da gota séssil. Antes da deposição das gotas, os líquidos foram submetidos a verificação da sua tensão interfacial pelo método da gota pendente (Berry *et al.*, 2015) e houve variações na energia interfacial da ordem de $\pm 3\%$ do valor de referência. Estas variações foram admitidas uma vez que se originam de variações de temperatura, umidade do ambiente e contaminações.

Tabela 2 – Propriedades e parâmetros dos líquidos utilizados nos ensaios de gota séssil.

Parâmetro	Água (W)	Diiodometano (DM)	Etilenoglicol (EG)
Energia Livre Total (γ) (mN/m)	72,8 \pm 2	50,8 \pm 1,5	48 \pm 1,5
Componente Polar (γ^p) (mN/m)	51	0	19
Componente Dispersiva (γ^d) (mN/m)	21,8	50,8	29
Componente Lifshitz-Waals (γ^{LW}) (mN/m)	21,8	50,8	29
Componente básica (γ^-) (mN/m)	25,5	0	1,92
Componente ácida (γ^+) (mN/m)	25,5	0	47
Volume da gota (μ l)	5 \pm 1	1 \pm 0,2	3 \pm 0,6

Fonte: ACCU DYNE TEST (2024).

Os ângulos foram medidos sempre após, no mínimo, 20 dias da preparação ou tratamento da superfície, pois ensaios iniciais demonstraram que as superfícies apresentam variação de ângulo a depender do tempo após a modificação da superfície (Kim; Kim; Chu, 2016). O cálculo da energia livre de superfície é descrito no Apêndice B para os modelos OWRK e vOCG. Para se obter um desvio dos valores de energia livre de superfície os valores foram obtidos pelo cálculo de energia de pares ou trios de medidas, combinadas de forma aleatória.

4.5.8 Avaliação desempenho tribológico: durabilidade e desgaste

Ensaio em tribômetro são ferramentas capazes de replicar mecanismos de desgaste e os demais fenômenos químico-físicos que ocorrem durante o contato e o movimento relativo de duas superfícies. Através deles, pode-se ter uma aproximação do coeficiente de atrito esperado nas condições do sistema real, da taxa de desgaste, da durabilidade relativa de um revestimento e da evolução do contato formado dentre outras características. Para este trabalho foi utilizado tribômetro CETR UMT-2, e todos os ensaios foram realizados, no mínimo, após 180 dias do processo de deposição, uma vez que é comum que aconteçam deslocamentos tardios do filme devido ao alívio das tensões internas do filme. No mínimo, foram realizadas réplicas para cada condição.

O ensaio de movimento recíproco de carga variável foi realizado com cargas incrementais de 7 N a cada 10 minutos, em frequência de 2 Hz, contracorpo de AISI 52100 e diâmetro de 3 mm ao ar e com umidade controlada (de Mello *et al.*, 2011; de Mello; Binder, 2006). Essa metodologia já foi utilizada em outros estudos e permite estimar a durabilidade e eficiência da lubrificação, além de comparar os desempenhos dos filmes através de critérios quantitativos (Giacomelli, 2015; Vicente, 2022). O uso de contracorpo metálico permite a avaliação da resistência relativa do contato, onde uma resistência em 100% equivale a um contato perfeitamente não condutor e 0% equivale a total continuidade elétrica. O fim do ensaio é determinado pelo aumento e estabilização do coeficiente de atrito em valores superiores à 0,2.

Já os ensaios de carga constante foram realizados com as mesmas características de contracorpo e frequência, porém para avaliar e quantificar a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito a carga aplicada foi mantida em 20 N por 60 minutos. Para a determinação do volume desgastado da amostra foi utilizada a técnica de interferometria óptica para obter-se o mapa da superfície e com uma rotina de análise utilizando o software *MountainsMap* os valores foram determinados. Já o volume perdido no contracorpo foi estimado através de média das diagonais

da marca de desgaste, utilizando o raio médio da calota e aproximado para uma calota perfeitamente esférica, sendo possível obter a altura (h_c) e o desgaste do contracorpo (V_{cc}). As Equações 4.6 e 4.7, usam os raios da calota (r_c) e da esfera (r_e) utilizada como contracorpo para o cálculo:

$$h_c = r_e - \sqrt{r_r^2 - r_c^2} \quad (4.4)$$

$$V_{cc} = \frac{\pi h}{6} (3r_c^2 + h^2) \quad (4.5)$$

4.5.9 Avaliação da estabilidade mecânica: resistência ao deslocamento

Para a avaliação da resistência ao deslocamento entre filme e substrato foram realizadas indentações Rockwell C sobre as superfícies, a quais foram posteriormente analisadas através de microscopia óptica em aumentos de 50x. Para cada condição cinco indentações foram realizadas com um durômetro EMCOSTEST M4C/R G3 e com o penetrador de diamante foi aplicada uma força de 150gf.

Apesar de este teste ser baseado na norma VDI 3198 e ISO 26443 (ISO, 2023; VDI, 1991), a avaliação neste trabalho não se limitou a classificar os danos causados à amostra através dos níveis de dano sugeridos na norma. Dessa forma, com o objetivo de se obter dados quantitativos, foram realizados dois tipos de análise de imagem:

- Medição do diâmetro que contém 95% dos defeitos; uma vez que o diâmetro das indentações foi parecido, um diâmetro maior significaria menor adesão química e mecânica do filme;
- Medição da área deslocada; a partir de imagens obtidas com os mesmos aumentos, uma fração de área deslocada maior significa menor adesão, análise similar foi executado por Shioga (2013) e Soprano (2016);

A obtenção das imagens foi realizada após 24 horas da realização das indentações, de forma a evitar os efeitos de deslocamento tardio relatados por Shioga, 2013. As imagens em 50x possuem uma área total de 4,63 mm².

4.5.10 Avaliação da resistência à corrosão: ensaios eletroquímicos:

O comportamento sob corrosão foi avaliado utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm PGSTAT 302N e os dados foram analisados com o software *Nova 2.1*. Utilizando

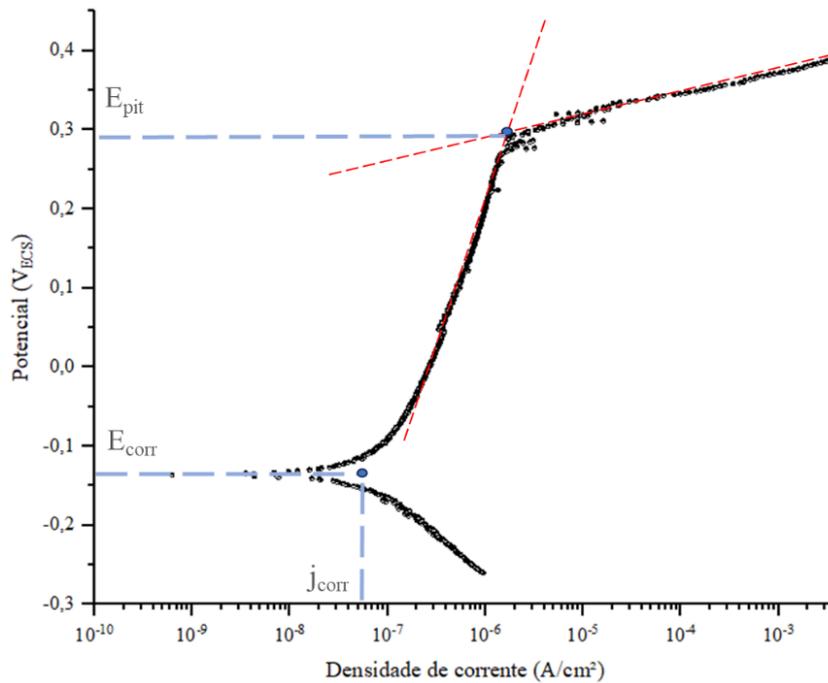
uma célula eletroquímica de três eletrodos foi possível realizar o ensaio de Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica (PP), de forma sequencial.

Os ensaios de PP são capazes de: avaliar de forma acelerada a resposta à corrosão dos materiais, de determinar qualitativa e quantitativamente os fenômenos e mecanismos de corrosão que acontecem na superfície junto de observações realizadas em MEV.

Os ensaios foram realizados utilizando uma célula eletroquímica composta de contra eletrodo de Platina (diâmetro de 2 mm e comprimento 50 mm), eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$, e as superfícies tratadas como eletrodo de trabalho. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução é de $0,785 \text{ cm}^2$ e a solução salina utilizada de 3,5%p de cloreto de sódio em água deionizada. A solução salina apresenta pH levemente ácido devido à saturação de CO_2 a temperatura ambiente, sendo a faixa usual do pH da solução entre 6 e 7.

O primeiro ensaio, de potencial de circuito aberto, se trata da imersão dos eletrodos em solução até que a estabilização do potencial e se atinja 60 minutos. Uma vez que este ensaio não causa danos à superfície (Singh *et al.*, 2019), dá-se sequência à polarização potenciodinâmica aplicando-se um potencial com velocidade varredura de 1 mVs^{-1} no intervalo de $-0,15 \text{ V}_{\text{OCP}}$ à $0,9\text{V}_{\text{ECS}}$. A partir da curva de polarização é possível obter-se as coordenadas de E_{corr} e j_{corr} que correspondem ao ponto onde há a inversão do comportamento catódico para anódico (Figura 30).

Figura 30 – Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica e propriedades obtidas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Valores mais positivos de E_{corr} indicam menor tendência termodinâmica à corrosão, já valores maiores de j_{corr} apontam para menor cinética de corrosão. Estas coordenadas são obtidas pela extrapolação de Tafel (Fontana, 1987; Wolyneć, 2003), e pelo ajuste de uma equação de Butler-Volmer. Os pontos utilizados para extrapolação de Tafel estão entre ± 40 e 150 mV_{OCP}. Informações sobre o comportamento passivo de metais também podem ser obtidas a partir desse ensaio. Neste trabalho, será abordado o E_{pit} , definido pelo potencial onde há transição de regime passivo para transpassivo. Os valores de E_{pit} foram obtidos pela intersecção da extrapolação das retas que tangenciam a curva em cada um dos regimes. Os ensaios eletroquímicos foram realizados, assim como os tribológicos, 180 dias após o processo de deposição dos filmes de DLC.

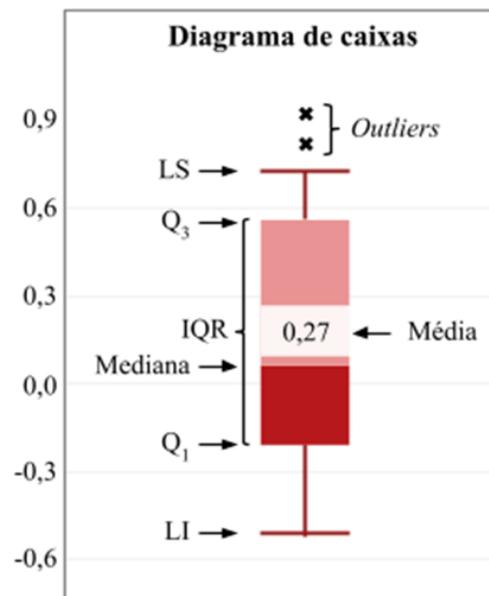
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA E REPRESENTAÇÃO GRÁFICA

Durante a apresentação de resultados, alguns tipos de gráficos foram utilizados, destacam-se os de barra (Figura 38), de dispersão (Figura 40) e os diagramas de caixa (Figura 33). Para os dois primeiros os valores ou pontos se referem à média aritmética obtida (μ) e as barras ao desvio padrão amostral (σ), a única exceção são os gráficos de dispersão obtidos por nanoindentação, onde as barras representam o erro, como descrito na seção 4.5.6. As curvas

que não apresentam barra de erro, são curvas que representam melhor o comportamento médio obtido pela técnica de caracterização, curvas de ensaios eletroquímicos, espectroscopia Raman ou difração de raios X, por exemplo, são representadas dessa forma.

Já os diagramas de caixa, ou *boxplot* foram utilizados para descrever melhor a dispersão dos dados obtidos, uma vez que são expostos todos os pontos medidos (Grant, 2019). Nestes gráficos, a linha central das barras representa a mediana dos dados observados; o limite inferior (LI) representa o menor valor observado dentro dos limites da dispersão; o primeiro quartil Q_1 representa o valor que separa 25% dos primeiros dados observados; o terceiro quartil Q_3 representa o limite de 75% dos dados; e o limite superior (LS) representa o maior valor observado dentro dos limites da dispersão; a Figura 31 ilustra os detalhes. Desse modo, a amplitude interquartil (IQR) representa onde estão centrados 50% dos dados observados. A amplitude máxima dos limites LS e LI foi definida como $1,5 \times \text{IQR}$; desse modo, valores menores que $Q_1 - 1,5 \times \text{IQR}$ ou maiores que $Q_3 + 1,5 \times \text{IQR}$ são considerados valores atípicos (*outliers*), e foram representados como pontos nos gráficos.

Figura 31 – Valores observados nos diagramas de caixas.



Fonte: Adaptado de Vicente (2022).

Para avaliações estatísticas de comparações múltiplas o teste de Tukey (Tukey, 1949) foi utilizado após uma análise de variância ($\alpha = 5\%$). Para valores de p_{Tukey} entre 0,05 e 1 as populações são consideradas iguais, enquanto valores menores que 0,05 levam a consideração de populações diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSAO

As seções a seguir expõem os resultados das três etapas experimentais realizadas. A seção 5.1 aprofunda-se na determinação e seleção das topografias de superfície. Para isto foram avaliados aspectos de reprodutividade e metrologia de acabamentos exequíveis do ponto de vista de manufatura de componentes de geometria complexa. Na seção 5.2 com o objetivo de avaliar e otimizar as camadas de suporte, geradas a partir de tratamentos termoquímicos a baixa temperatura via plasma DC, são apresentadas as características morfológicas e estruturas dessas camadas, assim como as suas propriedades tribológicas e eletroquímicas. Foram utilizados dois dos acabamentos selecionados e para a avaliação do efeito na resistência ao deslocamento e desempenho tribológico, o filme de DLC não dopado, P-DLC, foi depositado.

Com a seleção de topografias distintas e bem determinadas e utilizando uma camada de suporte otimizada e que não influencie na avaliação posterior, na seção 5.3, é apresentado o estudo dos filmes dopados. Seguindo a mesma estrutura, são definidas primeiramente as características do processo e dos filmes, para então abordar o desempenho à corrosão e a resistência ao desgaste. Ao longo da apresentação dos resultados, os dados são expostos na forma de tabelas como objetivo de deixá-los disponíveis para futuras comparações; para fins de compreensão, também são apresentados gráficos e figuras. A discussão dos resultados é realizada à luz de referências e ideias já sugeridas pela literatura assim como esquemas e modelos sugeridos pelo autor.

5.1 ESTUDO E SELEÇÃO DAS TOPOGRAFIAS

O estudo dos acabamentos superficiais partiu de modificações de uma superfície usinada para acabamentos que fossem mais refinados e que garantissem maior homogeneidade da superfície. Para tal são expostos não só aspectos morfológicos como também a determinação quantitativa a partir do estudo da rugosidade.

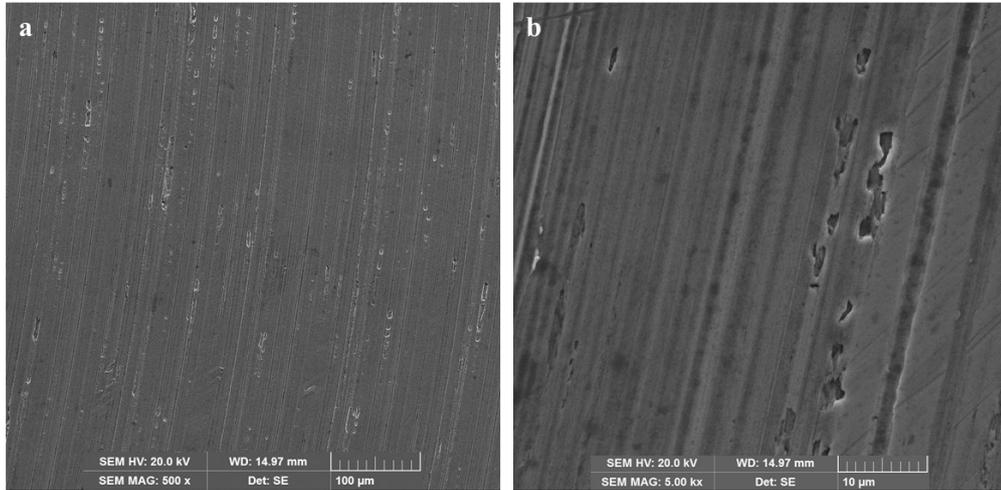
5.1.1 Morfologia das superfícies preparadas

Após a preparação das superfícies, pode-se observar as diferentes morfologias de superfície através de MEV. Na Figura 32 são apresentadas imagens representativas de cada tipo de acabamento de superfície obtido no aço AISI 316L.

Figura 32 – Imagens de MEV (SE) da morfologia das superfícies obtidas.

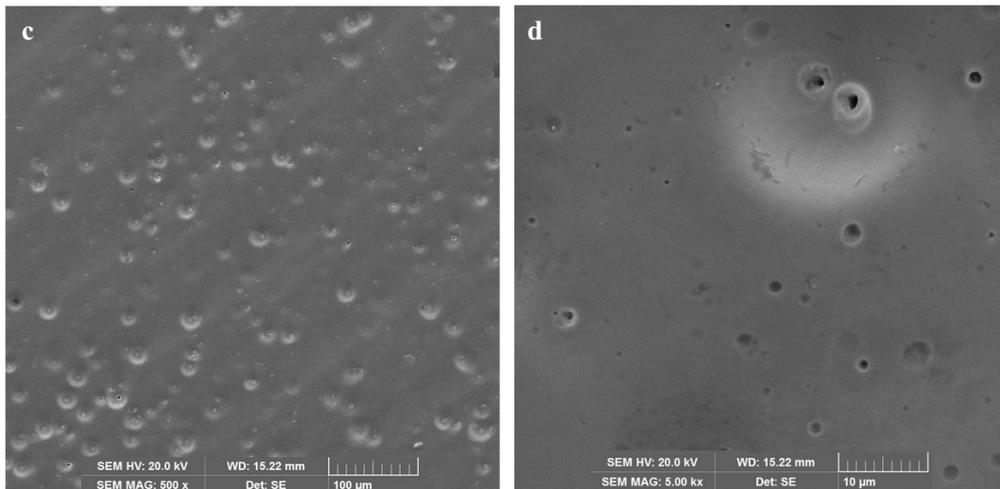
Morfologia amostras usinadas (R1).

(a) Menor e (b) maior magnificação.



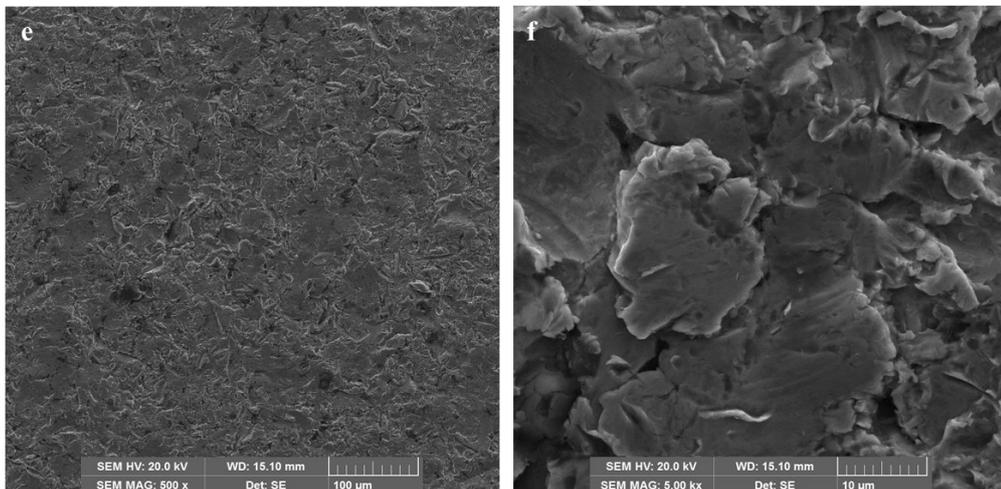
Morfologia amostras eletropolidas após usinagem (R2).

(c) Menor e (d) maior magnificação.



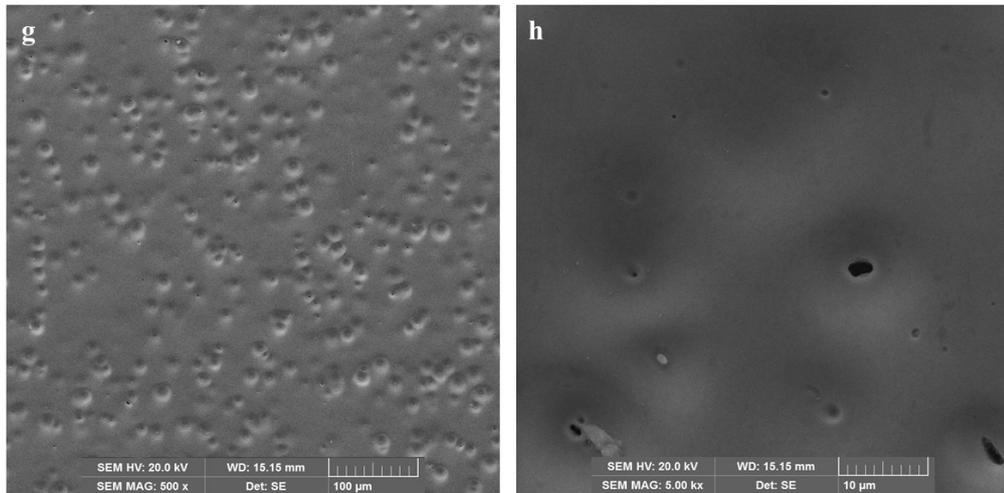
Morfologia amostras jateadas (R3).

(e) Menor e (f) maior magnificação.



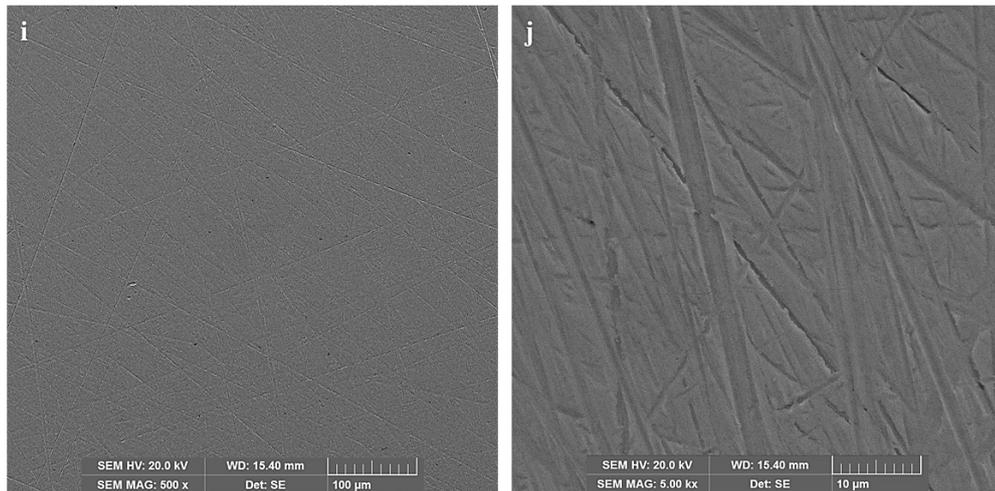
Morfologia amostras eletropolidas após jateamento (R4).

(g) Menor e (h) maior magnificação.



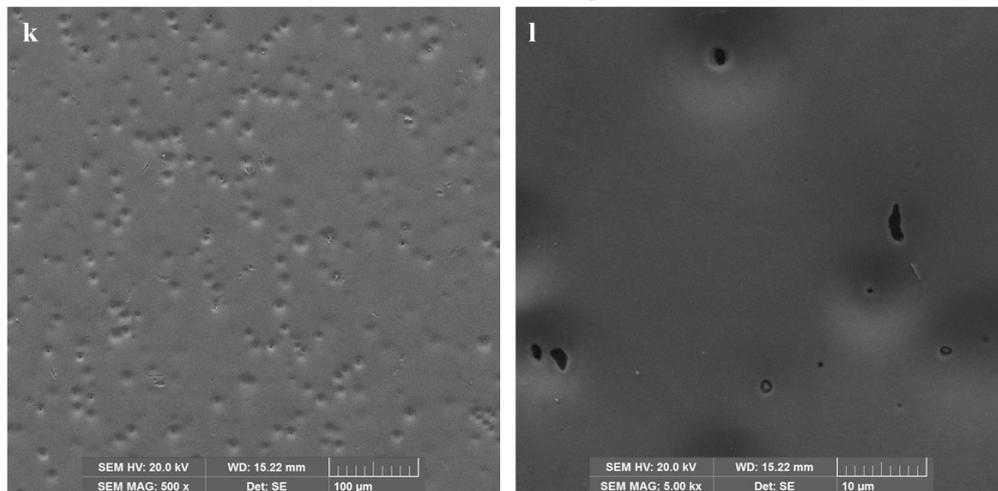
Morfologia amostras lixadas em 600 mesh em direção aleatórias (R5).

(i) Menor e (j) maior magnificação.

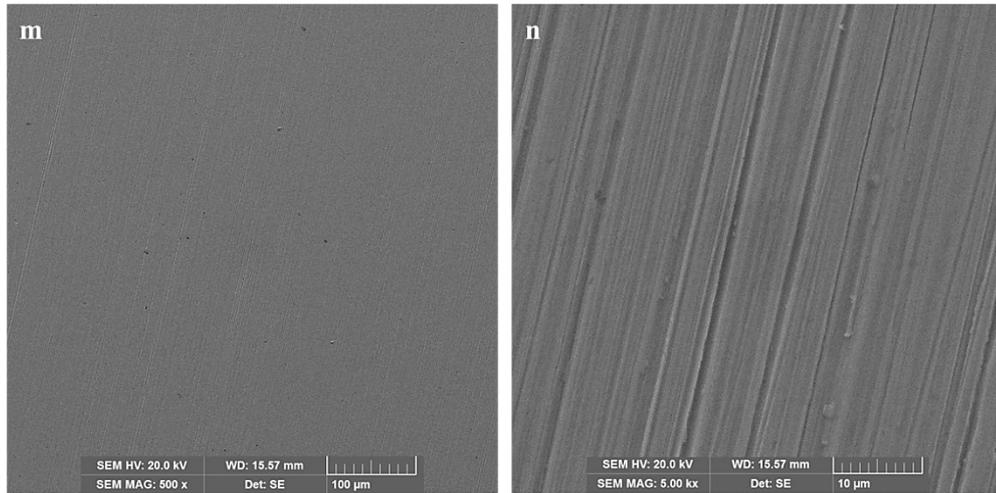


Morfologia amostras eletropolidas após lixamento 600 mesh aleatório (R6).

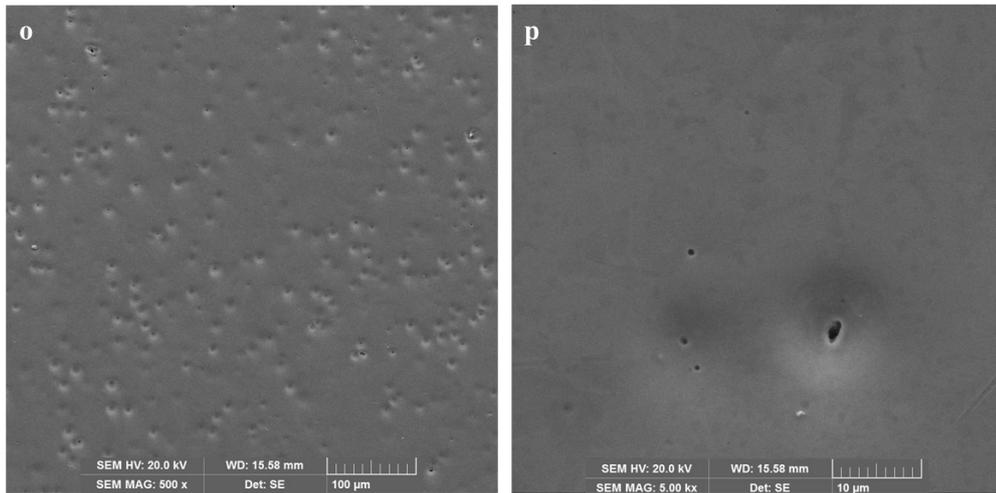
(k) Menor e (l) maior magnificação.



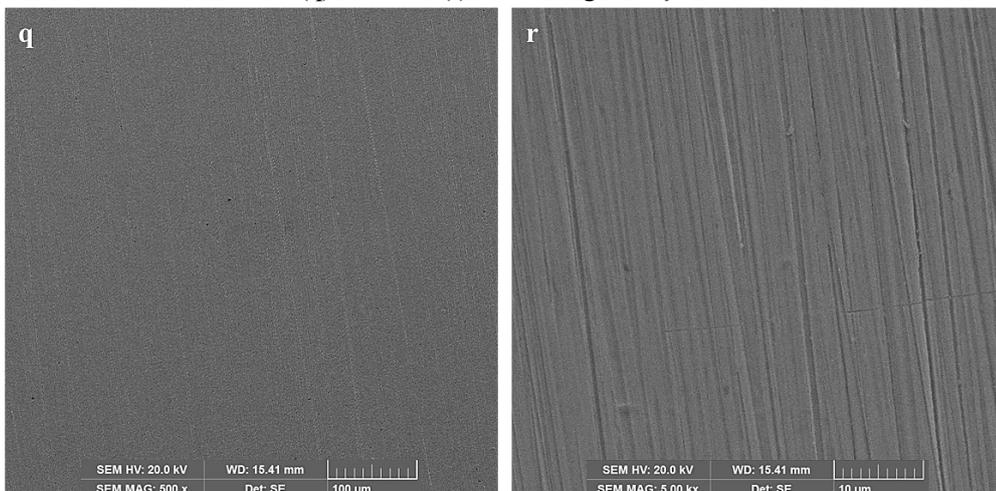
Morfologia amostras lixadas em 600 mesh unidirecional (R7).
(m) Menor e (n) maior magnificação.



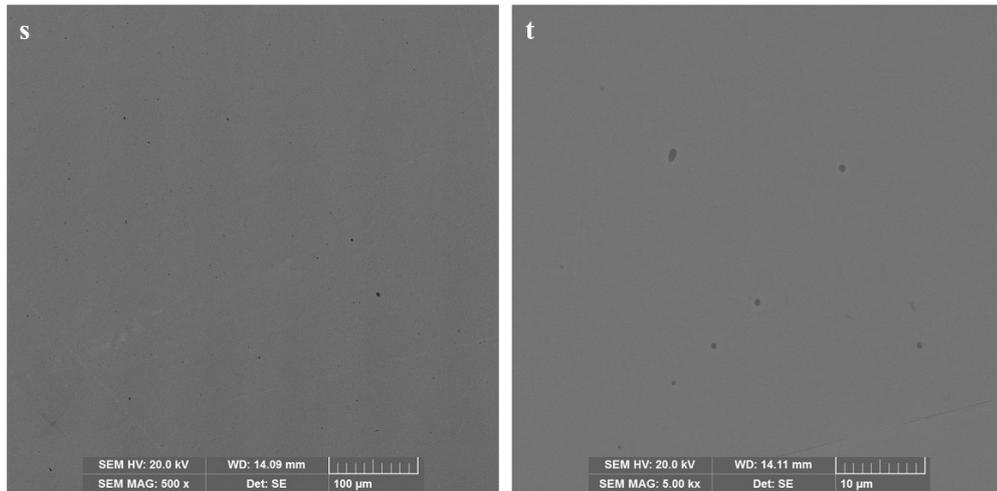
Morfologia amostras eletropolidas após lixamento 600 mesh unidirecional (R8).
(o) Menor e (p) maior magnificação.



Morfologia amostras lixada em 1200 mesh unidirecional (R9).
(q) Menor e (r) maior magnificação.



Morfologia amostras polidas (R10).
(s) Menor e (t) maior magnificação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após avaliação das morfologias pode-se verificar que as amostras se dividem em 5 grupo gerais:

- Usinadas (R1): apresentam marcas de usinagem radiais, com alguns arrancamentos de material;
- Jateadas (R3): alta intensidade de defeitos e irregularidades, com aspecto de amassamento causado pelo impacto das partículas de sílica do jateamento;
- Lixadas (R5, R7 e R9): superfície com marcas de abrasão, sendo não direcional para R5;
- Eletropolidas (R2, R4, R6 e R8): superfícies de platô liso com vales tipo *dimples* ou cavidades, as cavidades têm diâmetro de cerca de 10 µm e apresentam pequenos furos no meio, o Apêndice A descreve a origem da textura;
- Polidas (R10): superfície lisa com defeitos pequenos causados por vestígios de riscos não removidos no processo de polimento e pequenas inclusões (<1 µm) dispersas na matriz.

5.1.2 Rugosidade das superfícies preparadas

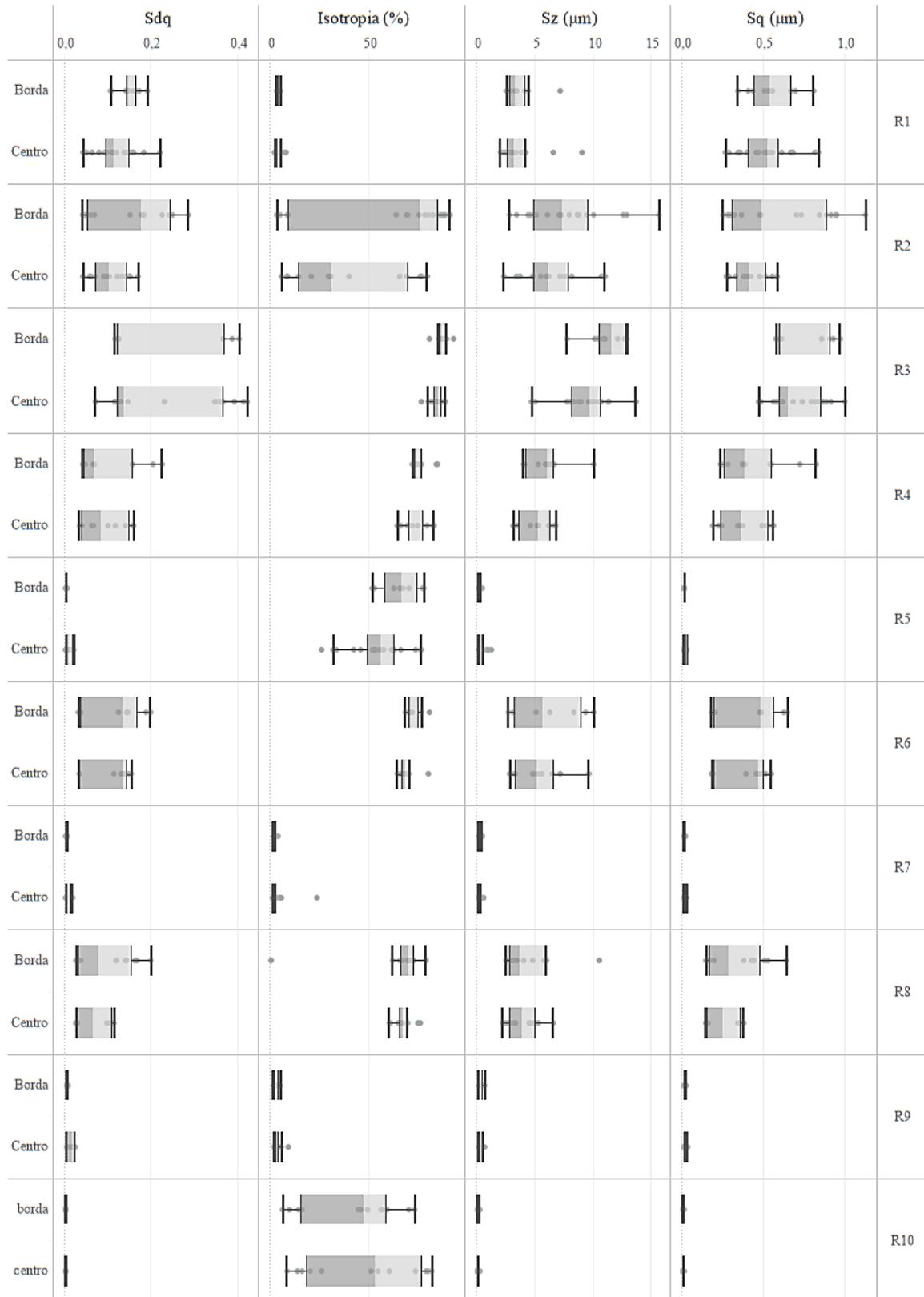
5.1.2.1 Aspectos de reprodutividade e resolução

Os dados obtidos por interferometria óptica foram analisados primeiramente no sentido de homogeneidade e repetibilidade, uma vez que é objetivo do estudo selecionar superfícies homogêneas. Para isto foi avaliada a diferença entre medições na região central da superfície circular e nas bordas do círculo, definidas como: regiões distantes em até 3 mm das arestas do disco.

Para esta avaliação foram observados quatro parâmetros de superfície: S_q , S_z , S_{dq} e Isotropia. A Figura 33 mostra a distribuição dos valores obtidos, já a Tabela 3 traz o valor de p_{Tukey} para cada par borda-centro. Observa-se que a maioria das amostras apresenta distribuição quase idêntica independentemente da posição de medida. O grupo de amostras R3 apresenta uma diferença significativa para S_z , entretanto este parâmetro é muito susceptível a um evento único da superfície (Dong; Sullivan; Stout, 1994). O parâmetro S_{10z} da mesma norma utilizada poderia apresentar valores mais estáveis, por se tratar da média das 10 maiores alturas máximas.

Somente no grupo de amostras R2 essa correlação é relativamente baixa, frente aos outros grupos, todos os parâmetros avaliados apresentam valores de p_{Tukey} inferiores a 0,9 (Tabela 3). Desta forma o grupo R2 não apresenta a reprodutibilidade adequada para ser utilizado na sequência do estudo.

Figura 33 – Boxplot dos parâmetros Sq, Sz, Sdq e Isotropia para borda e centro, obtidos com aumentos de 5 e 20x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

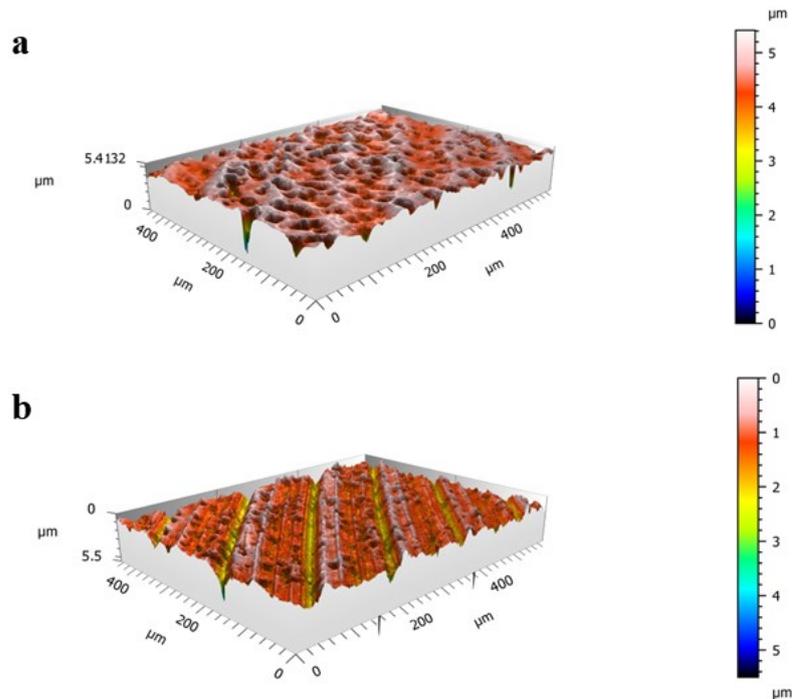
Tabela 3 – Avaliação da homogeneidade das superfícies.
 p_{Tukey} comparando borda e centro para cada parâmetro.

	Sq	Sz	Isotropia	Sdq
R1	1	1	1	1
R2	0,07	0,899	0,159	0,896
R3	1	0,153	1	1
R4	1	0,999	1	1
R5	1	1	0,982	1
R6	1	1	1	1
R7	1	1	1	1
R8	0,99	1	1	1
R9	1	1	1	1
R10	1	1	1	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação dos parâmetros para R2 deve estar ligada à soma de texturas obtidas nessa amostra, que apesar de possuir a textura do eletropolimento com *dimples*, Figura 32 (c e d), possui também a ondulação da usinagem. A Figura 34 exemplifica a diferença das duas regiões, onde no centro foi possível a total remoção das marcas de usinagem, enquanto nas bordas essas marcas são atenuadas, porém não totalmente removidas.

Figura 34 – Visualização 3D da amostras R2 no centro (a) e borda (b). Aumento 20x.

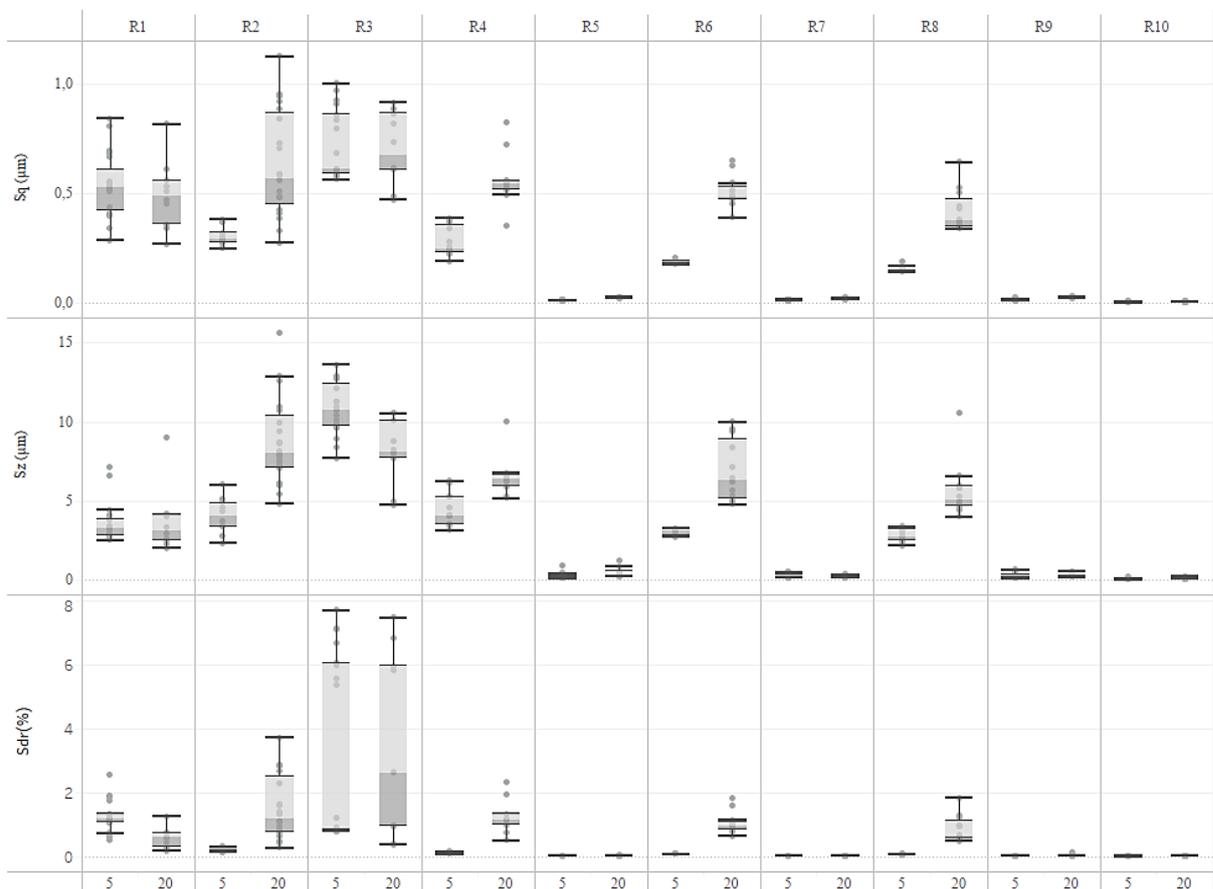


Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disto também foi avaliado o efeito da ampliação utilizada para obter o mapa topográfico. Avaliando o aumento de 5x e 20x, pode-se compreender o efeito da resolução nos parâmetros que caracterizam as superfícies. A Figura 35 mostra os parâmetros Sq e Sz em função do aumento utilizado, medidos no centro, e é possível observar que as distribuições variam significativamente para eletropolidas R2, R4, R6 e R8.

Os valores de p_{Tukey} podem ser observados na Tabela 4 e confirmam esse efeito para Sq e Sz, onde as amostras têm populações completamente diferentes, já para Sdr o efeito é menos pronunciado, mas aponta para o fato de que o aumento de resolução implica maior capacidade de descrever a área desenvolvida real.

Figura 35 – Boxplot dos parâmetros Sq, Sz e Sdr para aumentos de 5x e 20x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Avaliação do efeito da resolução nos parâmetros topográficos.
 p_{Tukey} comparando 5x e 20x para cada parâmetro.

	Sq	Sz	Sdr
R1	1	1	0,981
R2	<0,001	<0,001	0,106
R3	1	<0,001	1
R4	<0,001	0,029	0,743
R5	1	1	1
R6	<0,001	<0,001	0,946
R7	1	1	1
R8	<0,001	<0,001	0,941
R9	1	1	1
R10	1	1	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

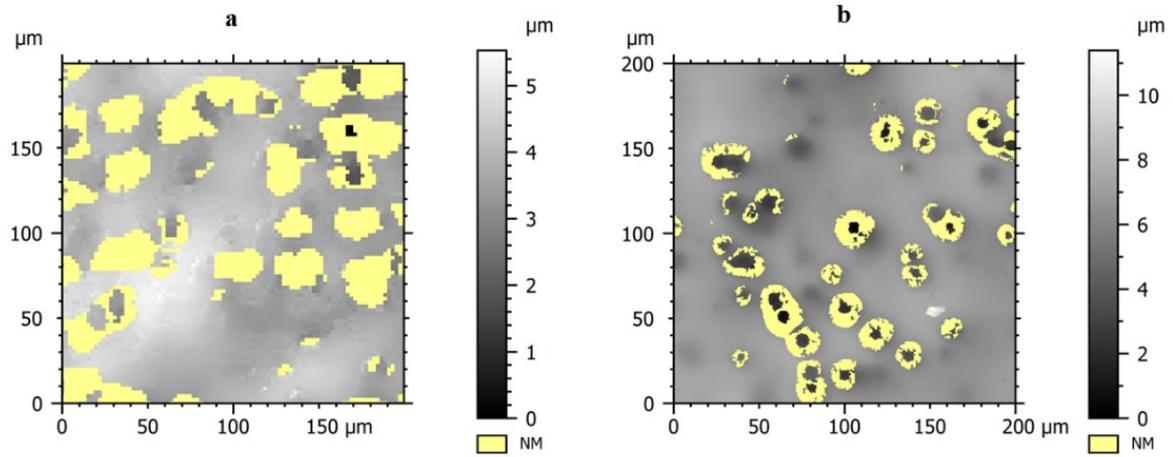
O efeito do aumento dos parâmetros de rugosidade, quando comparados os dados de diferentes ampliações, nas amostras eletropolidas pode ser explicado por dois motivos (Maradudin, 2007):

- Maior perda de sinais nas bordas e no fundo dos *dimples*;
- Menos pontos descrevendo os *dimples*, diminuindo a quantidade de pontos medidos nos objetos.

Apesar de a contabilização de pontos não mensurados por área ser de difícil quantificação, uma vez que o software não possui ferramentas de quantificação destes pontos, é possível fazer a avaliação qualitativa a partir da Figura 36 onde fica claro a dificuldade do equipamento de medir as bordas e o fundo das cavidades, já que há grande espalhamento da luz. Sabendo-se que a técnica de interferometria óptica utiliza a luz refletida para gerar o mapa topográfico, o espalhamento da luz em certas regiões, leva à grandes áreas não mensuradas e impede o software de completar os pontos não mensurados de forma a descrever a superfície.

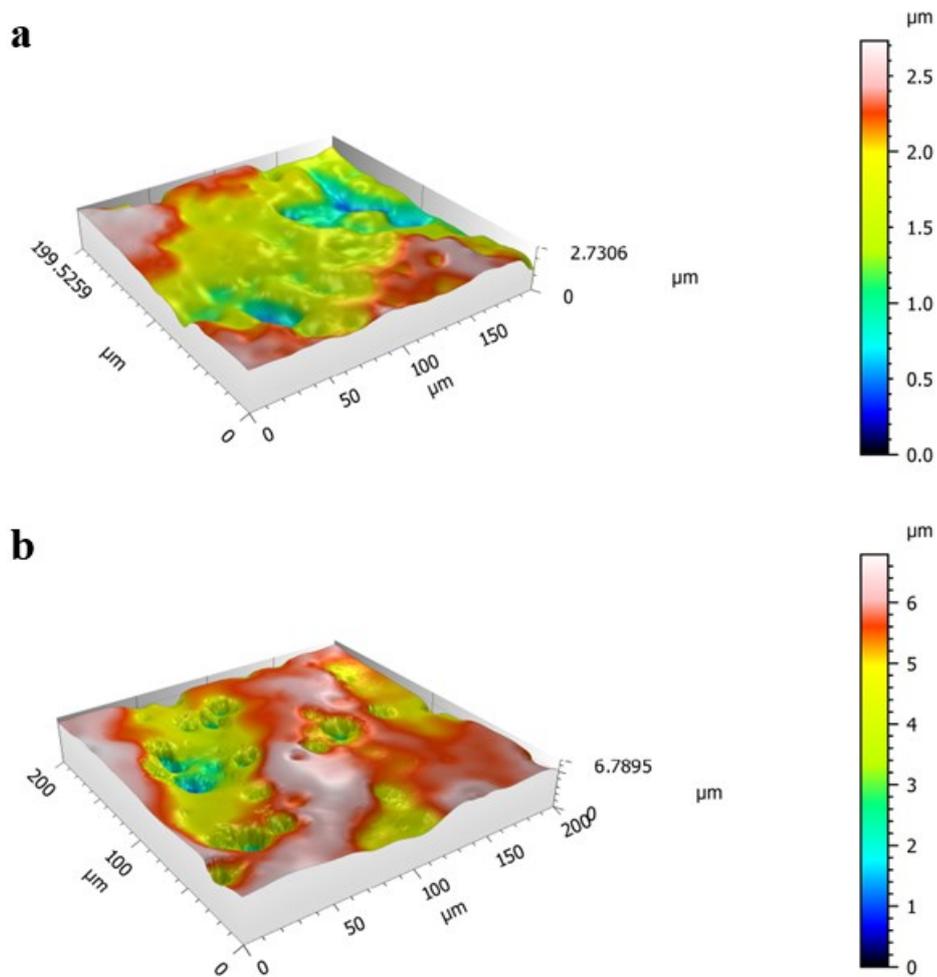
O efeito da resolução se junta ao efeito de espalhamento, considerando que os *dimples* possuem cerca de 10 μm de diâmetro, com um aumento de 5x um *dimple* será descrito por uma matriz de 5x5 pontos, ou um total de 25 pontos. Já para um aumento de 20x o mesmo objeto passa a ser descrito por uma matriz de 20x20 pontos, somando 400 pontos. Isso além de levar ao maior detalhamento do objeto (Figura 37), aumenta a probabilidade de se obter pontos que reflitam a luz nas bordas e fundo das cavidades.

Figura 36 – Visualização de uma área de 0,04 mm² obtida com aumento de (a)5x e (b)20x.
Pontos não mensurados em amarelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 – Visualização 3D para uma área de 0,04 mm² com aumento de (a)5x e (b)20x.



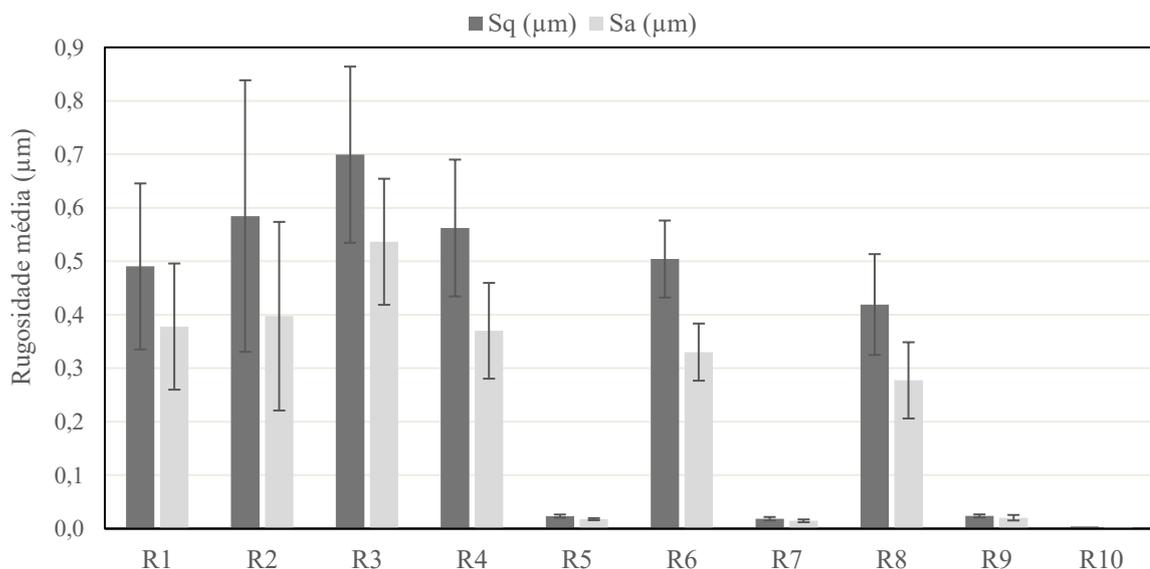
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2.2 Avaliação da rugosidade

Considerando as observações anteriores, utilizando os dados obtidos por interferometria óptica nas bordas e centros e em aumento de 20x, pode-se então obter os valores típicos para cada tipo de rugosidade avaliada.

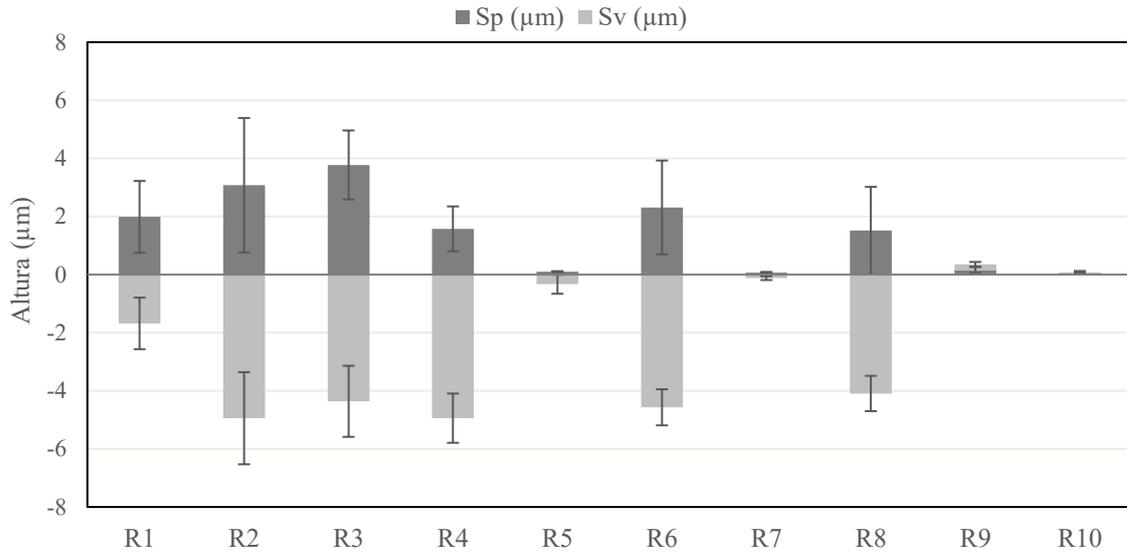
Para os parâmetros de altura S_q e S_a , que tratam da rugosidade média, pode-se observar (Figura 38) que nenhuma das superfícies tem rugosidade média superior a $1 \mu\text{m}$, seja ela quadrática ou aritmética. Já a Figura 39 mostra os parâmetros S_p e S_v , a soma dos módulos se traduz em S_z . O acabamento jateado (R3) tem a maior rugosidade média e maior S_z junto da rugosidade R2, que apresenta grandes desvios devido a não homogeneidade entre borda e centro. Além de possuir maior rugosidade, o acabamento jateado, apresenta valores de assimetria $\sim 0,17$ e curtose $\sim 4,1$ (Figura 40) que a classificam como a superfície com maior normalidade da distribuição de alturas entre os acabamentos. A amostra usinada (R1) também possui distribuição muito próxima da normal, mas apresenta grande orientação preferencial. A Figura 41, que apresenta os valores de isotropia, mostra que a condição usinada e os lixamentos direcionais (R7 e R9) apresentaram os menores valores, indicando direções preferenciais de textura e, portanto, superfícies não isotrópicas.

Figura 38 – Rugosidade média das superfícies obtidas.



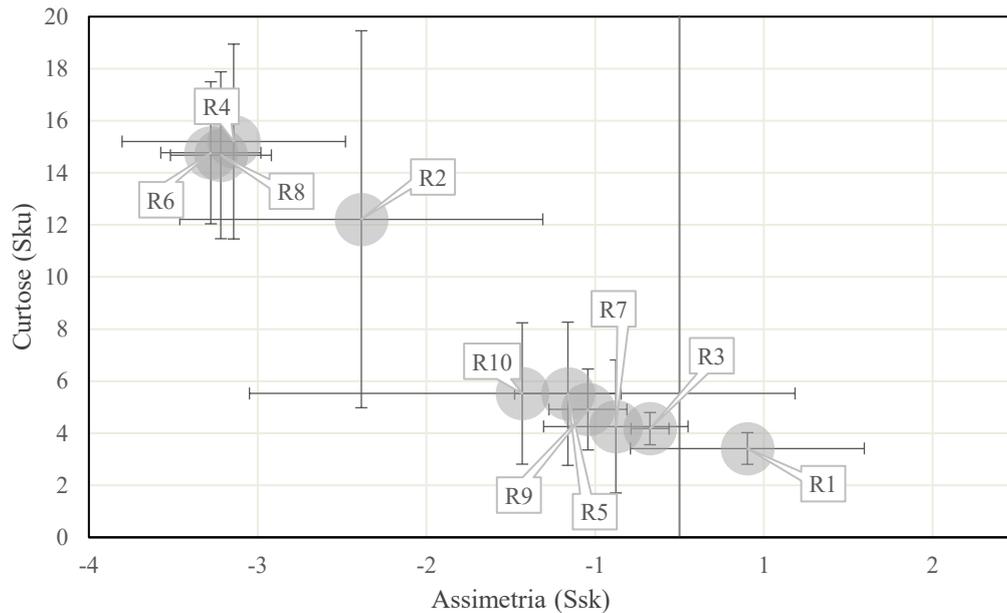
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 – Parâmetros Sp e Sv.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Espaço morfológico correlacionando Ssk e Sku.

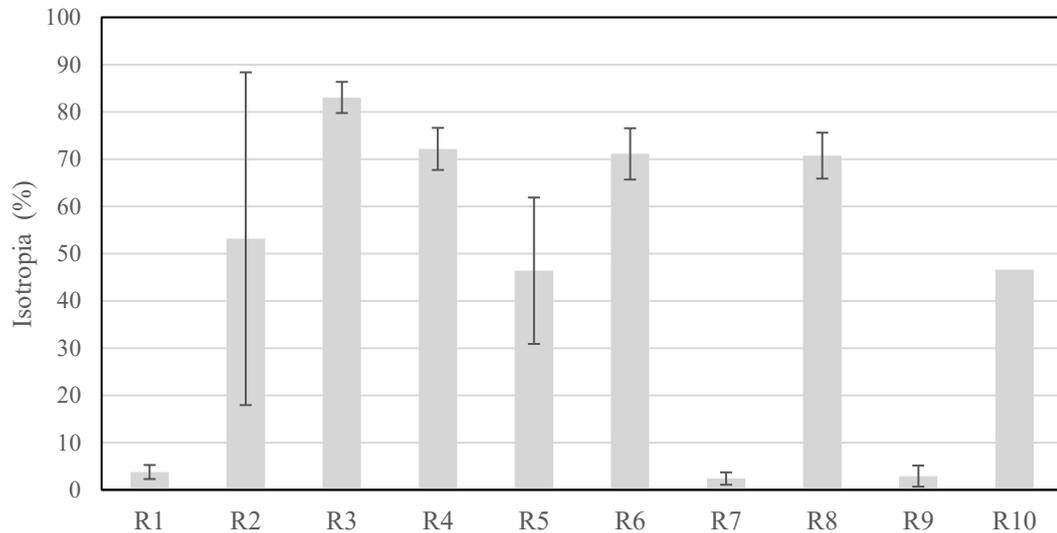


Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se que as superfícies eletropolidas possuem vales superiores aos picos (Figura 39), em valores absolutos, indicando uma superfície assimétrica e confirmando a morfologia de platô liso com cavidades profundas. Esta característica é confirmada na Figura 40, no mapa morfológico as superfícies eletropolidas estão concentradas em valores de Ssk próximos de -3, indicando uma superfície lisa com vales profundos. O mesmo grupo de amostras também apresenta curtose de cerca de 15, apontando que a superfície possui uma distribuição das alturas

bastante estreita. Sendo assim, é característica das amostras eletropolidas (R2, R4, R6 e R8), grande fração da área lisa e com picos suaves e cavidades profundas.

Figura 41 – Isotropia dos acabamentos avaliados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As superfícies lixadas (R5) e polidas (R10), demonstraram-se as superfícies menos rugosas, ainda que homogêneas e isotrópicas. Apesar de valores pequenos quando comparadas às superfícies mais rugosas, a diferença de altura média entre lixada e polida é de cerca de seis vezes.

5.1.3 Seleção dos acabamentos

A partir das observações de morfologia e rugosidade, e utilizando como critério a homogeneidade e isotropia, foram excluídos os acabamentos R1, R2, R7 e R9. Tais critérios têm como objetivo selecionar acabamentos que possuam características equivalentes para todos os pontos e direções da superfície. Verificou-se também que os acabamentos R4, R6 e R8 são similares entre si. Optou-se, então, por utilizar os seguintes acabamentos, que têm potencial de fornecer propriedades diferentes para os estudos na sequência:

- Jateado (J): equivalente à R3, superfície mais rugosa;
- Eletropolido (E): equivalente à R4, R6 e R8, lisa com textura de cavidades;
- Lixado (L): equivalente à R5, acabamento mecânico refinado;
- Polido (P): equivalente a R10, acabamento de referência, superfície lisa.

Uma síntese dos parâmetros de rugosidade é fornecida na Tabela 5 através dos valores de média e desvio padrão amostral. Os Apêndices C e D exploram as características de energia livre de superfície e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em diferentes rugosidades. Tais análises foram feitas para se traçar um referencial frente às modificações realizadas ao longo do trabalho.

Tabela 5 – Parâmetros de rugosidade das superfícies selecionadas.

Parâmetro	Jateada (J)		Eletropolida (E)		Lixada (L)		Polida (P)	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Sa (μm)	0,5365	0,1178	0,3459	0,0764	0,0178	0,0120	0,0029	0,0029
Sq (μm)	0,6994	0,1647	0,5333	0,1078	0,0235	0,0149	0,0040	0,0022
Sku	4,1754	0,6184	14,9440	3,0850	5,5156	2,7502	5,5264	2,7165
Ssk	-0,1747	0,1125	-2,7951	0,3355	-0,6619	0,3153	-0,9326	1,6139
Sz (μm)	8,1365	2,0490	6,8140	1,7221	0,4320	0,3256	0,0802	0,0503
Sp (μm)	3,7746	1,1877	1,9913	1,3938	0,0997	0,0187	0,0347	0,0329
Sv (μm)	4,3619	1,2234	4,8227	0,7119	0,3324	0,3270	0,0455	0,0440
Sdr (%)	3,2183	2,9319	1,1320	0,4513	0,0125	0,0035	0,0001	0,0001
Sdq	0,2361	0,1355	0,1556	0,0310	0,0157	0,0022	0,0012	0,0003

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 ESTUDO DO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

Para o estudo do tratamento termoquímico utilizado como suporte mecânico para os filmes de DLC foram utilizados dois dos acabamentos selecionados na seção anterior, lixado e eletropolido. Esta escolha foi feita a partir das similaridades de rugosidade e resistência à corrosão (Apêndice C) observadas entre os acabamentos mais suaves, lixado e polido, e mais rugosos, eletropolido e jateado. Resultados anteriores obtidos pelo grupo de pesquisa, que apontaram para performance tribológica superior de acabamentos lixados frente ao polido (Soprano *et al.*, 2018) e para uma baixa performance dos acabamentos jateados (Vicente *et al.*, 2021) também levaram o autor a investigar de forma mais aprofundada os efeitos do acabamento eletropolido, uma vez que tal textura nunca fora avaliada pelo grupo de pesquisa.

5.2.1 Características estruturais e microestruturais

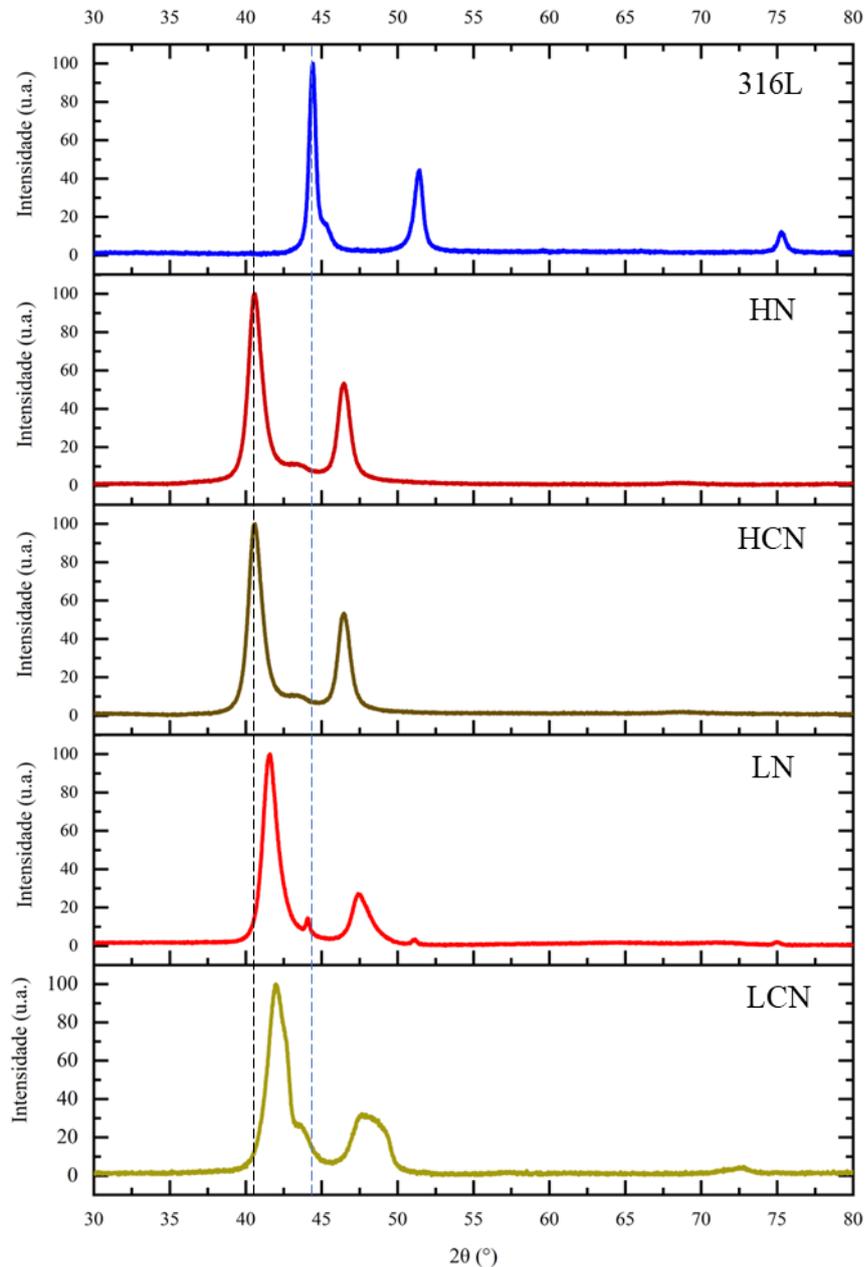
Os tratamentos de nitretação e carbonitretação a baixa temperatura do aço 316L tem como objetivo principal obter camadas endurecidas isentas da precipitação e coalescimento de nitretos e carbonetos. Ainda que existam evidências de ordenamentos cristalográficos de curto alcance e/ou formação de uma mesoestrutura (Aizawa *et al.*, 2022; Cölfen; Mann, 2003; Martinavičius *et al.*, 2012; Sasidhar; Meka, 2019), neste trabalho considera-se que camadas isentas de precipitação e coalescimento de novas fases apresentam:

- 1) Difratoograma de raios X sem picos pertencentes a novas fases e apenas deslocamentos dos picos típicos da austenita devido a expansão induzida pelo aumento de átomos intersticiais;
- 2) Micrografia da camada sem presença de novas fases e precipitados revelados pelo ataque químico;
- 3) Resistência à corrosão similar ou superior àquela do aço inoxidável não tratado, indicando que não houve depleção de cromo em regiões da superfície devido à formação de precipitados.

Desta forma após a execução dos tratamentos foi avaliado primeiramente o difratograma de raios X, apresentado na Figura 42, onde se verifica que não há surgimento de novas fases. O deslocamento de todos os picos para ângulos menores, demonstra que, para todas as condições houve expansão do retículo cristalino, assim como se percebe o alargamento dos picos devido a variação de concentração dos solutos em função da distância da superfície.

Para as condições de alto teor de nitrogênio, o pico principal (111) se desloca de $44,4^\circ$ (linha pontilhada azul) para aproximadamente $40,6^\circ$ (linha pontilhada preta), já as condições de baixo nitrogênio tem menor deslocamento, ficando na faixa de 41° à 42° . De fato, o deslocamento menor para a condição com menor nitrogênio é esperado, uma vez que a expansão mantém proporcionalidade com a quantidade de soluto ocupando os espaços octaédricos da estrutura (Christiansen; Hummelshøj; Somers, 2010).

Figura 42 – Difratoograma de raios X para as amostras nitretadas e carbonitretadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando os parâmetros de rede obtidos através do pico principal (111) e o secundário (200), apresentados na Tabela 6, percebe-se uma expansão maior do grupo de planos (200). Resultados similares foram relatados por Luo (2015) e Ramos (2018) e esta distorção acontece devido a ocupação gradativa dos espaços octaédricos pelo nitrogênio e carbono. Os resultados desta anisotropia da célula unitária CFC (Equação 5.1) e parâmetro de rede médio apontam para teores máximos de soluto entre 25% e 35% dos átomos da parte mais externa da camada. O resultado de anisotropia de LCN diverge destes resultados, isto pode ser resultado do grande alargamento do pico (200).

Tabela 6 – Parâmetros de rede e anisotropia entre os picos principais do difratograma.

	HN		HCN		LN		LCN	
	(111)	(200)	(111)	(200)	(111)	(200)	(111)	(200)
Parâmetro de rede (Å)	3,849	3,911	3,845	3,905	3,785	3,835	3,733	3,798
Parâmetro de rede médio (Å)	3,88±0,036		3,875±0,037		3,810±0,036		3,765±0,039	
Anisotropia (%)	1,62		1,55		1,31		1,74	

Fonte: Elaborado pelo autor.

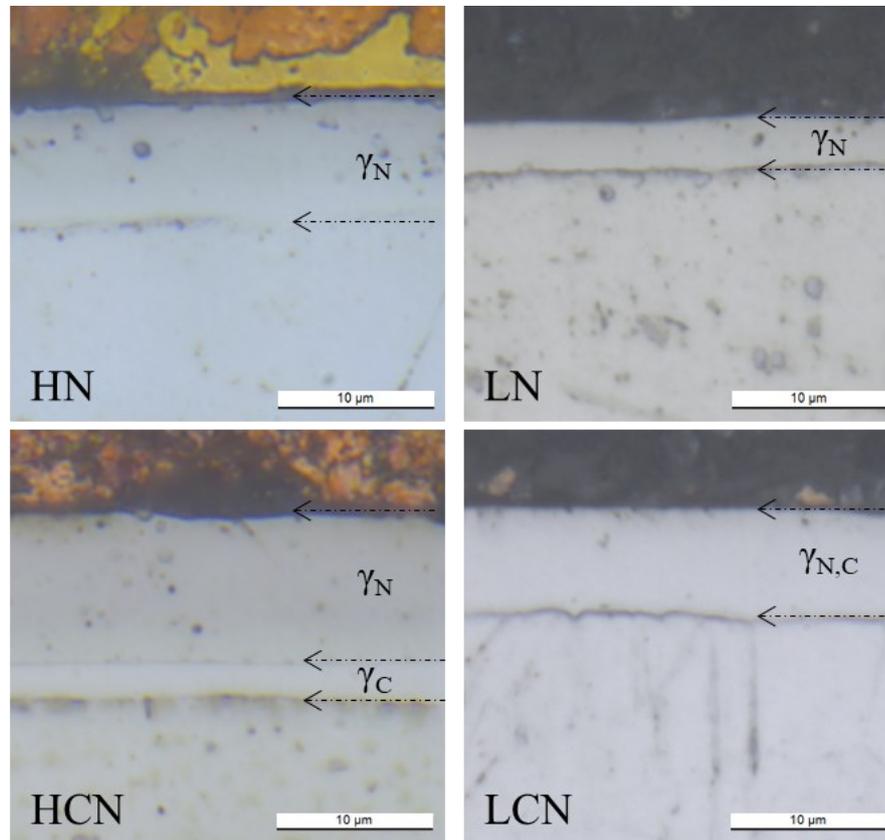
$$Anisotropia = \left(\frac{a_{(200)} - a_{(111)}}{a_{(111)}} \right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

A observação das camadas tratadas foi feita através de MEV e MO, utilizando para o ataque químico o reagente de Marble. Este reagente permite a definição das camadas ricas em nitrogênio (γ_N), mais externa, e ricas em carbono (γ_C), mais interna (Figura 43). Em nenhuma das condições novas fases, que não as de austenita expandida, foram identificadas.

A disposição das camadas para tratamentos de carbonitreção já foi reportada (Li; Buhagiar; Dong, 2010; Tsujikawa *et al.*, 2005), de forma breve, as camadas expandidas de nitrogênio e carbono tendem a se separar, criando um perfil contínuo de soluto, mas com a segregação do nitrogênio na parte mais externa, que atinge maiores teores, e carbono na parte mais interna, que atinge menores teores. Como revisado por Borgioli (2022) esta disposição dos solutos tende a acontecer para qualquer combinação de cementação e nitreção. A Figura 44 traz o exemplo do perfil químico obtido com a adição de carbono e nitrogênio e a diferença de perfis de dureza obtidos pelos tratamentos de nitreção (PN), carbonitreção (PCN) e somente cementação (PC) a baixa temperatura. A Figura 43 mostra que a camada γ_C é revelada

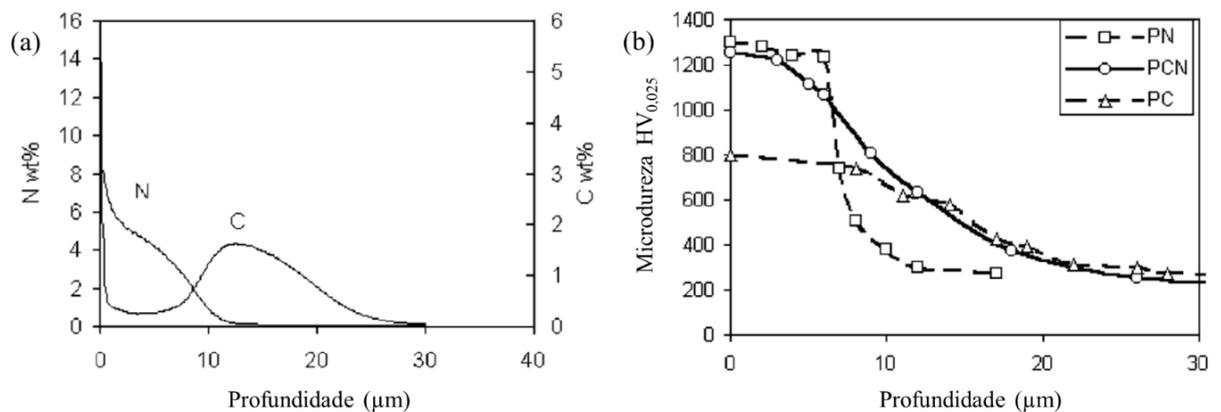
na amostra HCN, similar à micrografia apresentada por Borowski (2021). Já a camada gerada na condição LCN não teve a revelação das duas camadas.

Figura 43 – Micrografias dos tratamentos de alto teor de nitrogênio obtidas via MO. Ataque com solução de Marble.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44 – Detalhes do perfil químico obtido por carbonitretação (a) e perfil de dureza (b).
Na legenda: PN-Nitretação, PCN-Carbonitretação e PC-Cementação

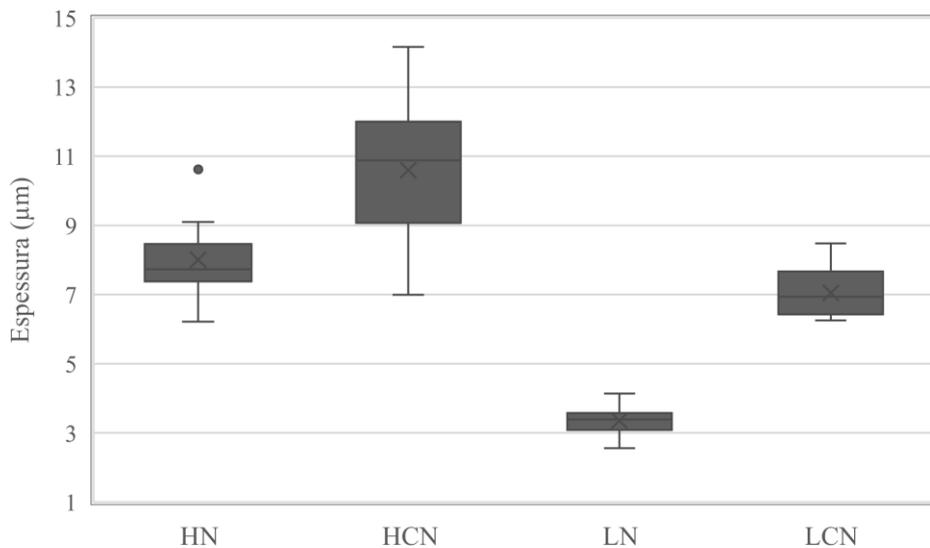


Fonte: Adaptado de Cheng *et al.* (2005).

Para as duas condições de carbonitretação há um aumento de espessura relativo ao tratamento de nitretação. O diagrama de caixas apresentado na Figura 45 mostra que para altos teores o ganho de espessura foi de cerca de 35%, passando de 8 para 11 μm , já o aumento de espessura em baixos teores foi de mais de 100%, passando de 3,3 para 7 μm .

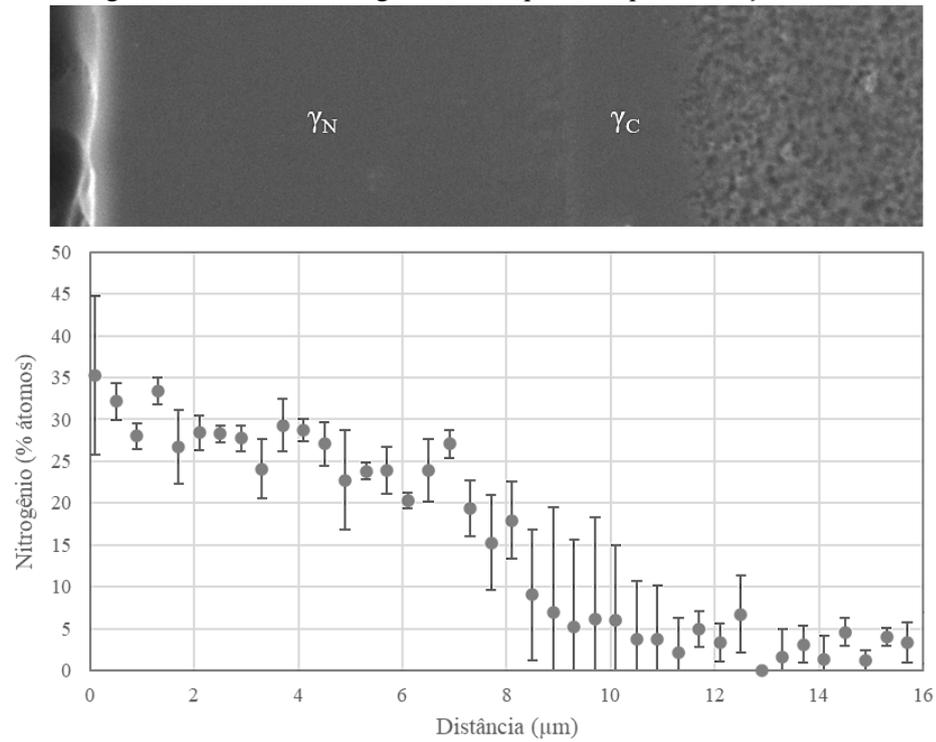
Para a condição HCN a camada expandida γ_C possui cerca de 3 μm e na condição LCN cerca de 4,5 μm . Apesar de o carbono não poder ser verificado nestes teores por limitações da técnica, é possível observar nos perfis químicos de nitrogênio, apresentados na Figura 46 e Figura 47, que não há coincidência entre a camada de difusão revelada e o decaimento de nitrogênio. De forma esperada, as amostras HN e LN, Figura 48 e Figura 49, respectivamente, tem o decaimento de nitrogênio abrupto próximo de 10 % em átomos que coincide com o fim da camada revelada, mostrando que a camada é composta apenas de γ_N .

Figura 45 – Variação das medidas de espessura obtidas por MO e MEV.



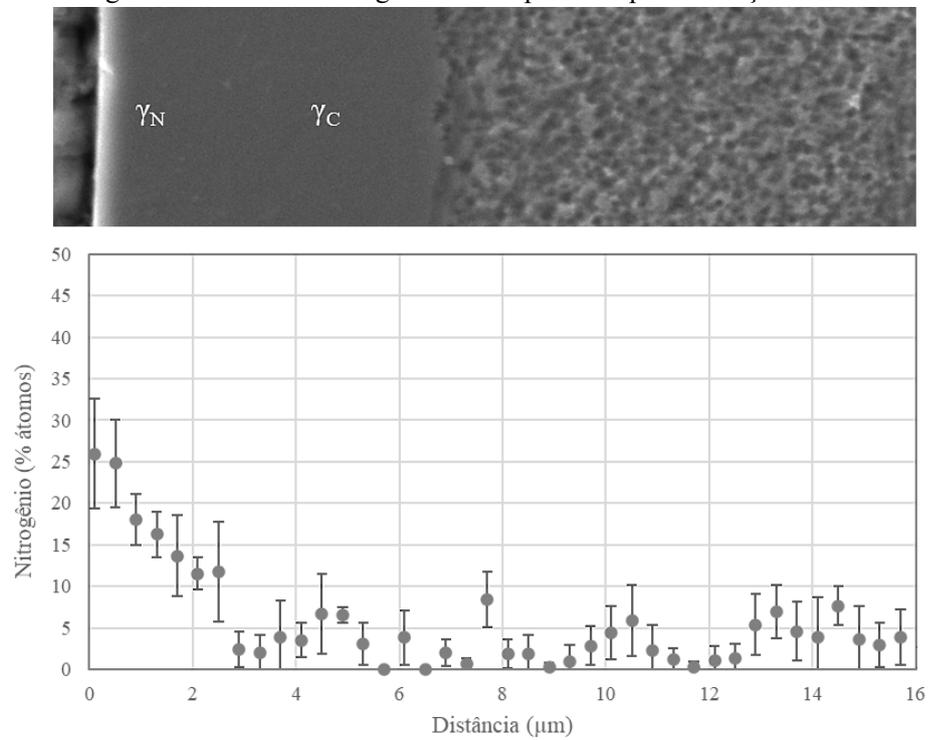
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição HCN.



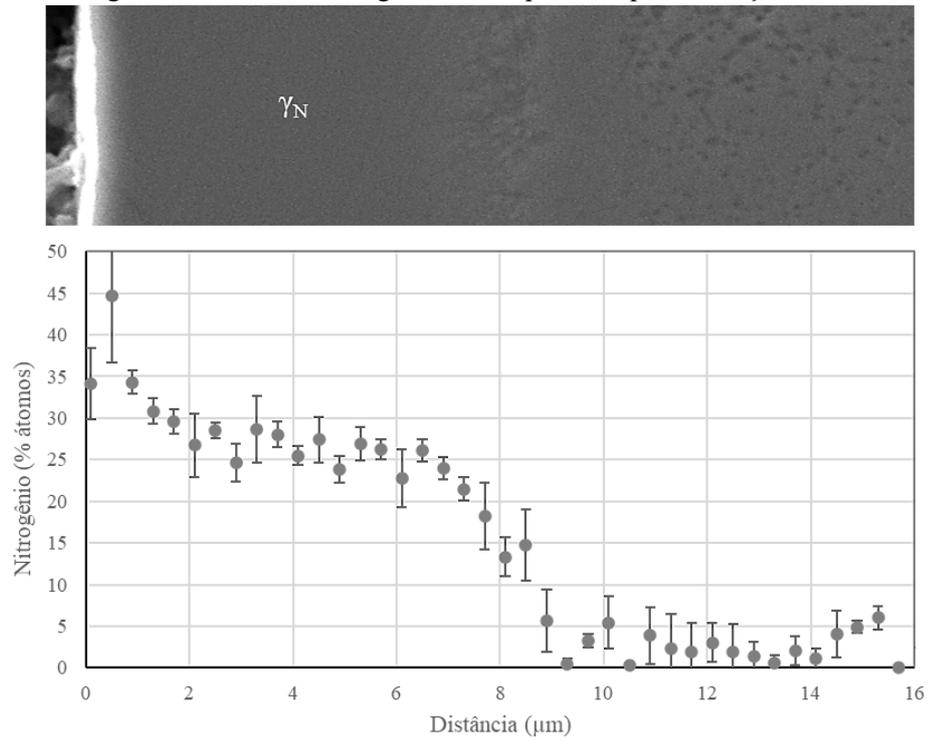
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição LCN



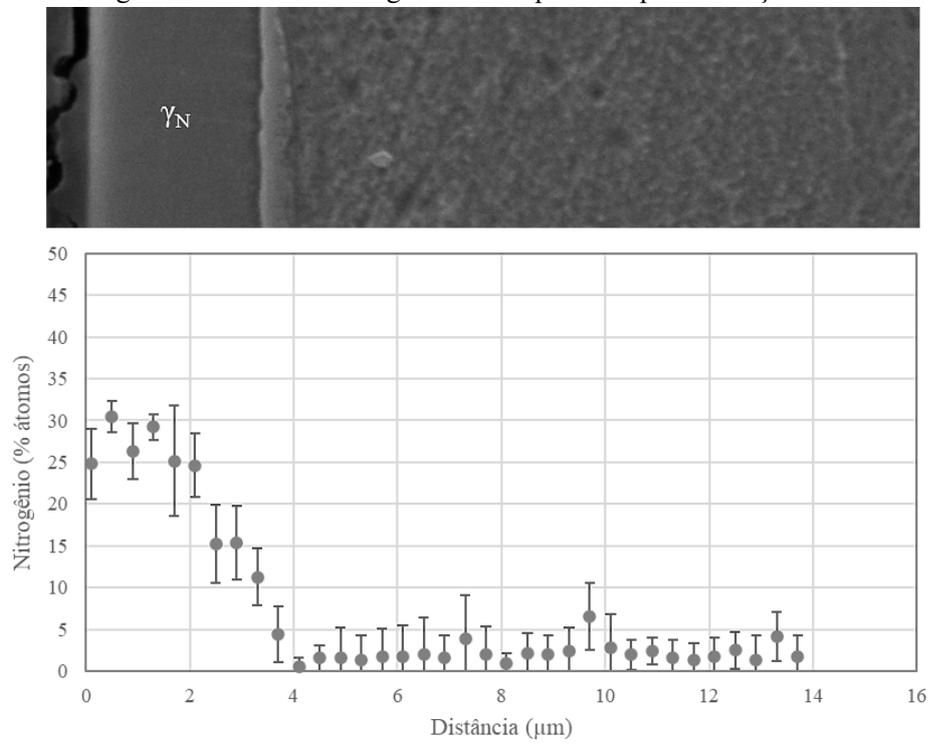
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição HN.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 – Perfil de nitrogênio obtido por EDS para condição LN.



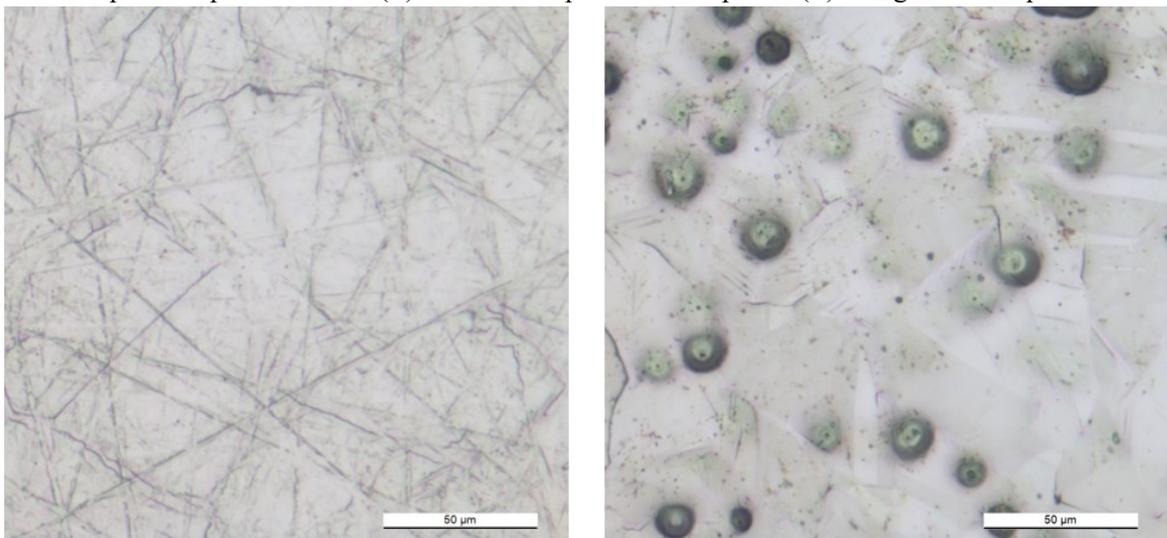
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis de composição química mostram, assim como o difratograma de raios X, que o teor máximo de nitrogênio obtido nas superfícies de HN e HCN foram próximos de 35 %at., seguido de LN com cerca de 30 %at. e LCN com aproximadamente 25 %at. Desta forma pode-se verificar que a correlação de parâmetro de rede, teor máximo de nitrogênio e anisotropia se aplicam a estas condições. O menor teor de nitrogênio na parte mais externa do tratamento LCN deve estar relacionado com a não revelação da interface entre as camadas, uma vez que não se desenvolve uma resistência eletroquímica suficientemente diferente na região devido à presença mútua dos dois solutos.

5.2.2 Evolução topográfica

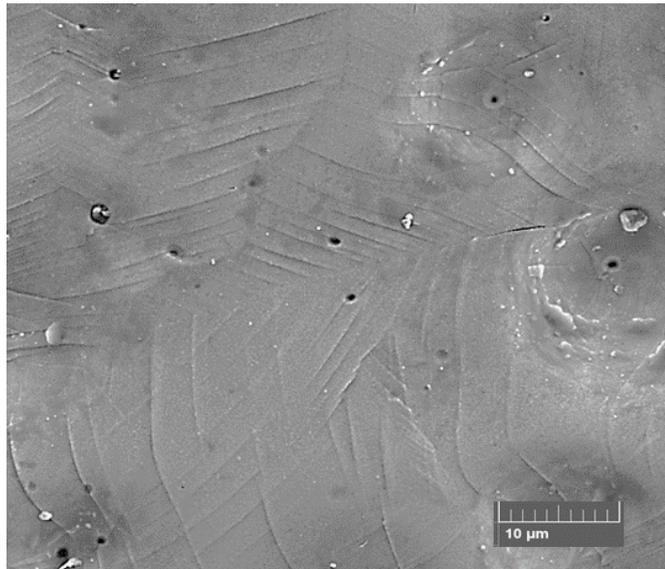
A variação composicional da austenita expandida tem impacto direto na topografia pós-tratamento pois é característica dos tratamentos a baixa temperatura o efeito de revelação dos grãos devido à expansão do retículo cristalino causada pela supersaturação (Borowski, 2021). Na Figura 50 podem ser percebidos para os dois acabamentos sinais da expansão na superfície tratada, onde há o surgimento de alguns contornos de grão e o aparecimento de maclas na superfície. A Figura 51, realizada em MEV, destaca o aparecimento de inúmeras maclas de deformação (Stinville *et al.*, 2015).

Figura 50 – Aspecto das superfícies após tratamento para a condição HCN. À esquerda superfície lixada (L) e à direita superfície eletropolida (E). Imagem obtida por MO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 – Aspecto da superfície pós-tratamento de nitretação. Amostra HN(E). Imagem obtida por MEV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta expansão tem impacto na rugosidade e pode-se verificar isto comparando as condições pré e pós-tratamento. Entretanto, ao comparar a rugosidade das amostras antes do tratamento com a rugosidade padrão, obtida no estudo de topografia, percebeu-se que as amostras lixadas tiveram uma variação para mais na maioria dos parâmetros (Tabela 7).

Tabela 7 – Comparação dos parâmetros de rugosidade pré-tratamento das amostras tratadas termoquimicamente com o padrão definido anteriormente.

Parâmetros	Eletropolida (E)				Lixada (L)			
	Amostras		Padrão		Amostras		Padrão	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Sa (μm)	0,329	0,101	0,346	0,076	0,037	0,008	0,018	0,012
Sq (μm)	0,426	0,050	0,533	0,108	0,049	0,011	0,024	0,015
Sku	21,915	9,711	14,944	3,085	7,952	2,521	5,516	2,750
Ssk	-3,123	0,668	-2,795	0,336	-1,107	0,253	-0,662	0,315
Sz (μm)	7,698	1,656	6,814	1,722	0,862	0,368	0,432	0,326
Sp (μm)	2,293	1,126	1,991	1,394	0,301	0,129	0,100	0,019
Sv (μm)	5,406	0,907	4,823	0,712	0,561	0,278	0,332	0,327
Sdr (%)	1,209	0,641	1,132	0,451	0,085	0,051	0,013	0,004
Sdq	0,152	0,039	0,156	0,031	0,039	0,012	0,016	0,002

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta variação se explica pelo fato de o lixamento ser susceptível a variações vindas do processo manual de preparação e das características das lixas utilizadas, que podem variar de fabricante e a depender do tempo de uso (Vander Voort, 2001). Por isso, para fins de

comparação com as amostras após o tratamento, foram utilizados os dados do mesmo grupo de amostras.

A Tabela 8 e Tabela 9 trazem os valores após tratamento para as condições de alto teor e baixo teor, respectivamente. Observando os dados das amostras lixadas percebe-se que a expansão da austenita leva ao aumento da rugosidade após o tratamento. A Figura 52 mostra que quanto maior for a saturação próximo da superfície, maior o incremento na rugosidade; as amostras de alto teor, por exemplo evoluem de um S_q de $0,049 \pm 0,011 \mu\text{m}$ para aproximadamente o triplo, $0,150 \pm 0,010 \mu\text{m}$. O único parâmetro que não evolui desta forma é a assimetria (S_{sk}), a Figura 53 mostra que há uma inversão para valores positivos. Isto muda a interpretação de uma superfície com vales, para uma superfície com picos, ou, dominada por sulcos de lixamento para dominada pelos ressaltos criados pela expansão dos grãos.

Tabela 8 – Parâmetros de rugosidade após tratamento termoquímico de alto teor de nitrogênio (HN/HCN).

Tratamento	HN				HCN			
	Lixada (L)		Eletropolida (E)		Lixada (L)		Eletropolida (E)	
Parâmetros	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Sa (μm)	0,109	0,005	0,24	0,024	0,119	0,012	0,354	0,044
Sq (μm)	0,143	0,006	0,392	0,066	0,158	0,016	0,547	0,066
Sku	4,931	0,453	28,169	10,126	12,781	16,333	14,784	2,873
Ssk	0,524	0,225	-3,127	0,419	0,928	1,14	-2,705	0,259
Sz (μm)	1,935	0,197	7,317	2,445	2,84	1,294	6,707	0,706
Sp (μm)	1,205	0,044	2,04	1,254	1,681	1,174	1,379	0,157
Sv (μm)	0,731	0,154	5,277	1,302	1,16	0,666	5,328	0,675
Sdr (%)	0,381	0,054	0,767	0,123	0,393	0,22	1,299	0,267
Sdq	0,088	0,006	0,129	0,012	0,087	0,023	0,17	0,017

Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando o grupo de amostras lixadas, não parece haver qualquer relação entre aumento de rugosidade e aumento de espessura, que poderia ser imaginado, reforçando a consideração que os incrementos de rugosidade dependem somente da quantidade de nitrogênio nas proximidades da superfície e que a expansão cristalina das partes mais internas da camada resulta apenas em tensão compressiva (Borgioli, 2020).

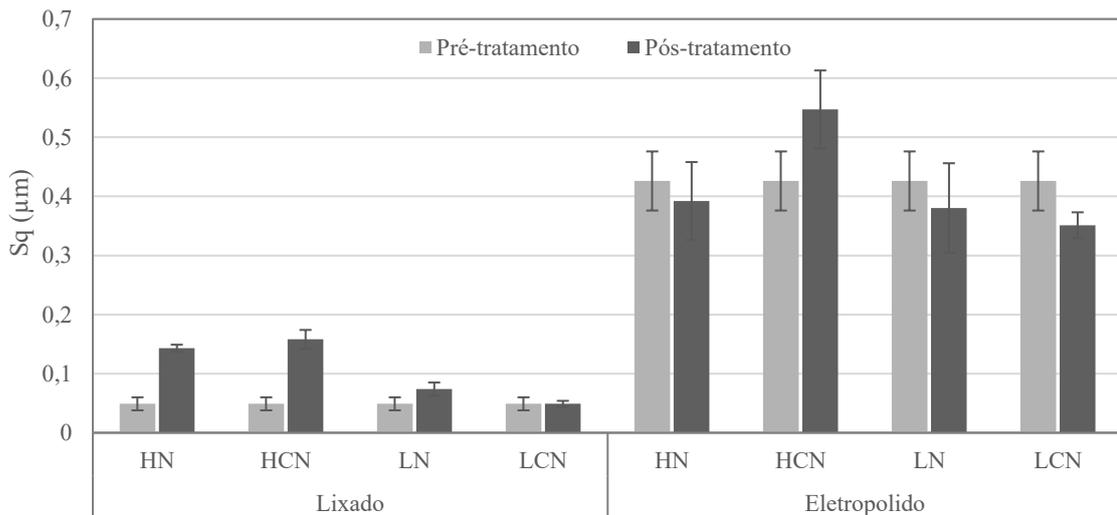
A condição LCN apresenta parâmetros de rugosidade quase idênticos após o tratamento, para as amostras lixadas. Mostrando que é possível se evitar variação topográfica quando se limita o enriquecimento em nitrogênio a cerca de 25 %at. nas cercanias da superfície.

Tabela 9 – Parâmetros de rugosidade após tratamento termoquímico de baixo teor de nitrogênio (LN/LCN).

Tratamento	LN				LCN			
	Lixada (L)		Eletropolida (E)		Lixada (L)		Eletropolida (E)	
Acabamento	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Sa (μm)	0,053	0,005	0,242	0,057	0,038	0,003	0,224	0,012
Sq (μm)	0,074	0,011	0,38	0,076	0,049	0,005	0,351	0,022
Sku	27,086	44,3	20,951	10,827	5,17	2,116	18,42	2,919
Ssk	-1,949	2,558	-3,092	0,637	-0,382	0,213	-2,679	0,512
Sz (μm)	1,338	0,822	5,408	1,095	0,883	0,272	6,572	2,344
Sp (μm)	0,44	0,038	1,171	0,507	0,362	0,132	2,415	1,747
Sv (μm)	0,898	0,786	4,237	0,604	0,522	0,204	4,157	0,754
Sdr (%)	0,163	0,034	0,748	0,298	0,058	0,017	0,61	0,098
Sdq	0,057	0,006	0,126	0,027	0,034	0,005	0,115	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

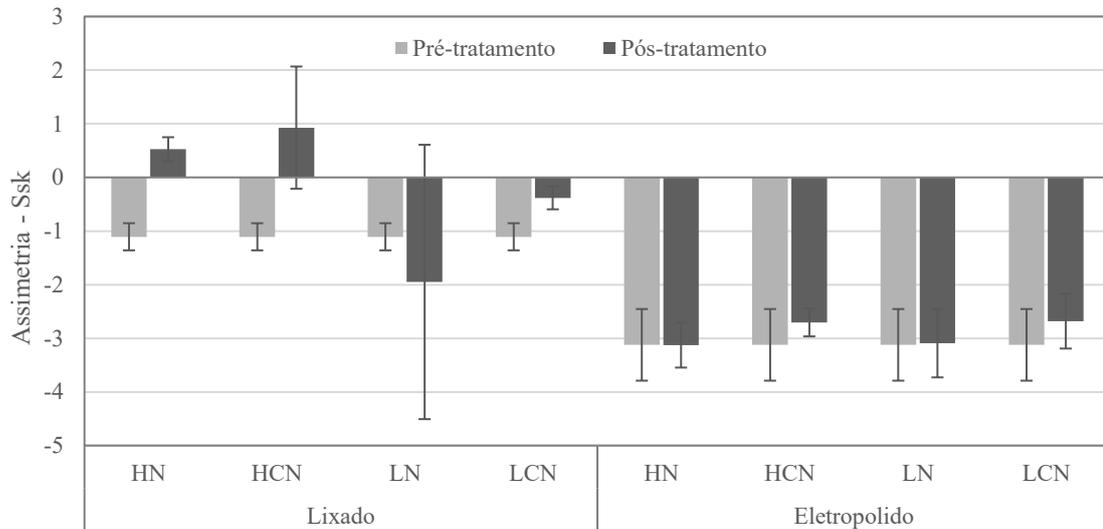
Figura 52 – Comparação da rugosidade média (Sq) antes e depois dos tratamentos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando as superfícies eletropolidas pode-se afirmar que, de forma geral, não há modificação da rugosidade, já que todas as rugosidades pós-tratamento estão dentro do intervalo de confiança ($\pm 2\sigma$). Pode-se inferir que para qualquer superfície que apresente Sq, aproximadamente, maior que $0,2 \mu\text{m}$, não haverá modificação dos parâmetros de rugosidade medidos, uma vez que o efeito da expansão com altos teor de nitrogênio parece não poder gerar textura mais rugosa (Vicente, 2022). Já para superfícies mais lisas, $Sq \leq 0,2 \mu\text{m}$, a evolução topográfica dependerá da quantidade de soluto na superfície e começara a ser mais pronunciada após uma concentração atômica de cerca de 25 %at. em nitrogênio, teor aproximado da condição LN e LCN.

Figura 53 – Comparação da assimetria (Ssk) antes e depois dos tratamentos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Efeitos do tratamento termoquímico no endurecimento

Os valores de dureza foram obtidos por nanoindentação e microdureza Vickers, a partir de amostras polidas. Os valores médios e desvios obtidos para a faixa de profundidade de 0,1 a 0,45 μm , no caso das nanoindentações, e para microdureza Vickers, utilizando a carga 25gf, são indicados na Tabela 10. Os resultados indicam que a dureza máxima obtida nas superfícies é maior entre os tratamentos com alto teor e menor entre os de baixo teor de nitrogênio. Além disso, demonstram que a dureza obtida pela técnica é dependente não só do teor de nitrogênio/carbono como da espessura total da camada, uma vez que os tratamentos de carbonitreção apresentam durezas superiores.

Tabela 10 – Valores de dureza obtidos nas superfícies tratadas.

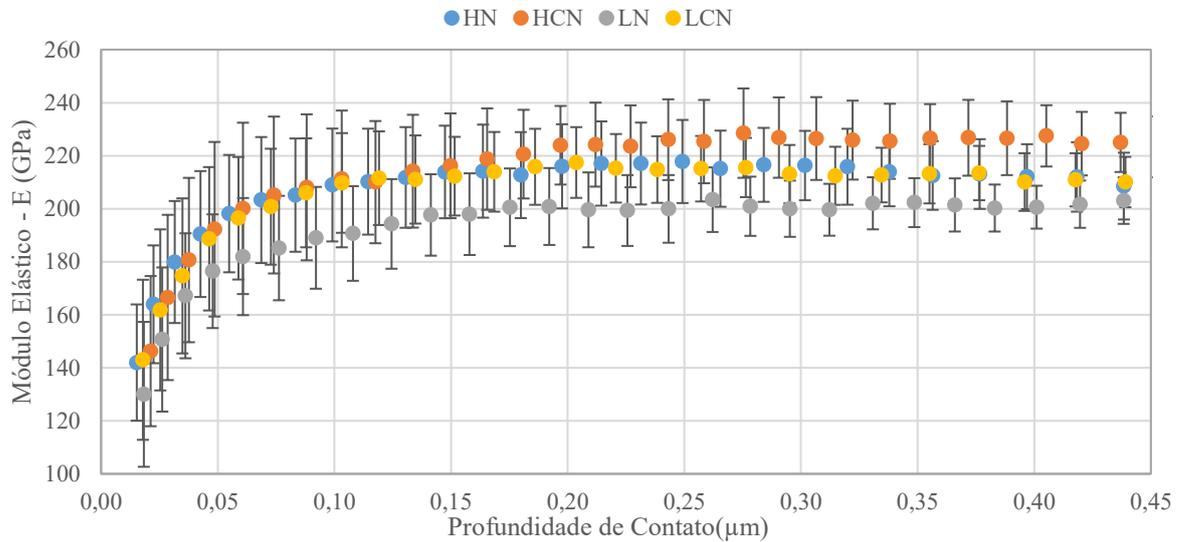
	HN	HCN	LN	LCN
Nanodureza (GPa)	13,4 \pm 1,2	14,1 \pm 1,4	9,7 \pm 0,5	12,6 \pm 1,1
HV 0,025	1186 \pm 147	1259 \pm 154	968 \pm 122	940 \pm 49

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os módulos elásticos são apresentados na Figura 54 e variam entre 225 e 200 GPa, mostrando as mesmas dependências que as dureza. A comparação entre as curvas das condições HN e HCN permitem compreender o efeito da espessura. Apesar de os valores de módulo

elástico se sobrepossem até cerca de 0,2 μm , após essa profundidade há um decaimento sutil para condição HN.

Figura 54 – Módulo elástico da superfície após os tratamentos termoquímicos em função da profundidade de contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

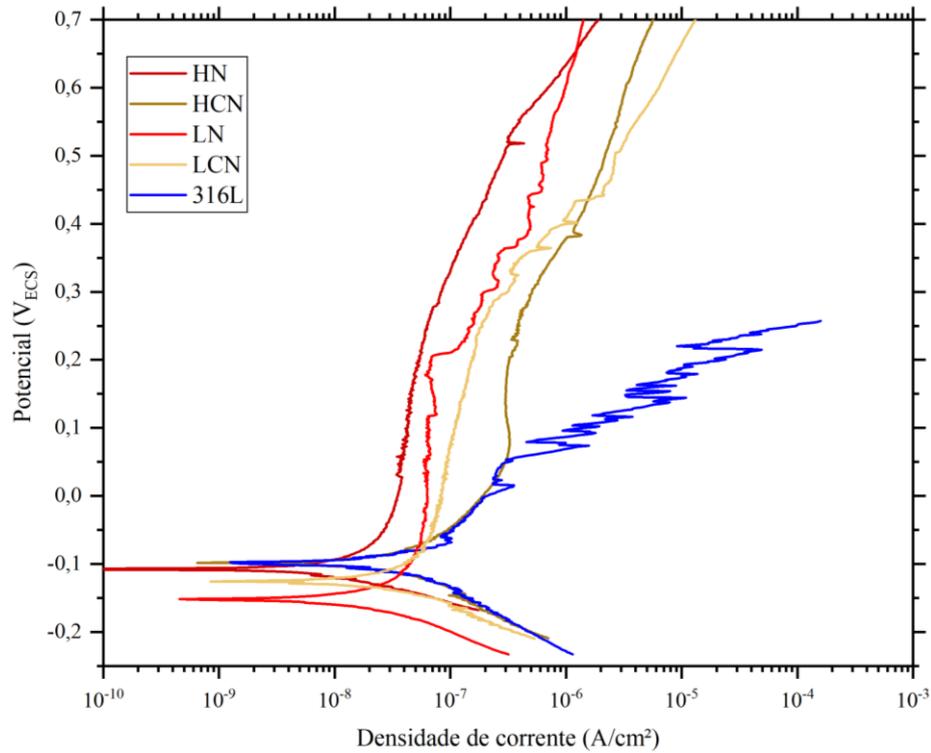
5.2.4 Resistência a corrosão dos aços tratados termoquimicamente

Como dito na seção 5.2.1, a resistência à corrosão em meio salinados aços inoxidáveis austeníticos tratados a baixa temperatura, do ponto de vista metalúrgico, deve ser similar ou maior que a do material não tratado. Se essa condição não for observada, há um forte indício de precipitação de nitretos de cromo e ferro não coerentes. Estes nitretos causam o empobrecimento superficial da matriz austenítica em cromo, diminuindo a capacidade de passivação da região tratada (Flis, 2010). Este efeito é análogo ao efeito de sensitização (Simmons; Atteridge; Rawers, 1994).

A Figura 55 e Figura 56 comparam as curvas típicas obtidas para amostras tratadas e não tratadas nos acabamentos lixado e eletropolido, respectivamente. Observando o potencial de corrosão (E_{corr}) percebe-se que as condições LN e LCN lixadas, apresentam potencial levemente inferior ao da amostra padrão. Todas outras condições, sejam lixadas ou eletropolidas, apresentaram potenciais iguais ou superiores aos das suas referências não tratadas. Considerando as observações feitas entre E_{corr} e rugosidade (S_q), que está ilustrada na Figura 142, percebe-se que o decréscimo do potencial das amostras LN(L) e LCN(L) podem ser respondidos pelo aumento de defeitos, causado pela expansão. Considerando a natureza da

dispersão destes ensaios e o efeito topográfico, para todas as condições lixadas, pode-se considerar que não há diferença significativa de E_{corr} entre estas e o substrato lixado.

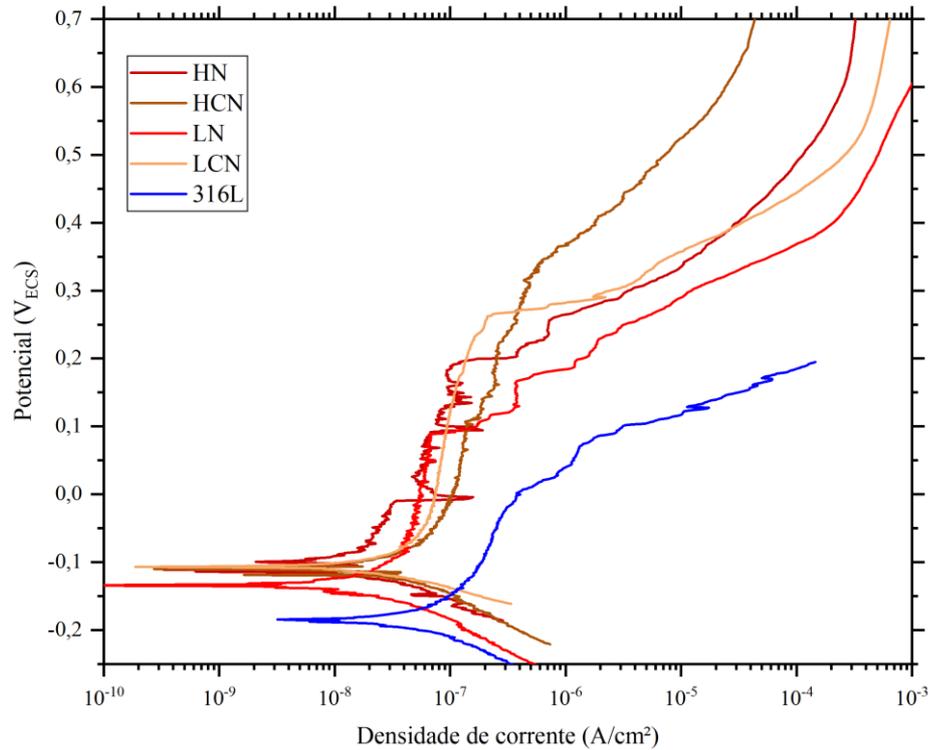
Figura 55 – Polarização potenciodinâmica das amostras tratadas termoquimicamente com acabamento lixado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as condições eletropolidas, considerando que não há variação da rugosidade após o tratamento, há um aparente incremento do potencial de corrosão. Isto poderia ser explicado pela redução dos pequenos poros presentes nos *dimples* – devido à expansão - ou pela presença de nitrogênio estabilizando a camada passiva nestes defeitos (Borgioli, 2020).

Figura 56 – Polarização potenciodinâmica das amostras tratadas termoquimicamente com acabamento eletropolido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Do ponto de vista cinético, a densidade de corrente, j_{corr} , de todos os ensaios, foi inferior ao j_{corr} médio do substrato não tratado $1,2 \cdot 10^{-7}$ A/cm², sendo a média após o tratamento de $8 \cdot 10^{-8}$ A/cm². A resistência à quebra da passivação (E_{pit}) também é superior: há um incremento de cerca de 0,2 V no potencial de início de *pitting* para todas as condições, e para a amostra HN(L) esse incremento chega a 0,5 V. A evolução da corrente de corrosão após essa quebra também é alterada. Nas amostras lixadas isto é prontamente percebido, observa-se que a amostra não tratada atinge uma densidade de corrente da ordem de 10^{-3} A/cm² ao ser polarizada com 0,3 V_{ECS} enquanto as condições tratadas chegam a no máximo 10^{-5} A/cm² com uma polarização muito mais intensa, de 0,7 V_{ECS}.

Essa redução também é observada nas amostras eletropolidas, porém de forma menos acentuada, uma vez que amostras mais rugosas tendem a apresentar maior número de regiões susceptíveis a pites, gerando um aumento de corrente mais acentuado. Pode-se elencar como fatores da superfície importantes para a manutenção do comportamento passivo: a presença de discontinuidades (Chiba *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2023; Marcus; Maurice; Strehblow, 2008), a variação local da composição do filme passivante e a variação da composição química da solução nas imediações de um pite (Flis, 2010; Saadi *et al.*, 2016; Soltis, 2015).

Considerando que o efeito do nitrogênio na camada passiva é idêntico nas duas amostras. Pode-se atribuir a diferença de comportamento para amostras eletropolidas à combinação da existência de cavidades propensas ao aumento da atividade do cloro e ao efeito do nitrogênio nas imediações da cavidade. Esse último explica o aumento de E_{corr} , E_{pit} e redução da corrente transpassiva, enquanto a presença dos *dimples*, age de forma antagônica, permitindo o acúmulo local de íons de cloro e hidrogênio que levam a ignição da reação auto catalítica. Este raciocínio também explica o melhor comportamento de HCN(E), que por apresentar maior espessura é capaz de inibir a corrosão mesmo nos furos mais profundos, como observado por Escalada *et al.* (2023).

Observando esses fatos, é possível determinar que de forma geral, há uma melhora na resistência à corrosão, em solução salina, para todos os tratamentos termoquímicos. Apesar dos valores serem muito próximos e da dispersão implícita à técnica, há uma tendência de melhores resultados para as condições de alto teor de nitrogênio, o que é suportado pela literatura (Baba; Kodama; Katada, 2002; Zhu; Lei, 2000). A melhora no comportamento dos aços tratados é explicada na literatura pelo efeito da presença e dissolução do nitrogênio na solução (Borgioli, 2020).

Sendo assim, uma maior disponibilidade de nitrogênio permite um desempenho melhor, o que concorda com a ranqueamento via *Pitting Resistance Equivalent Number* (PREN) (Sridhar *et al.*, 2018). Para fins de elucidação do seu efeito, usando o PREN, 1 % p. de nitrogênio em uma liga resistente à corrosão equivaleria a uma adição de cromo de 10 a 20 %p. Todavia, é importante relatar que, o efeito de expansão e assimetria pode gerar efeito antagônico devido a deformação e tensões internas que podem gerar defeitos volumétricos, como trincas, que podem trazer efeitos negativos para resistência à corrosão (Vianna *et al.*, 2020).

Conclui-se que os resultados de polarização potenciodinâmica apontam para o fato de que, após os tratamentos, a incorporação de nitrogênio leva em um primeiro instante, ao aumento do comportamento passivo e que após a transpassivação a dissolução do nitrogênio age coibindo a acidificação nas cercanias dos pites. Deve-se deixar claro, que tais observações são válidas para eletrólitos neutros ricos em cloro.

5.2.5 Desempenho como camada de suporte mecânico

Com a finalidade de avaliar o desempenho dos tratamentos termoquímicos como camada de suporte para os filmes de DLC, foram depositados filmes do tipo P-DLC nas superfícies tratadas termoquimicamente. Mais detalhes dos filmes P-DLC serão dados na próxima seção. Ainda que não descritos aqui, as características destes filmes foram avaliadas através de espectroscopia Raman e espessura, de forma a garantir a igualdade e comparação dos resultados apresentados na seção 5.2.

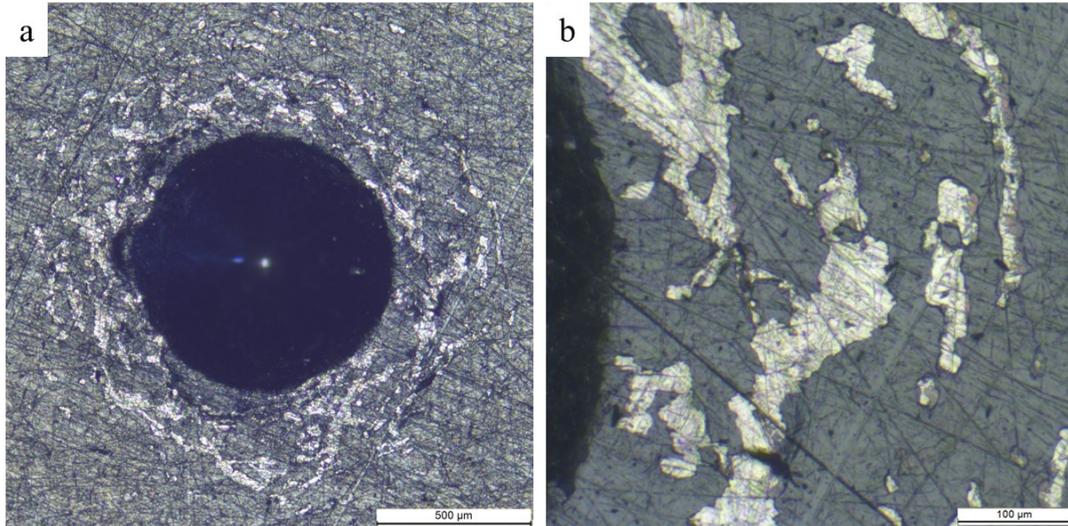
Nesta seção o desempenho como suporte mecânico foi avaliado a partir de três métodos, o primeiro deles avalia a capacidade de acoplamento mecânico a partir de uma indentação, comumente chamado de teste de adesão, o ensaio fornece a resistência ao deslocamento do sistema com filme fino. O segundo avalia o desempenho tribológico com cargas crescente, descrevendo de alguma forma a durabilidade do regime auto lubrificante do sistema e o último ensaio, com carga fixa, avalia as propriedades tribológicas do filme para uma carga constante. Utilizando esses três métodos pode-se avaliar efeitos de degradação advindos de carregamentos estáticos e cíclicos, com diferentes intensidades.

Primeiramente foi avaliada a resistência ao deslocamento; utilizando a norma VDI 3198 (VDI, 1991), indentações Rockwell C foram feitas nas superfícies de forma a fornecer uma análise qualitativa e quantitativa do efeito de grandes carregamentos na integridade do filme. Uma vez que todos os filmes são idênticos, as diferenças de comportamento estão ligadas à capacidade da camada de suporte em evitar grandes deflexões da superfície, e por consequência, evitando que o filme fino frature e deslague devido aos esforços de flexão.

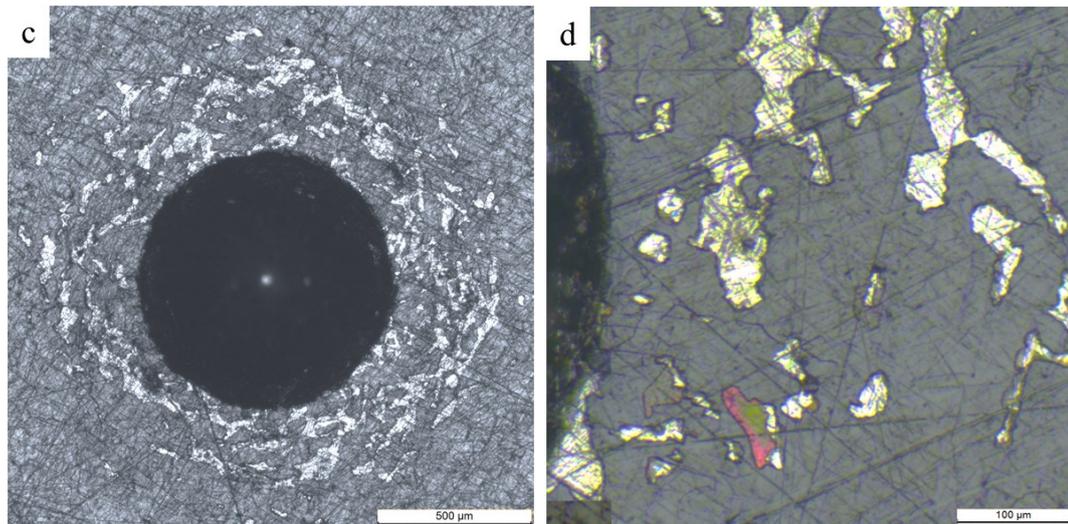
Observando, primeiramente, o aspecto das superfícies de topografia lixada, apresentados na Figura 57, percebe-se que para todas as condições há o deslocamento do filme na periferia da indentação e que visivelmente o aumento de dureza evita o deslocamento contínuo a partir das bordas da indentação. Isso pode ser visto pelos menores deslocamentos para os filmes depositados sobre as camadas HN(L) (Figura 57,a-b) e HCN(L) (Figura 57,c-d), que apresentaram maiores valores de dureza e maior espessura de camada γ_N (Figura 46, Figura 47, Tabela 10).

Figura 57 – Micrografia das indentações e deslocamento dos filmes, à esquerda, e destaque da borda da indentação, à direita. Amostras com acabamento lixado.

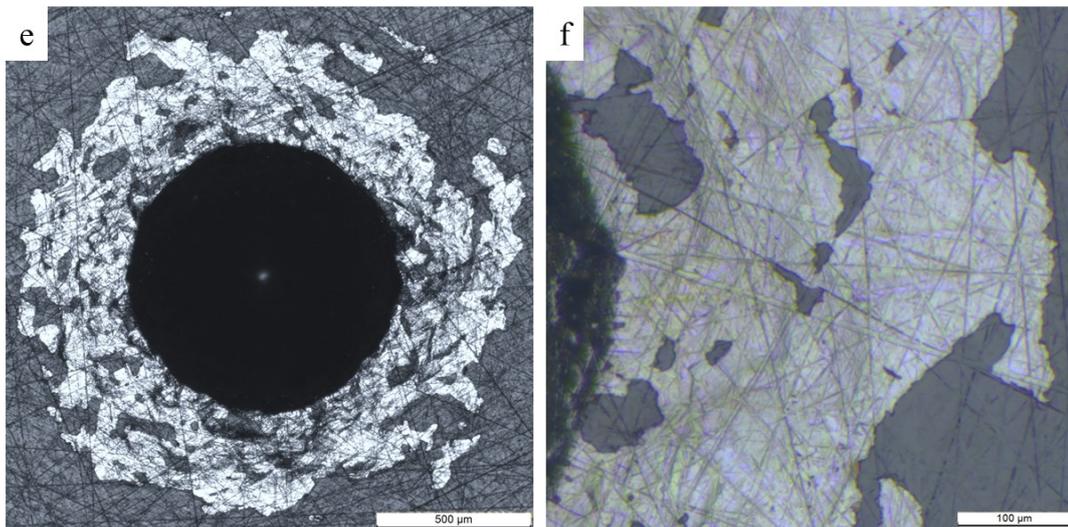
Condição DLC-HN(L), (a) indentação e (b) detalhe da borda.



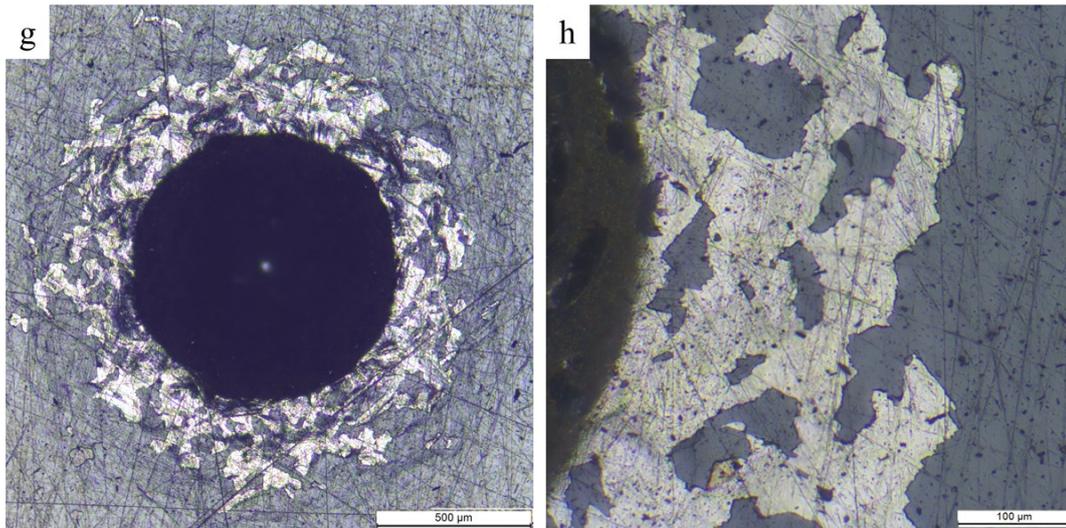
Condição DLC-HCN(L), (c) indentação e (d) detalhe da borda.



Condição DLC-LN(L), (e) indentação e (f) detalhe da borda.



Condição DLC-LCN(L), (g) indentação e (h) detalhe da borda.

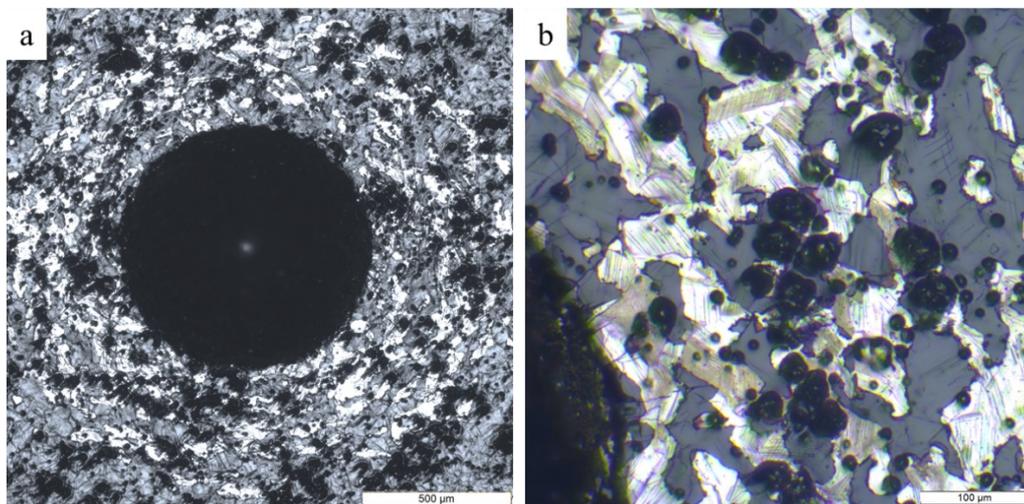


Fonte: Elaborado pelo autor.

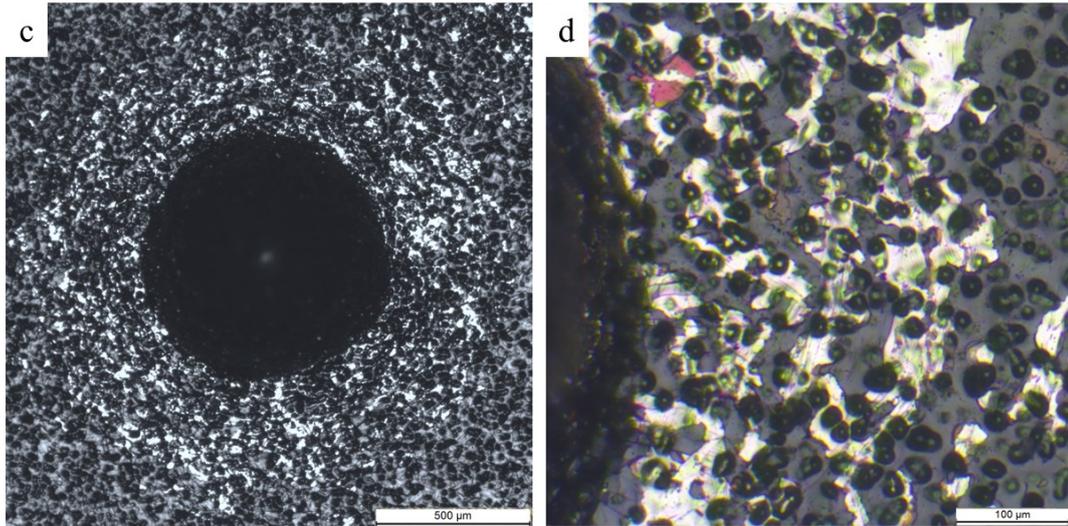
A diferença de espessura da camada nitretada entre as condições de baixo teor (LN e LCN), que apresentam deslocamento contínuo, altera a distância alcançada pelo deslocamento. Evidenciando que o aumento da espessura em LCN leva, possivelmente, a uma deformação mais contida às imediações das indentações.

Na Figura 58 são apresentados os comportamentos das amostras tratadas com topografia eletropolida. O comportamento de deslocamento se mantém, para as condições LN e LCN se verifica menor continuidade das áreas deslocadas, quando comparadas ao acabamento lixado, possivelmente causada pela presença das cavidades que funcionam como limitadores das trincas. Este efeito fica claro ao se observar a condição LN nas duas topografias.

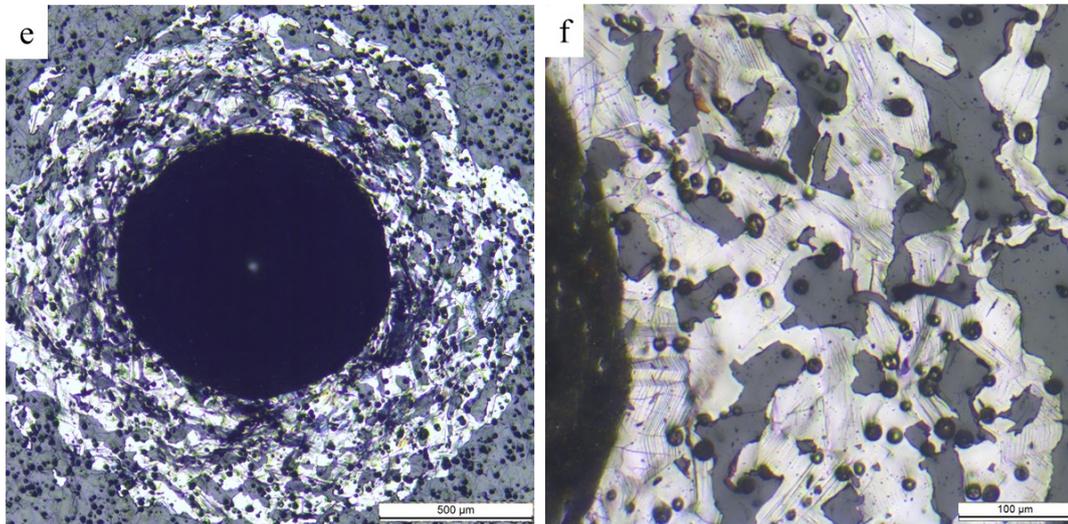
Figura 58 – Micrografia das indentações e deslocamento dos filmes, à esquerda, e destaque da borda da indentação, à direita. Amostras com acabamento eletropolido.
Condição DLC-HN(E), (a) indentação e (b) detalhe da borda.



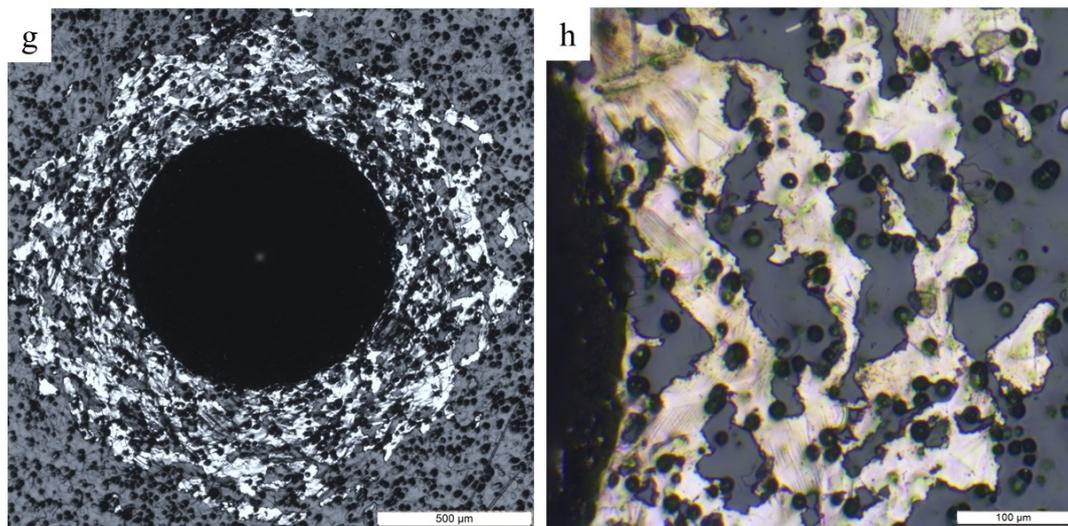
Condição DLC-HCN(E) (c) indentação e (d) detalhe da borda.



Condição DLC-LN(E), (e) indentação e (f) detalhe da borda.



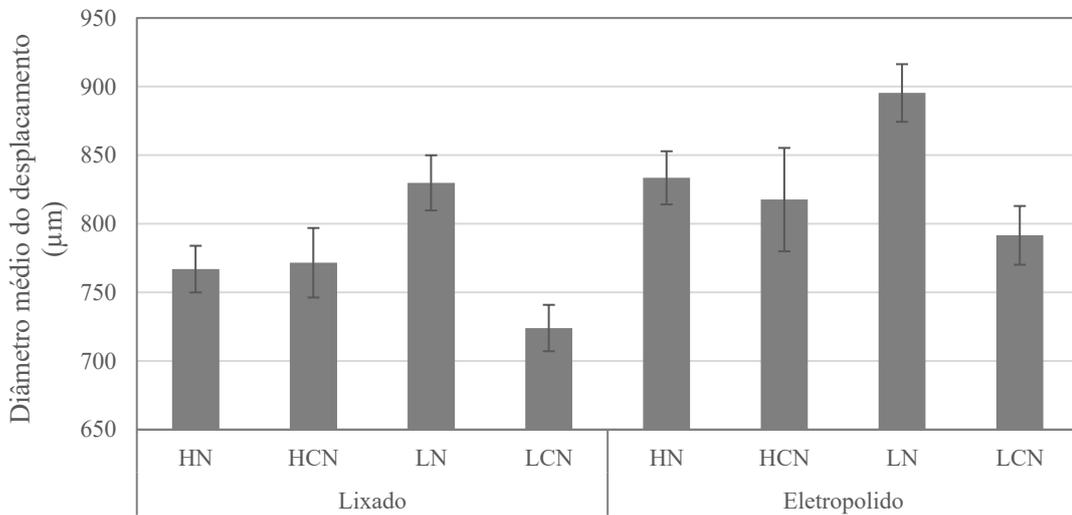
Condição DLC-LCN(E), (g) indentação e (h) detalhe da borda.



Fonte: Elaborado pelo autor.

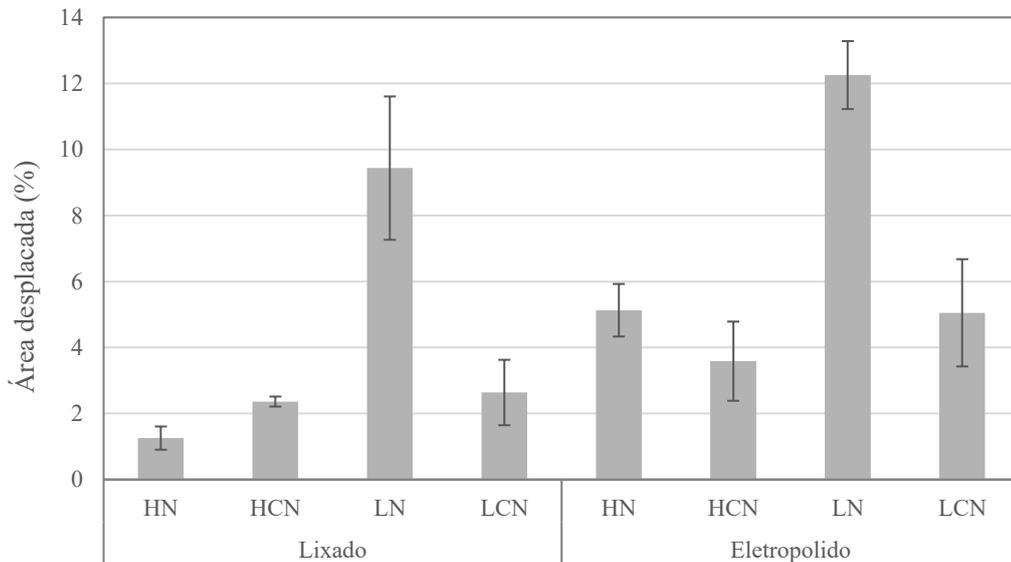
As Figura 59 e Figura 60, trazem os resultados dos métodos quantitativos aplicados, que deixam claro que o acabamento eletropolido, apesar de inibir deslocamentos de áreas contínuas, induz um maior deslocamento quando comparado às amostras lixadas. Pode-se interpretar os *dimples* como sumidouros e fontes de trincas na interface aço-DLC a partir dessa observação. Observação similar foi feita por Shioga (2013), que percebe que superfícies mais rugosas parecem bloquear a propagação e continuidade do deslocamento. Possivelmente as trincas da interface ao encontrar rugosidades são direcionadas ortogonalmente à superfície, fraturando o filme.

Figura 59 – Diâmetro máximo atingido pelo deslocamento após indentações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60 – Área deslocada após indentações.



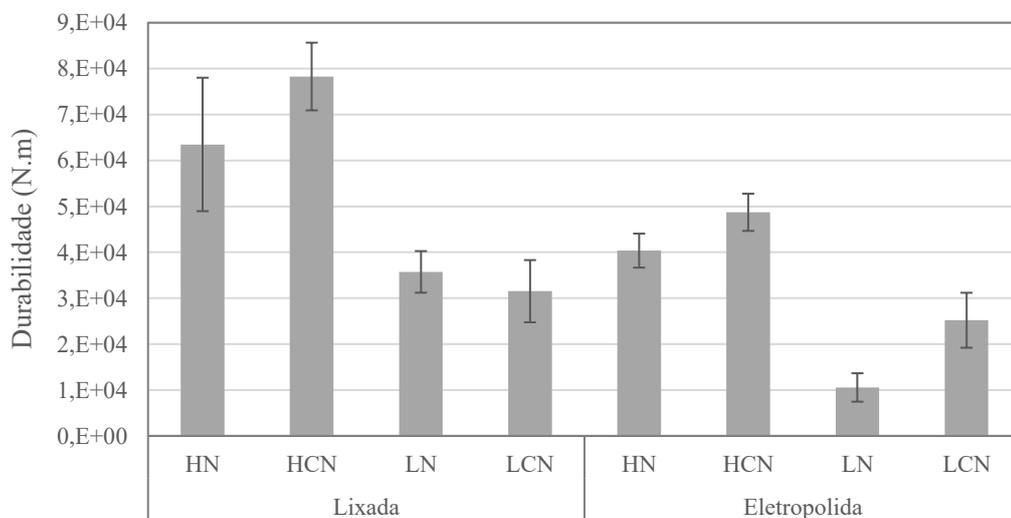
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tratamentos HN, HCN apresentaram comportamentos similares, no que diz respeito ao diâmetro atingido pelo deslocamento e área deslocada. Levando em consideração que a condições LCN apresenta resultados mais próximos das condições de alto teor de nitrogênio, induz-se ao raciocínio de que a espessura de camada tratada tem efeito predominante à dureza da superfície. As três condições apresentam camadas maiores que $7\ \mu\text{m}$, e quando comparada à espessura do filme de DLC, isto se expressa em uma espessura 3 a 4 vezes maior que a do filme. Ainda assim, se comparadas as condições LCN e HN, com espessuras mais próximas, percebe-se que, o aumento de nitrogênio na superfície, auxilia na redução da área deslocada.

Em um primeiro momento, as duas técnicas de análise quantitativa se mostraram razoavelmente eficazes para categorização da adesão ao substrato. Entretanto, há uma incongruência entre os dois métodos para a amostra LCN(L), que é classificada como a melhor condição quando quantificado o diâmetro, mas quando se considera a área deslocada, tem desempenho inferior à condição HN(L). Isso deixa claro que a morfologia da área deslocada também é importante para compreensão a resistência ao deslocamento.

Observados os efeitos dos tratamentos na adesão do filme ao substrato, passa-se ao estudo tribológico de ensaios dinâmicos de carga variável e de carga constante. Avaliando primeiramente o ensaio de durabilidade, a Figura 61 mostra o resultado de durabilidade. Como dito na seção 4.5.8, estes resultados são obtidos quando o coeficiente de atrito supera o valor de 0,2, o que coincide, normalmente, com o total contato elétrico entre contracorpo metálico e substrato da amostra.

Figura 61 – Durabilidade obtidas após ensaios de carga variável.



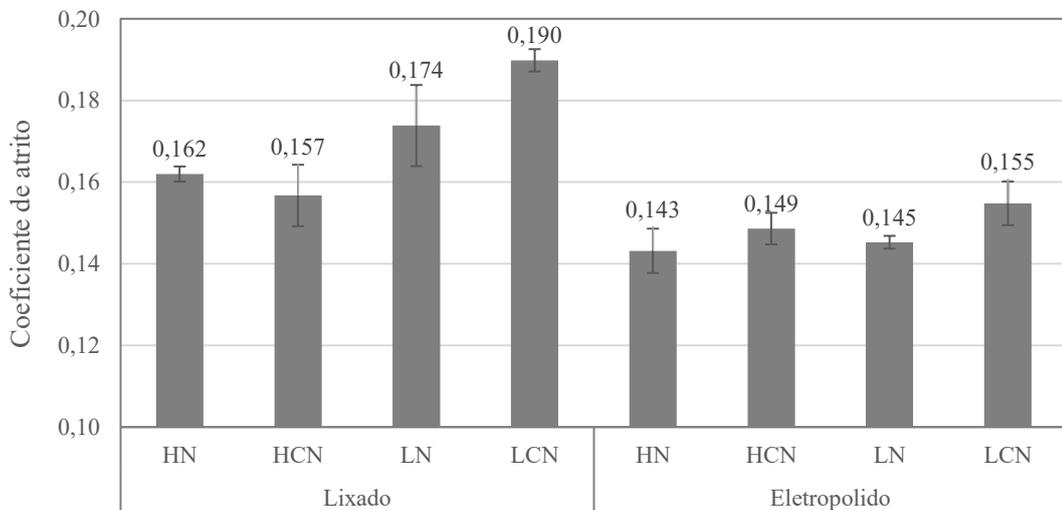
Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como nos ensaios de resistência ao deslocamento, as superfícies lixadas tendem a ter resultados melhores que as eletropolidas. Os tratamentos termoquímicos de alto teor possuem resultados muito similares e são seguidos pela amostra LCN e LN. Essas últimas, apresentam comportamento próximo quando observadas as superfícies lixadas, entretanto o tratamento de menor espessura, LN, tem desempenho inferior quando comparado com a textura eletropolida. Sugere-se, a partir dos resultados, que a capacidade de resistir ao carregamento está ligada a características de dureza, de espessura de camada e de rugosidade. Todavia através deste ensaio não é possível inferir que o fenômeno que leva à maior capacidade de carregamento dinâmico é somente o de estabilidade mecânica do filme à superfície, tampouco, determinar taxas de desgaste e coeficiente de atrito.

Sendo assim, foram utilizados os ensaios de carga constante. Aplicando durante 60 minutos uma carga de 20 N foi possível calcular o coeficiente de atrito e as taxas de desgaste do sistema, além disso foram observadas as pistas ao fim dos ensaios para auxiliar na compreensão do mecanismo de desgaste.

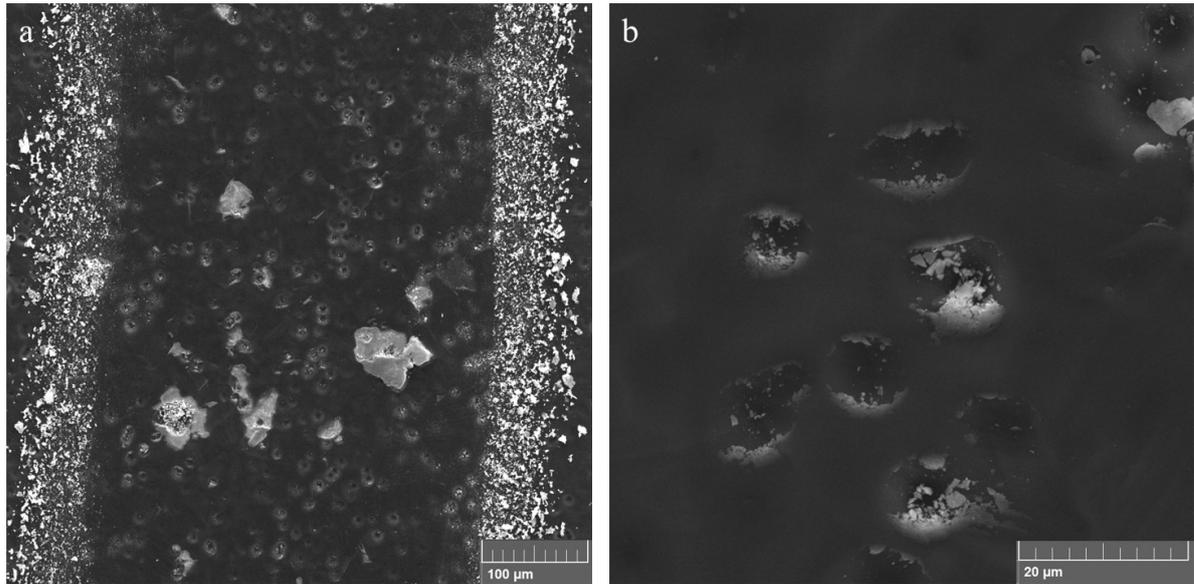
A Figura 62 mostra os resultados de coeficiente de atrito para todas as condições. Os valores de coeficiente de atrito variam entre 0,14 e 0,19, e as condições eletropolidas proporcionam efeito de auto lubrificação maior perante a outra topografia. Uma vez que os filmes são iguais, pode-se assumir que o menor atrito se explica pela presença dos *dimples*. Observando a Figura 63 destaca-se a presença de debris dentro das cavidades além de alguns deslocamentos. Os debris são provenientes principalmente do contracorpo, e como visto na Figura 64, há majoritária presença de oxigênio e ferro.

Figura 62 – Coeficiente de atrito obtido nos ensaios de carga constante.



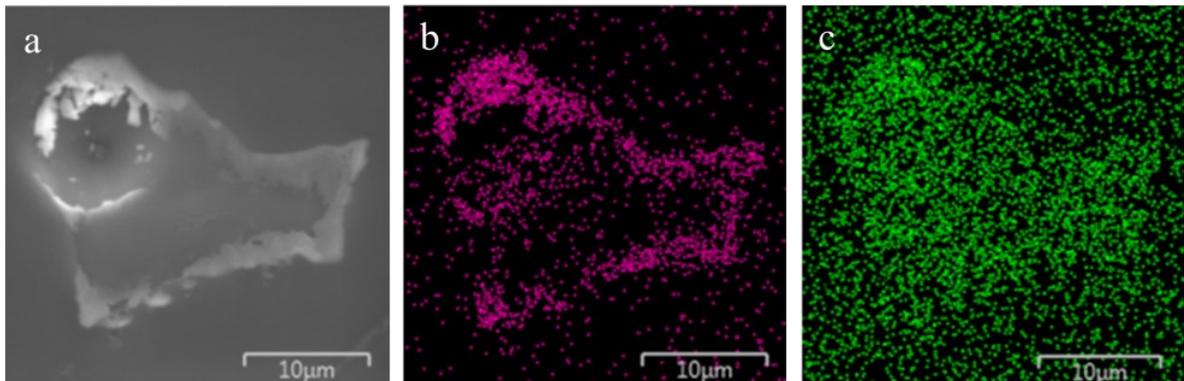
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63 – Pista de desgaste de ensaios de carga constante de uma amostra DLC-HN eletropolida (a).
Destaques das cavidades com acúmulo de debris (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64 – Mapa químico de um dimple após ensaio de desgaste, condição D-LCN(E).
(a) Imagem em SE, (b) mapa do oxigênio e (c) mapa do ferro.



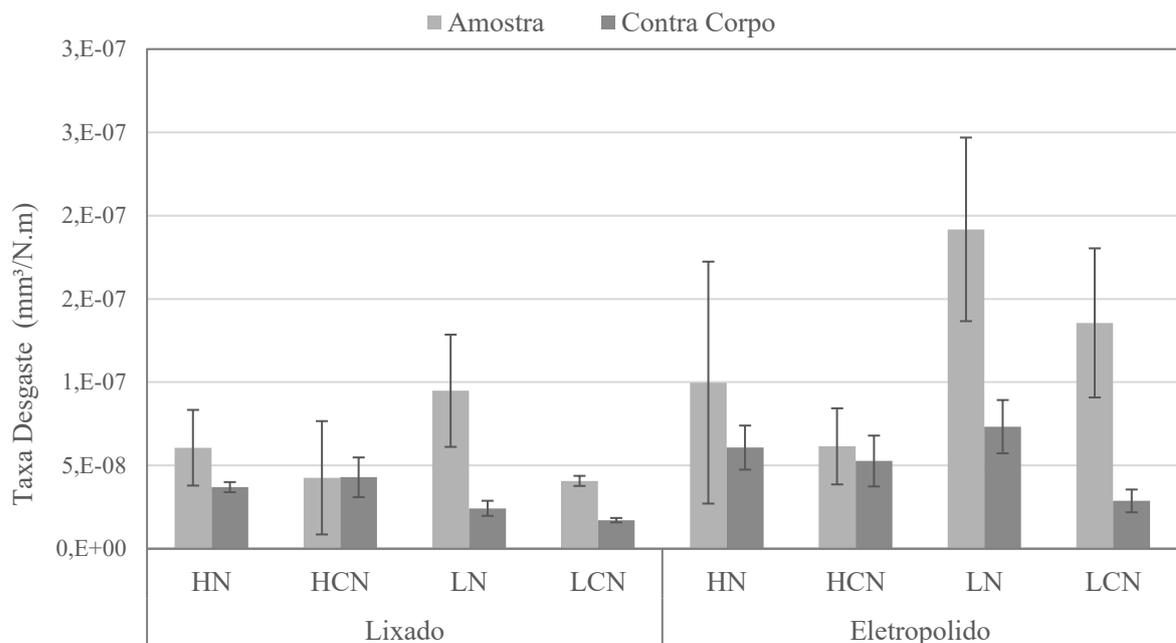
Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse efeito já foi reportado por outros autores em superfícies texturizadas (Lu; Khonsari, 2007; Walia *et al.*, 2022), incluindo em sistemas com textura obtida por laser, com DLC depositado e com ou sem adição de lubrificantes líquidos (Amanov *et al.*, 2013; Arslan *et al.*, 2015; Marian; Weikert; Tremmel, 2019). A partir desses trabalhos, assume-se que o eletropolimento induziu a formação de uma textura aleatória, diferentes dos métodos usuais, mesmo assim capazes de reduzir o coeficiente de atrito (COF) por funcionar como depósitos temporários para as partículas geradas pelo desgaste. A menor quantidade de partículas rolando entre as superfícies e o menor percurso feito por elas têm efeito no controle do coeficiente de atrito, mantendo-o próximo de 0,145. Observando os mecanismos propostos por Lin *et al.*

(2016) pode-se assumir que a redução de cerca de 15% do COF obtida sem a adição de lubrificantes, pode ser incrementada para sistemas com lubrificantes viscosos, pois as cavidades também podem servir de fontes de lubrificante.

Todavia, este efeito não é capaz de impedir uma maior taxa de desgaste, como apresentado na Figura 65, tanto amostra como contracorpo apresentam taxas de desgaste maiores quando na condição eletropolida. Para elucidar este efeito, aparentemente antagônico, a Figura 66 compara as condições LCN lixada e eletropolida, e é visível que os deslocamentos na segunda pista são mais intensos e mais contínuos. Além disso os deslocamentos são completos no segundo caso, indo até o substrato. Já para as amostras lixadas, o deslocamento é parcial não removendo a totalidade da espessura do filme. Isto é explicitado na imagem pela diferença de brilho entre os deslocamentos, mas também foi verificado por BSE.

Figura 65 – Taxa de desgaste das amostras tratadas e respectivos contracorpos.



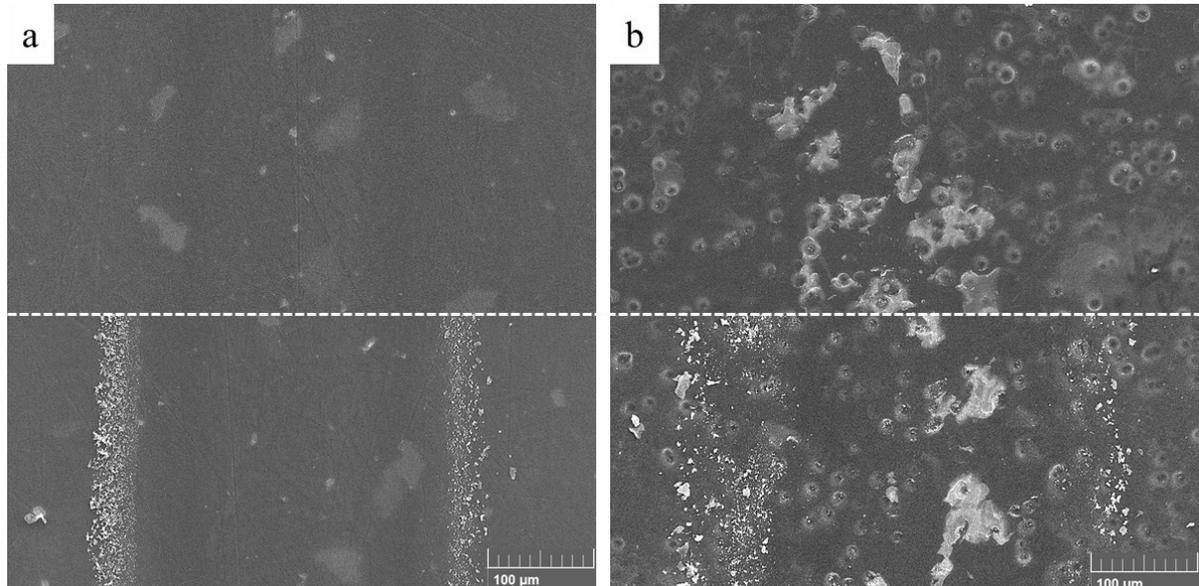
Fonte: Elaborado pelo autor.

Sendo assim, apesar da redução geral no coeficiente de atrito, o carregamento causa mais danos aos revestimentos nos substratos rugosos, levando ao contato prematuro entre as superfícies de aço. Estas informações explicitam que o desgaste, no conjunto aço inoxidável e P-DLC, depende, principalmente, da dinâmica de deslocamento do filme. E esta dinâmica depende, no sentido de otimização da arquitetura do sistema, dos tratamentos de endurecimento, passando por três propriedades obtidos após o tratamento termoquímico: dureza máxima alcançada, espessura do perfil de dureza e rugosidade após tratamento.

Figura 66 – Detalhes das pistas de desgaste obtidos por MEV para condições D-LCN.

(a) Acabamento lixado e (b) eletropolido.

Parte superior destaque da pista após limpeza por *swab* com acetona e inferior destaque após ensaio, sem a remoção dos debris.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.6 Seleção do tratamento termoquímico e conclusões

Após a avaliação dos aspectos microestruturais e como eles influenciam na resistência à corrosão, quando comparados ao substrato original, e na resistência tribológica, como camada de suporte mecânico, percebe-se que as condições HN e HCN têm desempenhos similares.

O desempenho superior das condições de alto teor de nitrogênio em termos de resistência à corrosão foi verificado, mas, do ponto de vista de vida útil, uma camada mais espessa e rica em nitrogênio fornecerá uma proteção a pites mais duradoura, exigindo um tempo mais longo para que o substrato seja atingido. Desta forma, o processo de carbonitreção se mostra mais eficaz na obtenção de camadas mais espessas com o mesmo tempo de tratamento.

Observando a resistência ao deslocamento as superfícies com alto teor de nitrogênio e o tratamento LCN apresentaram aspectos quantitativos similares, mas com características diferentes. Enquanto o primeiro grupo tem deslocamento de áreas menos contínuas, a carbonitreção com baixo teor, apresenta deslocamentos contínuos e concentrados ao redor da região deformada. Assume-se aqui que, do ponto de vista de garantia do comportamento autolubrificante e de baixo desgaste, uma superfície com defeitos dispersos tem desempenho

melhor que uma superfície com defeitos concentrados e contínuos, uma vez que eventualmente a região que sofreu algum dano, seja por manuseio, desempenhando a função ou degradação, manterá suas propriedades parcialmente se solicitada. Esse raciocínio se esclarece ao se observar a durabilidade superior dos filmes de alto teor de nitrogênio, que são capazes de performar em regime de baixo coeficiente de atrito mesmo em cargas elevadas.

Feitas estas observações, a condição escolhida para prosseguir o estudo dos filmes de DLC foi a condição HN, uma vez que oferece desempenho similar, sem adicionar maior complexidade ao processamento. Além da escolha da camada de suporte, o capítulo ajuda a elucidar alguns fenômenos como:

- O efeito dos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura na modificação da rugosidade e sua dependência do teor de nitrogênio na fase formada, assim como a faixa de valores que isso ocorre;
- O efeito da adição conjunta de nitrogênio e carbono na dureza e no maior crescimento da camada;
- O efeito da quantia de nitrogênio presente na austenita expandida na passivação do aço inoxidável 316L em NaCl e os prováveis dois mecanismos que levam ao incremento da passivação – dissolução de íons de amônia e formação de camada passiva mais resistente;
- O efeito dos dimples na redução da resistência à corrosão, por promoverem sítios propensos a concentração de íons agressivos, na redução do coeficiente de atrito, por servirem de depósitos de debris e no aumento de deslocamentos gerados por carregamento, por servirem de concentradores de tensão;
- Elucidar o mecanismo de ganho de resistência ao deslocamento com o uso de tratamentos de carbonitreção, mostrando que se trata de um incremento na estabilidade mecânica devido a maior espessura e não devido à formação de ligações químicas mais fortes entre o carbono difundido e depositado como sugerido por Borowski *et al.* (2020).

5.3 ESTUDO DOS DLCS COM FLÚOR E SILÍCIO

Avaliadas e compreendidas as características topográficas e do suporte mecânico, ou *buffer layer*, são avaliadas nesta seção primeiramente aspectos do processamento, estrutura e propriedades mecânicas. Para estas avaliações foram utilizadas as superfícies polidas com o objetivo de minimizar erros e desvios, e.g. maior dispersão na medição da espessura dos filmes e respeitar eventuais limitações das técnicas de caracterização, e.g. eventuais danos causados ao nanoindentador quando submetido a esforços laterais.

Na sequência são determinadas e discutidas as características topográficas e medidas de energia livre de superfície, para todas as combinações de filme e topografia. Uma vez que se busca compreender o efeito da rugosidade na propriedade, as quatro topografias selecionadas foram utilizadas. Dado que o estudo da ELS não foi aplicado à sistemas específicos, são comparados à literatura os dados obtidos, com o objetivo de verificar o potencial anti-adesivo dos filmes gerados. Determinadas as características obtidas pelas combinações, parte-se para o estudo do desempenho tribológico e eletroquímico, ambos realizados também nas quatro diferentes topografias. Para o estudo tribológico algumas amostras foram selecionadas para avaliação mais aprofundada.

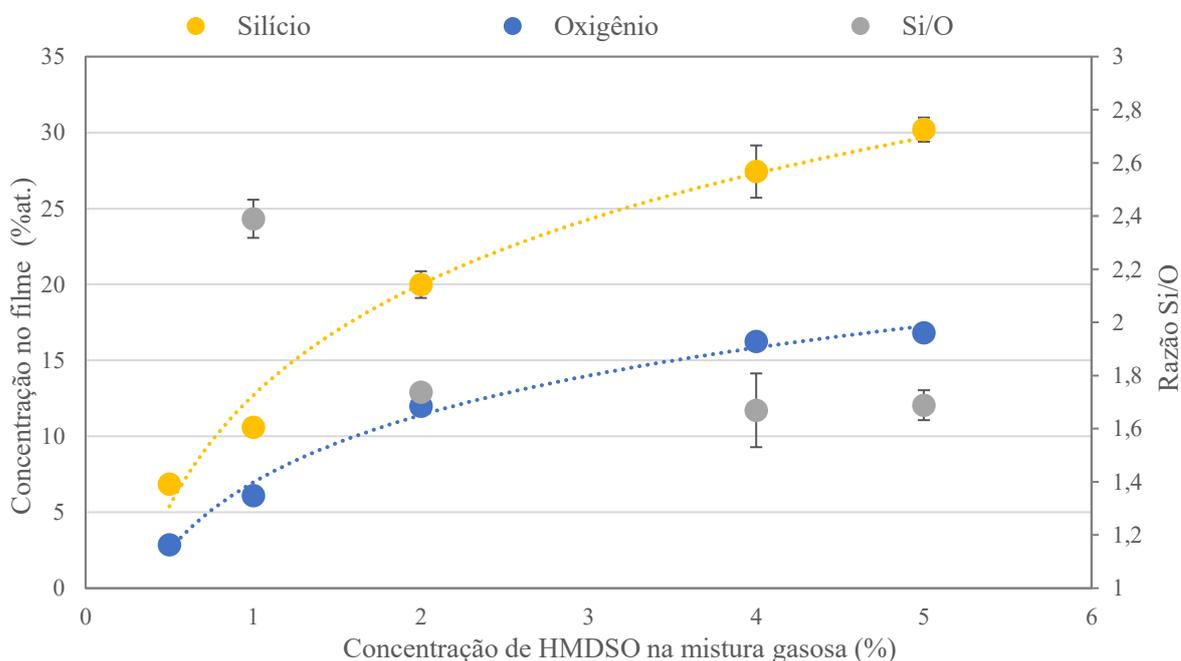
5.3.1 Características do processamento

Para obtenção dos filmes e das condições de deposição expostas na seção 4.4.2, ensaios preliminares foram realizados, condições de baixo teor de elementos adicionais, por exemplo, foram avaliadas no trabalho de Vicente (2022), e trabalhos anteriores do grupo de pesquisa já indicavam o comportamento da incorporação de silício com a variação da concentração de HMDSO na mistura gasosa. Já a estratégia de incorporação de flúor utilizando tetrafluoretano foi baseada no trabalho de Trojan, Grischke, Dimigen (1994) que utilizou dois diferentes precursores de flúor e avaliou a relação entre concentração na atmosfera e concentração no filme.

A partir dos resultados de composição química obtidos por EDS, apresentados na Figura 67, tem-se que adição de HMDSO no filme se relaciona de forma logarítmica com a concentração de silício e oxigênio no filme. O teor máximo de silício obtido, no filme S5, fica próximo de 30 %at., superior aos 7 %at. da molécula do precursor (ou 22% desconsiderando o hidrogênio da molécula do precursor), indicando que a incorporação acontece através dos

grupos metil, principalmente através da perda de hidrogênio formando radicais (CH_2) (Shirafuji *et al.*, 1999). O teor máximo alcançado neste trabalho é relatado em poucos trabalhos, desconsiderando o hidrogênio, teores próximos de 30 %at. são obtidos por Grischke *et al.* (1998) e Randeniya *et al.* (2009). Além disso, observa-se que o silício incorporado mantém a razão em torno de 2:1 com oxigênio, mesma razão da molécula de HMDSO, similar ao encontrado por Bi *et al.* (2019).

Figura 67 – Relação entre concentração de precursor de silício e na mistura gasosa e incorporação de silício e oxigênio no filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

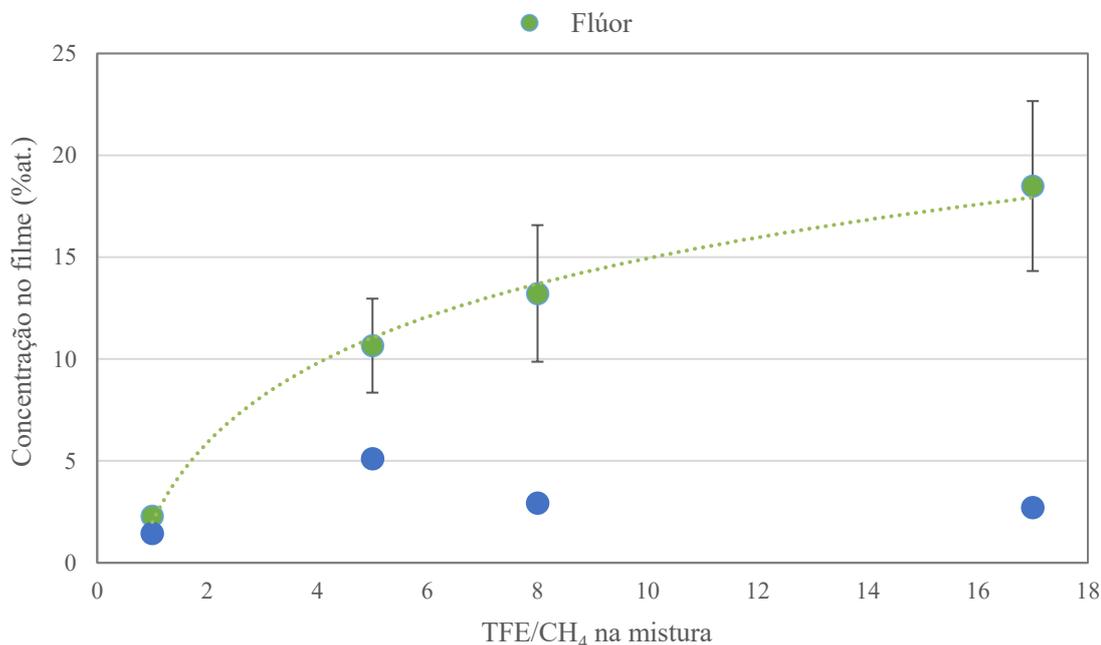
Pode-se assumir então que não houve quebra relevante do segmento $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ e que se trata de um filme tipo $a-\text{C}:\text{H}:\text{SiO}_x$ já reportado por outros autores, que forma preferencialmente ligações do tipo SiO_x (Barve *et al.*, 2017). Do ponto de vista energético, o HMDSO tem a ligação $\text{Si}-\text{C}$ com menor entalpia, aproximadamente 301 kJ/mol, e por isso mais propensa a quebra quando comparada com as ligações $\text{Si}-\text{O}$, com 452 kJ/mol (Royal Society of Chemistry, 2024). Do ponto de vista de energia de ligação, o silício tem como possíveis ligações, ordenadas da mais estável para menos estável, $\text{Si}-\text{O}$ com cerca de 4,8 eV, $\text{Si}-\text{H}$ com 3,9 eV, $\text{Si}-\text{C}$ com 3,2 eV e a menos favorável $\text{Si}-\text{Si}$ com 1,8 eV (Zhao *et al.*, 2009). Desta forma, a tendência de manutenção do fragmento $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ é corroborada do ponto de vista energético.

A incorporação de flúor a partir do tetrafluoretano foi mais desafiadora. A literatura aborda a adição de flúor em filmes a-C:H, tipicamente, a partir de perfluorcarbonetos, como tetrafluormetano e hexafluoretano (Bendavid *et al.*, 2009; Donnet *et al.*, 1997; Milella *et al.*, 2005). Estes gases, também conhecidos como PFC-14 e 116 tem tempo de vida na atmosfera muito mais longa, passando de 10.000 anos e *Global Warming Potentials* (GWP) entre 5.000 e 10.000. Já o tetrafluoretano, um hidrofluorcarboneto, tem impacto mais brando no efeito estufa, tendo tempo de vida de 14 anos e GWP de cerca de 4.000 (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2023).

Além disso, o TFE é mais seguro e possui maior disponibilidade, uma vez que é largamente comercializado para sistemas de refrigeração como R134a, possuindo alta pureza (Nery, 2017). Um efeito da escolha de um gás ambientalmente menos agressivo e com maior disponibilidade foi a menor quantia de referências que abordem características do processamento e do filme obtidos a partir deste precursor (Labelle; Gleason, 2001; Nery, 2017; Wang *et al.*, 2014a).

Na Figura 68 é demonstrado também a relação logarítmica entre a quantidade de precursor e o flúor obtido no filme, entretanto essa relação não depende diretamente da quantia de TFE e sim da relação TFE/CH₄. O teor máximo obtido foi próximo de 20%, para o filme F4, o aumento da relação TFE/CH₄ não foi viável devido às limitações dos sistemas de controle de gás. Quando comparado à literatura, o teor máximo de flúor, desconsiderando o hidrogênio, ficou abaixo de trabalhos como o de Bendavid *et al.* (2009) e Trojan, Grischke e Dimigen (1994) onde obtiveram teores de cerca de 40 %at. Estes trabalhos se diferenciam deste pelo uso de CF₄ como precursor, entretanto, fica evidente que é possível a obtenção de maiores quantias de flúor em filmes a-C:H:F. Os estudos que utilizam tetrafluoretano como precursor não especificam os teores de flúor obtidos em seus filmes.

Figura 68 – Relação entre concentração de precursor de flúor na mistura gasosa e incorporação de flúor no filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observações feitas por Nery (2017), a partir de uma revisão de polimerização a plasma, podem ajudar na compreensão da incorporação do flúor. Em um momento inicial as moléculas de TFE são quebradas preferencialmente nas ligações C–C (345 kJ/mol) e C–H (415 kJ/mol) gerando radicais ricos em flúor, entretanto, a geração de hidrogênio ionizado, produzido pela quebra do TFE e H₂, leva a formação de HF volátil, um vez que a ligação F–H (565 kJ/mol) é a mais estável frente à C–F (485 kJ/mol) (Royal Society of Chemistry, 2024). Desta forma o aumento de TFE leva também ao aumento da possibilidade de que hidrogênio e flúor ionizados se recombinem e saiam do processo de deposição, freando a incorporação de flúor no filme (Labelle, 1998).

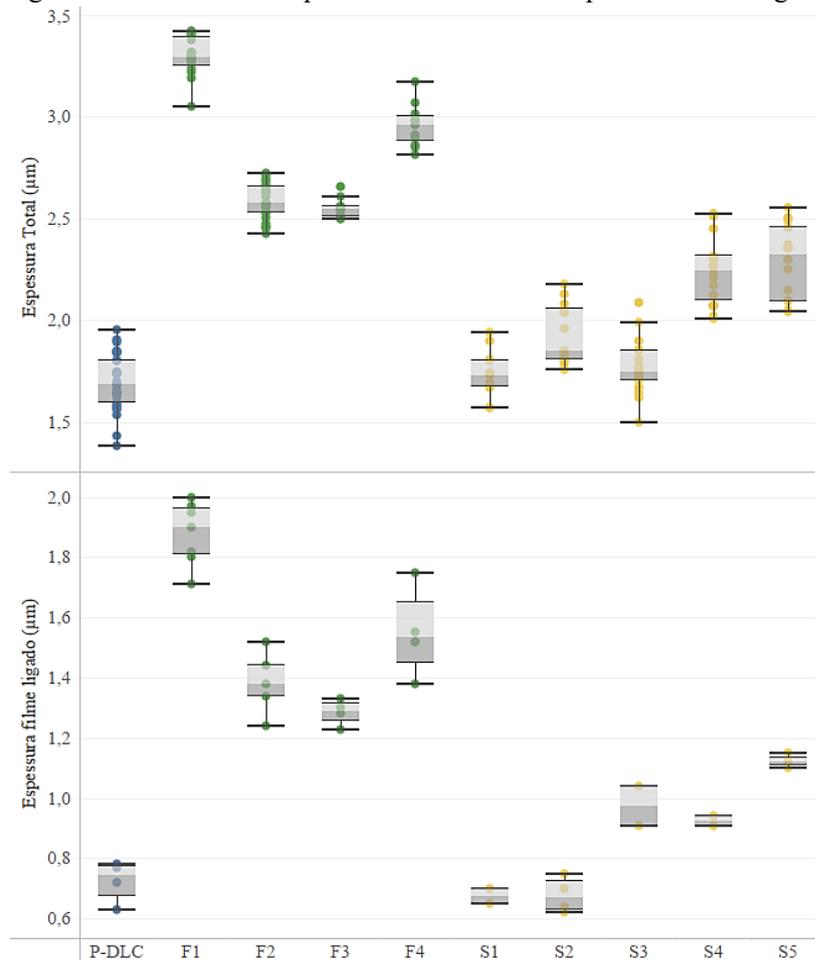
A alteração da atmosfera também implicou em taxas de crescimento diferentes para cada uma das condições. Apesar da diminuição do tempo (seção 4.4.2) para evitar filmes muito espessos, os filmes a-C:H:F tiveram espessura superior a 2,5 μm e os a-C:H:SiO_x tiveram incrementos sucessivos até adquirir espessura também próxima dos 2,5 μm . Os dados de distribuição das medidas são apresentados na Figura 69 e as médias na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores médios e desvio padrão das espessuras dos filmes e de suas diferentes camadas.

	ϵ_{total}		$\epsilon_{intercamada}$		$\epsilon_{a-C:H}$		$\epsilon_{a-C:H:X}$	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
P-DLC	1,698	0,136	0,795	0,031	0,725	0,069	-	-
F1	3,284	0,103	0,915	0,085	0,540	0,117	1,869	0,101
F2	2,584	0,084	0,716	0,056	0,534	0,164	1,383	0,094
F3	2,554	0,042	0,725	0,061	0,500	0,074	1,285	0,042
F4	2,973	0,108	0,771	0,077	0,570	0,122	1,540	0,119
S1	1,764	0,129	0,745	0,021	-	-	0,675	0,035
S2	1,905	0,144	0,735	0,049	0,435	0,035	0,678	0,059
S3	1,778	0,120	0,737	0,042	0,310	0,042	0,975	0,092
S4	2,212	0,139	0,832	0,026	0,425	0,021	0,925	0,021
S5	2,288	0,171	0,780	0,033	0,450	0,017	1,123	0,025
Geral			0,784	0,085	0,509	0,113		

Fonte: Elaborado pelo autor.

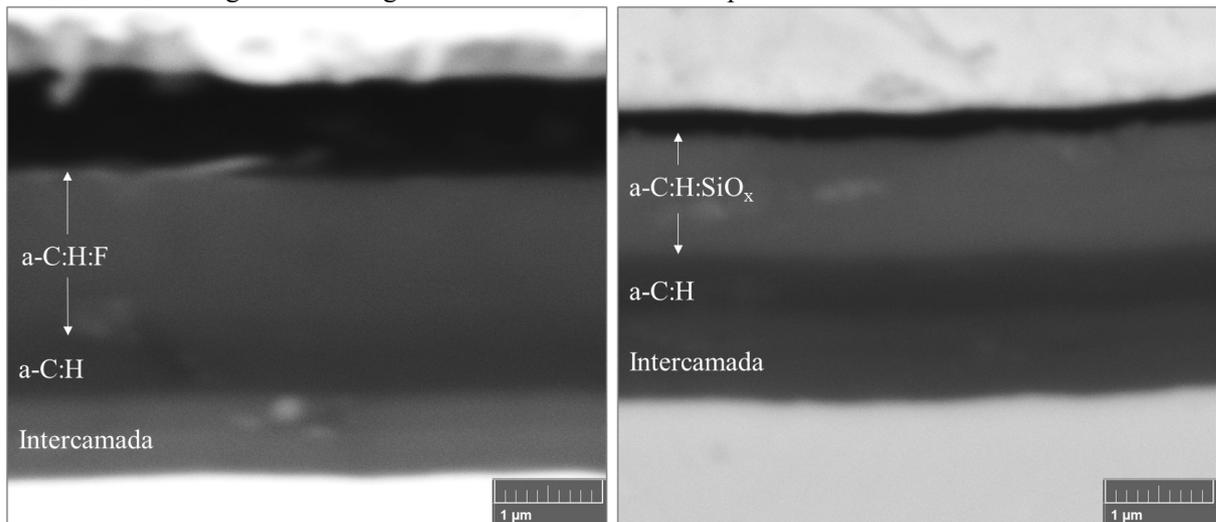
Figura 69 – Medidas de espessura total do filme e apenas do filme ligado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para espessura total foram utilizadas imagens obtidas por MO e MEV, para medir as diferentes camadas imagens de MEV em modo SE e, principalmente, BSE permitiram a diferenciação das regiões através da manipulação do brilho e contraste das imagens, exemplos na Figura 70. Tais mudanças de contraste apontam para mudanças nas propriedades elétricas e ópticas e podem ser investigadas futuramente (Grill, 1999b; Meškinis; Tamulevičiene, 2011; Mi *et al.*, 2023).

Figura 70 – Imagens de BSE obtidas no MEV para as amostras F4 e S5.



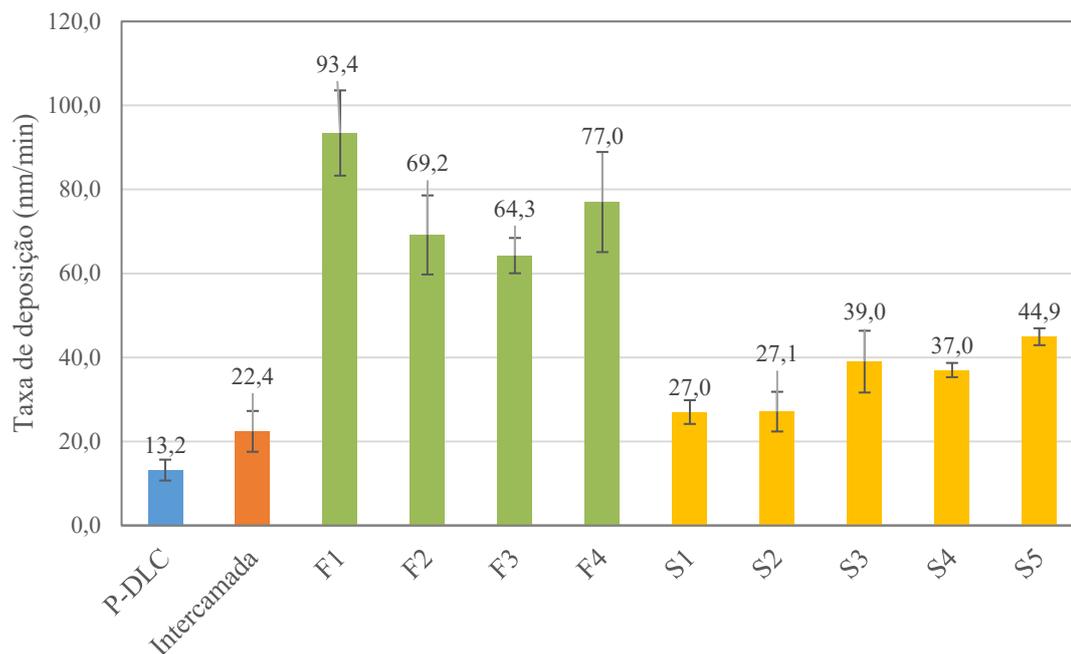
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das medidas de espessura foi possível estimar a taxa de deposição média obtida para as condições de deposição testadas, os dados apresentados na Figura 71 mostram que a adição de tetrafluoretano leva a taxas de deposição cerca de 10 vezes maiores que a do filme de referência a-C:H. É esperado que hidrocarbonetos mais longos, como o TFE, apresentem taxas de deposição superiores (Robertson, 2002).

Uma comparação feita entre filmes depositados com metano e heptano, mostra que as taxas de deposição variam em função do potencial aplicado, mas que para metano elas ficam no intervalo de 1 à 15 nm/min, em concordância com a taxa de deposição obtida no filme P-DLC (Viana *et al.*, 2020).

O aumento da taxa de deposição com adição do silício é esperado para vários precursores, utilizando o HMDSO vários autores apontam para taxas entre 20 e 40 nm/min, mostrando a dependência com o teor de precursor adicionado (Barve *et al.*, 2017; Grenadyorov; Oskomov; Solovyev, 2018; Zhang *et al.*, 2020). Utilizando TFE e variando o *duty cycle* Labelle, Lau, Gleason (1998) mostram que as taxas de deposição variam de 10 a 300 nm/min, indicando ser possível gerar taxas ainda maiores.

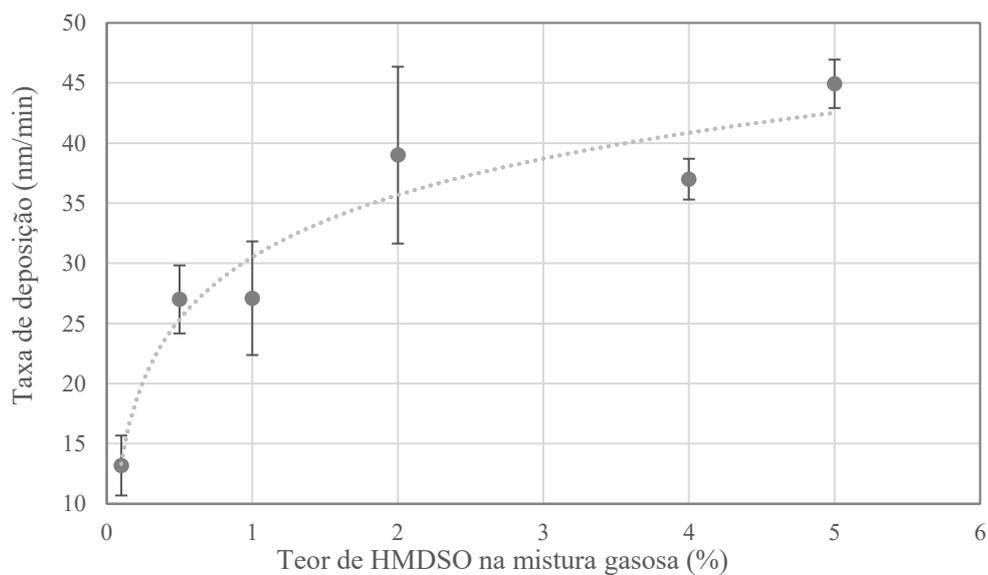
Figura 71 – Taxa de deposição obtidas para cada uma das condições de deposição abordadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 72 apresentam a relação entre a quantidade de HMDSO utilizado e a taxa de deposição, mostrando que para a dopagem com silício a relação se mantém logarítmica, assim como a concentração (Figura 67).

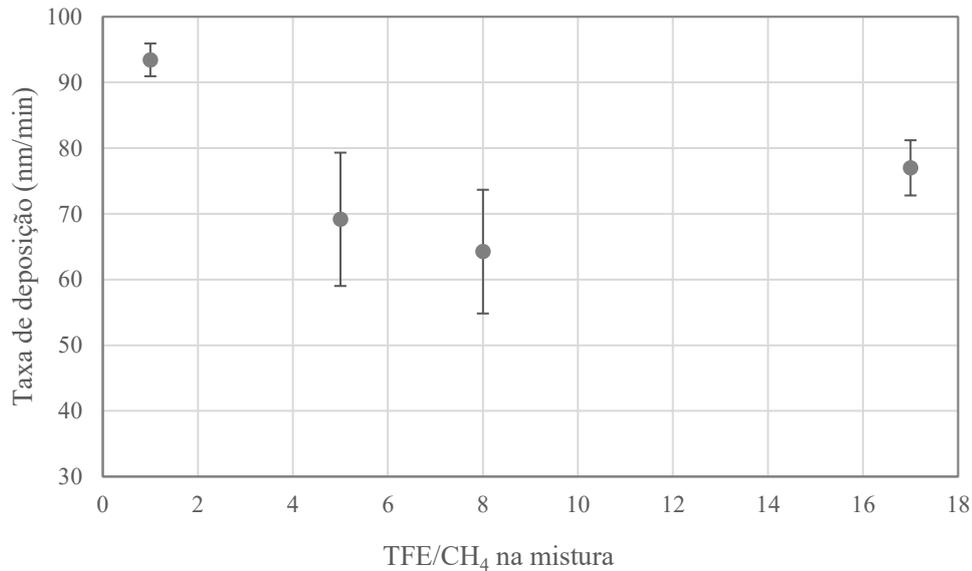
Figura 72 – Relação entre taxa de deposição dos filmes a-C:H:SiO_x com o teor de precursor na atmosfera.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já para o flúor, Figura 73, existe um salto da taxa entre 0 e 1 que pode ser explicado pela adição de cadeias mais longas de carbono, e para relação entre 1 e 17 há uma tendência de estabilização em torno de 70 nm/min, que pode estar relacionada com redução drástica dos teores de metano e com as interações no plasma entre as duas fontes de carbono.

Figura 73 – Relação entre taxa de deposição dos filmes a-C:H:F com o teor de precursor na atmosfera.



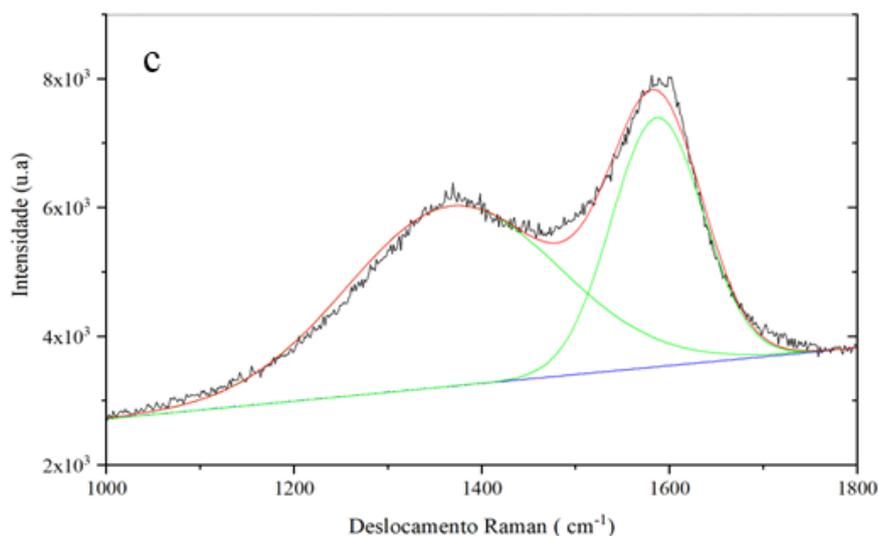
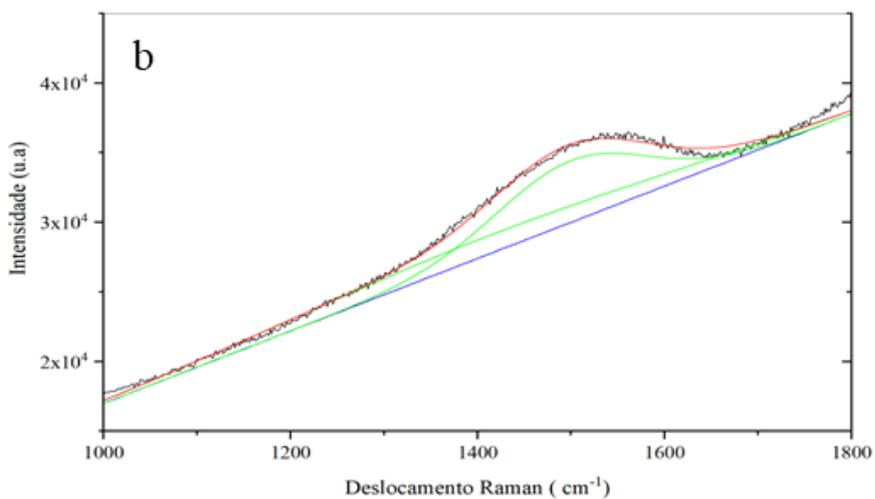
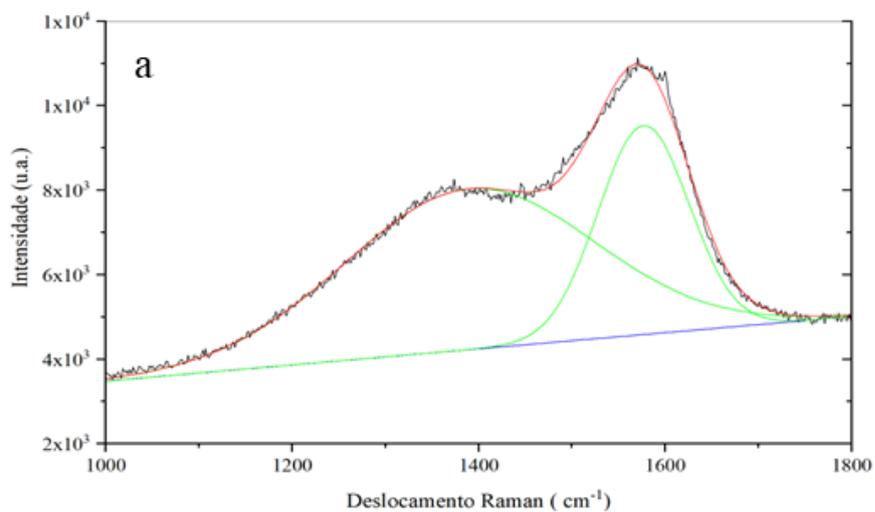
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 Estrutura dos filmes

Do ponto de vista estrutural a técnica de espectroscopia Raman é capaz de fornecer algumas informações dos tipos de ligações presentes, hidrogenação entre outras que são melhor determinadas quando se comparam espectros obtidos com diferentes comprimentos de onda de laser (Cui *et al.*, 2010). Neste trabalho, como já apresentado, foi utilizado apenas o laser de Argônio (514,5 nm).

A Figura 74 apresenta exemplos de curvas ajustadas para os três tipos de DLC, os dados obtidos por estes ajustes permitiram a definição das posições, intensidades e larguras a meia altura (FWHM - *Full Width at Height Maximum*) dos picos G e D, ambos ajustados como picos gaussianos. Uma discussão sobre a forma de ajuste foi realizada por Tai *et al.* (2009) e para fins de comparação foi imposto durante o *fitting* o uso de curvas gaussianas pois apresentaram a melhor concordância independentemente do tipo de filme. O cálculo do teor de hidrogênio, apresentado por Casiraghi *et al.* (2005) e amplamente utilizado na literatura foi feito através da Equação 4.1, apresentada na seção 4.5.5 .

Figura 74 – Exemplos de curvas ajustadas. (a) P-DLC, (b) S4, (c) F4.
Em verde picos ajustados, em azul linha de base ajustada, em vermelho curva final ajustada e em preto dados experimentais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para filmes DLC tipicamente o modelo de Ferrari e Robertson (2000) é tipicamente utilizado. O modelo se baseia na amorfização do grafite para descrever filmes amorfos de carbono. De forma que as alterações no grafite, causadas pela redução do tamanho de grão e aumento de regiões defeituosas, levam a mudanças na posição do pico (G) – originalmente em torno de 1580 cm^{-1} –, passando a assumir valores entre 1600 e 1520 cm^{-1} , tipicamente. A banda G é formada por fótons gerados por vibrações de alongamento (*stretching*) de ligações entre carbonos sp^2 presentes em anéis aromáticos e o surgimento de um pico, referente as vibrações do tipo *breathing* que passam a ser observadas quando os anéis aromáticos acumulam defeitos.

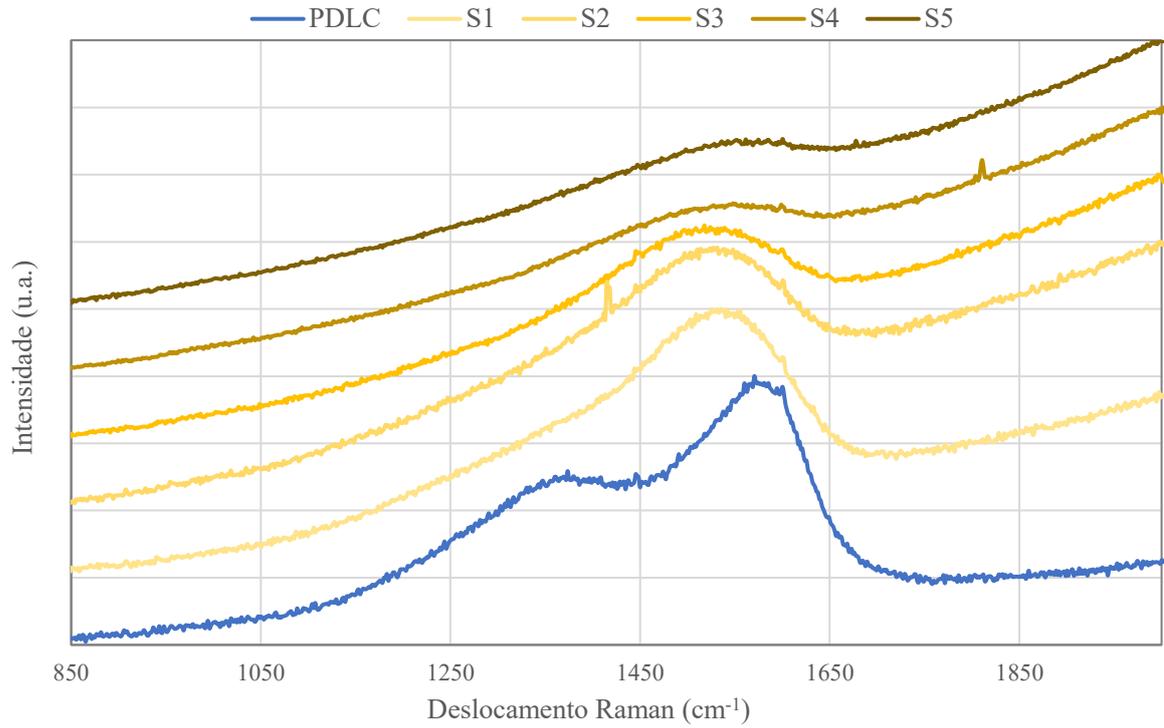
A observação do pico D, de desordem, foi realizada originalmente por Tuinstra e Koenig (1970), através da análise de grafites com diferentes tamanho de cristalito, através do qual perceberam o surgimento do pico e a relação da intensidade com a relação superfície/*bulk*. No caso dos filmes a-C:H o entendimento da estrutura reside em *clusters* ou nano/microrregiões de grafite onde as bordas defeituosas dos cristalitos formam uma espécie de matriz amorfa com a presença de ligações sp^3 e ligações incompletas mais ou menos organizadas de forma tetraédrica.

Por isto a presença e intensidade do pico D é comumente relacionada com o aumento de ligações sp^3 , mas, de fato, não é gerado por elas. Apenas com a utilização de laser de comprimento na faixa UV (ultravioleta) pode-se observar a presença do pico T, em torno de 1060 cm^{-1} , referente a ligações de carbono sp^3 (Gilkes *et al.*, 1998).

A evolução dos espectros a partir do filme padrão com o aumento dos teores de elementos adicionados é demonstrada na Figura 75 para os filmes a-C:H:SiO_x. Fica claro que há um aumento da fotoluminescência, observado pelo aumento da inclinação do espectro, e mudanças claras nas posições e intensidade dos picos G e D. Quando a mesma comparação é feita para o flúor, Figura 76, não se evidenciam alterações a partir da avaliação visual.

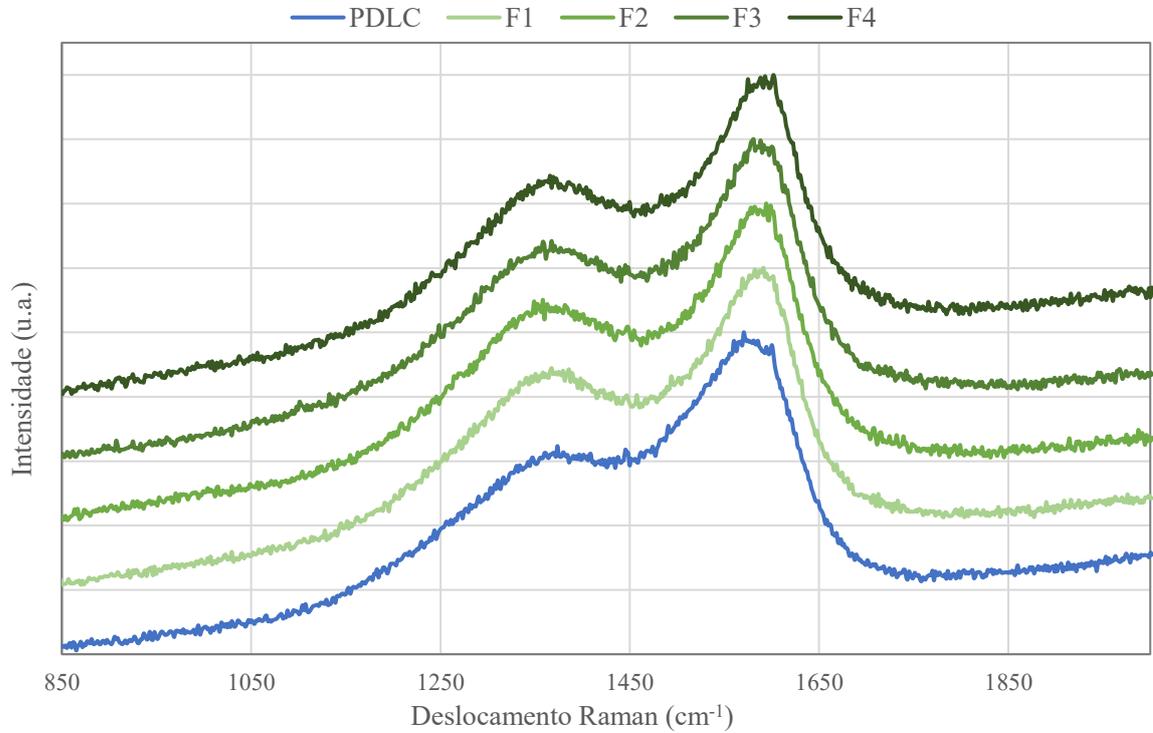
A análise dos teores de hidrogênio obtido para todos os espectros é apresentada na Figura 77 e mostra um aumento substancial de hidrogênio nos filmes produzidos com silício. Este aumento tem relação linear com o teor de silício do filme, o que levanta dúvidas sobre se de fato a luminescência é originada também por uma rede de ligações SiO_x, como relatado por Randeniya *et al.* (2009). Entretanto outros autores como Batory *et al.* (2015), Grenadyorov *et al.* (2018) aceitam que a fotoluminescência é relacionada ao hidrogênio.

Figura 75 – Evolução dos espectros Raman para adição de silício.



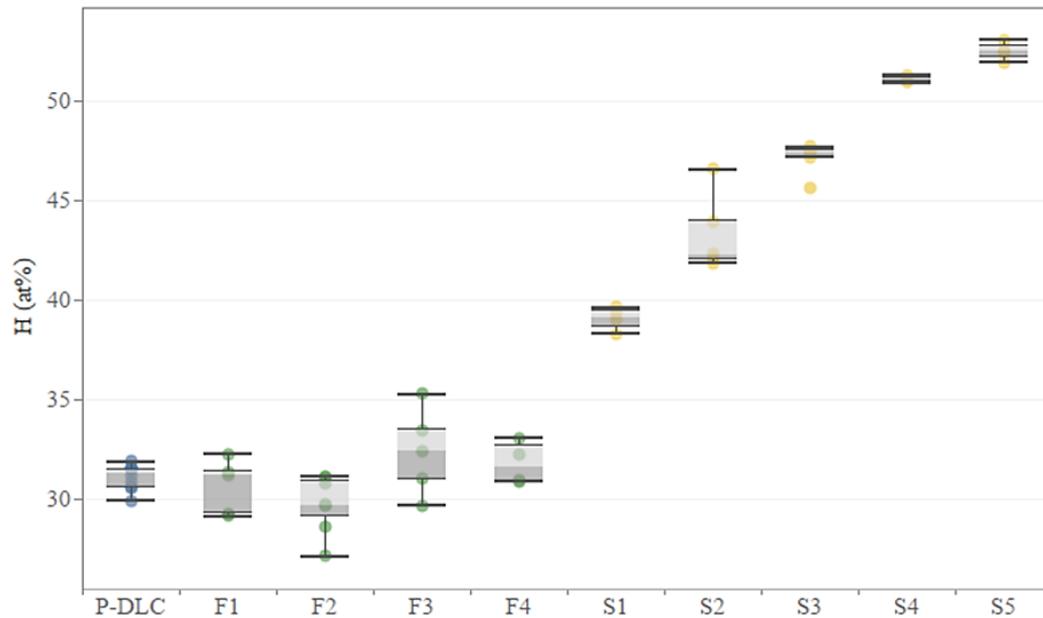
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76 – Evolução dos espectros Raman para adição de flúor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 77 – Teores de hidrogênio calculados para cada filme.

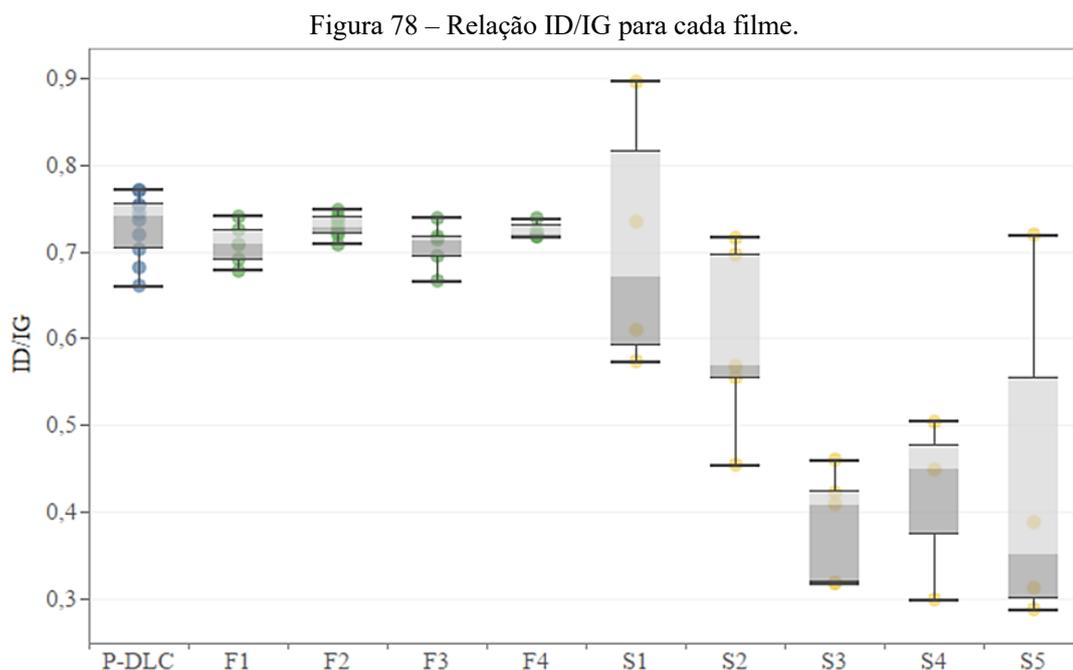


Fonte: Elaborado pelo autor.

Grenadyorov, Oskomov, Solovyev (2018), em outro artigo, comparam os teores de hidrogênio a partir do *bandgap*, usando o modelo de Casiraghi *et al.* (2005), e chegam em valores próximos com as duas técnicas. Essa dúvida poderia ser sanada através da análise do *bandgap*, mas resultados mais confiáveis seriam obtidos por técnicas de determinação química como *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA) e suas variações, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GDOES) e *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS) (Frost *et al.*, 2021; Ohtake *et al.*, 2021; Saleh; Munisa; Beyer, 2007; Whitlow *et al.*, 2019). Todavia, uma vez que tais análises não foram possíveis de serem realizadas, assumi-se que de fato há presença intensa de hidrogênio quando é aumentado o teor de silício, mas que o teor deve estabilizar entre S3 e S5 em valores próximos de 50 %at.

Para os filmes fluorados é observada uma leve tendência de diminuição do hidrogênio até o filme F2 com estabilização a partir de F3 em valores levemente maiores que o filme P-DLC. Em um primeiro momento esta redução de hidrogênio é explicada pelo processo de formação de HF, entretanto a inversão do comportamento não pode ser explicada senão pelo aumento de fotoluminescência relatado por D'Agostino *et al.* (1994), Da Costa *et al.* (2001), Jacobsohn *et al.* (2003). Para os dois últimos trabalhos, a fotoluminescência se intensifica na transição de 10 %at. e 20 %at. de flúor, similar ao intervalo de F2 e F3 e é justificada por efeitos da diminuição da densidade e da tensão interna. Assim como nos filmes a-C:H:SiO_x, os filmes a-C:H:F também parecem exigir melhores diagnósticos quanto ao teor de hidrogênio.

A Figura 78, que traz a relação I_D/I_G , mostra que há diminuição deste índice para os filmes com silício e pouca diferença para os filmes fluorados. A relação I_D/I_G dá noção da quantidade de estruturas aromáticas no filme. Comumente para filmes a-C:H se assume que a redução da relação implica na redução das regiões gráficas do filme ou que há modificação química das ligações π dos anéis, que passam a interagir mais intensamente com outros átomos o que, também, implica em características menos gráficas.



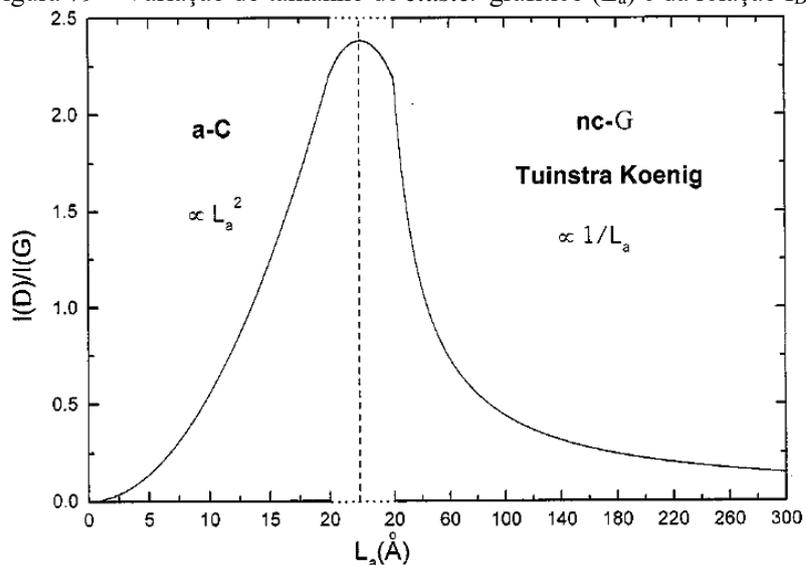
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da correlação entre I_D/I_G e tamanho dos *clusters* gráficas, apresentada na Figura 79, pode-se concluir que para os filmes P-DLC e fluorados o diâmetro dos *clusters* gráficas deve ser de cerca de 10 a 60 Å, enquanto para o silício pode chegar a apenas 5 Å ou maiores que 60 Å. O efeito real nos filmes pode ser entendido quando observado outros parâmetros, mas a mudança de regime da Figura 79 pode ser explicada, basicamente, pela intensificação dos picos G e D quando da formação de uma estrutura gráfica a partir de uma estrutura tetragonal, explicando o aumento da relação proporcional ao aumento do tamanho de *clusters*. Após um máximo, haverá um aumento da intensidade do pico G frente ao pico D devido ao aumento dos cristalitos, levando novamente à redução da intensidade.

Analisando as informações já apresentadas junto das mudanças de posições de G (Figura 81) e as comparando com as informações fornecidas na Figura 80, pode-se atribuir aos filmes a-C:H:SiOx características de filmes *Polymer-Like Carbon Hydrogenated* (PLCH), uma

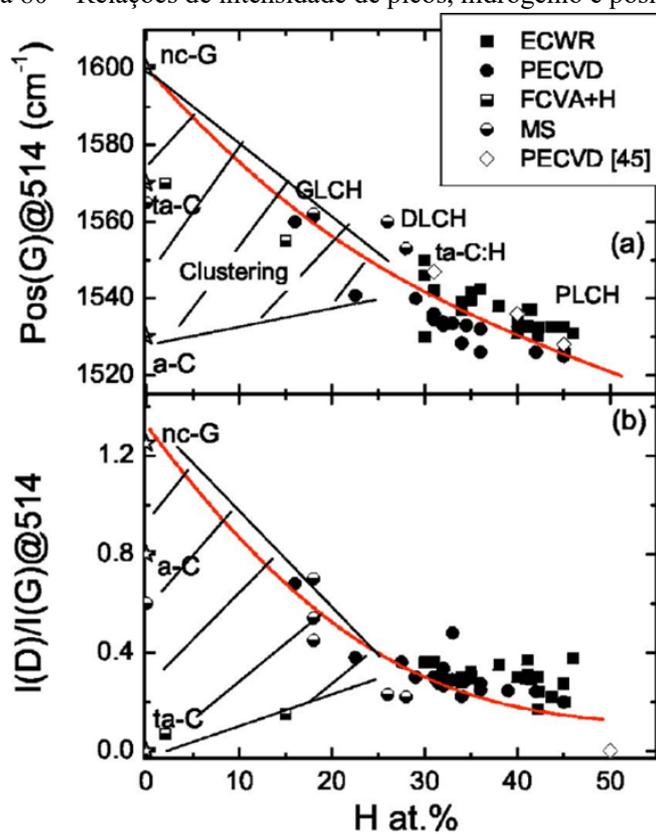
vez que há: evidências de aumento do teor de hidrogênio, diminuição da relação entre intensidades para cerca de 0,4 e deslocamento da posição de G para valores entre 1540 e 1520 cm^{-1} .

Figura 79 – Variação do tamanho de *cluster* grafítico (L_a) e da relação I_D/I_G .



Fonte: Ferrari e Robertson (2000).

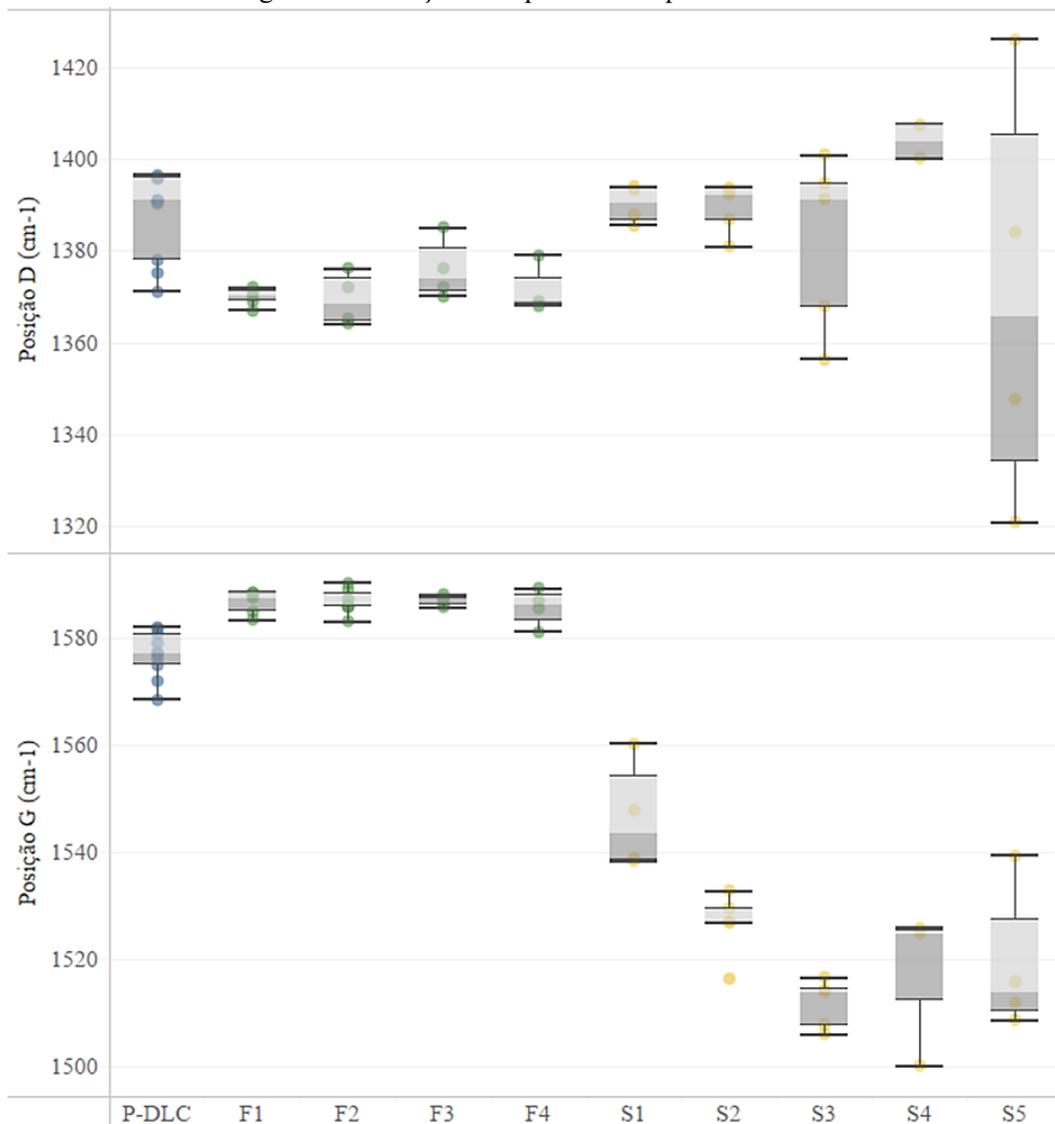
Figura 80 – Relações de intensidade de picos, hidrogênio e posição de G.



Fonte: Casiraghi, Ferrari e Robertson (2005).

Já os filmes fluorados, com uma provável diminuição da hidrogenação, manutenção da intensidade relativa, e deslocamento da banda G para valores próximos de 1590 cm^{-1} , passaram a adquirir características que vão no sentido de filmes do tipo *Hydrogenated Graphite-Like Carbon* (GLCH). Também nos filmes fluorados há uma tendência de espaçamento entre as bandas, com D em cerca de 1370 cm^{-1} , que pode estar relacionada com o aumento do tamanho dos *clusters*, indicando que apesar da mesma relação de intensidades, os filmes fluorados devem possuir regiões gráficas da ordem de 60 \AA . Tais resultados são convergentes com diversas observações, em especial o trabalho de Jongwannasiri, Yoshida e Watanabe (2019) que avalia o efeitos dos dois elementos.

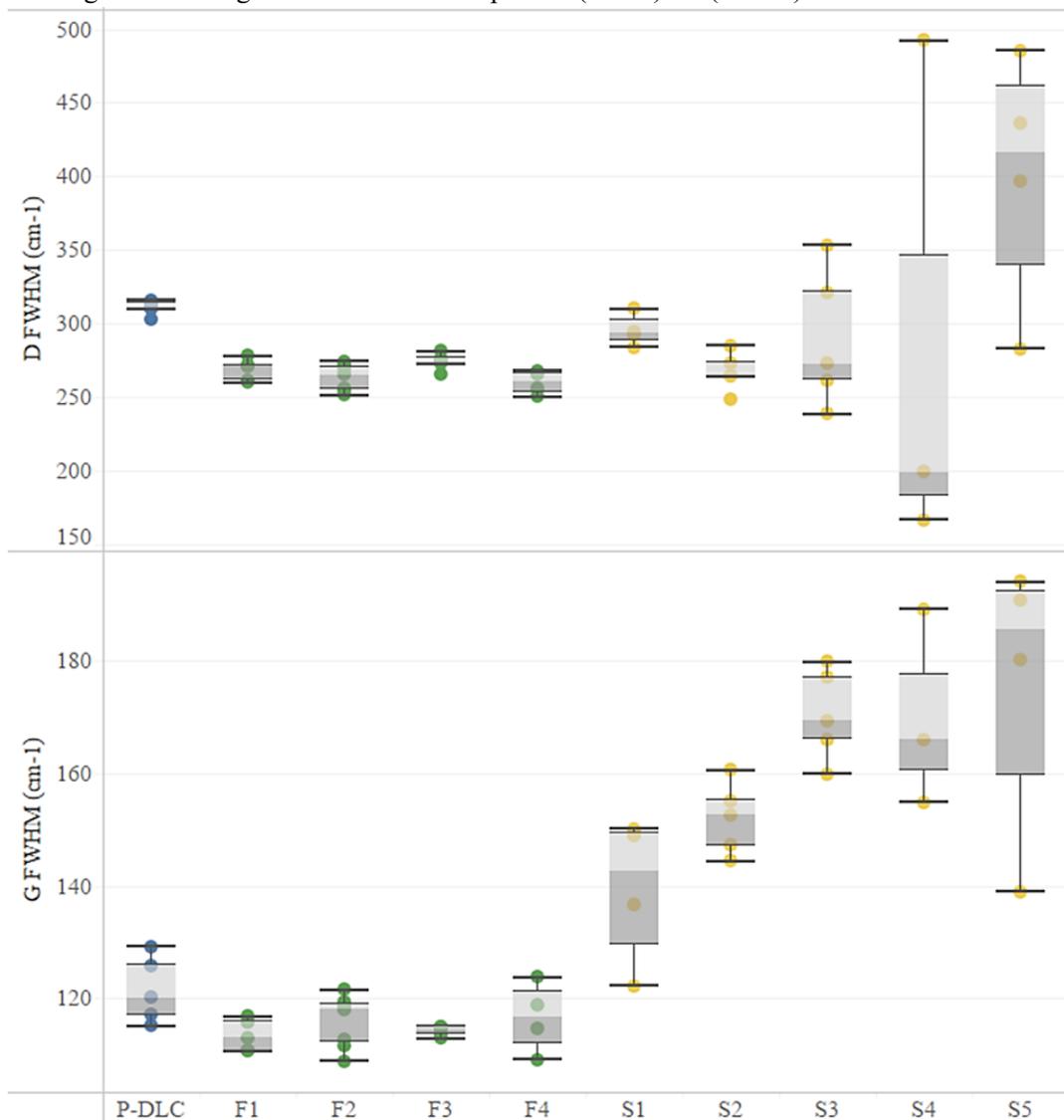
Figura 81 – Posições dos picos D e G para cada filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando a largura a meia altura dos dois picos, na Figura 82, observa-se que para o pico D, as amostras a-C:H:F passam por um claro estreitamento, da ordem de 40 cm^{-1} , enquanto os filmes com adição de silício demonstram maior variação, não sendo possível definir uma tendência clara. Isto se deve às dificuldades de determinação e ajuste do pico D para amostras mais ricas em silício. Como mostrado na Figura 74, a alta luminescência e a minimização da intensidade dos dois picos implica maior influência do operador durante o processo de *fitting*, e conseqüente maior dispersão das características dos picos.

Figura 82 – Largura à meia altura dos picos D(acima) e G(abaixo) dos filmes obtidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A determinação da FWHM da banda G tem relação com a desordem estrutural e topológica. Diferencia-se desordem estrutural, referente a distorções das ligações, da desordem topológica que trata da variação de tamanho, forma e distribuição dos *clusters*. O estudo mais

aprofundado dos diferentes tipos de desordens pode ser feito analisando a variação de FWHM e do deslocamento dos picos de espectros medidos com diferentes comprimentos de onda.

Um aumento da largura do pico G, tem relação direta com o aumento da desordem, principalmente, estrutural. Além disso, o alargamento dos anéis devido ao aumento de desordem, pode submeter as estruturas benzênicas à deformação implicando aumento da tensão interna dos filmes, de forma que Schwan *et al.* (1996) mostra relação aproximadamente linear entre aumento do alargamento de G e tensão interna. Ainda que para filmes dopados a relação entre alargamento e tensão não seja a mesma que a relatada, levando em contas os valores de FWHM, é provável que para os filmes com silício exista um provável aumento da tensão interna compressiva e para os filmes de flúor, exista uma tendência de diminuição da tensão, no sentido de se tornar mais próxima de zero.

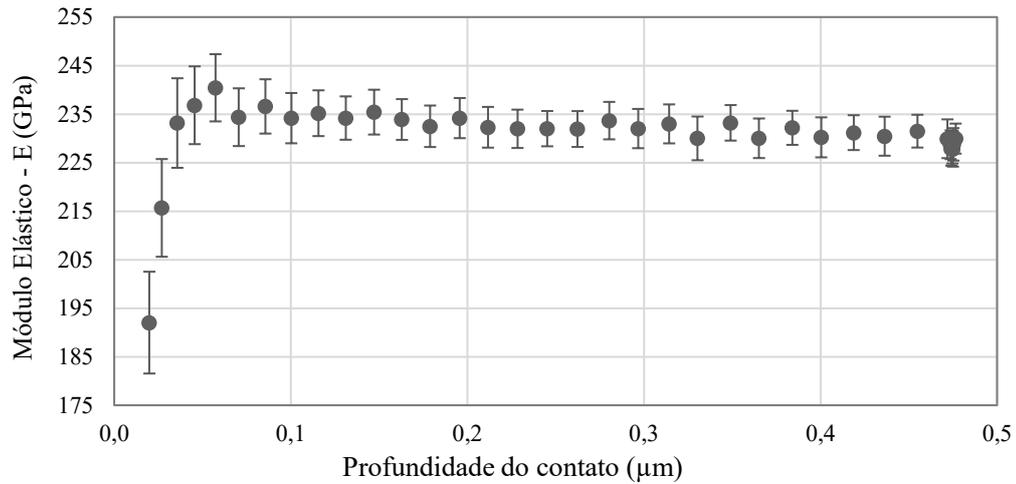
A partir destes dados e das avaliações feitas por Ferrari e Robertson (2000), estima-se que o filme P-DLC possua cerca de $30 \pm 10\%$ de ligações sp^3 , que combinado ao seu teor médio de hidrogênio, o leva a possuir características de filmes DLC, como esperado.

Ao fim, pode-se compreender que a adição de silício leva à formação de filmes PLCH, caracterizados por grandes teores de ligação sp^3 , chegando a até 80%, encontradas principalmente na forma de ligações C-H, devido à alta quantidade de hidrogênio presente. Isto implica diminuição das cadeias benzênicas e do comportamento grafítico e aumento de cadeia olefinicas, que neste caso, podem possuir *clusters* de Si_xO_x . Já os filmes fluorados, passam a apresentar mais ligações sp^2 , menos ligações incompletas e, possivelmente, menor tensão interna.

5.3.3 Propriedades mecânicas dos filmes

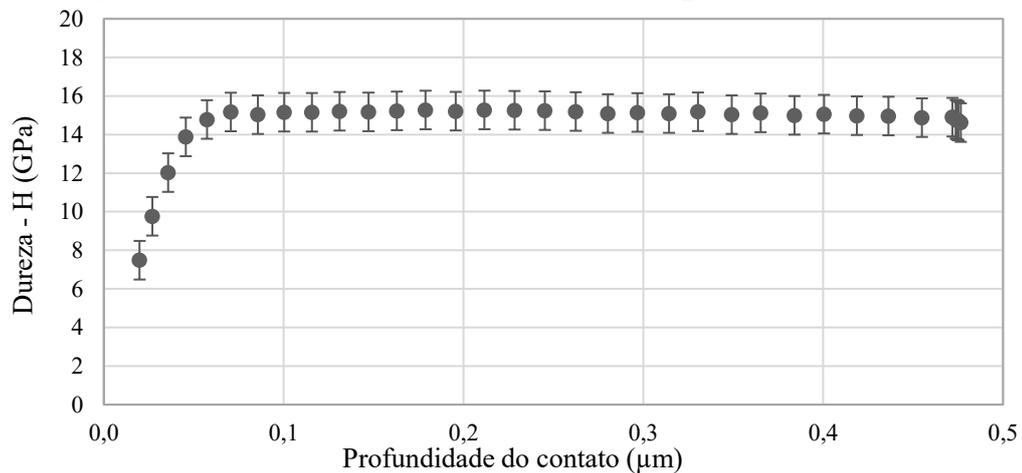
Utilizando a técnica de indentação instrumentada, foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos filmes obtidos assim como as do tratamento termoquímico utilizado. Todas as medidas apresentadas nessa seção foram obtidas a partir do acabamento polido, a utilização de outras topografias é inviabilizada devido às características da técnica (Souza *et al.*, 2006). As curvas do módulo elástico e dureza em função da profundidade de contato para a camada nitretada utilizada como suporte (HN) dos filmes finos são apresentadas nas Figuras 83 e 84 e convergem com os valores obtidos no estudo dos tratamentos termoquímicos.

Figura 83 – Módulo de elasticidade da camada nitretada (HN) em função da profundidade de contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 84 – Dureza da camada nitretada em função da profundidade do contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se que até profundidades de $0,05 \mu\text{m}$ ocorre dispersão das propriedades e, como apresentado na seção 4.5.6, isso se deve à geometria do indentador. Após essa profundidade as propriedades tendem a se estabilizar. Apesar da estabilidade nos valores de H , com o aumento da profundidade do contato observa-se uma pequena queda para E , o que demonstra o fato de o módulo elástico ter maior volume de interação que a dureza (Lepienski; Foerster, 2003). Devido à diferença entre as regiões com deformação plástica e elástica interagindo com o indentador, espera-se que o módulo elástico apresente maior influência do substrato, ou maior volume de interação.

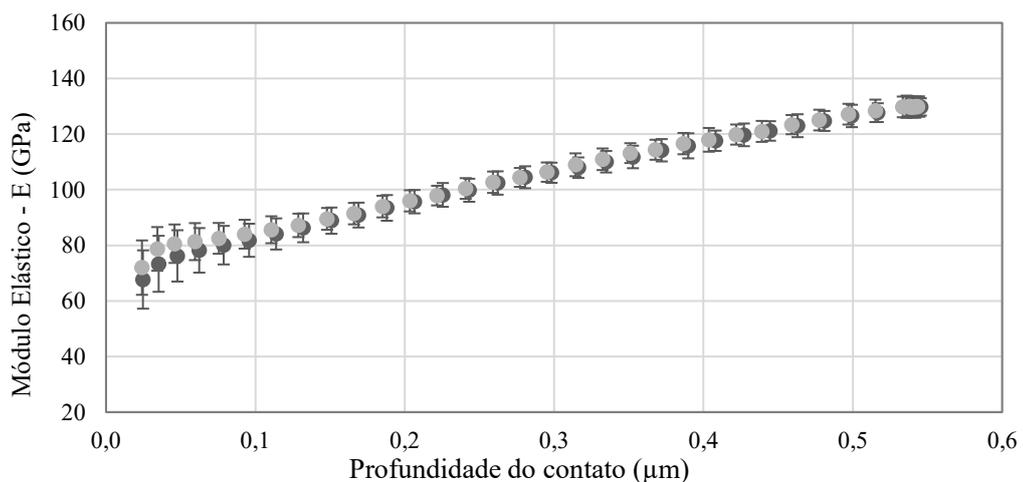
Sabendo-se que as espessuras das camadas nitretadas ficam em torno de $8 \mu\text{m}$ e que a dureza é dependente da quantidade de nitrogênio, o volume de interação das durezas deve ser de no máximo $2 \mu\text{m}$ quando na maior profundidade de contato, região onde se mantem teores

altos de nitrogênio. Já o módulo elástico decai em profundidades menores, mostrando efeito das camadas mais internas e mais macias.

Com essas observações pode-se assumir, que, o módulo da austenita expandida também depende do teor de nitrogênio, mesmo que a interação elástica tenha influência de uma profundidade de até 10 μm , o que é razoável, o decaimento demonstra uma tendência das propriedades mecânicas de regiões mais profundas. Para referência, o material não tratado apresentou módulo elástico da ordem de 200 ± 5 GPa. Também pode-se perceber que o volume de interação para a dureza é de 5 e 10 vezes a profundidade de contato, enquanto o módulo elástico pode ter influência de até 20 vezes (Chicot *et al.*, 2014; Saha; Nix, 2002).

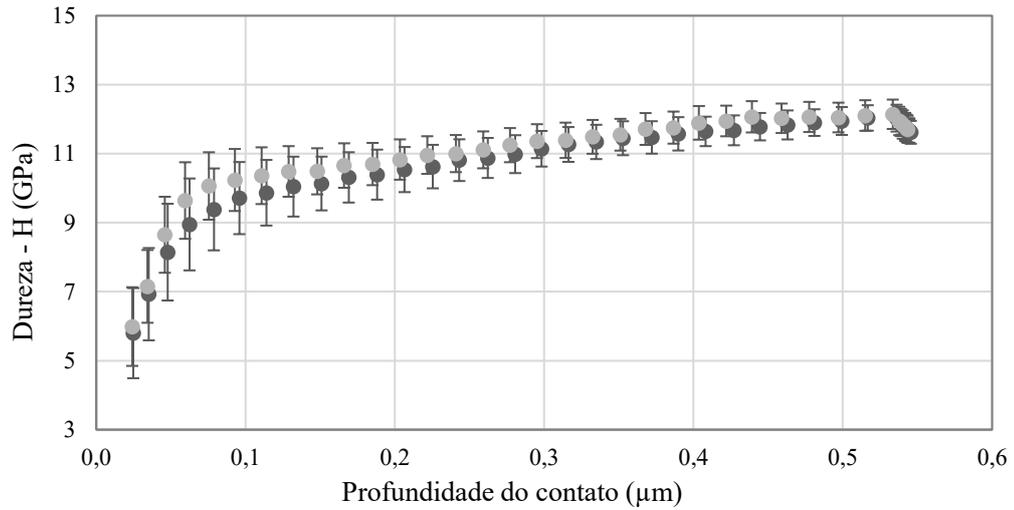
Partindo para a descrição dos filmes de DLC, as curvas de E e H para dois filmes P-DLC depositados separadamente, são apresentadas na Figura 85 e Figura 86, respectivamente. As curvas coincidem claramente durante toda a profundidade de medida, mostrando uma tendência de assumir valores maiores com o aumento da penetração do indentador, isso se dá, provavelmente, devido à interação com a camada de suporte que apresenta valores mais elevados de E e H (Figura 83 e Figura 84). Uma vez que a espessura do filme de DLC é de cerca de $1,7\pm 0,14$ μm , incluindo a intercamada, para profundidades de contato superiores à $\sim 0,3$ μm , tem-se influência do substrato tratado termoquimicamente na dureza. Enquanto para o módulo elástico essa influência se inicia em 0,09 μm , profundidade, onde ainda se tem efeito de forma do indentador.

Figura 85 – Módulo de elasticidade do filme P-DLC em função da profundidade de contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

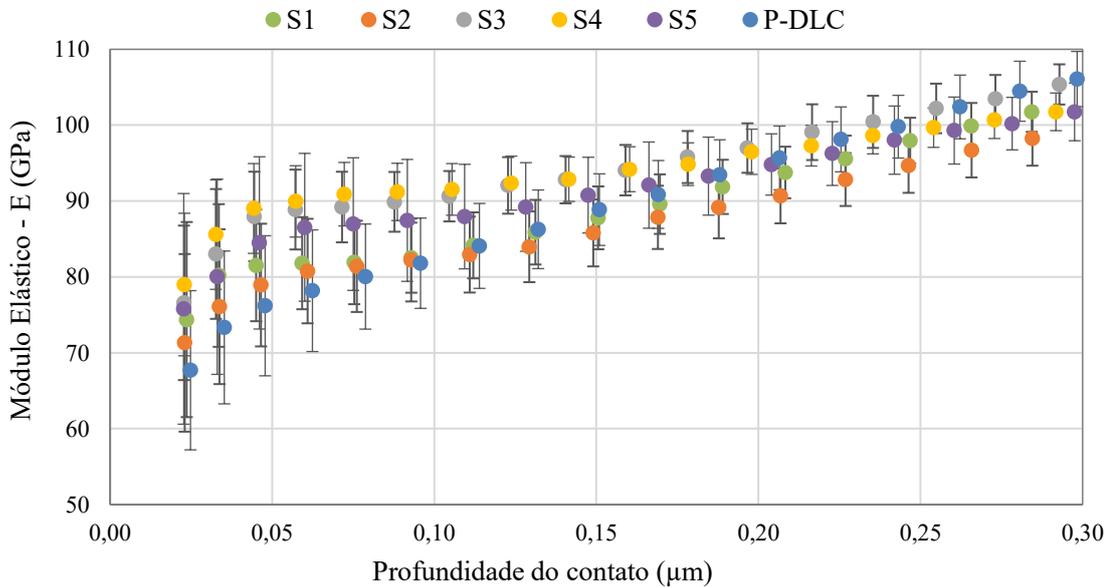
Figura 86 – Dureza do filme P-DLC em função da profundidade do contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

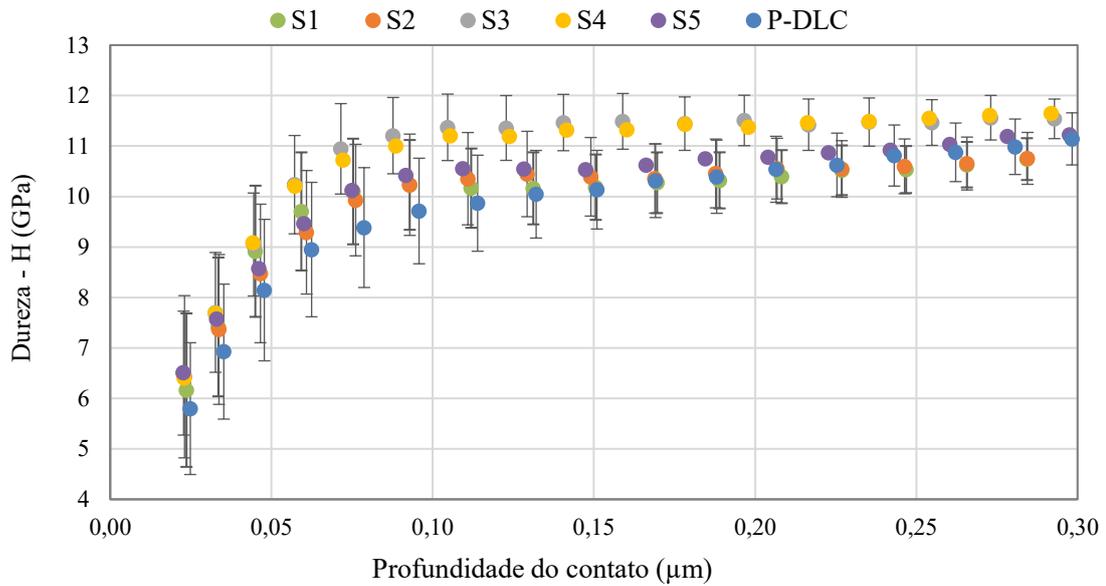
Prosseguindo para os filmes dopados, são apresentadas as curvas de E e H para os filmes a-C:H:Si:O_x, Figura 87 e Figura 88, e a-C:H:F, Figura 89 e Figura 90, sendo que as representações foram limitadas até 0,3 μm .

Figura 87 – Módulo de elasticidade dos filmes a-C:H:Si em função da profundidade de contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 88 – Dureza dos filmes a-C:H:Si em função da profundidade do contato.



Para todas as representações os dados em azul trazem a informação de ciclo padrão, P-DLC. Observa-se que para os filmes com silício, há uma elevação das propriedades mecânicas até o teor próximo ao da condição S3, estabilizando em S4 e na condição S5 as propriedades passam a cair. Para a dopagem com flúor, as propriedades decaem com o aumento de teor.

Figura 89 – Módulo de elasticidade dos filmes a-C:H:F em função da profundidade de contato.

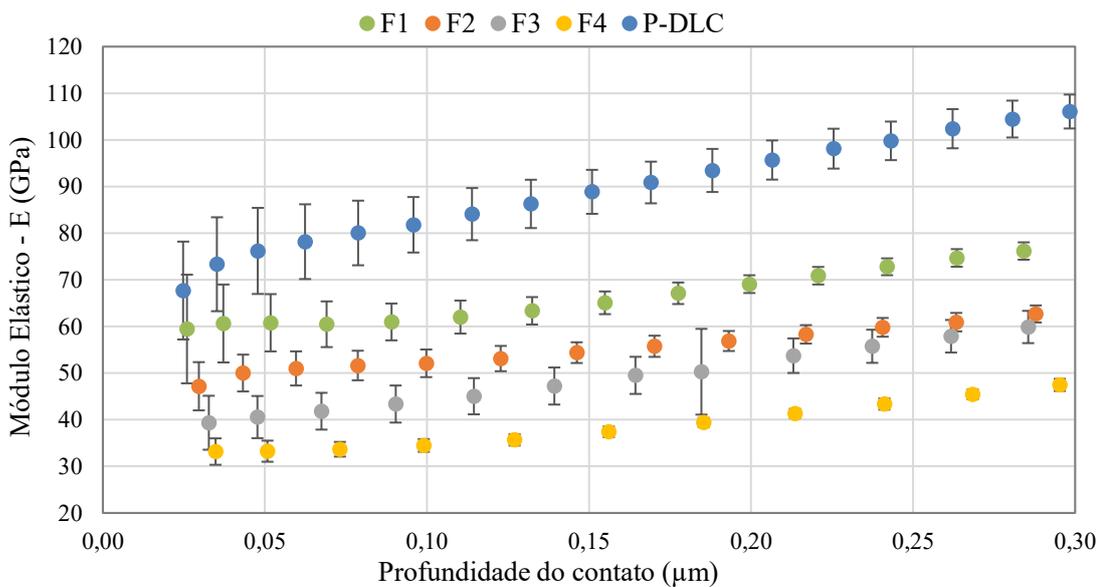
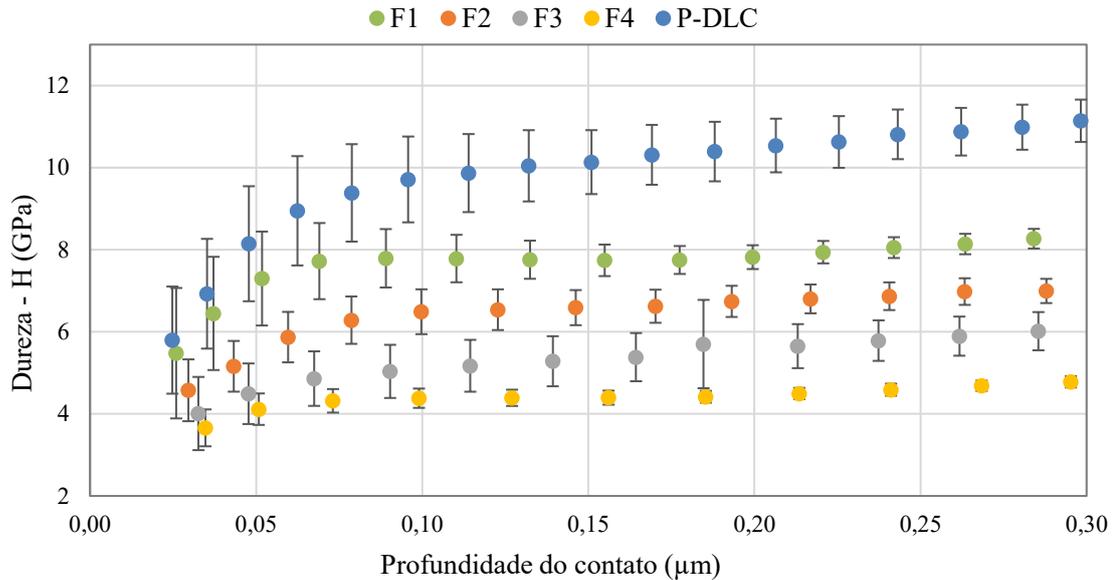


Figura 90 – Dureza dos filmes a-C:H:Si em função da profundidade do contato.

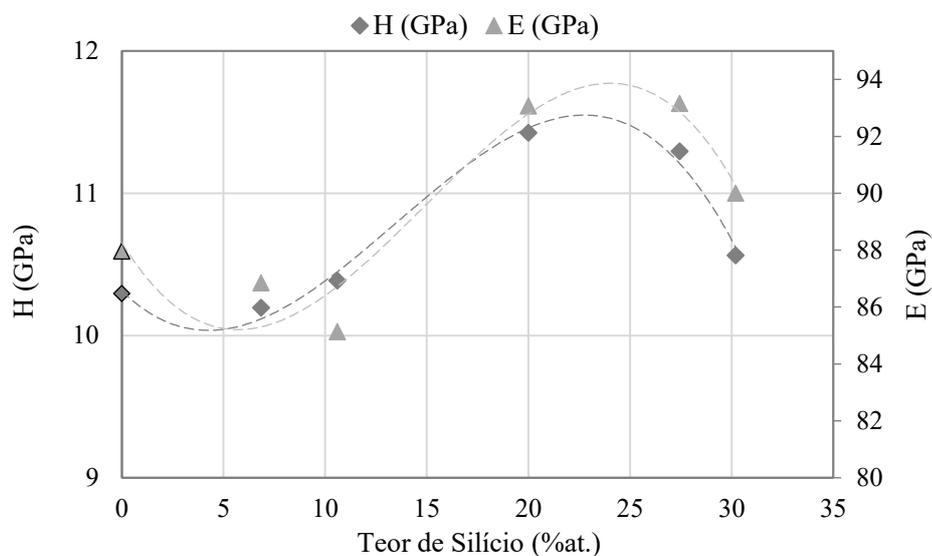


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 91 e Figura 92 apresentam a relação entre teor de elemento adicionado e as propriedades de dureza e módulo de elasticidade. O aumento das propriedades dos filmes dopados com silício seguido pela diminuição delas, pode ser relacionado com as observações feitas por Cui *et al.* (2010) que estuda os impactos da adição de hidrogênio e o aumento das cadeias olefinicas, ou poliméricas, que causam inicialmente um aumento da tensão interna, devido à desordem estrutural, seguido do alívio devido ao comportamento predominante das cadeias formadas em detrimento dos *clusters* aromáticos. Apesar de grande parte dos trabalhos relatarem durezas menores com a adição de silício, pequenos incrementos podem ser obtidos em alguns casos.

Em uma visão geral dada por Meškinis e Tamulevičiene (2011), o aumento da dureza geralmente é ligado a um aumento de rede SiO_x interconectada com a rede tetragonal de carbono, enquanto a redução da dureza está mais relacionada com a precipitação de SiO_x e/ou formação de uma rede interconectada de SiO_x paralela à de carbono hidrogenado sp^3 . Os resultados mecânicos apontam para a concorrência dos dois processos, enquanto a inserção de silício promove a formação de uma rede olefinicas, estruturas puramente de silício e oxigênio tendem a se organizar com nanopartículas. Os resultados de Damasceno *et al.* (2000) e Damasceno e Camargo (2006) mostram variações de dureza e de tensão interna que seguem a mesma lógica deste trabalho e indicam que a redução de tensão interna é possível sem que haja grandes variações na estrutura e dureza.

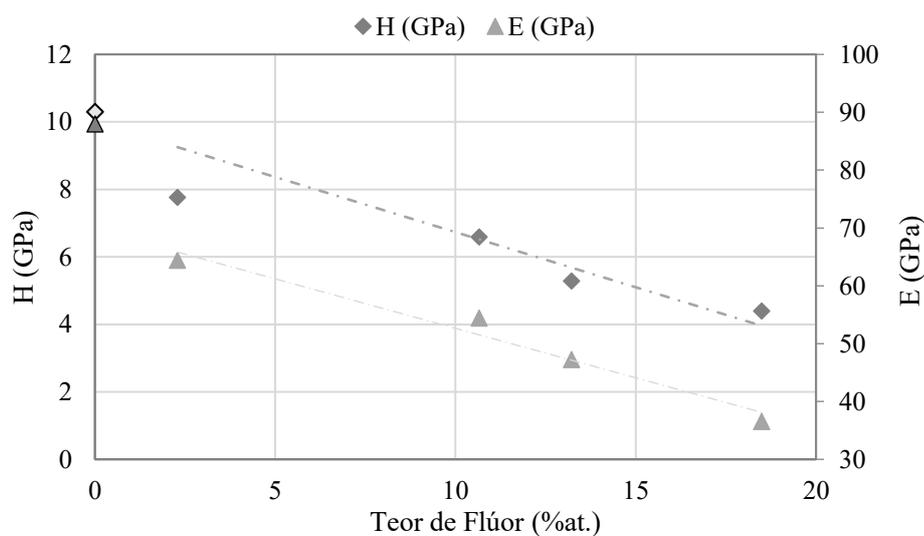
Figura 91 – Variação das propriedades mecânicas do DLC em função do teor de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A adição do flúor leva ao decaimento das propriedades mecânicas e acontece de forma proporcional ao teor de flúor. Assim como em grande parte dos estudos, o flúor promove a estabilização do grafite e por possuir alta reatividade, reduz a formação de *dangling bonds*, ou ligações incompletas e com isso reduz a dureza e tensão interna (Lamperti; Ossi, 2002; Nery, 2017; Sharifahmadian *et al.*, 2023). Esse efeito de redução da dureza também é relacionado à maior homogeneidade energética das espécies do plasma (da Costa *et al.*, 2001).

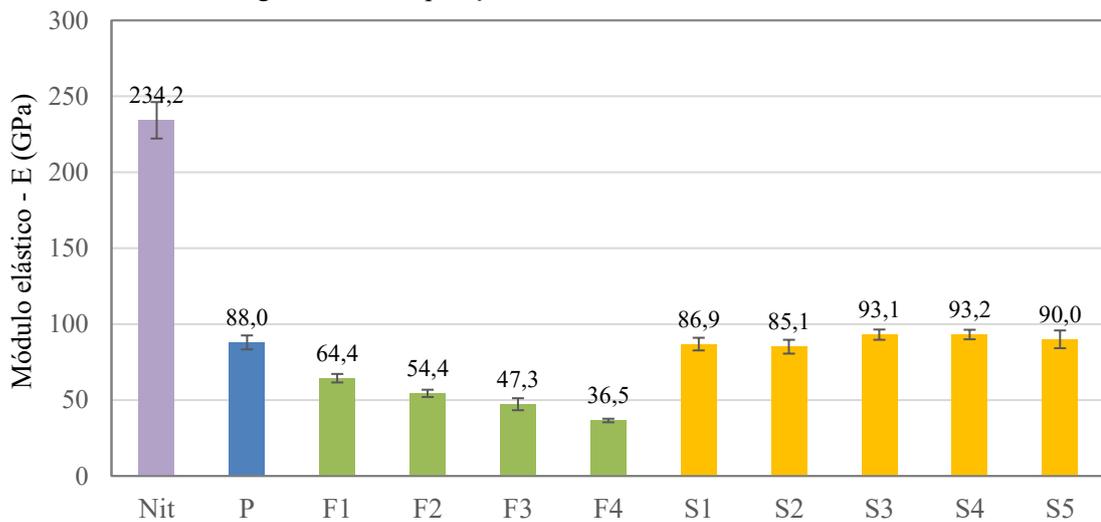
Figura 92 – Variação das propriedades mecânicas do DLC em função do teor de flúor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

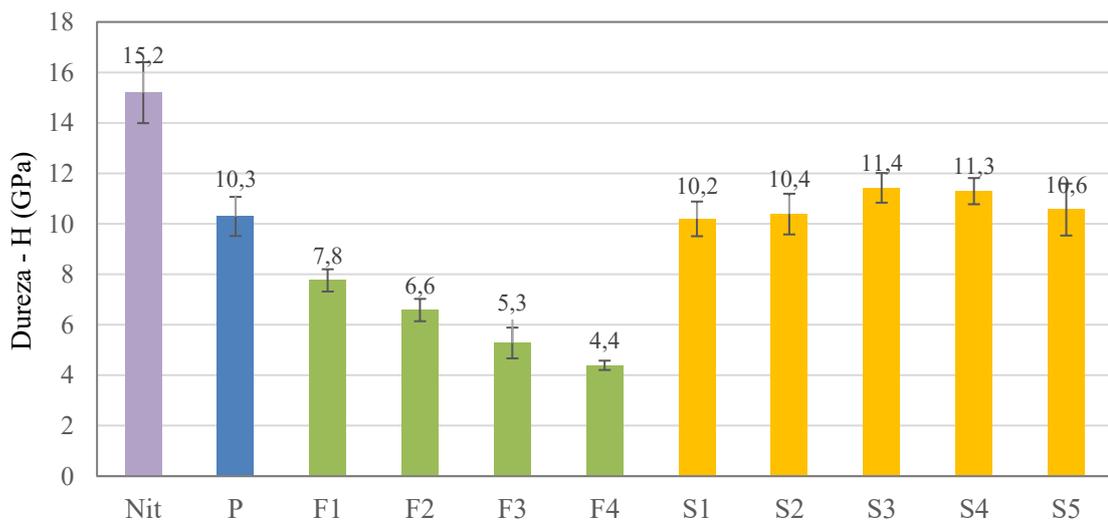
Como observado, o efeito da camada de suporte mecânico dificulta a determinação das propriedades intrínsecas dos filmes finos e para contornar este efeito, com base nos filmes P-DLC, o módulo elástico e a dureza, apresentados a seguir, tratam-se da média de valores encontrados entre 0,1 e 0,2 μm . O limite inferior imposto pela limitação geométrica do indentador e o superior pelo efeito do volume de interação médio isento de efeito. Como apresentado nas Figuras 93 e 94 foi possível variar o módulo elástico entre 36,5 e 93,2 e a dureza 4,4 e 11,4 GPa.

Figura 93 – Comparação do módulo elástico dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 94 – Comparação da dureza dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados de dureza e módulo elásticos algumas relações podem ser feitas. O Quadro 12 traz as informações que são obtidas a partir destas relações (Severo *et al.*, 2019). Os

nomes trazidos no quadro, não possuem tradução definida e foram escolhidos pelo autor. A variação das relações H/E , H^2/E e H^3/E^2 são relacionadas na literatura a mudanças na taxa de desgaste e também à tenacidade/ fragilidade de revestimentos resistentes ao desgaste (Leyland; Matthews, 2000; Lin *et al.*, 2017; McMaster, 2020). Existem diferentes análises e interpretações destes parâmetros, mas a literatura indica que podem ser utilizados para prever e projetar materiais para diferentes fenômenos tribológicos (McMaster *et al.*, 2023; Severo *et al.*, 2019; Tobała *et al.*, 2021).

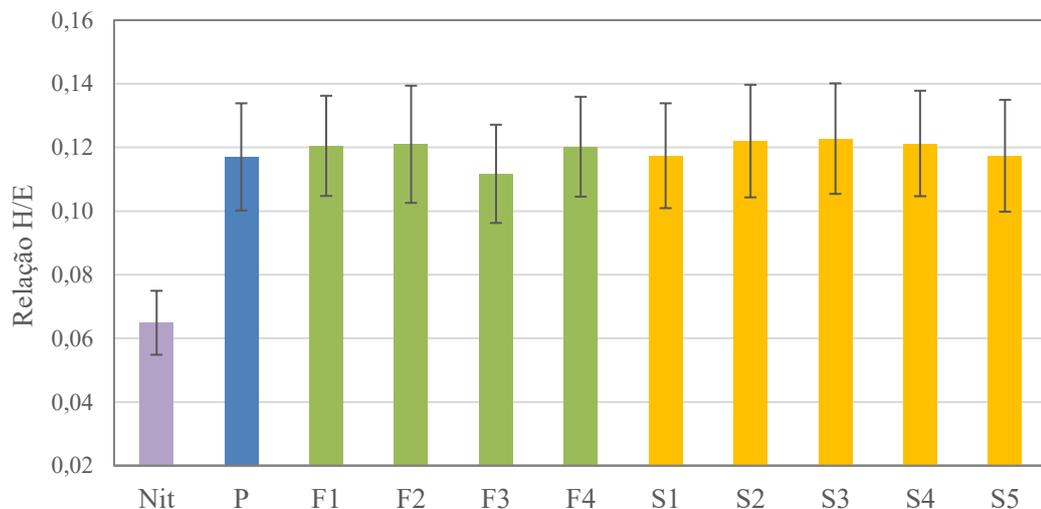
Quadro 12 – Relações entre E e H e suas definições.

Relação	Nome	Descrição
H/E	Razão de elasticidade	Quanto maior, maior a tensão suportada em regime elástico
H^2/E	Coefficiente de resiliência	Quanto maior, maior a tendência de absorver energia elasticamente e se recuperar
H^3/E^2	Coefficiente de fragilidade	Quanto maior, maior a probabilidade de trincas acontecerem ao invés de deformação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

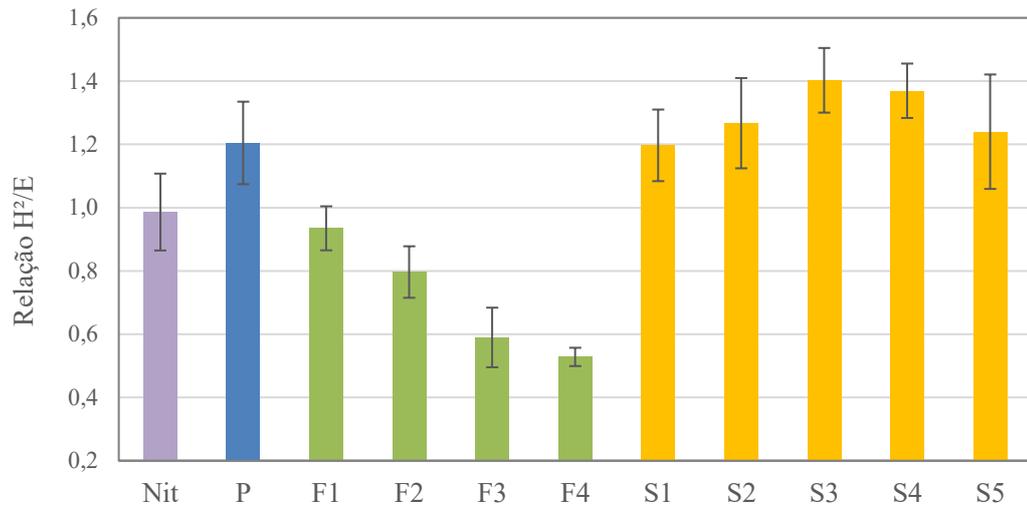
Apesar de a razão de elasticidade não apresentar variações para os diferentes filmes (Figura 95), informações interessantes podem ser obtidas pelos coeficientes de resiliência (Figura 96) e fragilidade (Figura 97). Para os dois últimos coeficientes o comportamento dos filmes é similar.

Figura 95 – Coeficiente de elasticidade dos filmes.



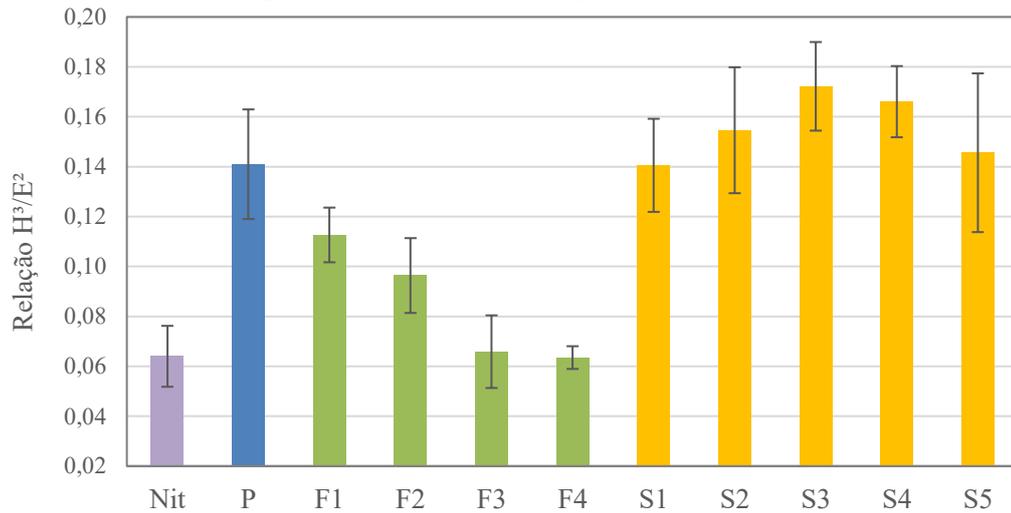
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 96 – Coeficiente de plasticidade dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 97 – Coeficiente de fragilidade dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes de flúor apresentam tendência de diminuição dos coeficientes, isto pode indicar que os filmes têm maior capacidade de entrar em regime plástico e menor fragilidade, no sentido de maior capacidade de suportar trincas estáveis. Já os filmes de silício apresentam um máximo em S3 e passam a decair, pode-se esperar então que sejam mais sensíveis a deslocamentos com aumento do carregamento.

5.3.4 Topografia dos filmes

A evolução da rugosidade após a deposição foi mensurada a partir da técnica de interferometria óptica. Todas as amostras passaram por medidas antes dos tratamentos, e as médias dos parâmetros obtidos nos estudos de rugosidade, apresentados na Tabela 5, são correspondentes à média do grupo de amostras que passaram por deposição, apresentada na Tabela 12. Os parâmetros passaram por testes de Tukey e comparando-se o grupo de controle ao grupo de amostras tratadas por PECVD, todos os acabamentos tiveram valores de p_{tukey} entre 0,05 e 1 para, ao menos, 75% dos parâmetros avaliados.

Os dados apresentados nas Tabelas 12 e 13 reduzem as amostras a dois grupos, pré e pós-tratamento. Uma análise ciclo a ciclo poderia ser feita, mas a menor quantidade de dados para cada ciclo e alta quantia de comparações *post-hoc* a serem realizadas, tornam a análise estatística pelos testes Tukey de difícil interpretação.

Tabela 12 – Parâmetros de rugosidade médio das amostras antes dos tratamentos sequenciais.

Parâmetro	Jateada (J)		Eletropolida (E)		Lixada (L)		Polida (P)	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Sa (μm)	0,6381	0,1876	0,2711	0,1130	0,0329	0,0172	0,0022	0,0010
Sq (μm)	0,8383	0,2435	0,4259	0,1662	0,0445	0,0240	0,0031	0,0014
Sku	4,9461	1,3919	18,8644	11,8701	7,2555	5,4228	4,6542	5,8398
Ssk	-0,3193	0,2261	-2,8295	1,1294	-0,7554	0,6986	-1,7392	4,4668
Sz (μm)	9,4880	2,6195	5,4748	2,4361	0,7138	0,4493	0,0651	0,0498
Sp (μm)	4,1382	1,4274	1,4594	1,7405	0,2746	0,2172	0,0233	0,0233
Sv (μm)	5,3499	1,4635	4,0153	1,1355	0,4393	0,2933	0,0417	0,0441
Sdr (%)	5,8496	3,4338	0,7640	0,4968	0,0927	0,1439	0,0001	0,0000
Sdq	0,3439	0,1276	0,1226	0,0433	0,0350	0,0254	0,0009	0,0004

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma análise gráfica como a da Figura 98 torna mais simples a comparação das rugosidades pré-tratamento, para cada grupo de filme, com as de referência. Nela são mostrados os valores médios para Sq nas condições de acabamento jateado e lixado, junto dos dados de referência (Inox). Os retângulos sombreados indicam a região que inclui 95% da população de referência, ou seja, $\mu \pm 2\sigma$. Apesar de as populações parecerem diferentes entre os ciclos, quando comparadas aos valores adotados como referência, não apresentam diferença estatística. Desta

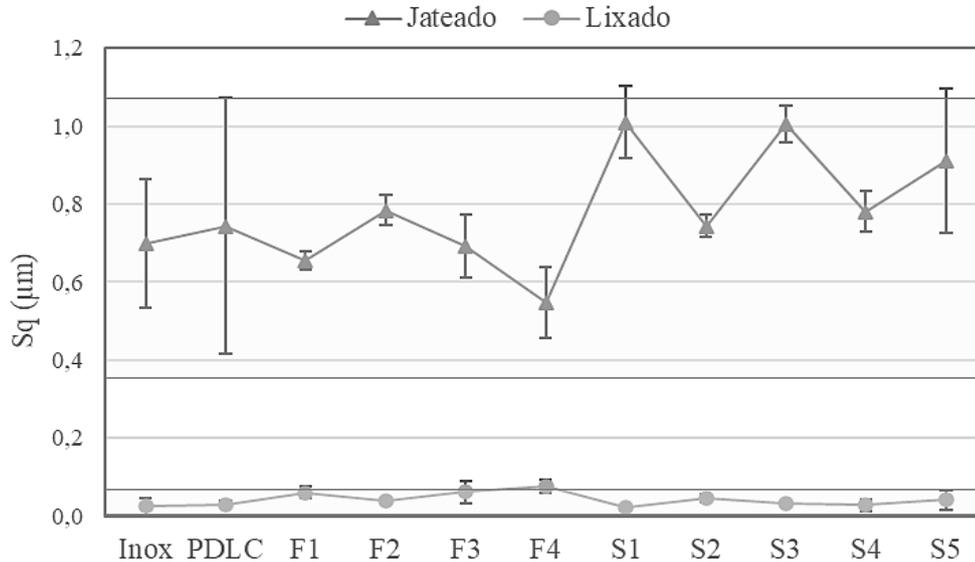
forma, se assume que as rugosidades iniciais utilizadas para deposição de filmes foram equivalentes àquelas definidas na seção 5.1.

Tabela 13 – Parâmetros de rugosidade médio das amostras após os tratamentos sequenciais..

Parâmetro	Jateada (J)		Eletropolida (E)		Lixada (L)		Polida (P)	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Sa (μm)	0,6370	0,1426	0,27646	0,130197	0,0930	0,0304	0,0745	0,0301
Sq (μm)	0,8325	0,1839	0,428375	0,19504	0,1210	0,0397	0,0968	0,0396
Sku	2,1788	5,0510	2,51753	13,29882	1,4187	4,5663	1,2323	4,3287
Ssk	-0,0728	0,3407	-2,6525	0,521583	0,4862	0,3076	0,4623	1,2841
Sz (μm)	9,5353	2,9575	5,236476	1,579193	1,4387	0,9517	1,0520	0,5888
Sp (μm)	4,6371	1,9752	1,35402	0,581409	0,8783	0,6578	0,6811	0,4909
Sv (μm)	4,8981	1,3799	3,882622	1,169981	0,5602	0,3269	0,3709	0,1935
Sdr (%)	5,8640	3,1555	0,932259	0,699394	0,2436	0,1635	0,0791	0,0597
Sdq	0,3524	0,0993	0,13359	0,050826	0,0660	0,0241	0,0370	0,0155

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 98 – Destaque da distribuição de Sq para cada grupo pré-tratamento. Faixas opacas demonstra a região de 95% de confiança a partir do grupo de controle (Inox).



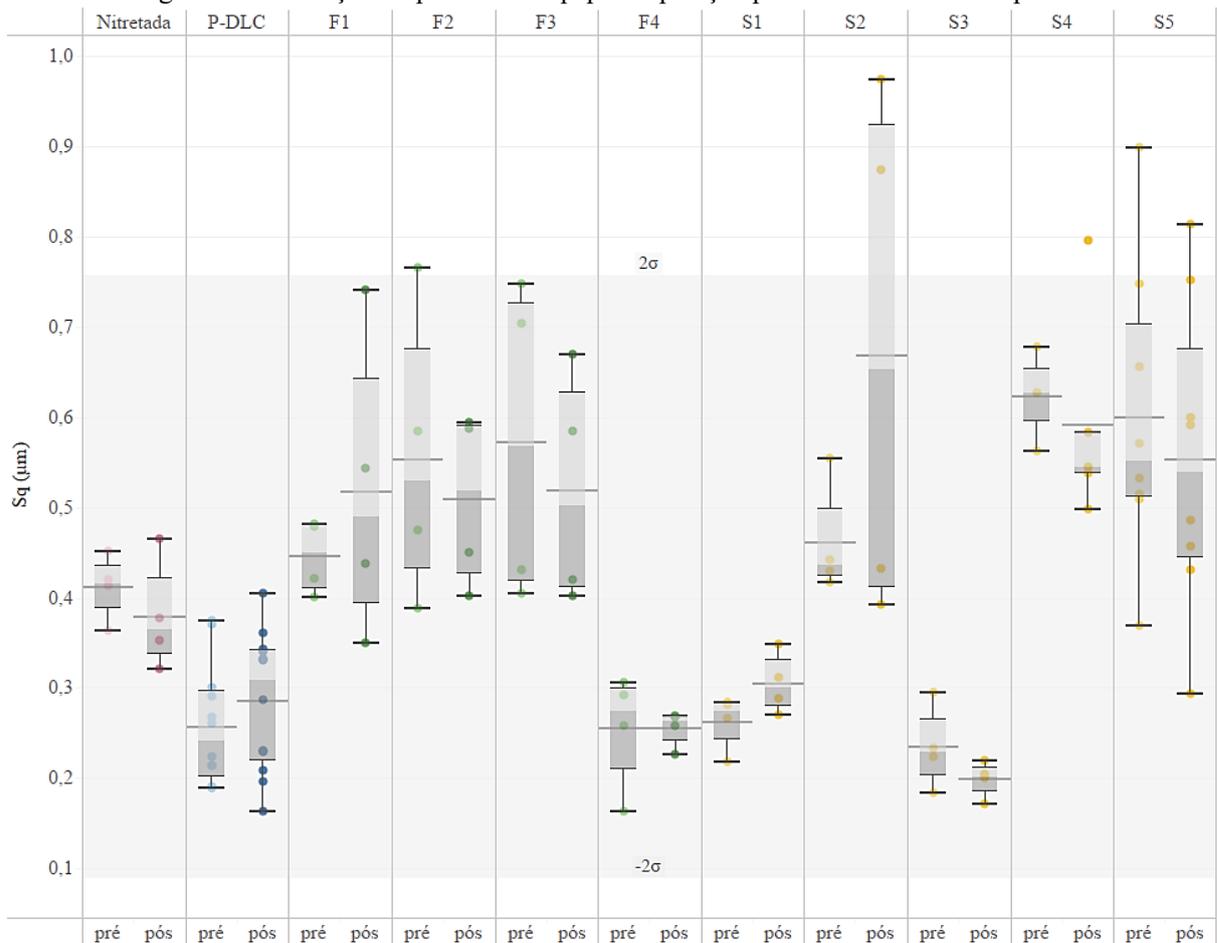
Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma similar à análise na seção 5.2.2, verifica-se que para os acabamentos mais refinados, produzidos por lixamento e polimento, os parâmetros topográficos têm seus valores aumentados após tratamento. As Figuras 99, 100 e 101 trazem os dados de Sq para os acabamentos eletropolido, lixado e polido, respectivamente. Nestas figuras, os diagramas de caixa são apresentados para os valores pré e pós-tratamento, além disso, as faixas sombreadas

indicam a faixa de valores que poderiam ser admitidos para que as medidas sejam consideradas igual ao grupo de controle e as barras mais largas que cruzam as caixas representam os valores médios de cada grupo.

Percebe-se que para o acabamento eletropolido (Figura 99), as distribuições após os tratamentos se mantêm muito similares às de antes da deposição, por exemplo, o tratamento F3 tem valores médios e distribuição similar antes e depois dos tratamentos ($Sq \sim 0,55 \mu\text{m}$). Também se conclui que todas as condições de tratamento pertencem a mesma população de valor médio $0,426 \pm 0,16 \mu\text{m}$, definida para este tipo de acabamento. Por exemplo, os valores médios de Sq obtidos para o ciclo F3 e F4 são diferentes em média e distribuição, mas estão contidos na faixa de confiança do teste de hipótese, considerando o intervalo de confiança, $(1-\alpha) = 95\%$, e equivalem à população de controle.

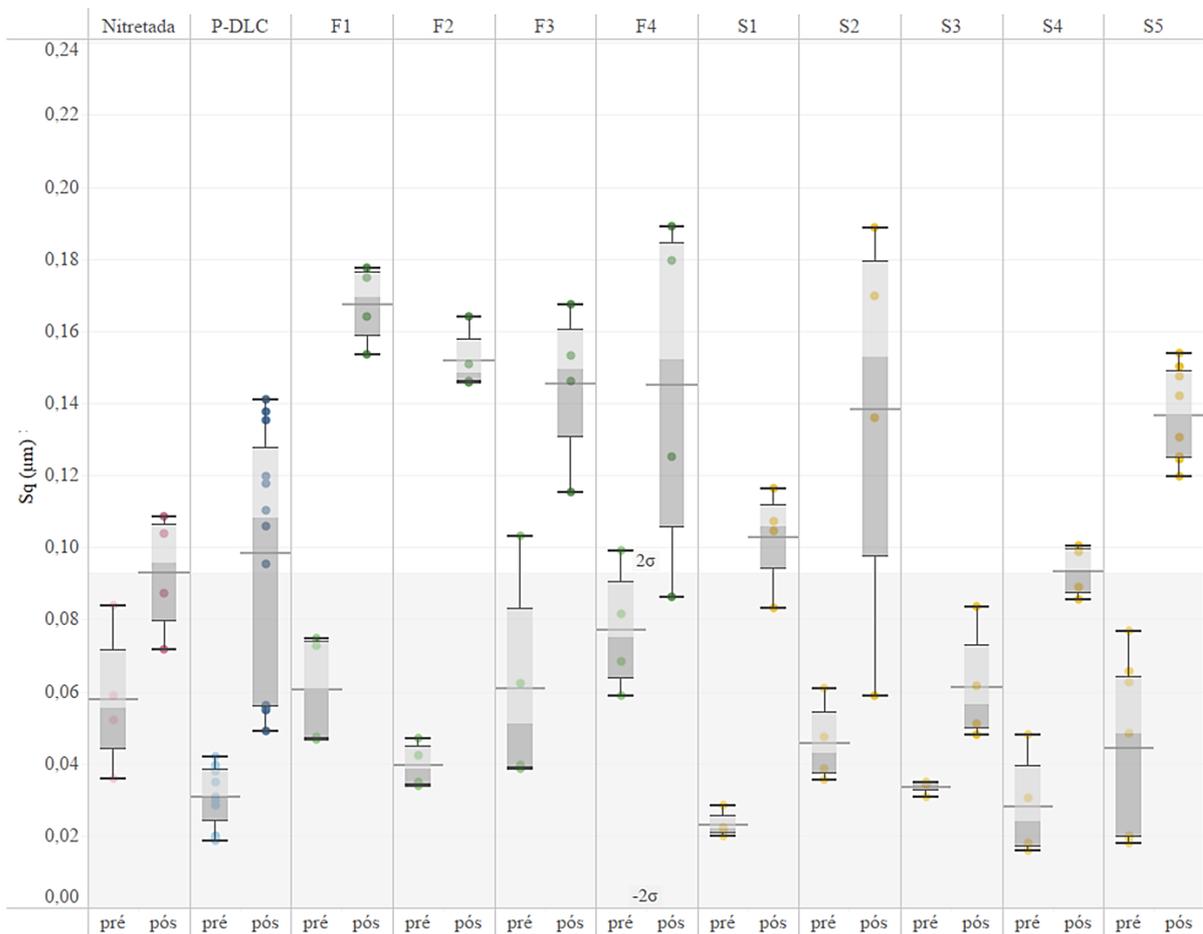
Figura 99 – Variação do parâmetro Sq após deposição para acabamento eletropolido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

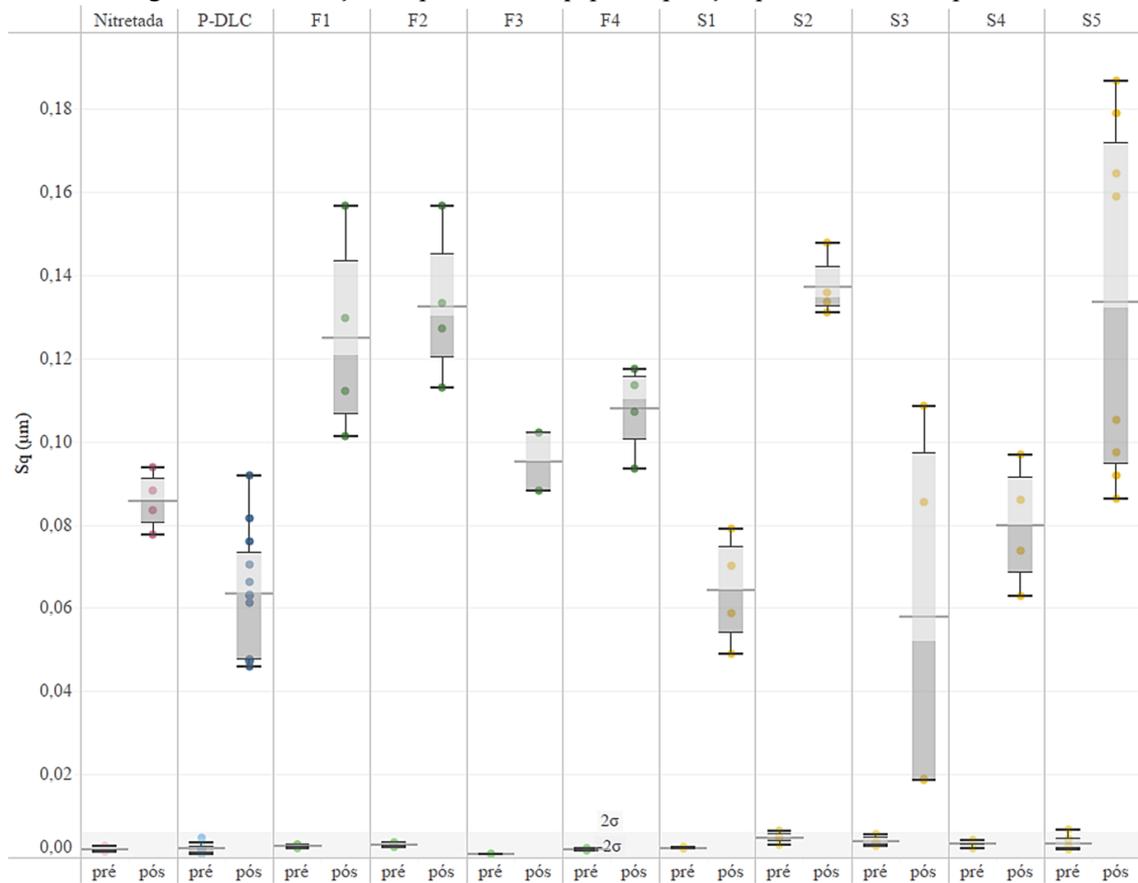
Se o mesmo tipo de análise for feito a partir da Figura 100(Lixado) e Figura 101(Polido), a conclusão seria que após o tratamento as amostras passam a possuir S_q distinto do inicial, pois as novas populações (Tabela 13) não parecem ter influência dos tipos de deposição e sim das alterações causadas pelo processo de nitretação. Como já relatado aqui e em outros trabalhos, os filmes finos tendem a copiar a topografia de substratos rugosos e no caso da nitretação a baixa temperatura, topografias refinadas terão modificações devido à expansão dos grãos e formação de maclas (Seção 5.2.2). Sendo assim, o tipo de filme depositado parece não interferir na rugosidade final obtida, dependendo esta, somente do acabamento e do tratamento termoquímico, quando S_q da superfície for menor que cerca de $0,2 \mu\text{m}$.

Figura 100– Variação do parâmetro S_q após deposição para acabamento lixado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

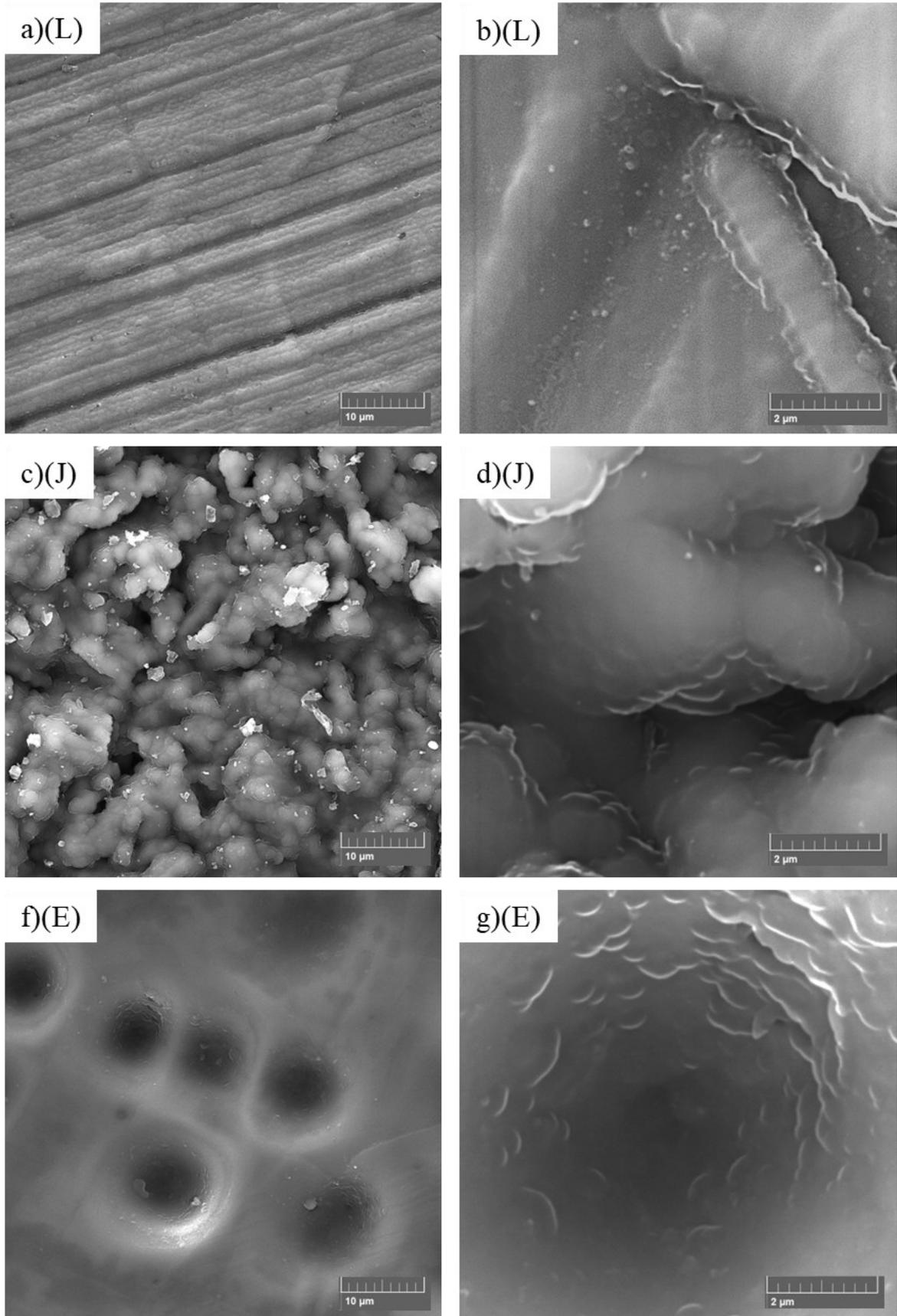
Figura 101 – Variação do parâmetro Sq após deposição para acabamento polido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Procurando compreender variações morfológicas, devido a resolução lateral limitada da técnica de interferometria, foram obtidas imagens de MEV de forma a observar os filmes em resoluções menores que a do interferômetro. A Figura 102 traz os detalhes morfológicos das superfícies com o filme padrão para cada acabamento. Percebe-se que à nível micrométrico e sub micrométrico o filme é formado por pequenas ilhas na faixa de 0,4 μm que copiam o acabamento formando uma superfície suave com pequenos nódulos. Tais nódulos ou ilhas são observados em diversos trabalhos e se formam devido à baixa mobilidade do filme durante o processo de deposição (Abegunde *et al.*, 2019; Bi *et al.*, 2019; Kajikawa, 2011; Robertson, 2002; Zhang *et al.*, 2018a, 2018b).

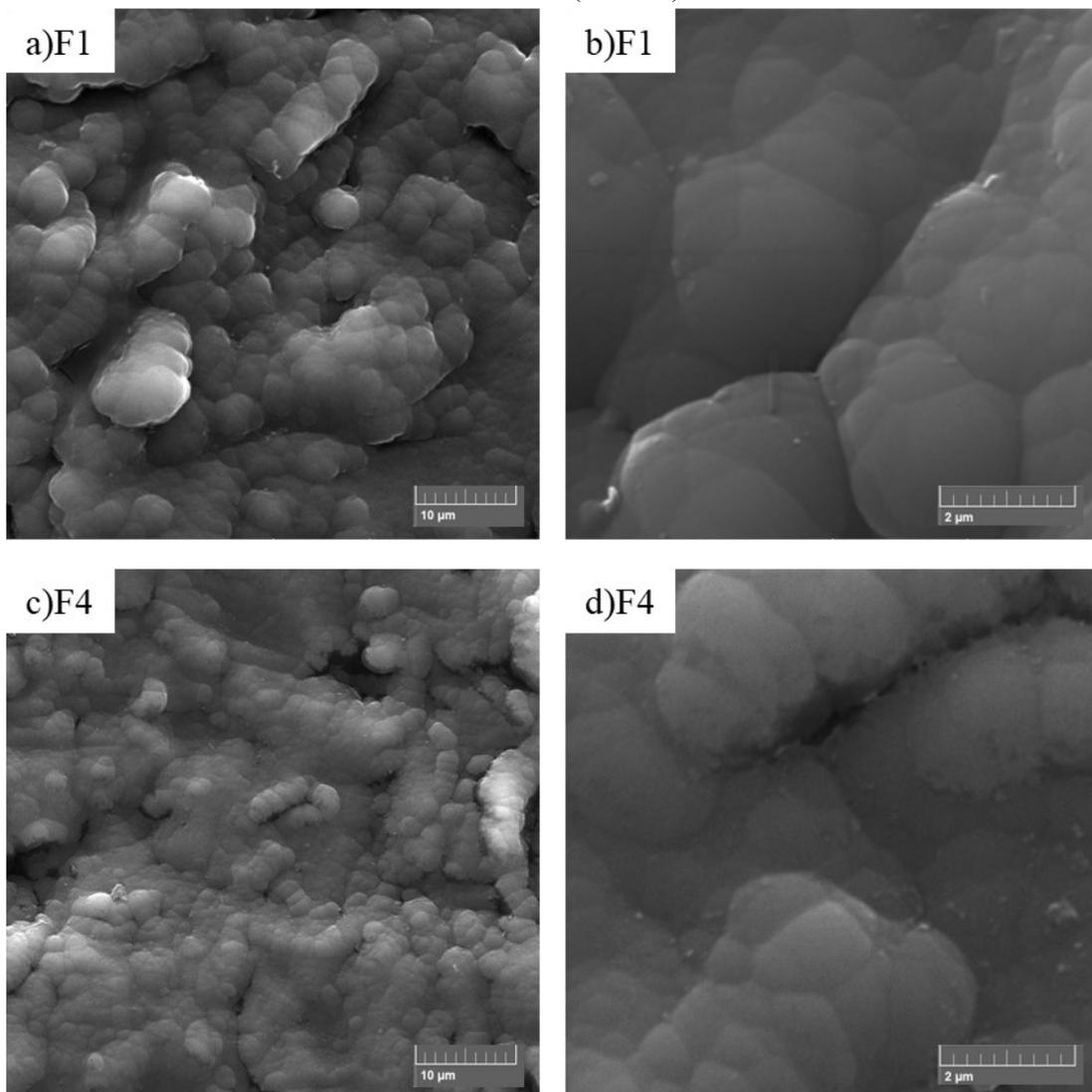
Figura 102 – Detalhes topográficos das superfícies com P-DLC. Aspecto geral (à esquerda) e detalhamento (à direita). Acabamento lixado (a-b), jateado (c-d) e eletropolido (e-f).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 103 e Figura 104 são apresentados detalhes das superfícies jateadas de flúor e silício, respectivamente. Observa-se que o tamanho das ilhas parece ter correlação com a taxa de deposição, onde ilhas maiores, de até 2 μm são observadas para as condições com maior taxa de deposição. O crescimento destas ilhas, apesar de não levar a uma alteração estatística da rugosidade quando observadas as condições pré e pós deposição, parece alterar e suavizar as superfícies jateadas.

Figura 103 – Detalhes topográficos das superfícies jateadas com DLC-F. Aspecto geral (à esquerda) e detalhamento (à direita).

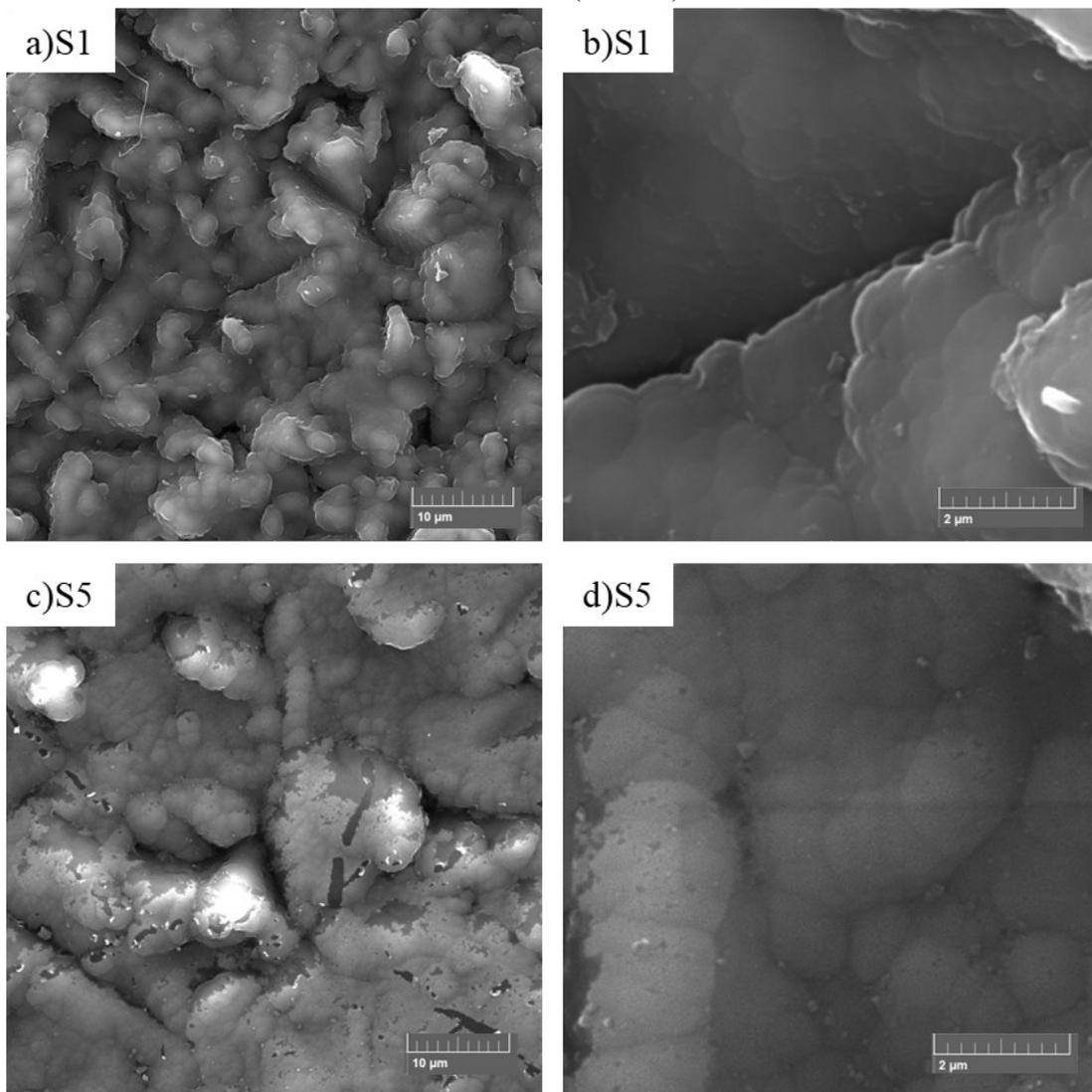


Fonte: Elaborado pelo autor.

A mudança morfológica das superfícies, indica que a descrição quantitativa não foi capaz de oferecer uma descrição topográfica completa devido à limitada resolução lateral da

técnica utilizada na medição. Uma forma de se obter dados mais precisos passa pela combinação de medidas com diferentes escalas, normalmente são utilizadas medidas a partir da técnica de microscopia de força atômica. Outra via é apresentada por Zhou *et al.* (2022) que revisam métodos de avaliação da topografia de filmes finos utilizando dimensões fractais. Processos de deposição química foram estudados desta forma, mostrando que o modelo tem utilidade na descrição topográfica, devido as características de nucleação e crescimento dos filmes que levam a formação de aglomerados tipo ilha altamente dependentes das condições de deposição, como observado nas imagens de MEV. Tălu *et al.* (2018 e 2016) descreve superfícies de filmes a-C:H com nanopartículas a partir deste modelo, obtendo informações mais precisas de rugosidade.

Figura 104 – Detalhes topográficos das superfícies jateadas com DLC-Si. Aspecto geral (à esquerda) e detalhamento (à direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.5 Energia livre de superfície dos filmes

Como já exposto, a energia livre de superfície é uma propriedade que depende não só da natureza química do material, mas também da topografia da superfície. Desta forma, as medidas de gota sésil foram realizadas em todas as 40 combinações de filmes DLC e topografia. Para referência, também são trazidos os dados para o aço inoxidável.

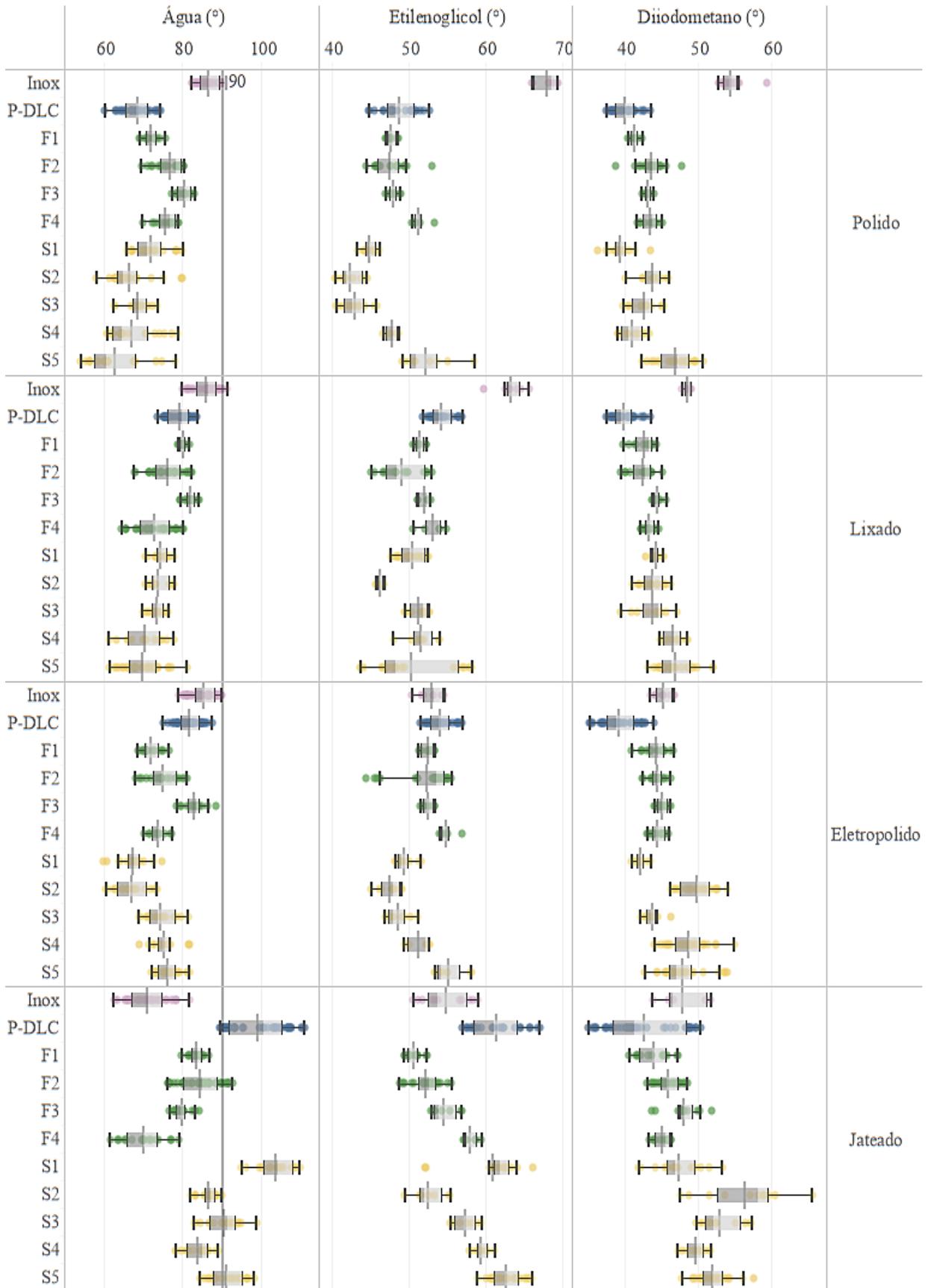
A primeira observação a ser feita a partir da Figura 105 trata-se da evolução do ângulo de contato com o aumento da rugosidade. Segundo o modelo de Wenzel (1936), descrito pela Equação 5.2, com o aumento da rugosidade se tem um aumento da característica de espalhamento do líquido. Este efeito pode ser verificado para aço inoxidável com mais detalhes no Apêndice C e é reportado para inúmeros casos, ainda que o parâmetro de rugosidade de Wenzel (R) utilizado para cada trabalho seja diferente, ele deveria corresponder ao parâmetro Sdr , de área desenvolvida, definido na seção 4.5.3 (Herz; Malayeri; Müller-Steinhagen, 2008; Jardim *et al.*, 2016; Koch; Amirfazli; Elliott, 2014; Kuznetsov *et al.*, 2021).

$$\cos\theta_W = R \cdot \cos\theta_Y = Sdr \cdot \cos\theta_Y \quad (5.2)$$

Sabe-se que os valores de Sdr , após a deposição (Tabela 13), apesar de aumentarem com a rugosidade, não ultrapassam 10% e que provavelmente a área desenvolvida real é muito maior, levando em consideração a morfologia gerada pela deposição. Possivelmente o modelo de Singh *et al.* (2017) que corrige para superfícies com dimensões fractais, como as geradas por filmes finos depositados por PECVD, descreveria melhor o aumento de área causado pela morfologia dos filmes, assim como a observação em maiores resoluções forneceria maiores valores de Sdr . Entretanto, para os filmes DLC o comportamento de molhabilidade não segue esse modelo; pode ser observado que para os filmes jateados há inclusive o comportamento hidrofóbico de algumas superfícies, mesmo que no acabamento polido todos os filmes tenham tido comportamento hidrofílico.

Desta forma, o comportamento geral dos filmes de DLC parece ser regido pelo modelo de Cassie e Baxter (1944), onde bolsões de ar ficam presos entre a gota e a superfície, fazendo com que o aumento da rugosidade leve necessariamente a uma menor molhabilidade. Neste modelo a molhabilidade observada passa a ser proporcional a fração de área molhada de fato (f) (Equação 5.3).

Figura 105 – Ângulos de contato das superfícies medidos para cada líquido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\cos\theta_C = (\cos\theta_Y + 1)f - 1 \quad (5.3)$$

Isto implica no fato de que mesmo para o acabamento polido, pode-se estar observando ângulos diferente daqueles fornecidos por uma superfície lisa com a composição do filme amorfo e que para todos os cálculos de energia livre de superfície se está observando a combinação de rugosidade e composição, mesmo no acabamento polido. Ainda que as superfícies não sejam homogêneas, a combinação de textura de ilhas com textura do acabamento parece ter induzido estruturas hierárquicas que modificam o avanço dos líquidos gerando efeito análogo ao efeito lótus (Bhushan; Jung; Koch, 2009; Quéré, 2008). Afferrante e Carbone (2015) fazem uma análise estatística para definir a fração de contato efetiva em texturas não homogêneas.

Utilizando os ângulos de molhamento, foram calculadas as energias livre de superfície do material através o modelo OWRK, água-diiodometano (A-D) e água-etileno glicol (A-E), e o modelo de vOCG, que utiliza os três líquidos e permite a separação da componente polar em componente ácida e base. Os valores obtidos a partir dos três cálculos estão apresentados na Tabela 14, a qual apresenta a energia livre total. Sabendo que os valores de componente dispersiva são idênticos para todos os métodos de avaliação, pois o único líquido totalmente dispersivo utilizado foi o diiodometano, percebe-se que houve grande variação da componente polar, mostrada na Tabela 15.

Todavia, através das médias pode-se perceber que a variação de ELS das combinações de filme e rugosidade geraram um intervalo de 32 a 44 mN/m. Para a componente dispersiva os valores vão de 30 a 40 mN/m e para a componente polar de 0,4 a 6 mN/m. A variação de componente polar foi a maior entre as condições e quando observados os valores obtidos a partir do método OWRK A-D, são observadas diferenças ainda maiores, de 0,2 a 12 mN/m.

Tais variações da energia são observadas em estudos, que utilizam diferentes combinações de líquidos e métodos, e a solução para melhor determinação da ELS passa pela combinação da utilização do método de vOCG com a utilização de até 5 líquidos (Gindl *et al.*, 2001; Hejda; Sola; KousaL, 2010; Shimizu; Demarquette, 2000; Della Volpe *et al.*, 2004; Rudawska; Jacniacka, 2018). Isto permitiria a obter um valor mais preciso, não só da energia total, mas, também, das componentes, o que permite uma melhor compreensão dos fenômenos de adesão e molhamento.

Tabela 14 – Energias livres de superfície para as combinações estudadas, em mN/m e em ordem crescente.

Material	Acabamento	OWRK A-D		OWRK E-D		vOCG		Média Geral	
		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Inox	Polido	35.0	1.0	32.4	0.5	33.0	1.2	33.5	1.5
S2	Jateado	33.6	2.1	34.6	1.8	33.3	2.2	33.8	2.1
S5	Jateado	34.6	1.5	34.0	1.0	33.8	1.1	34.1	1.3
S3	Jateado	34.8	1.0	35.0	1.0	34.4	1.5	34.7	1.2
S4	Jateado	37.7	1.2	35.5	0.6	35.4	0.7	36.2	1.4
Inox	Lixado	37.8	1.0	35.6	0.2	35.6	0.6	36.3	1.2
S1	Jateado	36.2	2.0	36.8	1.8	37.2	2.0	36.8	1.9
F3	Jateado	40.0	1.3	37.4	1.0	37.2	0.9	38.2	1.7
S5	Eletropolido	41.8	0.8	37.4	1.1	36.8	1.0	38.6	2.4
P-DLC	Jateado	38.8	2.2	38.5	2.5	39.0	3.0	38.8	2.6
Inox	Eletropolido	39.4	1.0	38.7	0.5	38.5	0.6	38.9	0.8
F2	Jateado	39.8	1.7	38.7	0.7	38.5	0.9	39.0	1.3
S4	Eletropolido	41.7	1.5	37.8	0.9	37.4	0.7	39.0	2.2
F3	Eletropolido	40.2	0.9	38.9	0.3	38.8	0.4	39.3	0.9
Inox	Jateado	44.0	2.4	37.3	1.3	37.4	2.2	39.6	3.7
F3	Lixado	40.9	0.5	39.3	0.3	39.3	0.2	39.8	0.8
F1	Jateado	40.5	1.1	39.8	0.8	39.6	0.9	40.0	1.0
F4	Eletropolido	43.9	1.1	38.7	0.5	37.9	0.7	40.1	2.8
S4	Lixado	44.5	2.5	38.4	0.5	37.7	0.5	40.2	3.4
S1	Lixado	43.7	0.8	39.6	0.4	39.2	0.4	40.4	1.9
S2	Eletropolido	45.1	1.9	38.4	0.8	37.8	0.4	40.4	3.6
F2	Eletropolido	43.6	1.7	39.2	0.8	38.6	0.9	40.5	2.5
F1	Lixado	42.1	0.6	40.0	0.5	39.9	0.5	40.7	1.1
S3	Lixado	44.3	0.7	39.6	0.9	38.9	0.8	40.7	2.4
F1	Eletropolido	44.8	1.1	39.2	0.7	38.2	0.6	40.7	3.0
S5	Lixado	44.9	2.5	39.0	1.5	38.4	1.5	40.8	3.5
F4	Polido	43.4	0.9	39.8	0.4	39.4	0.3	40.9	1.9
F3	Polido	41.8	0.7	40.6	0.2	40.5	0.2	40.9	0.7
F4	Jateado	45.3	2.5	37.9	0.4	39.9	2.8	41.1	3.8
F4	Lixado	44.9	2.1	39.5	0.4	38.8	0.5	41.1	3.0
S3	Eletropolido	43.9	1.7	40.2	0.4	39.9	0.3	41.2	2.0
F2	Polido	43.2	1.7	40.5	0.9	40.4	0.8	41.4	1.8
S5	Polido	48.2	4.5	38.3	1.2	37.9	2.4	41.5	5.7
F2	Lixado	43.7	1.7	40.6	0.7	40.4	0.5	41.6	1.9
P-DLC	Lixado	43.6	1.1	40.7	0.6	40.4	0.6	41.6	1.6
P-DLC	Eletropolido	43.1	1.2	40.9	0.9	40.8	1.1	41.6	1.5
S2	Lixado	44.2	1.1	40.8	0.5	40.6	0.5	41.9	1.8
S1	Eletropolido	47.7	1.9	40.6	0.4	39.4	0.5	42.6	3.9
F1	Polido	45.8	1.0	41.3	0.2	40.8	0.2	42.6	2.3
S3	Polido	46.9	1.8	41.8	0.8	41.6	0.8	42.8	2.4
S4	Polido	48.5	2.6	41.4	0.6	40.4	0.5	43.5	4.0
P-DLC	Polido	48.3	1.7	41.6	0.7	40.6	0.8	43.5	3.6
S2	Polido	47.8	2.6	41.8	0.6	41.3	0.5	43.6	3.4
S1	Polido	46.8	1.8	42.6	0.5	42.2	0.3	43.9	2.4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15 – Componentes polares para as combinações estudadas, em mN/m e em ordem crescente.

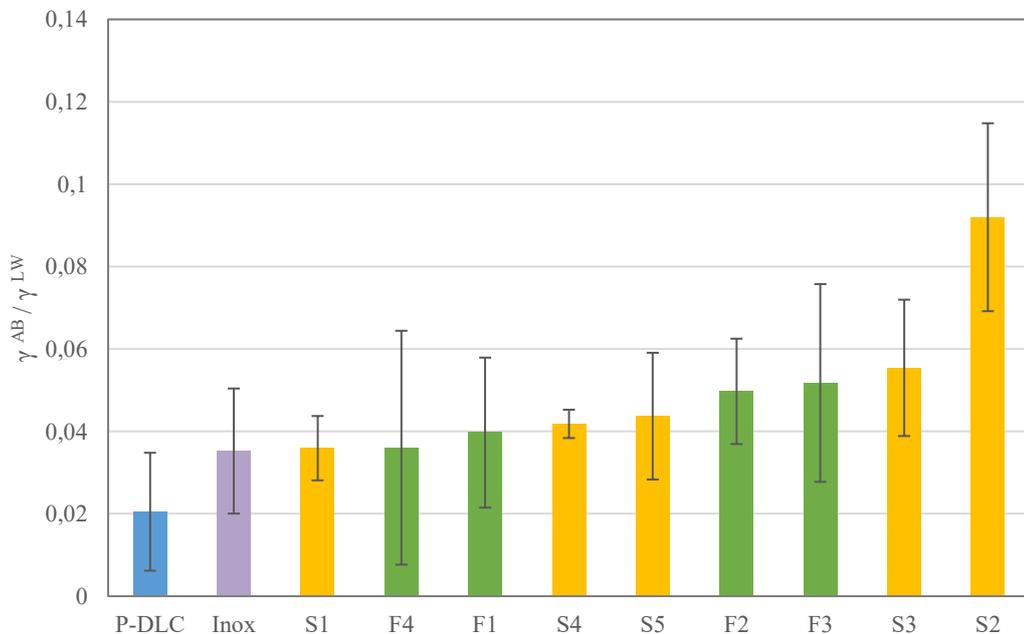
Material	Acabamento	OWRK A-D		OWRK E-D		vOCG		Média Geral	
		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
S1	Jateado	0.2	0.2	0.5	0.5	0.9	0.9	0.6	0.7
P-DLC	Jateado	0.7	0.6	0.4	0.2	0.8	0.6	0.6	0.5
S5	Jateado	1.5	0.8	1.0	0.4	0.8	0.3	1.1	0.6
Inox	Lixado	2.6	0.9	0.5	0.2	0.4	0.4	1.2	1.2
Inox	Polido	3.0	0.9	0.4	0.2	1.0	0.7	1.5	1.3
P-DLC	Eletropolido	3.1	0.9	0.9	0.3	0.8	0.4	1.6	1.2
P-DLC	Lixado	3.8	0.9	0.9	0.3	0.6	0.4	1.8	1.6
S3	Jateado	1.9	1.2	2.1	0.5	1.4	0.6	1.8	0.9
S4	Jateado	3.3	1.1	1.1	0.2	1.0	0.3	1.8	1.3
Inox	Eletropolido	2.5	0.9	1.7	0.3	1.6	0.3	1.9	0.7
F2	Jateado	3.0	1.5	2.0	0.4	1.7	0.5	2.2	1.1
F3	Eletropolido	3.2	0.9	1.8	0.2	1.8	0.2	2.3	0.8
F1	Jateado	2.8	0.5	2.0	0.4	1.9	0.3	2.3	0.6
F3	Lixado	3.4	0.5	1.8	0.2	1.8	0.2	2.3	0.8
F1	Lixado	3.8	0.3	1.7	0.2	1.7	0.3	2.4	1.0
F3	Jateado	4.5	0.8	1.9	0.4	1.7	0.5	2.7	1.4
F4	Eletropolido	6.5	0.9	1.3	0.2	0.5	0.4	2.7	2.7
S1	Lixado	6.2	0.9	2.1	0.3	1.7	0.5	2.8	1.9
F4	Polido	5.4	1.1	1.8	0.3	1.4	0.5	2.9	1.9
F3	Polido	3.7	0.6	2.5	0.2	2.4	0.2	2.9	0.7
S5	Eletropolido	6.1	1.3	1.7	0.5	1.0	0.7	2.9	2.4
S3	Lixado	6.6	1.1	1.9	0.4	1.2	0.8	3.0	2.4
F4	Lixado	6.9	2.1	1.5	0.3	0.7	0.5	3.0	3.0
F2	Eletropolido	6.2	1.8	1.8	0.7	1.2	0.9	3.1	2.5
F2	Lixado	5.4	1.6	2.2	0.5	2.0	0.6	3.2	1.8
F1	Eletropolido	7.3	1.1	1.7	0.2	0.7	0.6	3.2	3.0
S3	Eletropolido	6.2	1.6	2.6	0.4	2.2	0.5	3.5	2.0
F2	Polido	5.4	1.4	2.7	0.5	2.6	0.5	3.6	1.6
F1	Polido	6.8	0.8	2.3	0.2	1.8	0.4	3.6	2.3
S2	Jateado	3.5	1.1	4.5	1.1	3.2	0.8	3.8	1.1
S4	Eletropolido	6.6	1.4	2.6	0.5	2.3	0.8	3.8	2.2
S1	Polido	6.8	1.9	2.6	0.3	2.1	0.6	3.8	2.4
P-DLC	Polido	8.6	1.8	2.0	0.5	1.0	0.7	3.8	3.6
F4	Jateado	8.3	2.4	0.9	0.2	2.8	2.2	4.0	3.7
S1	Eletropolido	9.1	1.8	2.0	0.2	0.8	0.5	4.0	3.9
Inox	Jateado	8.5	2.4	1.8	0.9	2.0	1.2	4.1	3.5
S4	Lixado	8.4	2.4	2.3	0.6	1.6	0.8	4.1	3.4
S2	Lixado	6.5	1.1	3.0	0.3	2.9	0.4	4.1	1.8
S4	Polido	9.3	2.8	2.2	0.3	1.2	0.9	4.2	4.0
S3	Polido	8.6	1.5	3.6	0.5	3.3	0.8	4.6	2.3
S5	Lixado	9.1	2.2	3.2	1.1	2.6	1.3	5.0	3.3
S5	Polido	12.1	3.9	2.2	0.7	1.8	1.4	5.3	5.4
S2	Polido	9.9	2.4	3.9	0.6	3.4	1.0	5.7	3.3
S2	Eletropolido	10.6	2.1	3.9	0.6	3.3	1.0	5.9	3.6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na ausência de outras combinações de líquidos, o valor médio obtidos a partir dos três métodos deve representar bem os valores reais, mas a adição de mais um líquido com caráter polar como o da água, mas com características moleculares mais próximas dos outros líquidos, e.g., peso molecular e, o uso de um segundo líquido totalmente apolar forneceriam resultados ainda melhores.

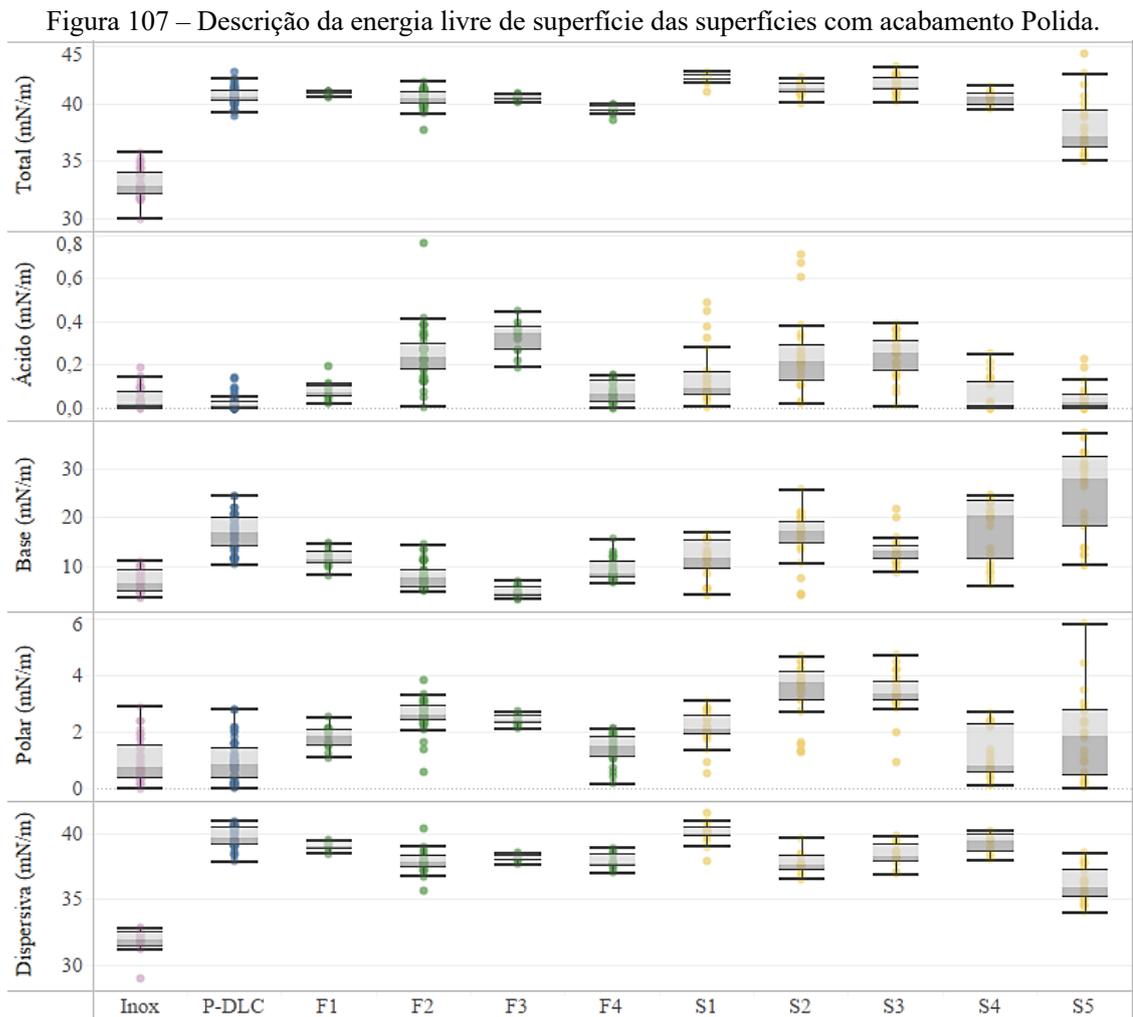
Esta variação da componente polar pode ser importante para se obter efeitos antiadesão no caso da adesão de sais, ou incrustações. Azimi *et al.* (2014) modificando superfícies com diversas com recobrimentos percebe que razões menores entre componente polar e componente dispersiva levam a menor acúmulo de depósitos de sulfeto de cálcio, percebendo que para superfícies que apresentam razão menor que 15% apresentam baixa deposição. Para todas as superfícies são obtidas razões inferiores a 15%, tornando-as boas opções para este tipo de aplicação. Entretanto, no caso dos aços inoxidáveis a evolução da superfície devido à oxidação possivelmente induziria a modificação da energia ao longo do tempo. A Figura 106 apresenta os resultados, mostrando que o DLC não dopado tem desempenho em média superior ao próprio aço inoxidável.

Figura 106 – Razão componente polar por componente dispersiva, valores médios de cada filme considerando todas as rugosidades.



Fonte: Elaborado pelo autor.

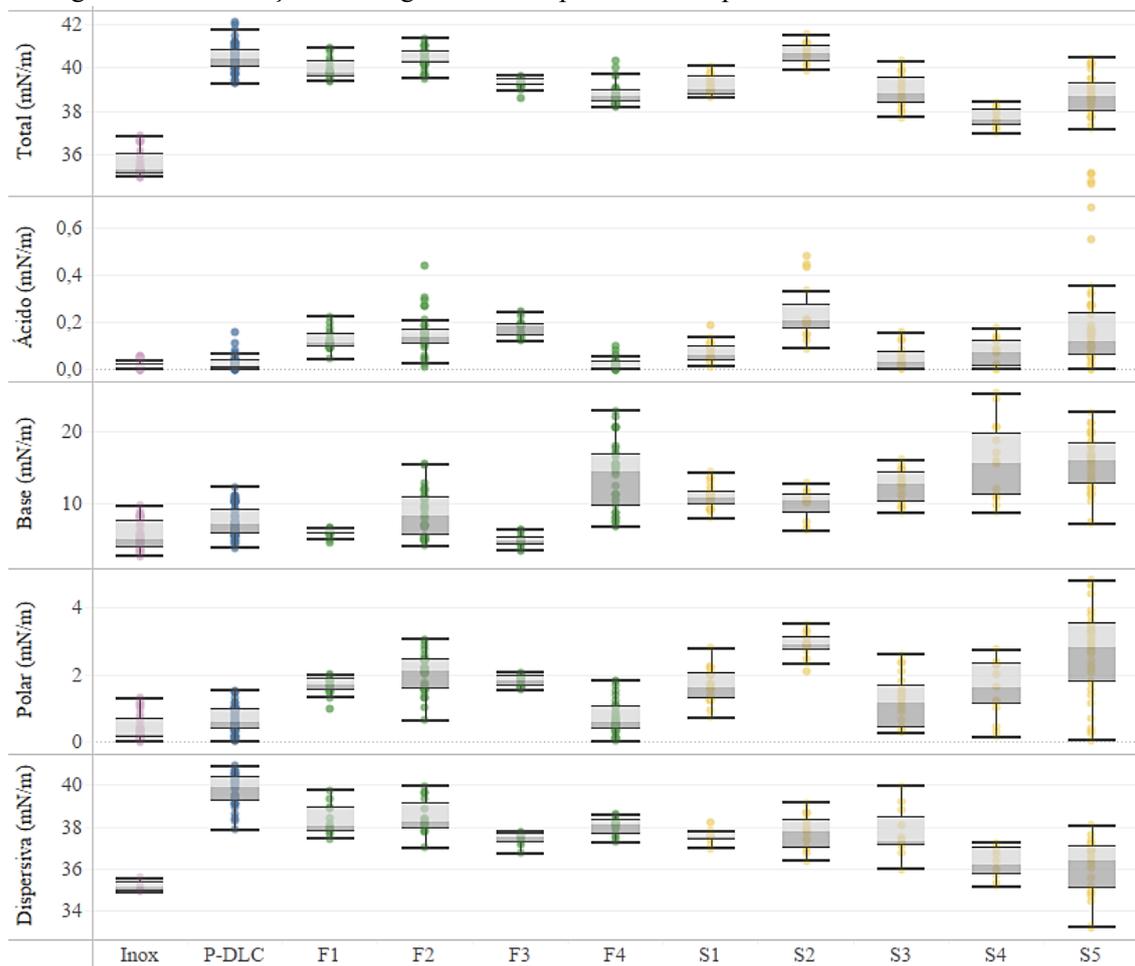
As Figuras 107, 108, 109 e 110 trazem as informações de distribuição e valores das diferentes componentes obtidas pelo método vOCG. Lembra-se que os valores de ELS se tratam da energia livre de superfície aparente, entretanto a correção em função da fração de área de contato efetiva só poderia ser feita conhecendo os valores de uma superfície isenta de textura. De fato, uma análise dos filmes polidos após a deposição poderia ser feita para se obter um ângulo de Young de fato, entretanto o próprio método de remoção da textura poderia implicar em modificações estruturais que alterariam os valores das componentes.



Observando a evolução das componentes com o aumento da rugosidade percebe-se que a modificação mais intensa se dá para componente dispersiva (γ^{LW}), de fato a componente que decai de cerca de 40 mN/m para próximo de 30 mN/m. Essa redução de componente dispersiva em valores absolutos também aponta para aplicações que reduzam a adesão de

compostos inorgânicos como apontado nos trabalhos de Collins (2002), Forster e Bohnet (2000), Zhao e Wang (2005). O uso de texturas para induzir efeito *anti-icing* foi obtido por Liu *et al.* (2020), combinando textura por laser com a gerada pela deposição de DLC fluorados, os autores geraram superfícies super hidrofóbicas e resistentes; atribuindo ao alto teor de flúor adicionado (~35 %at.) capaz de formar alta quantia de ligações CF_x na superfície. Ryu *et al.* (2020) estudaram superfícies a partir de jateamento e deposição de filmes fluorados em trocadores de alumínio e conseguiram triplicar o coeficiente de troca de calor devido à menor condensação de água

Figura 108 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Lixado.

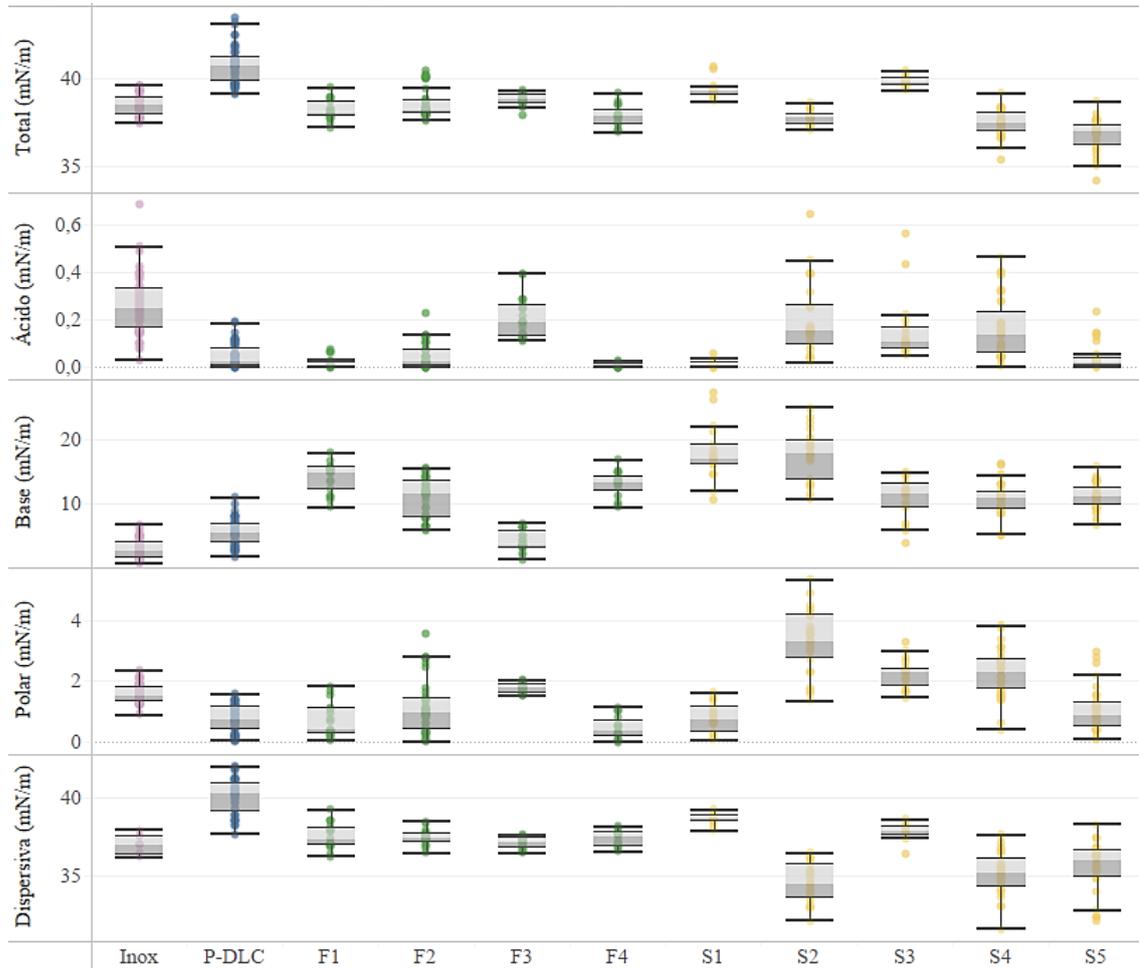


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que as componentes polares totais, variam majoritariamente entre valores próximos de 1 até 6 mN/m, havendo modificação principalmente na componente básica, que vai de valores de até 30mN/m para menores que 5mN/m. A maximização da componente polar básica junto da redução ELS total leva à redução da adesão de bactérias (Liu *et al.*, 2008; Liu;

Zhao (2005). A relação entre energia dispersiva e componentes polares de filmes DLC também pode modificar o comportamento de lubrificantes como observado por Kalin e Polajnar (2013).

Figura 109 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Eletropolido.



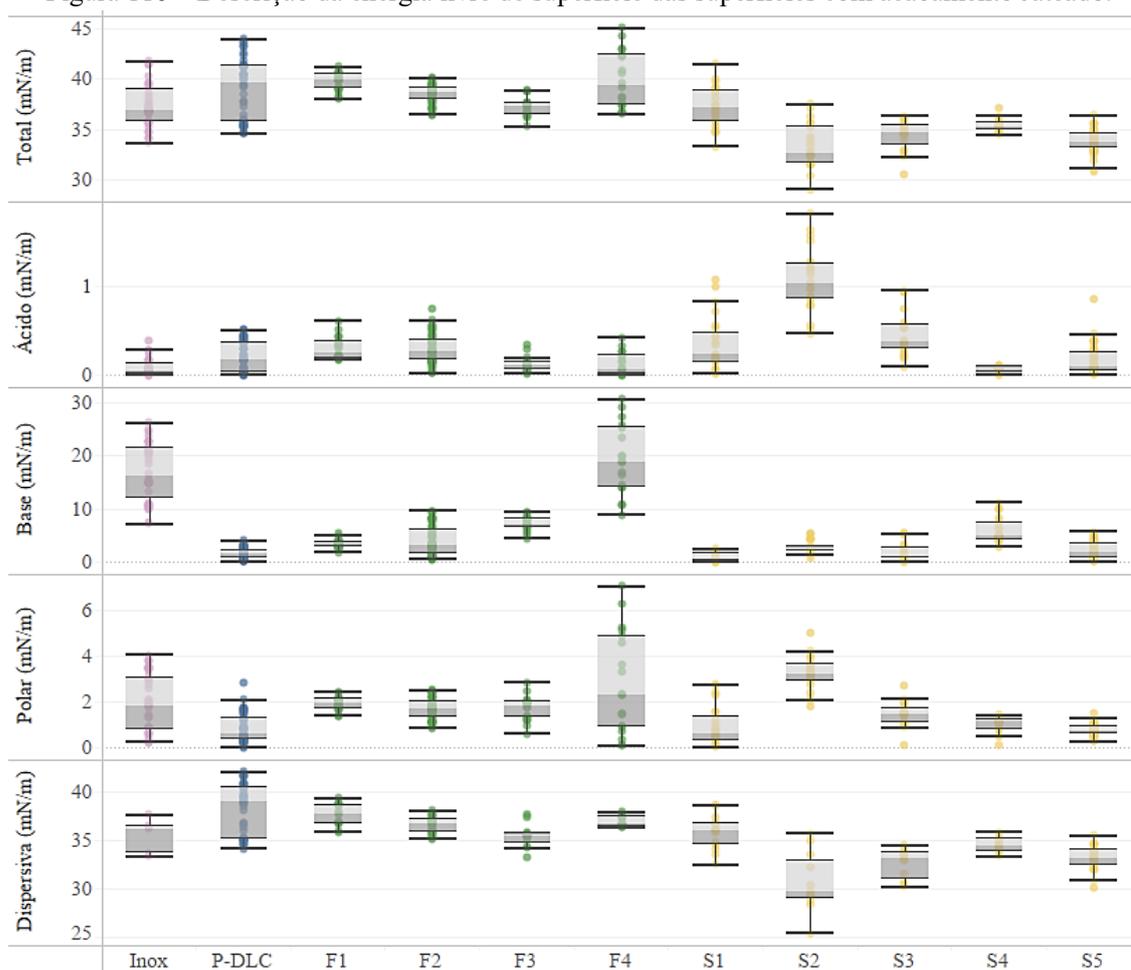
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, ao se observarem os efeitos das adições dos elementos dopantes, percebe-se que a adição de diferentes teores de flúor leva a reduções muito pequenas de energia, sendo as componentes controladas basicamente pela rugosidade. Isto pode ser atribuído à intensa presença de estrutura grafíticas e o baixo teor de flúor, uma vez que o flúor presente pode estar mais ligado às terminações dos clusters de grafite (gerando grupos CF) e pouco presente na estrutura sp^3 , considerando que os grupos CF_x são mais efetivos para gerar reduções na ELS (Butter *et al.*, 1997; Sharifahmadian *et al.*, 2023; Trojan; Grischke; Dimigen, 1994).

O comportamento da ELS dos filmes dopados com silício possui maior variação, onde a elevação do teor leva, geralmente, a uma redução da energia dispersiva. A componente ácida parece passar por um máximo entre S2 e S3, ainda que corresponda a uma fração pequena da

energia total. Já a componente básica parece evoluir de forma não monotônica, possivelmente relacionada com as modificações estruturais percebidas. De forma que o teor de oxigênio e hidrogênio são importantes para determinar a formação de nanocompósitos e de redes SiOx e por consequência modificarão as componentes. Segundo a literatura, a hidrofobicidade de filmes com silício e oxigênio é obtida mais facilmente quando é aumentada a relação entre eles (Meškinis; Tamulevičienė, 2011).

Figura 110 – Descrição da energia livre de superfície das superfícies com acabamento Jateado.

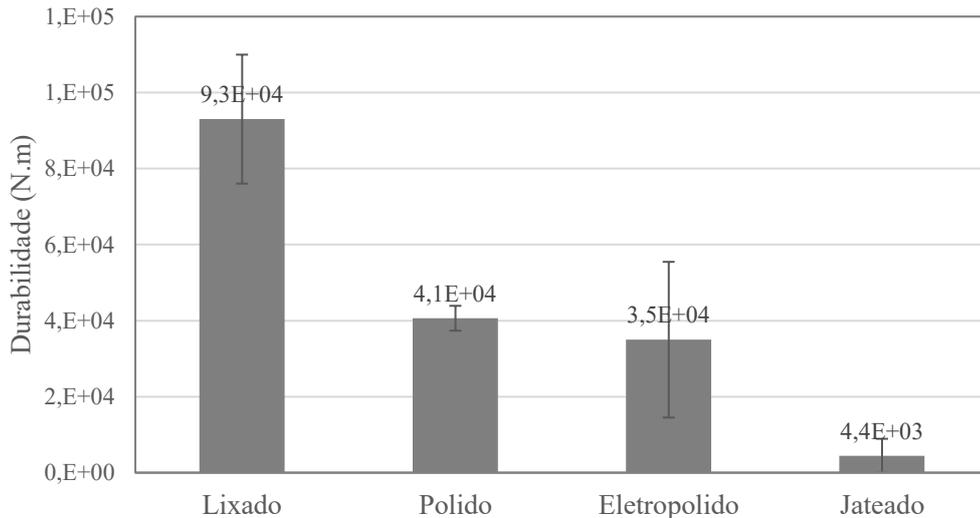


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.6 Propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes

Primeiramente, foi realizada uma varredura do desempenho do P-DLC para todos os acabamentos, a Figura 111, apresenta os dados de durabilidade para os quatro acabamentos e mostra o desempenho superior do acabamento lixado frente aos outros acabamentos.

Figura 111 – Durabilidade média obtida para filmes P-DLC com diferentes topografias.



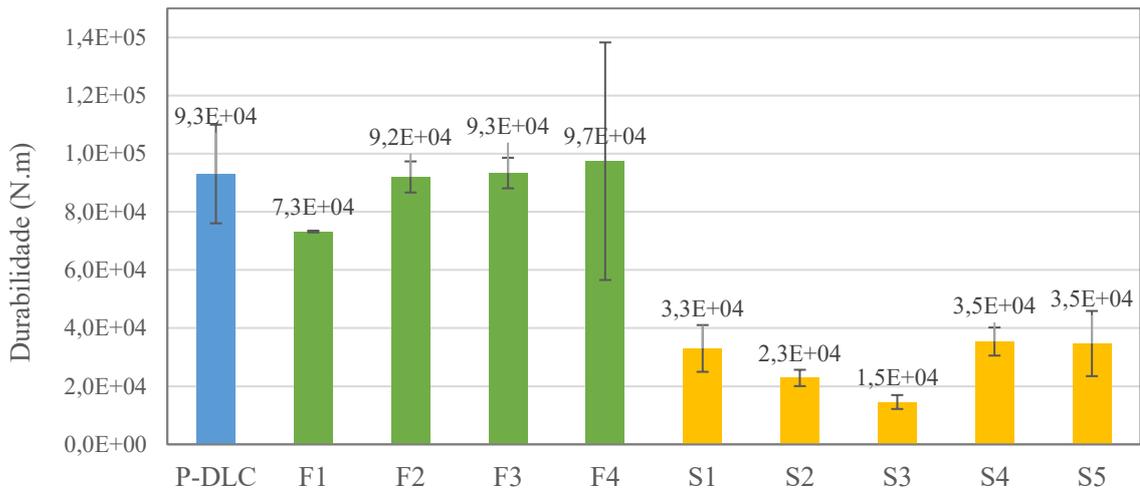
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes de atrito médios medidos durante os ensaios de durabilidade dos filmes DLC foram de 0,08 para o acabamento polido, 0,13 para eletropolido, 0,14 para lixado e 0,17 para o acabamento mais rugoso, jateado.

Para se obter uma comparação inicial entre os filmes, testes de durabilidade foram realizados em todos os filmes no acabamento lixado, uma vez que esse acabamento apresenta desempenho máximo de durabilidade para o DLC de referência (P-DLC), este comportamento se repetiu em outros trabalhos do grupo (Soprano, 2016; Vicente, 2022).

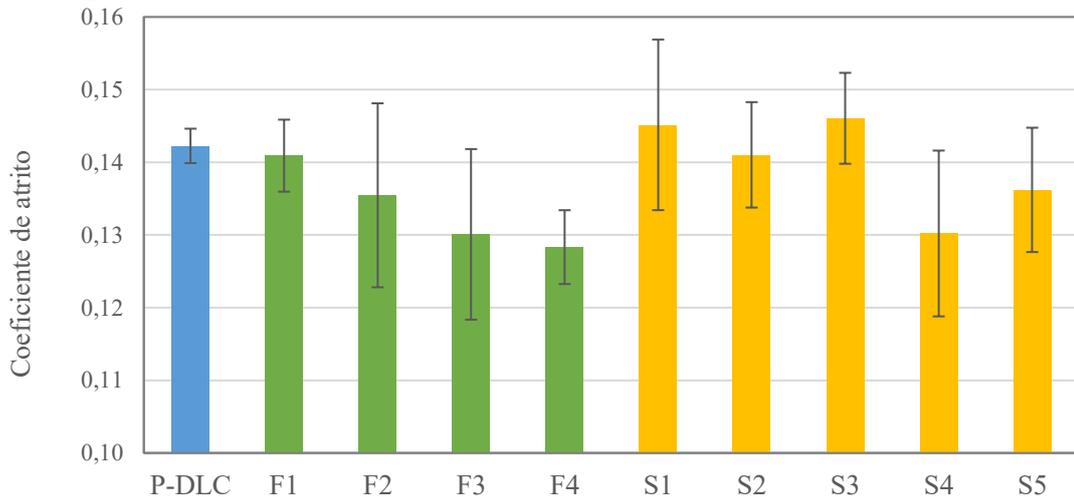
A Figura 112 traz a comparação entre os resultados de durabilidade para os filmes dopados em acabamento lixado. Apenas para fins investigativos são apresentados os coeficientes de atrito médio para cada filme no acabamento lixado na Figura 113, o COF neste caso foi calculado a partir da média de todos os dados coletados com valores menores que 0,2.

Figura 112 – Durabilidade média obtida para os filmes dopados com acabamento lixado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 113 – Coeficientes de atrito médios obtidos durante os ensaios de durabilidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os filmes com flúor apresentam durabilidade similar ao do filme padrão, mesmo tendo dureza inferior, e que os filmes ricos em silício apresentam durabilidade inferior, sendo em média 30% da obtida para P-DLC, tendo um mínimo em S3. O comportamento dos filmes com silício parece ter relação com o coeficiente de fragilidade (H^3/E^2) apresentado na Figura 97.

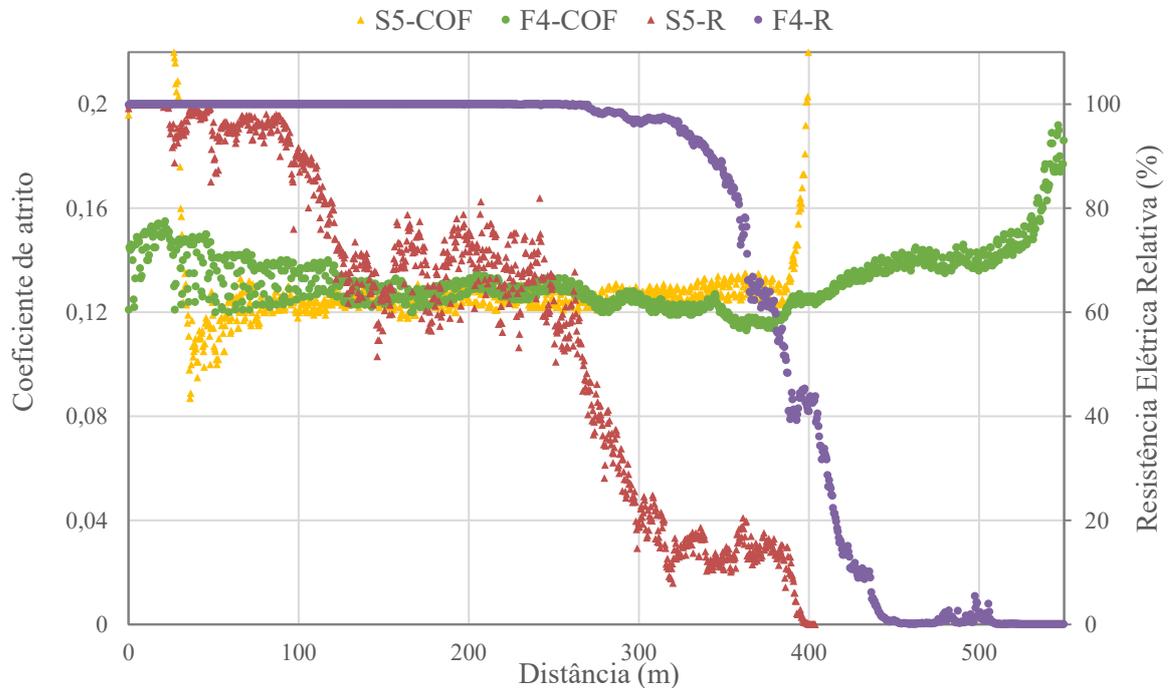
Para a adição de flúor, o coeficiente H^3/E^2 mostra que o filme com menor fragilidade é F4, entretanto o desempenho parece estabilizar a partir de F2, possivelmente isto se dá por um balanço entre dureza e a diminuição do coeficiente de atrito, como sugerem os valores médios da Figura 113. As amostras S4 e S5 apresentam coeficiente de atrito tão baixos quando F4, de cerca de 0,13. Mostrando que a mudança estrutural que ocorre entre S3 e S4 leva a uma

recuperação parcial do desempenho tribológico, com a capacidade de reduzir o coeficiente de atrito como descrito pela literatura (Lanigan *et al.*, 2015; Oguri; Arai, 1992; Peng *et al.*, 2023).

Para comparação é apresentada na Figura 114 a evolução do coeficiente de atrito e da resistência relativa para as superfícies F4 e S5. Fica claro que apesar do baixo coeficiente de atrito, que estabiliza em 0,12 durante boa parte do ensaio, os filmes possuem comportamento distintos, para S5 a resistência decai a partir do início do ensaio, assim como o coeficiente de atrito inicia em valores altos. Enquanto F4 é capaz de manter o completo isolamento até uma distância percorrida de 300 m. Estes comportamentos diferentes indicam que o mecanismo de formação da tribocamada é diferente para os dois casos.

Para aprofundar os resultados de desempenho tribológico nas diferentes topografias, lixada, eletropolida e jateada, foram escolhidos os ciclos F1, F4, S4 e S5, baseado na variação de propriedades mecânicas e nos resultados de durabilidade. Metodologia similar ao capítulo anterior foi aplicada, sendo os ensaios de resistência ao deslocamento e de desgaste com carga fixa realizados da mesma forma.

Figura 114 – Evolução da resistência e coeficiente de atrito em ensaio de durabilidade para os filmes F4 e S5.

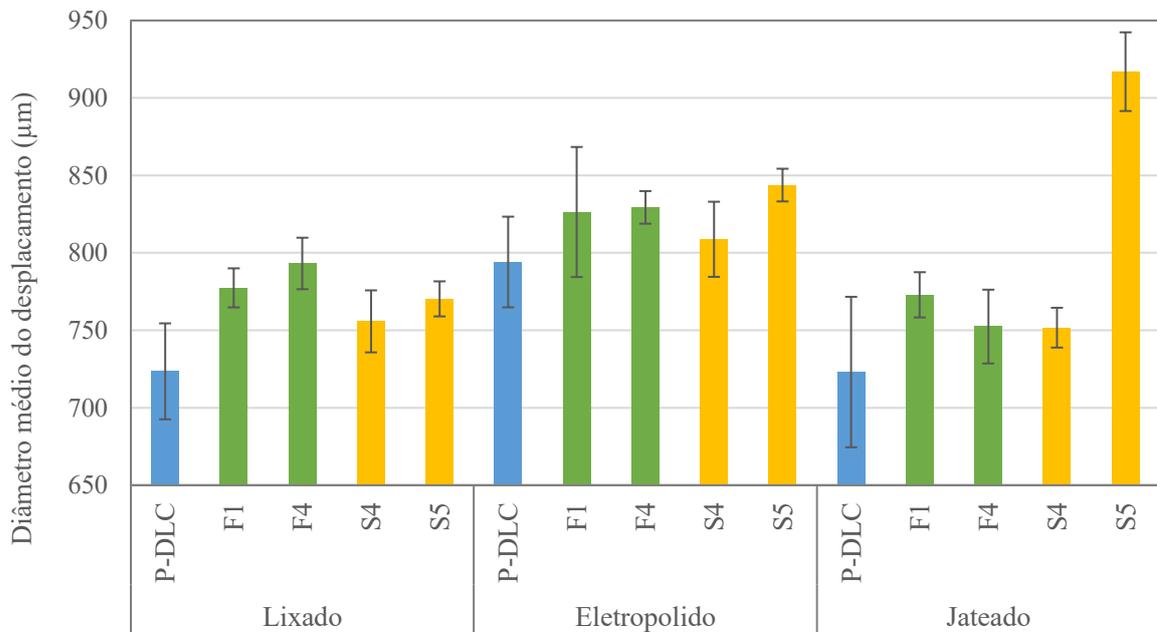


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados dos testes de resistência ao deslocamento considerando o diâmetro, Figura 115, e a área deslocada, Figura 116, mostram uma tendência similar aos obtidos anteriormente quando comparados os acabamentos lixado e eletropolido, observando-se que o aumento de rugosidade aumenta a área e o diâmetro da região que contém os deslocamentos. Para compreender o efeito no acabamento jateado é necessário compreender que a superfície irregular torna difícil a aquisição de imagens com contraste suficiente para a determinação, principalmente, da área deslocada. O uso de luz polarizada pode auxiliar na determinação dos defeitos, mas devido ao baixo contraste e difícil detecção de defeitos menores, julga-se válida uma avaliação comparativa entre amostras do próprio acabamento e não entre os outros acabamentos.

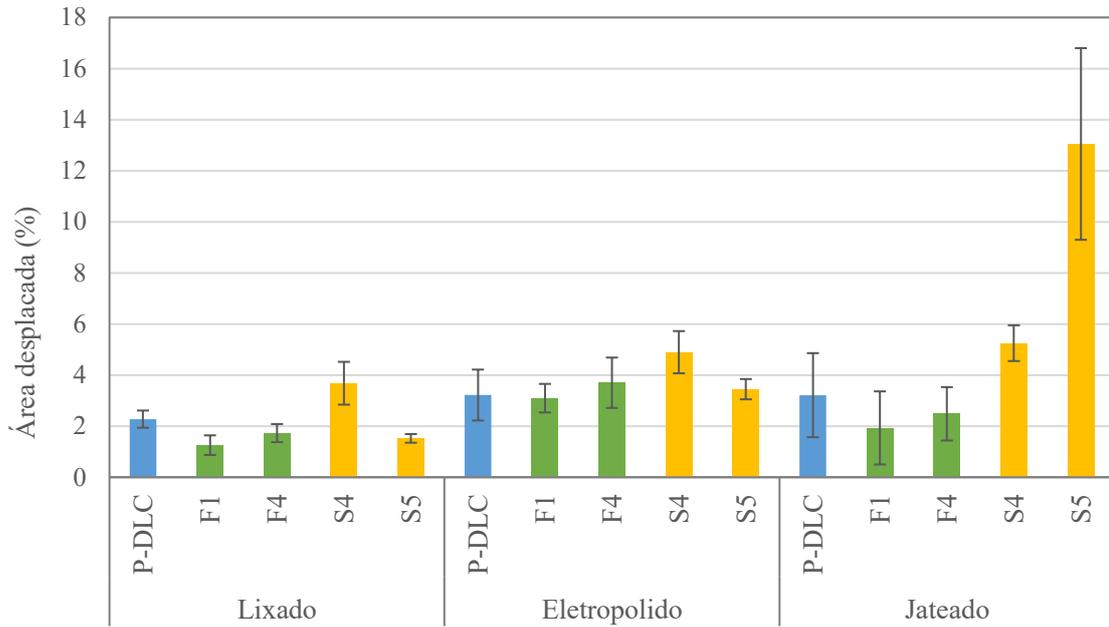
O método de contabilização de área parece apresentar resultados mais precisos frente ao de diâmetro máximo. Esta conclusão vem da observação do comportamento antagônico das medidas das amostras F1 e F4 frente aos de S4 e S5 e dos detalhes das imediações das indentações mostrados nas Figuras 117, 118 e 119. Para as amostras fluoradas os deslocamentos acontecem em pequenas porções e com menor continuidade, mostrando que as medidas de área descrevem melhor a resistência ao deslocamento.

Figura 115 – Diâmetro médio do deslocamento gerado pelo ensaio de resistência ao deslocamento para seleção de filmes.



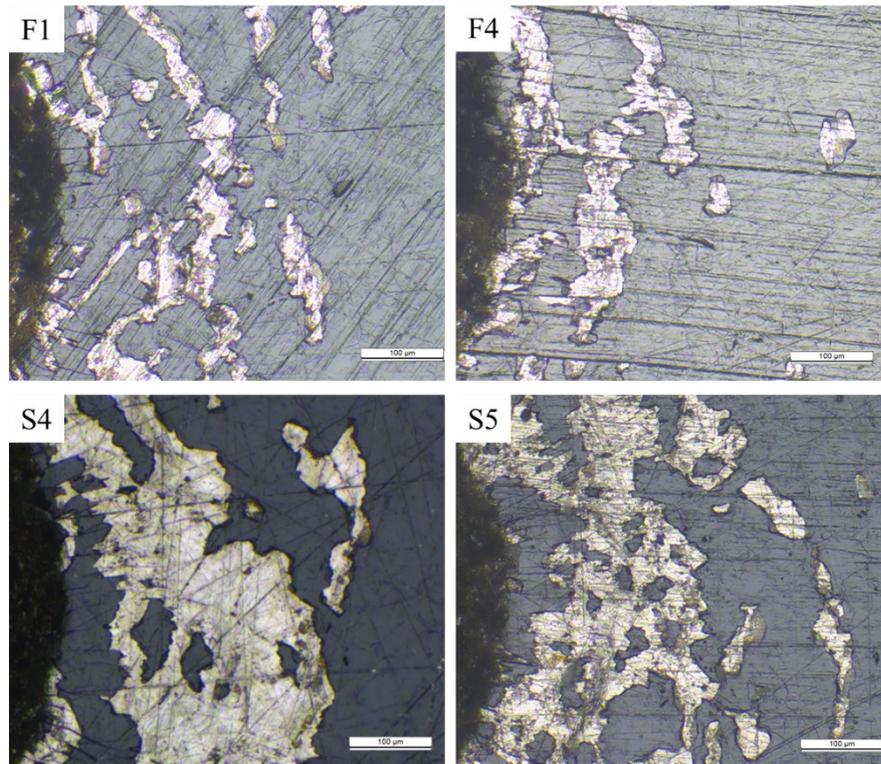
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 116 – Área deslocada após ensaio de resistência ao deslocamento para seleção de filmes.



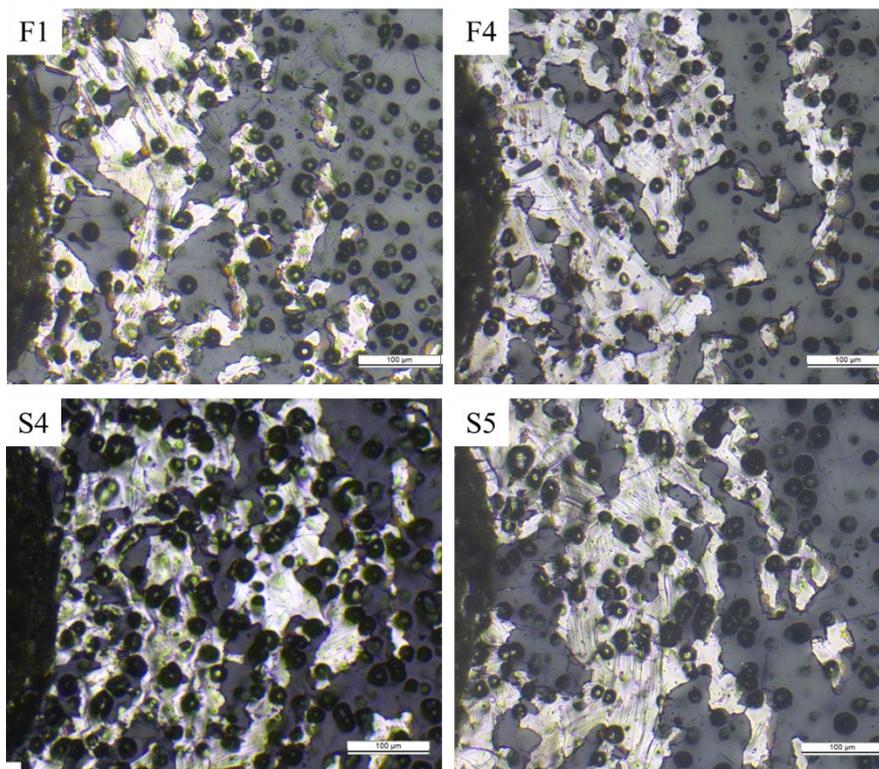
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 117 – Destaque da região deslocada para acabamento lixado.



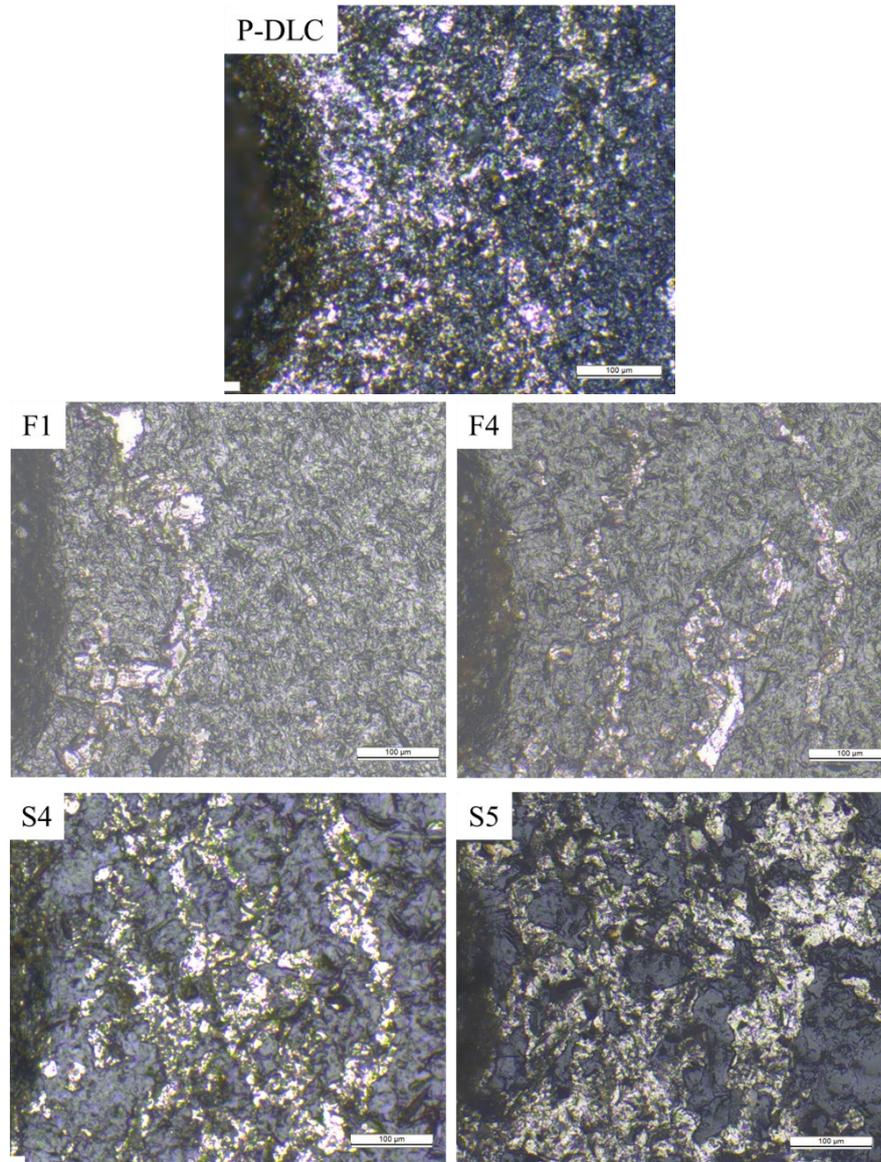
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 118 – Destaque da região deslocada para acabamento eletropolido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 119 – Destaque da região deslocada para acabamento jateado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dadas as observações feitas durante o trabalho, percebe-se que a área deslocada após as indentações depende das propriedades mecânicas do filme e da rugosidade da superfície, quando fixadas variáveis como adesão química e rigidez do substrato. Quando comparados à mecânica da fratura, a rugosidade da superfície poderia ser entendida como um concentrador de tensão pré-existente, de forma que uma rugosidade maior, implica maior quantidade de defeitos pré-existentes e menor tenacidade a fratura. Todavia, é necessário perceber que este efeito da rugosidade, compete com o efeito de ancoramento mecânico, e ao que parece, rugosidades similares às da condição lixada (L), promovem um ponto ótimo no sentido de resistência ao deslocamento.

A Expressão 5.4 sugere um modelo amplo para o entendimento e desenho de sistemas de filmes finos depositados sobre uma camada de suporte, onde a resistência ao deslocamento é inversa à área deslocada durante o teste feito com indentações Rockwell C.

$$R. Desplacamento \propto F_{interface} + F_{suporte} + F_{filme} \quad (5.4)$$

Observando o conjunto de dados, parecem ter efeito na estabilidade mecânica do filme três fatores (F), o primeiro ligado à resistência da interface que poderia ser descrita pela interação química entre substrato e filme (E_l), ancoramento e as tensões induzidas pelo acoplamento, tais fatores não foram abordados neste trabalho mas encontram fundamento observando a literatura (Cemin; Boeira; Figueroa, 2016; Petry *et al.*, 2016). O segundo fator tem origem nas propriedades do substrato, como abordado na última seção, dureza (H) e espessura (e) parecem descrever bem a influência destas camadas de suporte (Mori; Tachikawa, 2002; Nishimoto; Amano; Tamiya, 2021). A terceira leva em consideração as propriedades dos filmes, notadamente tenacidade, que poderia ser compreendida pela relação H^2/E ou H^3/E^2 e a rugosidade da topografia (Sq). Observa-se que a relação entre dureza e módulo elástico tem maior correlação com a tenacidade a fratura que a tensão residual do filme como demonstrando por Zawischa *et al.* (2022) e por isso a tensão residual (σ_r) está relacionada ao fator interface, onde se observaria a diferença de tensões do acoplamento, já que a tensão residual final depende também da espessura. Por fim, uma medida topográfica que poderia fornecer informações sobre o ancoramento é a relação entre área desenvolvida e área projetada (Sdr).

Pode-se então reescrever a expressão genérica de uma forma mais específica, utilizando parâmetros experimentais:

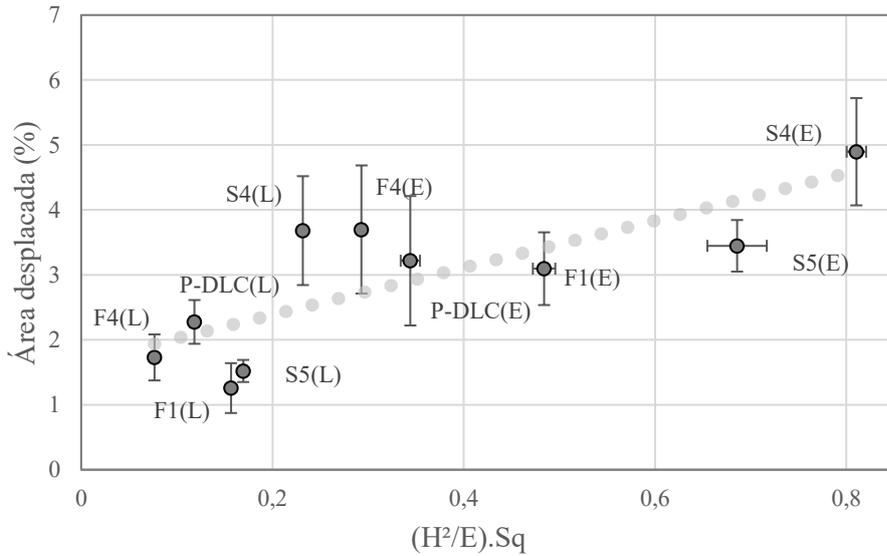
$$R. Desplacamento \propto (Sdr \cdot E_l / \sigma_r) + (e \cdot H) + (E / H^2 \cdot Sq) \quad (5.5)$$

Fixando os dois primeiros fatores e calculando somente o inverso do fator dependente do filme, temos uma correlação razoável entre o F_{filme} e área de deslocada como demonstrado na Figura 120. Indo além e adicionando os dados gerados no estudo da camada tratada termoquimicamente, obtemos um modelo empírico para prever a área deslocada (Equação 5.6), onde as propriedades mecânicas são dadas em GPa e as de comprimento em μm . De certa forma, temos que o ensaio de resistência ao deslocamento é capaz de avaliar a interação entre os 3

fatores, ainda que o primeiro não tenha sido explorado. A Figura 121 apresenta os dados obtidos com a Equação 5.6.

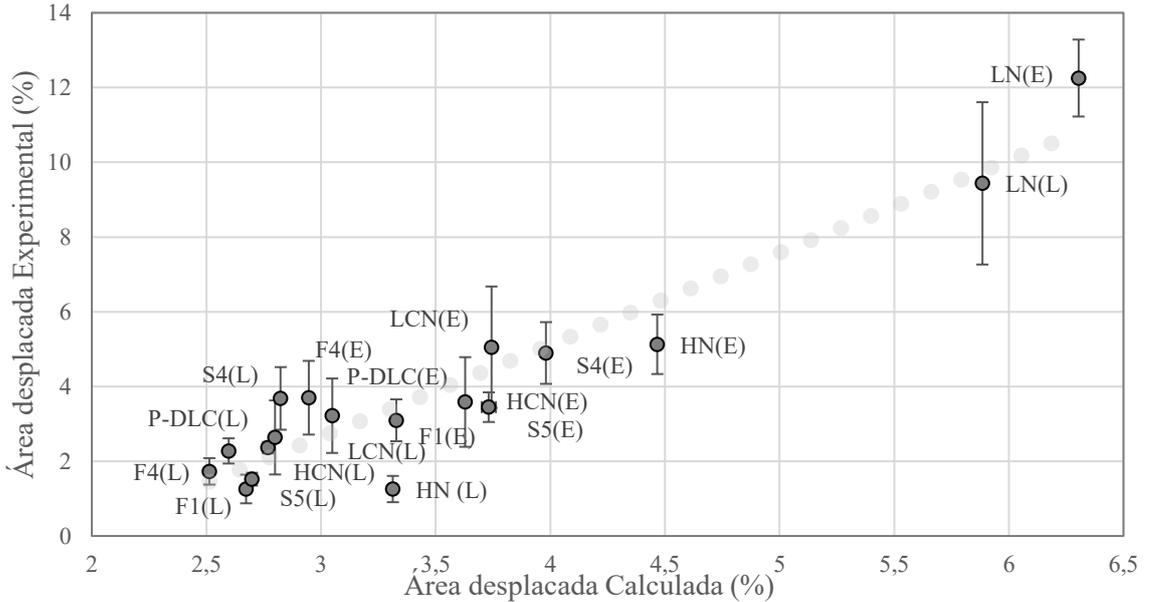
$$Area\ deslocada\ (\%) = 2 \left[\left(\frac{1}{e.H} \right) + \left(\frac{H^2.Sq}{E} \right) \right] \tag{5.6}$$

Figura 120 – Relação entre propriedades mecânicas e rugosidade com a área deslocada para diferentes filmes e rugosidades.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 121 – Correlação entre área deslocada experimental e calculada a partir do modelo proposto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aos ensaios com carga fixa foi adicionado a condições somente nitretada, uma primeira comparação dos coeficientes de atrito obtidos a partir dos ensaios mostra o ganho significativo de lubricidade obtido com a deposição de DLC (Figura 122). Comparando condições com o mesmo acabamento percebe-se que com os filmes os coeficientes de atrito são reduzidos de 40 à 75% frente ao da superfície apenas nitretada. Os resultados de coeficiente de atrito para o aço inoxidável nitretado frente ao aço sem tratamento podem ser avaliados nos trabalhos de Lin *et al.* (2016) e Ueda *et al.* (2007) e convergem com os valores aqui obtidos.

Devido a grande diferença entre a grandeza, os valores de taxa de desgaste entre o material nitretado e o P-DLC, são apresentados na Tabela 16 as taxas de desgaste obtidas para a amostra e contracorpo, todos os desvios padrões estão na ordem de 10^{-8} .

Tabela 16 – Comparação de taxas de desgaste com e sem DLC.

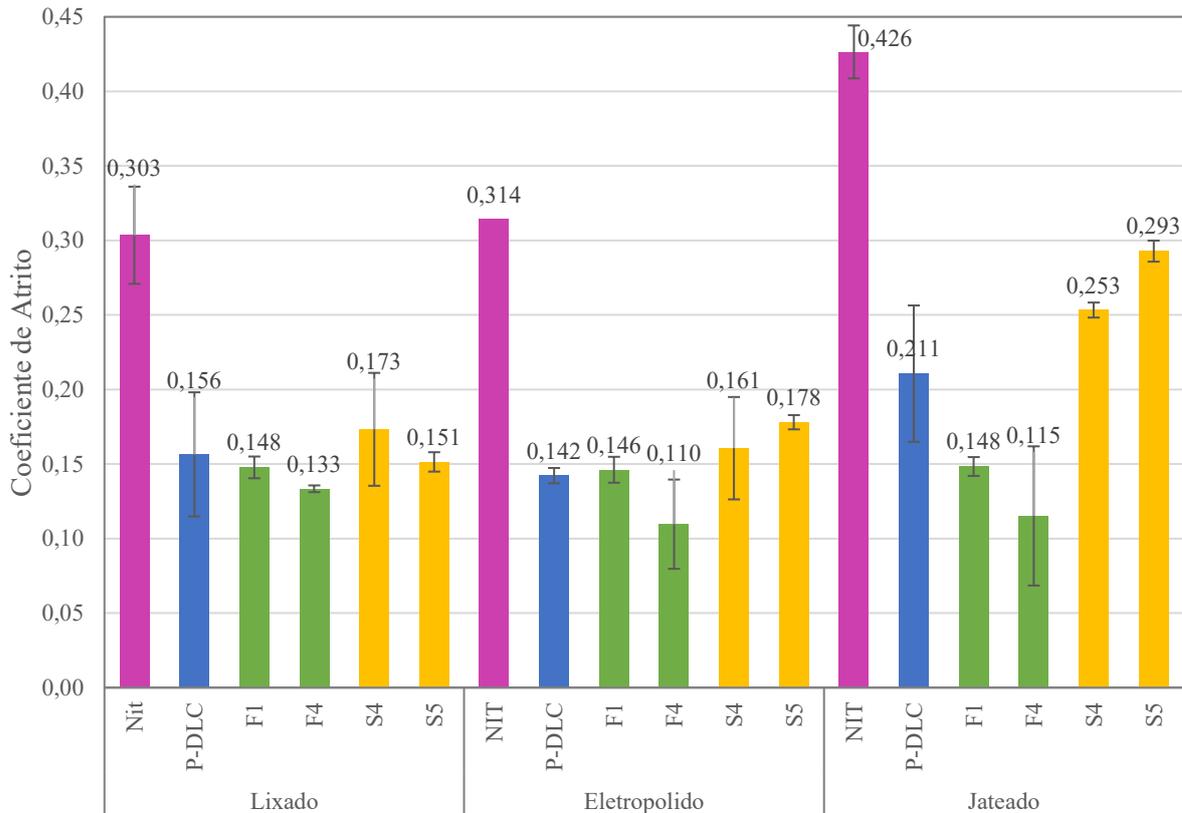
Taxa de Desgaste (mm ³ /Nm)	Lixado		Eletropolido		Jateado	
	Corpo	Contracorpo	Corpo	Contracorpo	Corpo	Contracorpo
Inox Nitretado	$-1,19 \cdot 10^{-7}$	$9,25 \cdot 10^{-6}$	$-6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
P-DLC	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-8}$	$5,54 \cdot 10^{-8}$	$5,35 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-6}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar do efeito da topografia - quanto maior, maior o desgaste – comum aos dois tipos de superfície, para a amostra nitretada há um desgaste no contracorpo significativamente maior e um ganho de massa para as condições lixadas (L) e eletropolidas (E). Esses dados indicam que o mecanismo de desgaste do sistema Inox Nitretado - Aço 52100 tem caráter adesivo, onde a dureza significativamente maior do corpo intensifica o desgaste do contracorpo, causando deformação e transferência de material.

Já para os sistemas com DLC a promoção de lubricidade leva ao desgaste paulatino das protuberâncias, mantendo uma baixa remoção de material devido à formação de tribocamadas (Salvaro, 2015; Neves *et al.*, 2024; Soprano *et al.*, 2018).

Figura 122 – Coeficiente de atrito obtidos em ensaios de desgaste com carga constante.



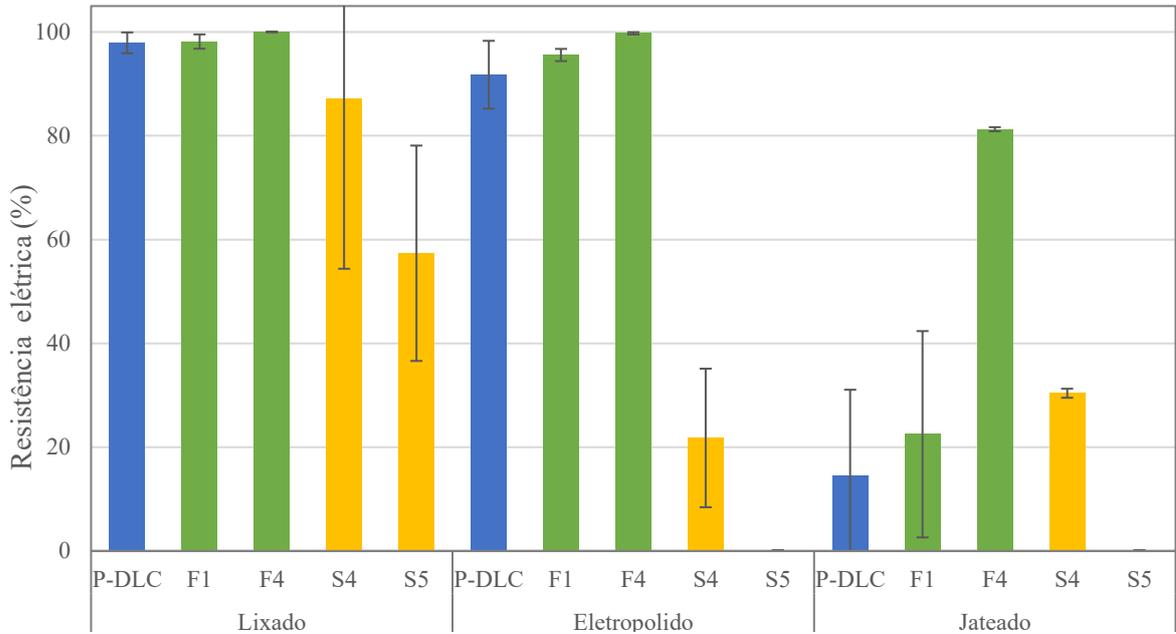
Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de avaliar as taxas de desgaste dos diferentes tipos de DLC, a Figura 123, exibe os valores da resistência relativa final entre contracorpo e pista. Observa-se que as condições com silício atingem os menores valores, chegando a estabelecer contato completo com o aumento da rugosidade. As condições com flúor apresentam comportamento similar ao padrão quando no acabamento lixado. No acabamento eletropolido e, principalmente, jateado, mostram ganhos na capacidade de manter uma tribocamada isolante.

O contato estabelecido entre corpo e contracorpo se correlacionada muito bem com as taxas de desgaste obtidas e exibidas nas Figuras 124,125 e 126. O aumento da rugosidade tem efeito claro na taxa de desgaste para o filme padrão e com silício, entretanto para os filmes com flúor adicionado, em principal o filme F4, as taxas de desgaste de corpo e contracorpo se mantiveram na faixa de 10^{-8} para todas as condições de rugosidade. Na Figura 127 são exibidas a evolução do COF e resistência elétrica relativa durante os ensaios de desgaste para as três topografias, deixando claro que para as superfícies mais rugosas, (E) e (J), há uma manutenção eficiente de baixos coeficientes de atrito. De forma a se verificar o comportamento, foram realizados testes de durabilidade na amostra F4(J), os resultados apontaram para desempenho

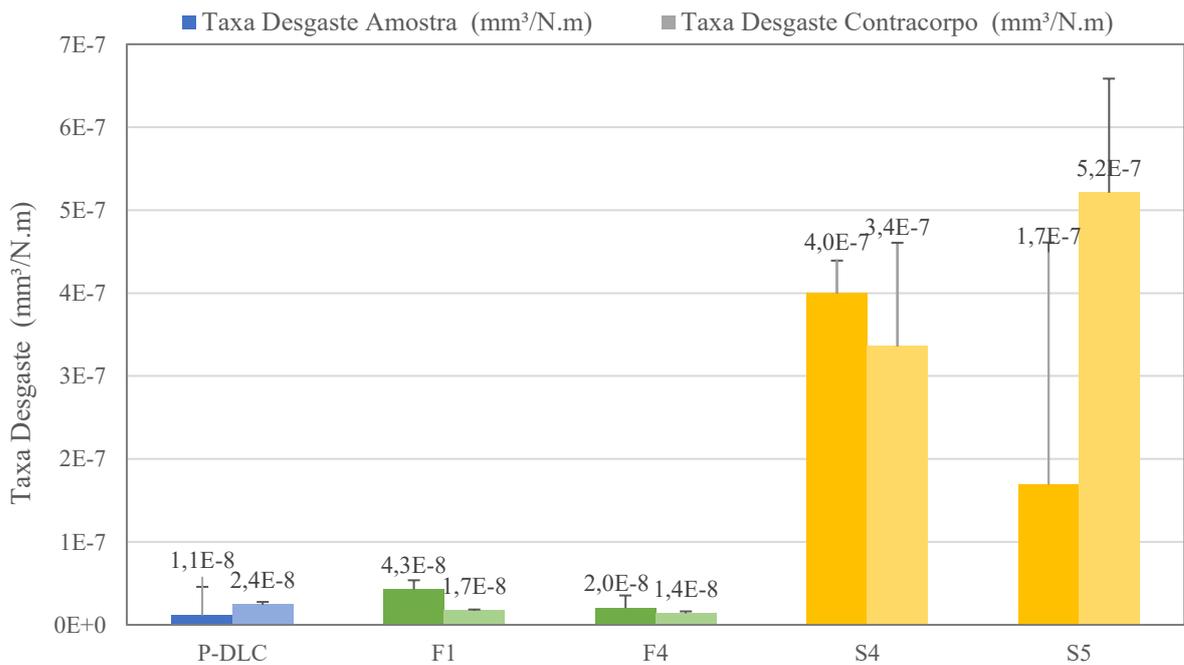
de durabilidade similar às condições P-DLC(E) e P-DLC(P), mostrando que a condição pode incrementar a durabilidade de uma superfície rugosa, como a jateada, em uma ordem de grandeza, quando comparada ao filme padrão.

Figura 123 – Resistência elétrica medida ao fim dos ensaios de desgaste.



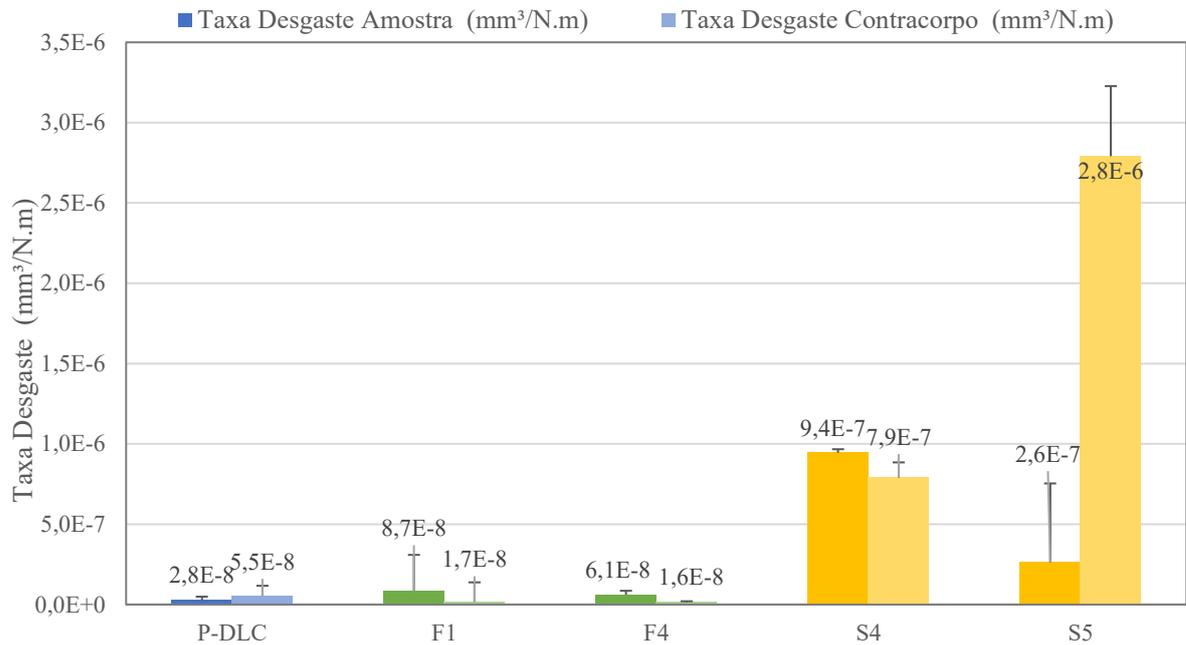
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 124 – Taxa de desgaste obtidas para amostras no acabamento lixado.



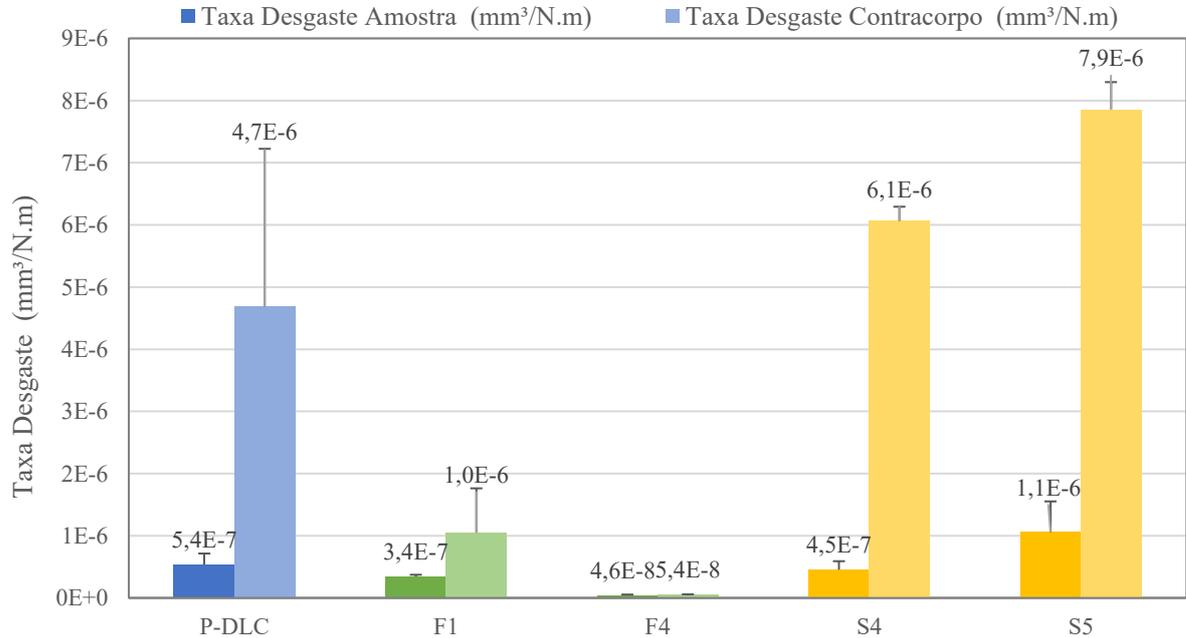
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 125 – Taxa de desgaste obtidas para amostras no acabamento eletropolido.



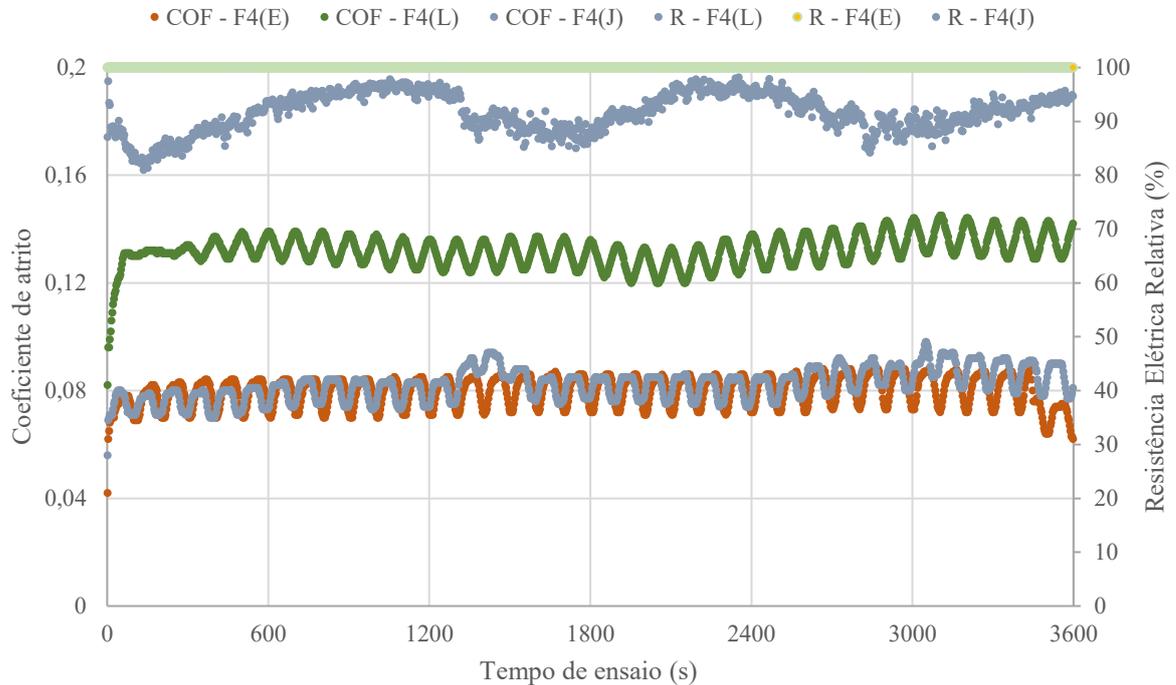
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 126 – Taxa de desgaste obtidas para amostras no acabamento jateado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 127 – Comportamento do COF e da resistência elétrica relativa em função do tempo de ensaio de desgaste para filmes F4 nas condições lixadas e eletropolidas

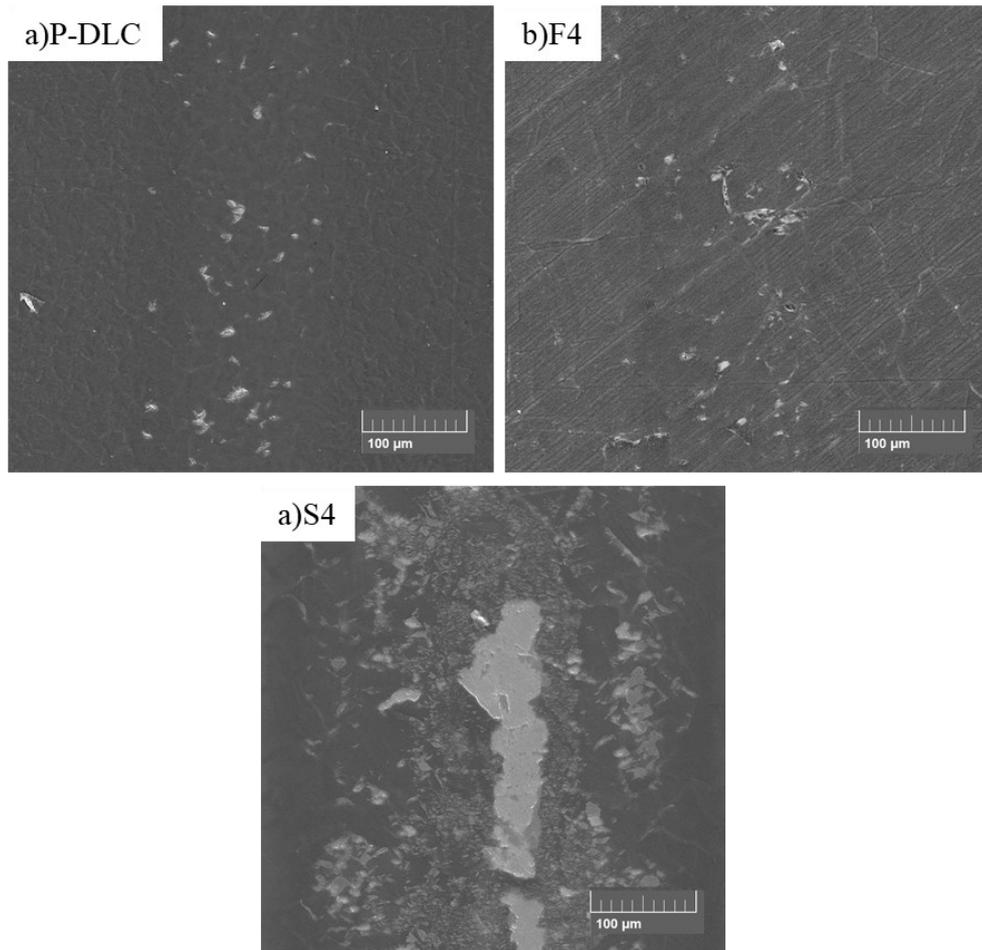


Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens das pistas de desgaste da Figura 128 mostram o comportamento mais frágil do filme S4 na condição lixada. Uma avaliação em maiores resoluções mostra que as regiões claras são formadas não só de deslocamentos, mas de acúmulos de óxidos que se misturam com os defeitos causados nos filmes.

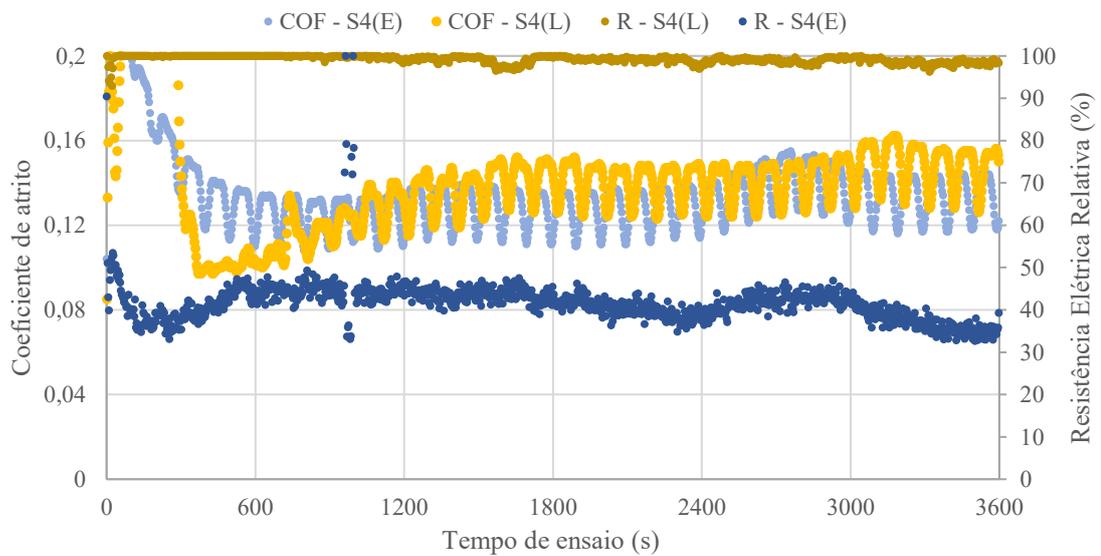
Os coeficientes de atrito mais reduzidos obtidos nos ensaios de durabilidade para os filmes com silício foram observados durante os ensaios das amostras lixadas e eletropolidas, porém durante tempos curtos (Figura 129). Apesar de não podermos ignorar a maior fragilidade, já atestada pelos testes de resistência ao deslocamento, que implica em um desgaste do filme controlado pelo deslocamento. O desgaste elevado do contracorpo e o maior coeficiente de atrito podem estar ligados à precipitação de nanopartículas de sílica no filme que podem aumentar o efeito abrasivo dos debris no contato. Uma investigação por microscopia de transmissão associada à compreensão das ligações formadas no filme poderia elucidar essas nanoestruturas apontadas em outros trabalhos (Batory *et al.*, 2015; Randeniya *et al.*, 2009).

Figura 128 – Detalhes da pista de desgaste com carga fixa para condições lixadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 129 – Comportamento do COF e da resistência elétrica relativa em função do tempo de ensaio de desgaste para filmes S4 nas condições lixadas e eletropolidas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

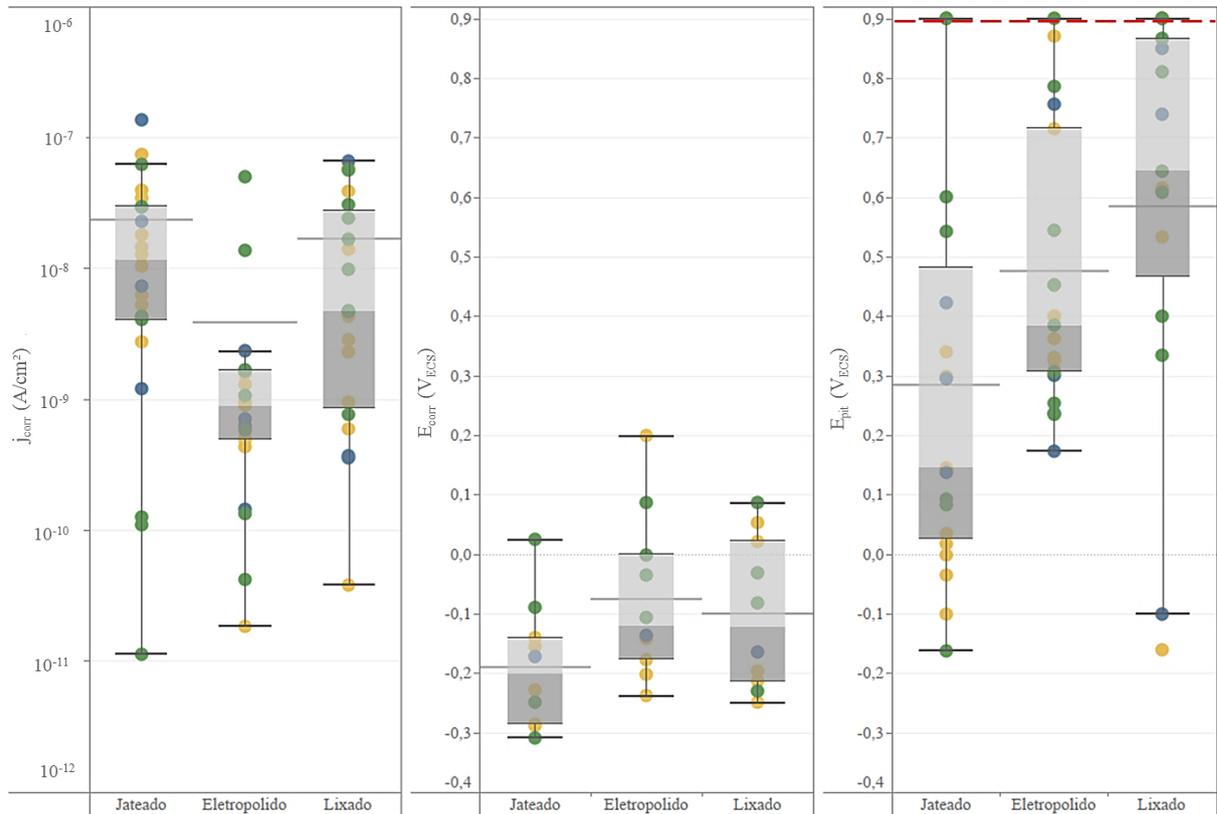
5.3.7 Propriedades eletroquímicas dos filmes

Os ensaios realizados em solução salina demonstraram que independentemente do tipo de filme e da topografia, os filmes de DLC protegem o substrato de NaCl por um processo de isolamento do material metálico do meio corrosivo, conhecido como proteção por barreira. A Figura 130 mostra os resultados de todos os ensaios de polarização realizados em amostras recobertas, para cada condição de rugosidade-filme foram realizados dois ensaios eletroquímicos, nas amostras polidas não foram realizados ensaios de polarização eletroquímica, apenas os ensaios de EIE que são apresentados no Apêndice E. Nesta figura são apresentados o E_{corr} e j_{corr} , obtidos pela extrapolação de Tafel, e o E_{pit} , potencial onde há a troca do regime passivo para transpassivo, em função apenas das topografias.

Os valores obtidos para corrente de corrosão variam da ordem de 10^{-7} a 10^{-11} A/cm², mostrando convergência com os valores obtidos para o substrato tratado e não tratado. Na seção 5.2.4 as densidades de corrente obtidas para amostras nitretadas nos acabamentos eletropolido e lixado ficaram em torno $8 \cdot 10^{-8}$ A/cm² e no Apêndice D é mostrado que a densidade de corrente para o aço inoxidável é, ligeiramente maior, de cerca de $1 \cdot 10^{-7}$, independente da rugosidade. Para os ensaios realizados por Azzi *et al.* (2010), Li *et al.* (2020a), Ramos *et al.* (2024), que utilizam diferentes métodos de modificação dos filmes, as mesmas ordens de grandeza de densidade de corrente de corrosão foram encontradas para aços inox tratados e com DLC.

A forte tendência de redução da densidade de corrente, observada na Figura 130 se dá pelo efeito de redução de área metálica em contato com o eletrólito, ou seja, por efeito de barreira. Também pode-se concluir que não há efeito deletério causado pelo tratamento termoquímico, como já avaliado. Devido a reduzida espessura dos filmes, era esperado que não houvesse efeitos de concentração de corrente e tampouco dificuldade para formação de camada passiva nas regiões metálicas expostas ao ar/eletrólito depois do processo de deposição ou de deslocamentos posteriores produzidos devido às tensões internas.

Figura 130 – Dados eletroquímicos em função do acabamento.
Em azul P-DLC, verde F1-F4 e amarelo S1-S5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Se considerarmos que o filme à base de carbono é um material completamente isolante e que o substrato metálico gera corrente de forma uniforme na superfície, no ponto de inversão catódico/anódico, o que é uma simplificação arrojada considerando as variações de estrutura, espessura, presença de inclusões e qualidade da camada passiva (Marcus; Maurice; Strehblow, 2008) e a possibilidade de difusão de íons nos filmes de DLC (Sun *et al.*, 2023).

Temos que para cada ordem de grandeza menor de densidade de corrente de corrosão obtida, teremos uma redução da mesma grandeza da área exposta. A Tabela 17 mostra que a área total exposta ao se obter correntes da ordem de 10^{-11} equivaleria, aproximadamente, a área da seção transversal de um fio de cabelo. Isto quando utilizada a referência do ensaio, que é um círculo de 1 cm de diâmetro.

Tabela 17 – Efeito da redução da j_{corr} na redução de área exposta do substrato.

Densidade de corrente de corrosão (A/cm ²)	Área do substrato exposto (%)	Área do substrato exposto
10^{-7}	100%	0,785 cm ²
10^{-8}	10%	7,85 mm ²
10^{-9}	1%	0,785 mm ²
10^{-10}	0,1%	0,0785 mm ²
10^{-11}	0,01%	7850 μm ²

Fonte:Elaborado pelo autor.

Observando-se os dados de potencial de corrosão, tem-se valores próximos àqueles do material de base, onde as médias estão entre $-0,3 V_{\text{ECS}}$ e $-0,1 V_{\text{ECS}}$. Para as amostras eletropolidas e lixadas, o efeito, observado na seção 5.2.4, do tratamento termoquímico parece determinar o comportamento do E_{corr} , fazendo com que os potenciais fiquem próximos entre si. Através da Figura 130 tem-se que, em média, o menor potencial de corrosão obtido acontece nas amostras jateadas.

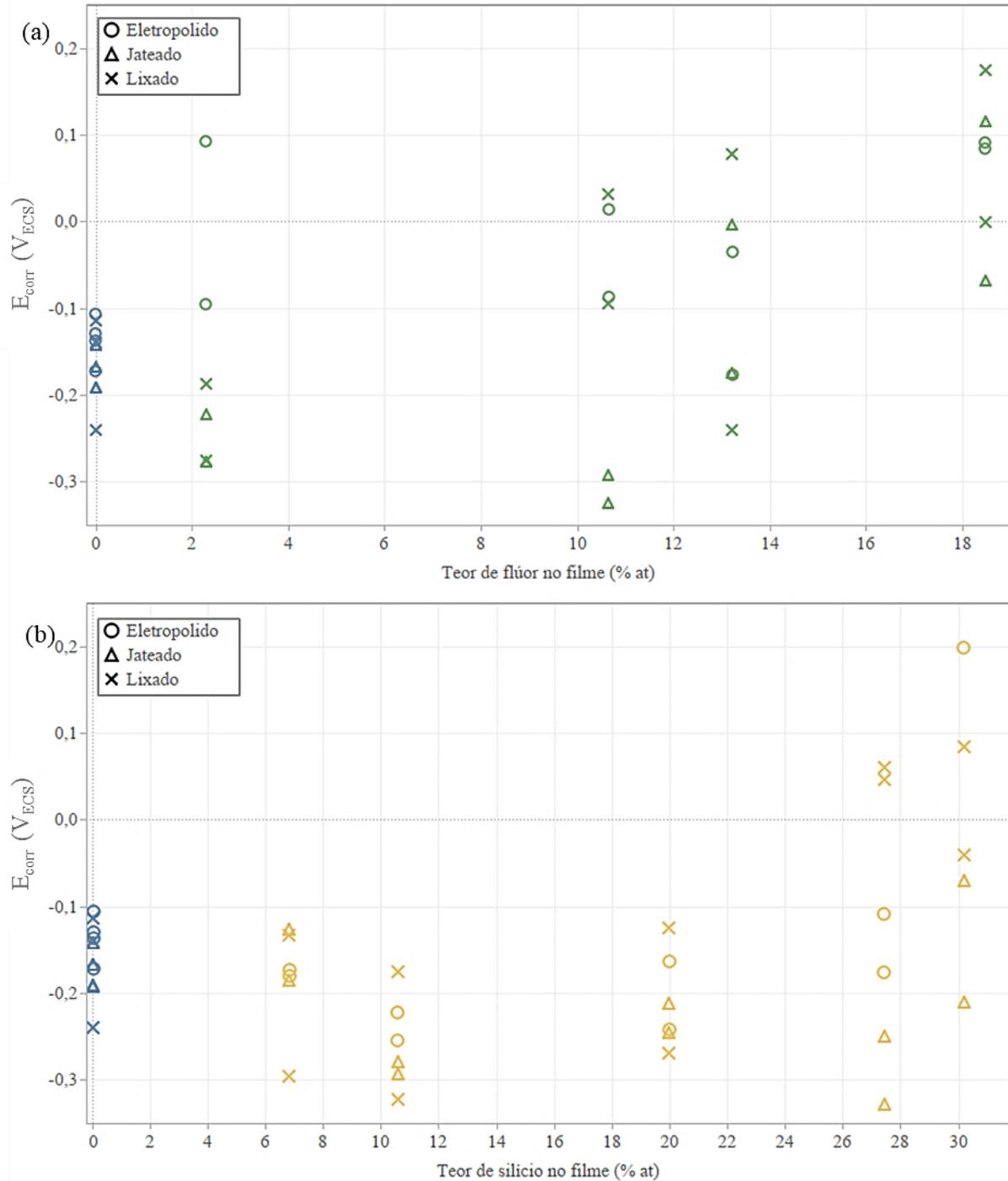
A Figura 131 apresenta os valores de E_{corr} em função do teor Si/F no filme, permitindo confirmar a tendência de potenciais mais negativos para o acabamento mais rugosos, se observadas as médias, 7 de 10 filmes tiveram este comportamento. Desta forma, o efeito da topografia parece ser predominante para o acabamento jateado (J), esse efeito é acompanhado pelas maiores densidade de corrente (Figura 132) e deve estar relacionado com a maior quantidade de defeitos presentes no filme e na camada passiva das regiões não cobertas.

Também pode ser observada a tendência gerada pelo *alloying*. Houve um aumento do E_{corr} linear com o aumento do teor de flúor e no caso do silício parece haver uma tendência de queda do potencial até S3 e então um aumento, isso converge com a inflexão de comportamento visto em outras caracterizações, por exemplo, nas propriedades mecânicas e estabilização das características do pico G.

A melhora da resistência à corrosão em filmes dopados pode ser atribuída a três mecanismo segundo Sun *et al.* (2023):

- Passivação através da formação de um componente passivante, como por exemplo, uma película de óxido de silício;
- Redução de defeitos através da redução da tensão interna e aumento da densidade, ou seja, redução de defeitos por trincas e deslocamentos e falhas de recobrimento e pinholes;
- Maior estabilização da fase sp^3 , reduzindo a condutividade devido às menores quantias de clusters grafíticos.

Figura 131 – Potencial de corrosão médio obtido para cada condição de acabamento e tipo de filme.
Filmes com flúor e (b) com silício

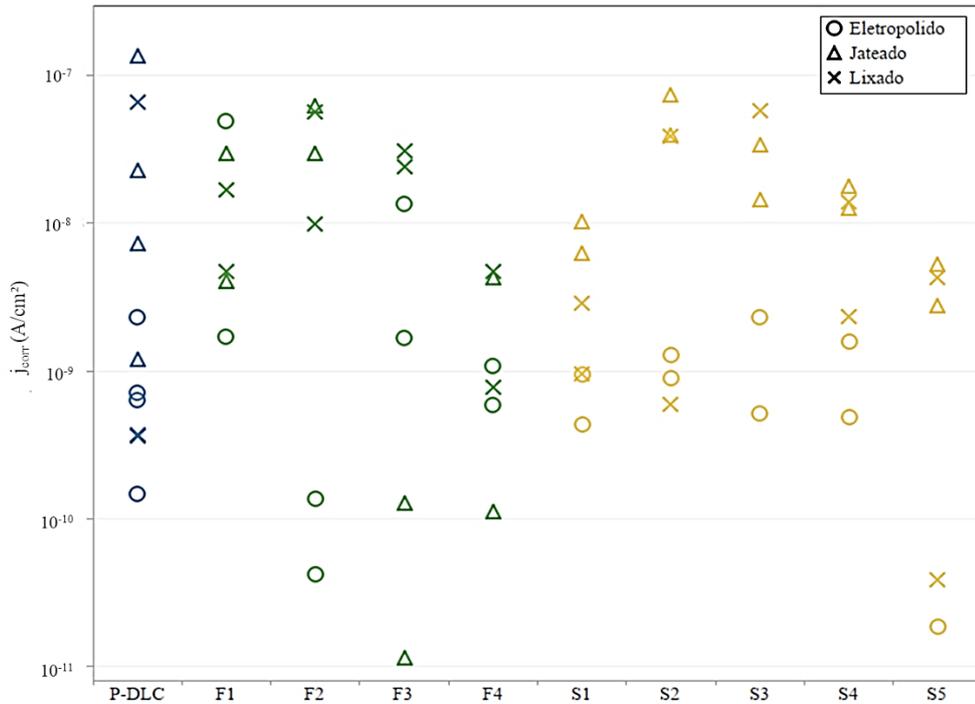


Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se considerar, a partir das observações feitas até aqui, que, a melhoria para os filmes fluorados está ligada à redução de defeitos, e adicionando um quarto elemento, o aumento de espessura. Enquanto, que, os filmes de silício, passam a ter um balanço de positivo

para suas modificações em teores acima de 20 %at. Novamente a compreensão mais aprofundada dos aspectos químicos como o tipo de ligação poderiam fornecer uma avaliação mais precisa dos efeitos.

Figura 132 – Densidade de corrente de corrosão para os tipos e acabamentos de filme



Fonte: Elaborado pelo autor.

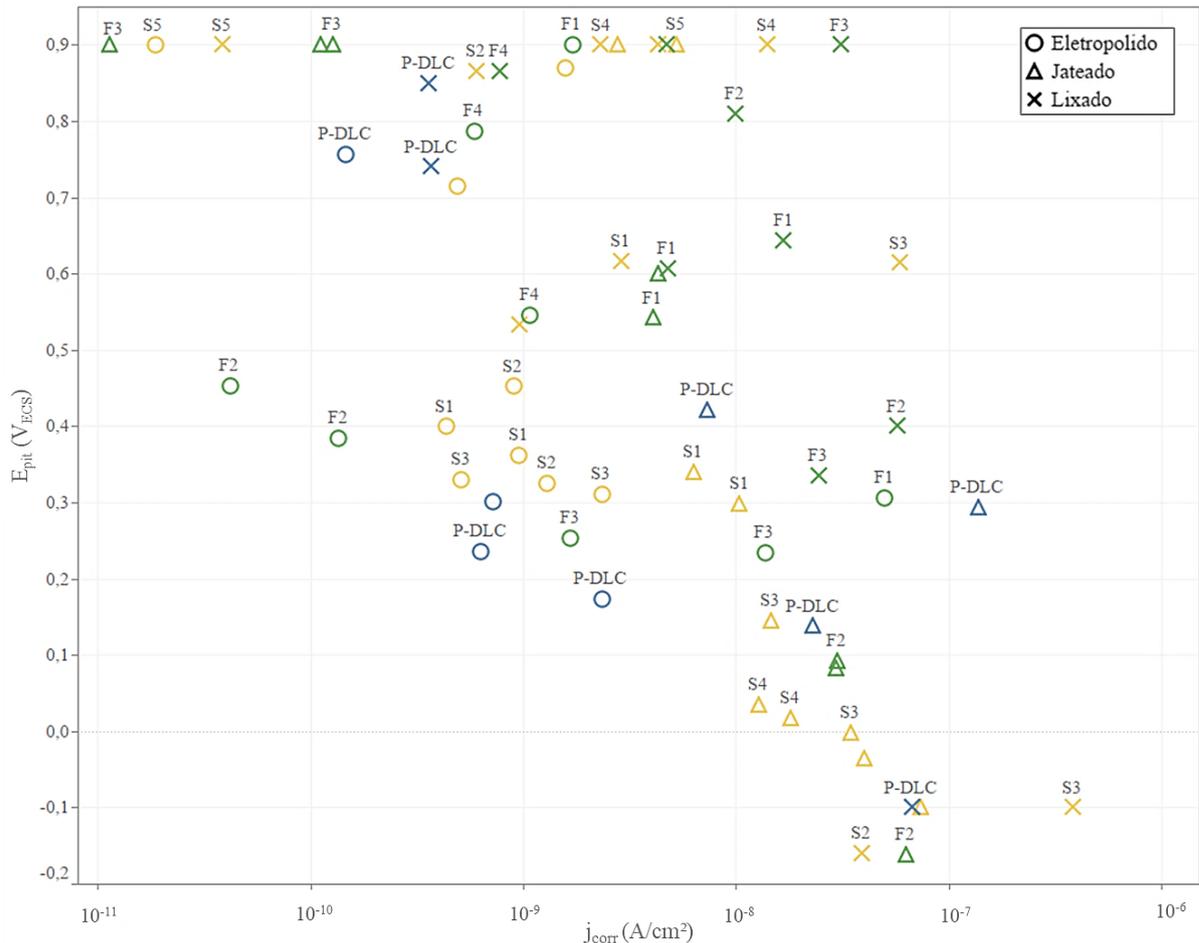
Ainda observando a Figura 130, percebe-se que os valores de E_{pit} apesar da dispersão, em média, também dependem do acabamento do material, quanto maior a rugosidade, maior a possibilidade de transpassivação do material em potenciais abaixo de 0,3 V_{ECS} . Isso se dá pois, para que se inicie o processo de corrosão, aqui considerado corrosão por pites, são necessárias duas condições:

- Defeito do filme, seja ele de deposição ou um deslocamento por tensão;
- Susceptibilidade da camada passiva, causado pela presença de região propícia ao acúmulo de HCl ou por heterogeneidades da camada passiva.

Desta forma, para elevar a resistência à corrosão de uma liga metálica apassivante, como o aço inoxidável, recoberta por um filme fino é necessário produzir uma rugosidade adequada do substrato e um filme que possua menor quantidade de defeitos. Sendo assim, consegue-se evitar a transpassivação devido a baixa probabilidade de os dois tipos de defeitos estarem situados no mesmo ponto da superfície. A Figura 133 mostra que de fato para maiores correntes de corrosão se tem menores resistências à pites, pois, uma vez que é aumentada a

quantidade de substrato exposto, é aumentada a possibilidade de acontecerem simultaneamente os defeitos de filme e camada passiva.

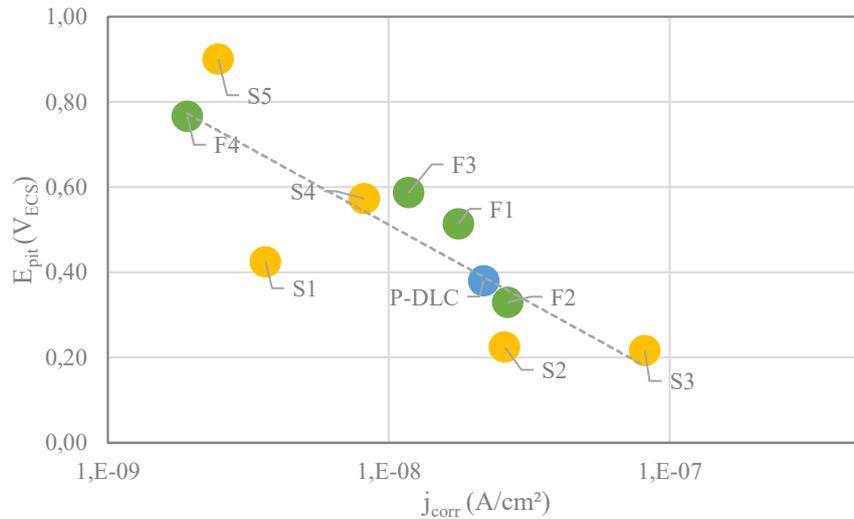
Figura 133 – Relação entre j_{corr} e Epit para amostras com DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir de todas as observações anteriores, é possível afirmar que um diagrama de densidade de corrente por potencial de pite pode representar bem as tendências termodinâmicas e cinéticas de um sistema do tipo metal passivo + filme fino. A Figura 134 nos ajuda a avaliar qual condição fornecer melhor desempenho à corrosão, no sentido de consistência, mantendo as propriedades independente da topografia. As condições F4 e S5, apresentam clara melhora em relação ao P-DLC.

Figura 134 – Valores médios entre todos acabamentos de j_{corr} e E_{pit} e correlação entre eles.



Considerando todas as observações anteriores, é possível determinar que as características do filme que levam ao desempenho à corrosão são espessura, rugosidade e possivelmente, tensão interna e dureza. Como já observado, para o substrato tratado termoquimicamente, há também dependência da rugosidade e da quantidade de nitrogênio, uma síntese das características necessárias para modificar a resistência à corrosão (RC) desse sistema poderia ser expressa como na expressão qualitativa indicada na Equação 5.7.

$$RC \propto 1/R (e \cdot Est/\sigma_r + C_N) \quad (5.7)$$

Onde o fator de rugosidade (R), seria melhor expresso, possivelmente, como uma combinação do parâmetro Sq e Sds, representando melhor o quão defeituosa a superfície é. A tensão interna total do filme, σ_r , poderia trazer mais informações se atrelada aos coeficientes de resiliência/ fragilidade uma vez que estes, parecem indicar de forma mais precisa a tenacidade do filme. Para representar a queda na condutividade e a possibilidade de passivação um fator de estrutura (Est), com características estruturais e químicas, como hidrogenação e teor de dopante deveria ser levado em conta. Por fim, a concentração de nitrogênio na fase S, C_N , poderia ser expressa de forma mais global para ligas resistentes à corrosão como o PREN, ainda que exigisse correções no peso dado para adição de nitrogênio.

6 CONCLUSÃO

A deposição de filmes dopados em plasma pulsado DC PACVD, combinada de modificações químicas e topográficas permitiu incrementar a compreensão do comportamento dos filmes, além de revelar alguns fenômenos antes não observados. Os resultados aqui apresentados mostram diversos aspectos e possibilidades de aplicação criadas a partir da combinação de rugosidade e dopagem. Para fins de categorização pode-se tecer conclusões a partir do ponto de vista da compreensão de fenômenos e, também, das possíveis aplicações para redução de degradação.

Modificando o teor de nitrogênio na *S-phase*, foi possível mostrar que teores elevados contribuem para melhora do desempenho à corrosão em meios salinos e neutros. Mostrou-se que os tratamentos a baixa temperatura elevam a resistência à corrosão por pites, alargando a faixa passiva em até 0,5 V e o aumento abrupto da corrente após a transpassivação. Demonstrou-se que os ganhos na estabilidade mecânica dos filmes e desempenho tribológico podem ser atribuídos à dureza máxima e à espessura obtida, de forma que a carbonitreção pode ter efeito positivo em tratamentos duplex devido ao maior suporte mecânico obtido para os mesmos tempos de tratamento, e não pelo eventual incremento na adesão química.

As modificações químicas feitas nos filmes levaram a mudança de estrutura, gerando filmes que vão do DLCH para características tipo PLCH, para silício, e GLCH, para o flúor. Obtiveram-se taxas de deposição superiores em até dez vezes à deposições isentas de dopagem, o que modifica a morfologia da superfície, e está relacionado aos tipos de radicais gerados pelos gases precursores. A mudança mecânica foi mais acentuada nos filmes com flúor, que permitiram a redução da dureza de cerca de 10 GPa para 4,4 GPa. Tais modificações levaram à diferentes comportamentos tribológicos e eletroquímicos e de forma experimental foi possível compreender os efeitos das diferentes variáveis dos filmes no desempenho, apresentando modelos experimentais capazes de auxiliar no entendimento e no projeto de novos filmes.

Os experimentos de resistência ao deslocamento e de desgaste mostram que maiores descontinuidades na superfície, causadas pelo aumento da rugosidade, têm efeito análogo ao de trincas em um material *bulk* e que o aumento da sollicitação mecânica e tribológica induz a um mecanismo de desgaste dominado pelo deslocamento dos filmes amorfos. Para o desempenho tribológico se destaca que as modificações mecânicas dos filmes de flúor causam a redução da taxa de desgaste mesmo com a redução da dureza, mantendo taxas de desgaste da casa de 10^{-8} mm³/Nm independentemente da rugosidade. Nestes filmes, acredita-se que a alta redução da

tensão interna se traduza em maior tenacidade. Este achado permite o uso destes filmes em superfícies mais rugosas, que sempre apresentam um desafio para o uso de filmes finos.

Também no sentido de redução de desgaste, se verificam três fatores que induzem a um menor coeficiente de atrito. O primeiro advém da textura de *dimples* que gera reduções do COF de cerca de 15%; a segunda advém da adição de flúor, que gera redução de até 20% no COF; por último, a adição de silício, que gerou reduções de 20% no COF, porém em regimes transientes. Ainda que evolução das tribocamadas e o efeito da carga possam ser mais bem explorados, a combinação de rugosidade e filmes fluorados levou a coeficientes de atrito próximos de 0,11.

A resistência à corrosão, de forma geral, foi incrementada com a adição de elementos dopantes. Acredita-se que a maior espessura e menores tensões interna reduzam o número de defeitos e levem a melhora do desempenho à corrosão, ficando claro que a combinação de DLC com ligas resistentes à corrosão tratada a baixa temperatura induz à ganhos cinéticos e termodinâmicos. As condições com maiores teores de flúor e silício foram eficientes em aumento o E_{corr} , reduzir o j_{corr} em até quatro ordens de grandeza e entender o campo passivo para além de 0,9V_{ECS}.

Por fim, as modificações de rugosidade combinadas com os filmes geraram texturas capazes de induzir hidrofobicidade devido à formação de bolsões de ar sob a gota. Tal efeito emerge, possivelmente, da combinação de morfologia de ilhas e dos vales gerados pelos acabamentos. As combinações geraram uma variação da componente dispersiva (γ^{LW}) de 25%, obtendo-se valores que vão de 30 a 40 mN/m. Percebe-se, que os dados de ELS apontam para potenciais aplicações antiadesão e que, frente ao aço inoxidável, as superfícies com filme amorfo, promoveriam maior estabilidade de tais propriedades, já que possuem maior inércia química.

6.1 SUGESTÕES DE PRÓXIMOS TRABALHOS

No que se refere a melhoria da caracterização dos filmes, técnicas de análise química como XPS e SIMS/GDOES podem oferecer detalhes importantes sobre a estrutura, teores de elementos – incluindo o hidrogênio – e ligações químicas presentes nos filmes. Também seria importante determinar a tensão interna dos filmes, eventualmente, um melhor aprofundamento nas técnicas de determinação de nanopropriedades mecânicas pode ser o caminho ideal para essa determinação, poder-se-ia então determinar estes valores para filmes depositados sobre o substrato alvo além de compreender a evolução das tensões na espessura do filme. Também a

utilização de nanoindentador pode ser útil para determinação das camadas tratadas termoquimicamente, permitindo a construção de um perfil de dureza, mesmo que em camadas delgadas.

Estas caracterizações certamente ajudariam em estudos futuros otimizando os parâmetros de processo para, por exemplo, obter maiores taxas de deposição, filmes mais tenazes ou com valores diferentes de ELS. Uma vez que o trabalho aborda aspectos da determinação da energia livre de superfície, trabalhos futuros poderiam se dedicar ao estudo da interação dos filmes com compostos desejáveis, como lubrificantes, ou indesejáveis, como carbonatos e gelo.

Os filmes fluorados podem ser otimizados e estudados a partir de outras modificações que gerem, por exemplo, maior hidrofobicidade, mantendo-se as propriedades mecânicas. Poder-se-ia, inicialmente, reduzir os teores de hidrogênio e argônio na atmosfera do processo e avaliar eventuais efeitos de polimerização capazes de induzir a formação de compostos fluorados nas camadas mais externas do filme. Já os filmes a base de silício, podem ter sua estabilidade térmica estudada, de forma a verificar os achados da literatura. Aplicações em temperaturas entre 100 °C e 200 °C que exijam resistência ao desgaste e à corrosão poderiam ser abordadas a partir deste tipo filme.

Por fim, para obtenção de filmes mais duros, sugere-se o uso de acetileno, que combinados com os precursores aqui apresentados, poderiam expandir a faixa de propriedades obtidas.

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O. O. et al. Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.
- ABNT. **Aços inoxidáveis - Classificação por composição** Brasil, 2011.
- ACCUDYNE TEST. **Surface Energy Table**. Disponível em: <https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html?sortby=sort_name DESC>. Acesso em: 26 fev. 2024.
- ADELHELM, C. et al. Influence of doping (Ti, V, Zr, W) and annealing on the sp² carbon structure of amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 3, 2009.
- AFFERRANTE, L.; CARBONE, G. Statistical theory of wetting of liquid drops on superhydrophobic randomly rough surfaces. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 92, n. 4, 2015.
- AISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 7, p. 2953–2958, 1 jun. 1971.
- AIZAWA, T. et al. Nitrogen Supersaturation of AISI316 Base Stainless Steels at 673 K and 623 K for Hardening and Microstructure Control. In: **Stainless Steels**. Ohio, IntechOpen, 2022. v. ip. 13.
- AIZENBERG, J.; BLACK, A. J.; WHITESIDES, G. M. Oriented growth of calcite controlled by self-assembled monolayers of functionalized alkanethiols supported on gold and silver. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 18, p. 4500–4509, 1999a.
- AIZENBERG, J.; BLACK, A. J.; WHITESIDES, G. M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. **Nature**, v. 398, n. 6727, p. 495–498, 1999b.
- AKAIKE, S. et al. Relationship between static friction and surface wettability of orthodontic brackets coated with diamond-like carbon (DLC), fluorine- or silicone-doped DLC coatings. **Diamond and Related Materials**, v. 61, p. 109–114, 2016.
- AMANOV, A. et al. Improvement in the tribological characteristics of Si-DLC coating by laser surface texturing under oil-lubricated point contacts at various temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 549–560, 2013.
- AMARAL, M. C. **Influência do eletropolimento na união por difusão de chapas em aço inoxidável 316L**. Dissertação. UFSC, Florianópolis, 2022.
- AMARAL, M. C. et al. The surface quality of 316L sheets after abrasive waterjet, photochemical machining, and electropolishing for compact heat exchangers. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, n. 0123456789, 1 mar. 2024.
- ANDERSON, K. J. A History of Lubricants. **MRS Bulletin**, v. 16, n. 10, p. 69–69, 1991.
- ANITA, V. et al. Synthesis of DLC films by PECVD combined with hollow cathode sputtering. **Vacuum**, v. 80, n. 7 SPEC. ISS., p. 736–739, 2006.
- ANSI. **Size of Abrasive Grain - Grinding Wheels, Polishing and General Industrial Uses** Estados Unidos, 2018.
- ARCHER, R. J. et al. Recent Progress and Future Directions of Multifunctional (Super)Wetting Smooth/Structured Surfaces and Coatings. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 26, p. 1–31, 2020.
- ARSLAN, A. et al. Effects of texture diameter and depth on the tribological performance of DLC coating under lubricated sliding condition. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 1135–1149, 2015.
- ASTM. **Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes** United States, 2015.

AZIMI, G. et al. Scale-resistant surfaces: Fundamental studies of the effect of surface energy on reducing scale formation. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 591–599, 2014.

AZZI, M. et al. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 24, p. 3986–3994, 2010.

BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, n. 10, p. 2393–2407, 2002.

BARVE, S. A. et al. SiO_x containing diamond like carbon coatings: Effect of substrate bias during deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 71, p. 63–72, jan. 2017.

BATCHELOR, A. W.; LAM, L. N.; CHANDRASEKARAN, M. **Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering**. Londres: IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2003.

BATORY, D. et al. Influence of the process parameters on the characteristics of silicon-incorporated a-C:H:SiO_x coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 271, p. 112–118, jun. 2015.

BECKER, J. R. **Corrosion and Scale Handbook**. 1. ed. PeennWell Corp., 1998.

BELL, T. Surface engineering of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, n. 6, p. 415–422, 1 dez. 2002.

BELL, T.; DONG, H.; SUN, Y. Realising the potential of duplex surface engineering. **Tribology International**, v. 31, n. 1–3, p. 127–137, jan. 1998.

BENDAVID, A. et al. The properties of fluorine containing diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 1, p. 66–71, 2009.

BENDAVID, A. et al. The properties of fluorine-containing diamond-like carbon films prepared by pulsed DC plasma-activated chemical vapour deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 12, p. 1466–1471, 2010.

BERRY, J. D. et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 226–237, set. 2015.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C.; KOCH, K. Micro-, nano- And hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 367, n. 1894, p. 1631–1672, 2009.

BI, J. et al. Effect of Si/O doping on the thermal stability of non-bonded hydrogenated diamondlike carbon coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, n. June, p. 1006–1014, 2019.

BORGIOLI, F. et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2474–2480, dez. 2005.

BORGIOLI, F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-s phase: Formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase. **Metals**, v. 10, n. 2, 2020.

BORGIOLI, F. The “Expanded” Phases in the Low-Temperature Treated Stainless Steels: A Review. **Metals**, v. 12, n. 2, 2022.

BOROMEI, I. et al. A duplex treatment to improve the sliding behavior of AISI 316L: Low-temperature carburizing with a DLC (a-C: H) topcoat. **Wear**, v. 302, n. 1–2, p. 899–908, 2013.

BOROWSKI, T. et al. Influence of nitrided and nitrocarburised layers on the functional properties of nitrogen-doped soft carbon-based coatings deposited on 316L steel under DC glow-discharge conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 392, n. March,

2020.

BOROWSKI, T. Enhancing the corrosion resistance of austenitic steel using active screen plasma nitriding and nitrocarburising. **Materials**, v. 14, n. 12, 2021.

BOZHKO, A. et al. Electron transport in W-containing amorphous carbon-silicon diamond-like nanocomposites. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 46, p. 8447–8458, 2004.

BRUZZONE, A. A. G. et al. Advances in engineered surfaces for functional performance. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 57, n. 2, p. 750–769, 2008.

BUTTER, R. S. et al. Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings. **Thin Solid Films**, v. 311, n. 1–2, p. 107–113, 1997.

CAPOTE, G. et al. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 70–79, 2016.

CASCHERA, D. et al. Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 12, p. 4087–4091, abr. 2011.

CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. v. 14, p. 1098–1102, 2005.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085401, 1 ago. 2005.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, n. 5, p. 546, 1944.

CEMIN, F.; BOEIRA, C. D.; FIGUEROA, C. A. On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel. **Tribology International**, v. 94, p. 464–469, 2016.

CHENG, Z. et al. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 195–200, 2005.

CHIBA, A. et al. Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. C511–C520, 2013.

CHICOT, D. et al. A contact area function for Berkovich nanoindentation: Application to hardness determination of a TiHfCN thin film. **Thin Solid Films**, v. 558, p. 259–266, maio 2014.

CHILINGAR, G. V.; MOURHATCH, R.; AL-QAHTANI, G. D. **The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers**. Elsevier, 2009.

CHO, S.-J. et al. Determination of elastic modulus and Poisson's ratio of diamond-like carbon films. **Thin Solid Films**, v. 341, n. 1–2, p. 207–210, mar. 1999.

CHRISTIANSEN, T. L.; HUMMELSHØJ, T. S.; SOMERS, M. A. J. Expanded austenite, crystallography and residual stress. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 242–247, 2010.

CÖLFEN, H.; MANN, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 42, n. 21, p. 2350–2365, 2003.

COLLINS, I. R. **A New Model for Mineral Scale Adhesion**. All Days. **Anais...SPE**, 30 jan. 2002 Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEATCE/proceedings/16ATCE/2-16ATCE/Dubai, UAE/185105>>

CUI, W. G. et al. Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 1995–1999, dez. 2010.

CZYZNIEWSKI, A. Optimising deposition parameters of W-DLC coatings for tool materials of high speed steel and cemented carbide. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 2140–2147, jul. 2012.

D'AGOSTINO, R. et al. Fluorinated diamondlike carbon films deposited from radio-frequency glow discharge in a triode reactor. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 12, n. 2, p. 308–313, 1 mar. 1994.

DA COSTA, M. E. H. M. et al. Fluorine incorporation into amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition: structural modifications investigated by X-ray photoelectron spectrometry and Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3–7, p. 910–914, mar. 2001.

DA SILVA, G. F. et al. Automotive Plasma Painting Process. **Advanced Materials Letters**, v. 14, n. 4, p. 2304–1734, 1 out. 2023.

DALIBON, E. L. et al. Mechanical Behavior of Nitrided 316L Austenitic Stainless Steel Coated with a:C-H-Si. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 163–170, 2015.

DALIBÓN, E. L. et al. Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 101–109, 2017.

DALIBÓN, E. L. et al. Characterization of DLC coatings over nitrided stainless steel with and without nitriding pre-treatment using annealing cycles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1653–1662, 2019.

DALIBÓN, E. L. et al. Soft and thick DLC deposited on AISI 316L stainless steel with nitriding as pre-treatment tested in severe wear conditions. **Diamond and Related Materials**, v. 106, n. January, p. 107881, 2020.

DAMASCENO, J. C. et al. Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates. **Surface and Coatings Technology**, v. 133–134, p. 247–252, 2000.

DAMASCENO, J. C.; CAMARGO, S. S. DLC-SiO_x nanocomposite films deposited from CH₄: SiH₄: O₂ gas mixtures. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22–23 SPEC. ISS., p. 6279–6282, 2006.

DAVIS, J. R. **Corrosion: understanding the basics**. Ohio: ASM International, 2000.

DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. Ohio: ASM International, 2001.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1862–1867, 2011.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. **Tribology International**, v. 39, n. 8, p. 769–773, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDUPUCRS, 2007.

DELLA VOLPE, C. et al. The solid surface free energy calculation: I. In defense of the multicomponent approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 2, p. 434–453, 2004.

DI SCHINO, A. Manufacturing and Applications of Stainless Steels. **Metals**, v. 10, n. 3, p. 327, 1 mar. 2020.

DONG, C. et al. Experimental study on surface element composition and hydrophobic properties of DLC coating. **Key Engineering Materials**, v. 764, p. 58–67, 2018.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65–98, 2010.

DONG, W. P.; SULLIVAN, P. J.; STOUT, K. J. Comprehensive study of parameters for characterising three- dimensional surface topography. **Wear**, v. 178, n. 1–2, p. 29–43, nov. 1994.

DONNET, C. et al. Wear-resistant fluorinated diamondlike carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 94–95, p. 531–536, 1997.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-Like Carbon Films**. Boston, MA: Springer US, 2008.

DOS REIS, R. F.; NEIDERT, R. Influence of pre-cleaning by sputtering in plasma nitriding of stainless steel. **Revista Materia**, v. 16, p. 683–689, 2011.

DOSSETT, J. L.; TOTTON, G. E. (EDS.). **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. Ohio, ASM International, 2013.

ESCALADA, L. et al. Influence of Inclusions in the Corrosion Behavior of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Advanced Engineering Materials**, v. 25, n. 8, p. 1–8, 18 abr. 2023.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 15 maio 2000.

FERREIRA, F. V. **Efeito de Tratamentos de Superfície e Rugosidade na Formação de Incrustações de Carbonato de Cálcio**. Projeto de Graduação. UFRJ, Rio de Janeiro, 2018.

FLIS, J. Corrosion and passivation of plasma nitrided stainless steels. **Surface Engineering**, v. 26, n. 1–2, p. 103–113, 2010.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering** OhioMCGraw-Hill, , 1987.

FORSTER, M.; BOHNET, M. Modification of molecular interactions at the interface crystal/heat transfer surface to minimize heat exchanger fouling. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 39, n. 7, p. 697–708, 2000.

FREIRE, F. . et al. Film growth and relationship between microstructure and mechanical properties of a-C:H:F films deposited by PECVD. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 2, p. 125–131, fev. 2001.

FROST, R. J. W. et al. One detector, all the light elements – Low-background NRA, RBS and ERDA for the quantification of elements from hydrogen to fluorine. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 494–495, p. 34–45, 2021.

GEDDERT, T. et al. Extending the induction period of crystallization fouling through surface coating. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 10–11, p. 868–875, 2009.

GIACOMELLI, R. O. **Efeitos da nitretação a plasma e comportamento tribológico de filmes de dlc em substratos de ferro fundido cinzento e nodular**. Dissertação. UFSC, Florianópolis, 2015.

GILKES, K. W. R. et al. Direct observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon UV Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 227–230, n. PART 1, p. 612–616, 1998.

GINDL, M. et al. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 181, n. 1–3, p. 279–287, 2001.

GRANT, R. **Data visualization : charts, maps, and interactive graphics**. Boca Raton: CRC Press, 2019.

GRENADYOROV, A. S. et al. Influence of deposition conditions on mechanical properties of a-C:H:SiO_x films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, n. March, p. 547–555, 2018.

GRENADYOROV, A. S.; OSKOMOV, K. V.; SOLOVYEV. Effect of deposition conditions on optical properties of a-C:H:SiO_x films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method. **Optik**, v. 172, n. July, p. 107–116, 2018.

GRILL, A. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials. **IBM Journal of Research and Development**, v. 43, n. 1–2, p. 147–161, 1999a.

GRILL, A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon. **Thin Solid Films**, v. 355–356, n. 65, p. 189–193, nov. 1999b.

GRISCHKE, M. et al. Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen. **Diamond and Related Materials**, v. 7, n. 2–5, p. 454–

458, 1998.

HABIBZADEH, S. et al. Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility. **Corrosion Science**, v. 87, p. 89–100, out. 2014.

HAMEDANI, Y. et al. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future. In: **Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices**. Ohio, InTech, 2016. v. 11p. 13.

HEJDA, F.; SOLA, P.; KOUSAL, J. Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches. **WDS'10 Proceedings of Contributed Papers**, n. 3, p. 25–30, 2010.

HERMANSSON, M. The DLVO theory in microbial adhesion. v. 14, p. 105–119, 1999.

HERZ, A.; MALAYERI, M. R.; MÜLLER-STEINHAGEN, H. Fouling of roughened stainless steel surfaces during convective heat transfer to aqueous solutions. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 11, p. 3381–3386, 2008.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 263–284, 2017.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2021 – The Physical Science Basis**. Cambridge University Press, 2023.

ISO. **Geometrical product specification Filtration**, 2015.

ISO. **Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture**, 2021.

ISO. **Rockwell indentation test for evaluation of adhesion of ceramic coatings**, 2023.

ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces. In: **Intermolecular and Surface Forces**. Santa Barbara: Elsevier, 2011. p. iii.

JACOBSON, L. G. et al. Hard amorphous carbon-fluorine films deposited by PECVD using C₂H₂-CF₄ gas mixtures as precursor atmospheres. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10–11, p. 2037–2041, 2003.

JARDIM, P. L. G. et al. Determination of the Wenzel roughness parameter by the Power Spectral Density of functional Alumina surfaces. **Thin Solid Films**, v. 606, p. 57–62, maio 2016.

JIANG, J.; ARNELL, R. D. The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings. **Wear**, v. 239, n. 1, p. 1–9, 2000.

JONGWANNASIRI, C.; YOSHIDA, S.; WATANABE, S. Effects of Fluorine and Silicon Incorporation on Tribological Performance of Diamond-Like Carbon Films. **Materials Sciences and Applications**, v. 10, n. 03, p. 170–185, 2019.

JOSSO, B.; BURTON, D. R.; LALOR, M. J. Frequency normalised wavelet transform for surface roughness analysis and characterisation. **Wear**, v. 252, n. 5–6, p. 491–500, 2002.

JOST, H. P. **Lubrication (tribology): a report on the present position and industry's needs**. UK Department of Education and Science, London, 1966.

KADDOURA, M. et al. Investigating the role of surface engineering in mitigating greenhouse gas emissions of energy technologies: An outlook towards 2100. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 32, n. March 2021, p. e00425, 2022.

KAJIKAWA, Y. Analysing surface roughness evolution in thin films. In: **Thin Film Growth**. Tokyo: Woodhead, 2011. p. 60–82.

KALIN, M.; POLAJNAR, M. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils. **Tribology International**, v. 66, p. 225–233, 2013.

KHAMSEH, S. et al. Magnetron-sputtered copper/diamond-like composite thin films

with super anti-corrosion properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 333, n. October 2017, p. 148–157, 2018.

KIM, D.; KIM, J. G.; CHU, C. N. Aging effect on the wettability of stainless steel. **Materials Letters**, v. 170, p. 18–20, maio 2016.

KOCH, B. M. L.; AMIRFAZLI, A.; ELLIOTT, J. A. W. Wetting of rough surfaces by a low surface tension liquid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 41, p. 23777–23782, 2014.

KOCH, G. et al. **International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study NACE International Impact**. Houston, NACE International, 2016.

KUMAR, D. et al. **Scale Resistant Production Tools**. Society of Petroleum Engineers - SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition 2017. **Anais...**2017

KUZNETSOV, G. V. et al. Influence of roughness on polar and dispersed components of surface free energy and wettability properties of copper and steel surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 422, n. May, p. 127518, 2021.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 81, n. 3, p. 167–249, 1999.

LABELLE, C. B. **Pulsed plasma chemical vapor deposition of fluorocarbon thin films fo dielectric applications**. Tese. MIT, Massachusetts, 1998.

LABELLE, C. B.; GLEASON, K. K. Pulsed plasma deposition from 1,1,2,2-tetrafluoroethane by electron cyclotron resonance and conventional plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 11, p. 2084–2092, 2001.

LABELLE, C. B.; LAU, K. K. S.; GLEASON, K. K. Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition from CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, and CHClF_2 . **MRS Proceedings**, v. 511, p. 75, 10 fev. 1998.

LAMPERTI, A.; OSSI, P. M. Systematic study of amorphous hydrogenated and fluorinated carbon films. **Applied Surface Science**, v. 205, n. 1–4, p. 113–120, 2002.

LANIGAN, J. et al. Tribochemistry of silicon and oxygen doped, hydrogenated Diamond-like Carbon in fully-formulated oil against low additive oil. **Tribology International**, v. 82, n. PB, p. 431–442, 2015.

LAW, K.-Y.; ZHAO, H. **Surface Wetting**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 6**. American Scientific Publishers, 2003. p. 20.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, p. 1–11, 2000.

LI, D. et al. Localized corrosion of 304 stainless steel triggered by embedded MnS. **Corrosion Science**, v. 211, n. November 2022, p. 110860, 2023.

LI, R. WU et al. Surface modification of 316L stainless steel by diamond-like carbon films. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 27, n. 7, p. 867–874, 2020a.

LI, W. et al. Improved Thermal Resistance and Electrical Conductivity of a Boron-Doped DLC Film Using RF-PECVD. **Frontiers in Materials**, v. 7, n. July, p. 1–8, 2020b.

LI, X. Y.; BUHAGIAR, J.; DONG, H. Characterisation of dual S phase layer on plasma carbonitrided biomedical austenitic stainless steels. **Surface Engineering**, v. 26, n. 1–2, p. 67–73, 2010.

LIMA, G. A. DE. **Utilização de propriedades de molhamento na investigação do comportamento eletroquímico do aço 316L nitretado a baixa temperatura**. Florianópolis:

UFSC, 2019.

LIN, N. et al. Surface texturing-plasma nitriding duplex treatment for improving tribological performance of AISI 316 stainless steel. **Materials**, v. 9, n. 11, 2016.

LIN, Y. et al. Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 7–12, jun. 2017.

LIU, C. et al. Reduction of bacterial adhesion on modified DLC coatings. v. 61, p. 182–187, 2008.

LIU, L. et al. Robust and durable superhydrophobic F-DLC coating for anti-icing in aircrafts engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 404, n. September, p. 126468, 2020.

LIU, Y.; ZHAO, Q. Influence of surface energy of modified surfaces on bacterial adhesion. v. 117, p. 39–45, 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

LOCHYNSKI, P. et al. Improvement of the stainless steel electropolishing process by organic additives. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 4, p. 76–81, 2016.

LORENZ, L. et al. Indentation modulus extrapolation and thickness estimation of ta-C coatings from nanoindentation. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 33, p. 18740–18748, 2021.

LU, X.; KHONSARI, M. M. An experimental investigation of dimple effect on the stribeck curve of journal bearings. **Tribology Letters**, v. 27, n. 2, p. 169–176, 2007.

LUO, Q. From Micro to Nano Scales -Recent Progress in the Characterization of Nitrided Austenitic Stainless Steels. **International Journal of Nanomedicine and Nanosurgery (ISSN 2470-3206)**, v. 1, n. 1, p. 0–11, 2015.

LUSK, D. et al. Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 7–10, p. 1613–1621, 2008.

MANGOLINI, F. et al. Silicon Oxide-Rich Diamond-Like Carbon: A Conformal, Ultrasoother Thin Film Material with High Thermo-Oxidative Stability. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 2, 28 jan. 2019.

MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p. 40–54, 24 maio 2010.

MARADUDIN, A. A. **Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness**. Boston, MA: Springer US, 2007.

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.

MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2698–2704, 2008.

MARIAN, M.; WEIKERT, T.; TREMMEL, S. On friction reduction by surface modifications in the TEHL cam/tappet-contact-experimental and numerical studies. **Coatings**, v. 9, n. 12, 2019.

MARTIN, P. M. **Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials**. Massachusetts: [s.n.].

MARTINAVIČIUS, A. et al. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 60, n. 10, p. 4065–4076, 2012.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. Ohio, ASM International, 2008.

MCMMASTER, S. J. **Nanomechanical Characterisation of Diamond-Like Carbon Coatings for Tribological Performance**. Leeds, 2021.

MCMMASTER, S. J. et al. Utilising H/E to predict fretting wear performance of DLC coating systems. **Tribology International**, v. 185, p. 108524, jul. 2023.

MEŠKINIS, Š.; TAMULEVIČIENE, A. Structure, properties and applications of diamond like nanocomposite (SiO_x containing DLC) films: A review. **Medziagotyra**, v. 17, n. 4, p. 358–370, 2011.

MI, B. et al. Improvement in Corrosion Resistance and Interfacial Contact Resistance Properties of 316L Stainless Steel by Coating with Cr, Ti Co-Doped Amorphous Carbon Films in the Environment of the PEMFCs. **Molecules**, v. 28, n. 6, 2023.

MILELLA, A. et al. Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges. **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 399–414, 2005.

MIRONOVA, A. et al. Digital cultural heritage preservation in art painting: A surface roughness approach to the brush strokes. **Sensors (Switzerland)**, v. 20, n. 21, p. 1–28, 2020.

MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 2–3, p. 224–229, 2002.

MORIGUCHI, H.; OHARA, H.; TSUJIOKA, M. History and Applications of diamond-like carbon manufacturing processes. **SEI Technical Review**, n. 82, p. 52–58, 2016.

MORITA, T. et al. Effects of plasma carburizing and DLC coating on friction-wear characteristics, mechanical properties and fatigue strength of stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 558, p. 349–355, 2012.

NERY, R. DE P. O. S. **Produção e caracterização de recobrimentos de carbono-flúor via técnica rf-PECVD a partir do gás tetrafluoretano**. Dissertação. UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

NEVES, G. O. et al. Tribologically induced nanostructural evolution of carbon materials: A new perspective. **Friction**, v. 12, n. 1, p. 144–163, 2024.

NILKAR, M.; GHODSI, F. E. Effects of annealing atmospheres (Ar, N₂ and air) on structural, morphological, and surface corrosion properties of a-C:H thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 98, n. May, p. 107482, 2019.

NISHIMOTO, A.; AMANO, R.; TAMIYA, T. Duplex treatment of active screen plasma nitriding and amorphous hydrogenated carbon coating. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100129, dez. 2021.

OGURI, K.; ARAI, T. Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1313–1316, 1992.

OHANA, T. et al. Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 11–12, p. 2211–2215, 2004.

OHTAKE, N. et al. Properties and classification of diamond-like carbon films. **Materials**, v. 14, n. 2, p. 1–26, 2021.

OLYMPUS. **Surface Roughness Measurement—Parameters**. Disponível em: <[https://www.olympus-ims.com/en/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!/cms\[focus\]=cmsContent14709](https://www.olympus-ims.com/en/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/#!/cms[focus]=cmsContent14709)>. Acesso em: 8 fev. 2024.

ONU. **The global goals for sustainable development**. Disponível em: <<https://www.globalgoals.org/>>. Acesso em: 20 dez. 2023.

PAPAKONSTANTINO, P. et al. The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3–6, p. 1074–1080, 2002.

PENG, J. et al. Friction and wear performance of hydrogenated diamond-like coatings with non-metal element complex dopants against alumina in ambient air. **Wear**, v. 514–515, n. November 2022, p. 204571, fev. 2023.

PETRY, E. R. et al. Physicochemical structure of SiC_x:H to improve DLC adhesion on steel. **Surface Engineering**, v. 32, n. 10, p. 779–785, 2016.

PILLACA, E. J. D. M. et al. DLC deposition inside of a long tube by using the pulsed-DC PECVD process. **Surface and Coatings Technology**, v. 359, n. August 2018, p. 55–61, 2019.

POLAKI, S. R. et al. The role of substrate bias and nitrogen doping on the structural evolution and local elastic modulus of diamond-like carbon films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 17, p. 175601, 4 maio 2017.

QUÉRÉ, D. Wetting and roughness. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 71–99, 2008.

RAHMAN, M. et al. Continuously deposited duplex biomedical coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9- 11 SPEC. ISS., p. 5310–5317, 2007.

RAJAK, D. K. et al. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings : Classification , Properties , and Applications. n. Dlc, p. 1–20, 2021.

RAJARAMON, S. et al. Multi-functional approach in the design of smart surfaces to mitigate bacterial infections: a review. **Frontiers in Cellular and Infection Microbiology**, v. 13, n. May, p. 1–15, 23 maio 2023.

RAMOS, B. B. **Obtenção e caracterização de camadas de austenita expandida através da nitretação a baixa temperatura de AISI 316L**. Dissertação.UFSC, Florianópolis, 2018.

RAMOS, B. B. et al. Enhancing corrosion and tribology performance of stainless steel with DLC coatings: Effects of doping and multilayered structures. **Surface and Coatings Technology**, v. 477, n. December 2023, p. 130334, 2024.

RANDENIYA, L. K. et al. Molecular structure of SiO_x-incorporated diamond-like carbon films; evidence for phase segregation. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 9, p. 1167–1173, 2009.

RAO, R. **Introduction to Surface Functionalization: Types and Applications**. Disponível em: <<https://www.wevolver.com/article/introduction-to-surface-functionalization-types-and-applications>>.

REN, D. **Anti-Adhesive Si-and F-Doped DLC Coatings and Micro-Nanostructured Surfaces for Medical Implants**. Tese. University of Dundee, 2015.

REN, Z. et al. A boron-doped diamond like carbon coating with high hardness and low friction coefficient. **Wear**, v. 436–437, n. July, p. 203031, 2019.

ROBERTSON, J. Mechanical properties and structure of diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 1, n. 5–6, p. 397–406, abr. 1992.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 24 maio 2002.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Periodic Table**. Disponível em: <<https://www.rsc.org/periodic-table/>>. Acesso em: 20 fev. 2024.

RUBIO-ROY, M. et al. Effects of environmental conditions on fluorinated diamond-like carbon tribology. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 5–8, p. 923–926, 2009.

RUDAWSKA, A.; JACNIACKA, E. Evaluating uncertainty of surface free energy measurement by the van Oss-Chaudhury-Good method. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 82, n. January, p. 139–145, 2018.

RYU, H. et al. Enhancement of a heat transfer performance on the Al6061 surface using microstructures and fluorine-doped diamond-like carbon (F-DLC) coating. **International**

Journal of Heat and Mass Transfer, v. 148, p. 119108, 2020.

SAADI, S. AL et al. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 111, p. 720–727, 2016.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23–38, 2002.

SALEH, R.; MUNISA, L.; BEYER, W. Hydrogen induced voids in hydrogenated amorphous silicon carbon (a-SiC:H): Results of effusion and diffusion studies. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 12, p. 5334–5340, abr. 2007.

SALVARO, D. B. **Avaliação tribológica de DLC em regime de lubrificação mista**. Dissertação. UFSC, Florianópolis, 2015.

SANTRA, T. S. et al. Structural and tribological properties of diamond-like nanocomposite thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2–3, p. 228–233, 2011.

SASIDHAR, K. N. et al. Understanding the protective ability of the native oxide on an Fe-13 at% Cr alloy at the atomic scale: A combined atom probe and electron microscopy study. **Corrosion Science**, v. 211, n. September 2022, p. 110848, fev. 2023.

SASIDHAR, K. N.; MEKA, S. R. Thermodynamic reasoning for colossal N supersaturation in austenitic and ferritic stainless steels during low-temperature nitridation. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7996, 29 maio 2019.

SATHISH, T. BONN Technique: Tribological Properties Predictor for Plasma Nitrided 316L Stainless Steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 6, p. 14545–14552, 2018.

SCHRADER, M. E. Young-Dupre Revisited. **Langmuir**, v. 11, n. 9, p. 3585–3589, 1995.

SCHWAN, J. et al. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 440–447, 1996.

SEVERO, F. D. S. et al. Cavitation erosion resistance enhancement of martensitic stainless steel via low-temperature plasma carburizing. **Wear**, v. 428–429, n. October 2018, p. 162–166, jun. 2019.

SHARIFAHMADIAN, O. et al. Mechanically robust hydrophobic fluorine-doped diamond-like carbon film on glass substrate. **Diamond and Related Materials**, v. 138, n. July, 2023.

SHARIFAHMADIAN, O.; MAHBOUBI, F.; YAZDANI, S. Comparison between corrosion behaviour of DLC and N-DLC coatings deposited by DC-pulsed PACVD technique. **Diamond and Related Materials**, v. 95, n. January, p. 60–70, maio 2019.

SHI, Y.; YANG, B.; LIAW, P. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. **Metals**, v. 7, n. 2, p. 43, 5 fev. 2017.

SHIMIZU, R. N.; DEMARQUETTE, N. R. Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 12, p. 1831–1845, 2000.

SHIOGA, P. H. T. **Efeito de condições de nitretação a plasma na topografia de superfícies e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono**. Dissertação. UFSC, Florianópolis, 2013.

SHIRAFUJI, T. et al. Plasma copolymerization of tetrafluoroethylene/hexamethyldisiloxane and in situ Fourier transform infrared spectroscopy of its gas phase. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 38, n. 7 B, p. 4520–4526, 1999.

SIMMONS, J. W.; ATTERIDGE, D. G.; RAWERS, J. C. Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation. **Corrosion**, v. 50, n. 7, p. 491–501, 1994.

SINGH, R. et al. **Non-Destructive Evaluation of Corrosion and Corrosion-assisted Cracking**. Hoboken: Wiley, 2019.

SINGH, U. B. et al. Nanostructuring and wettability of ion treated Au thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 18, 2017.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review. **Corrosion Science**, v. 90, p. 5–22, 2015.

SOPRANO, P. B. **Avaliação do efeito da topografia de substratos macios no desempenho tribológico de revestimentos de dlc**. Dissertação. UFSC, Florianópolis, 2019.

SOPRANO, P. B. et al. Effect of soft substrate topography on tribological behavior of multifunctional DLC coatings. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 40, n. 8, p. 1–10, 2018.

SOUZA, G. B. DE et al. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159–163, jun. 2006.

SRIDHAR, N. et al. Corrosion-resistant alloy testing and selection for oil and gas production. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 53, n. sup1, p. 75–89, 13 mar. 2018.

STINVILLE, J. C. et al. Modeling of the lattice rotations induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Acta Materialia**, v. 83, p. 10–16, 2015.

STOUT, K. J. et al. **Development of Methods for Characterisation of Roughness in Three Dimensions**. 1. ed. Huddersfield: Butterworth-Heinemann, 2002.

SUN, H. et al. Effects of Element Doping on the Structure and Properties of Diamond-like Carbon Films: A Review. **Lubricants**, v. 11, n. 4, 2023.

SUZUKI, A. et al. Friction and wear characteristics of hydrogenated diamond-like carbon films formed on the roughened stainless steel surface. **Wear**, v. 269, n. 1–2, p. 118–124, 2010.

TAI, F. C. et al. Multipeak fitting analysis of Raman spectra on DLCH film. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 8, p. 1055–1059, 3 ago. 2009.

TĂLU, S. et al. Fractal Nature of Nanocomposite Thin Films with Co NPs in a-C:H Matrix. **Silicon**, v. 10, n. 2, p. 675–680, 2018.

ȚĂLU, Ș. et al. Gold nanoparticles embedded in carbon film: Micromorphology analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 158–166, mar. 2016.

TOBOŁA, D. et al. Effect of mechanical and thermochemical tool steel substrate pre-treatment on diamond-like carbon (DLC) coating durability. **Surface and Coatings Technology**, v. 422, n. July, 2021.

TROJAN, K.; GRISCHKE, M.; DIMIGEN, H. Network Modification of DLC Coatings to Adjust a Defined Surface Energy. **Physica Status Solidi (a)**, v. 145, n. 2, p. 575–585, 1994.

TSAI, H. Y.; CHANG, J. K.; TSAI, W. T. A feasibility study of preparing carbon nanotubes by using a metal dusting process. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 2–3, p. 324–327, 2009.

TSUJIKAWA, M. et al. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 309–313, 2005.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1 ago. 1970.

TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **Biometrics**, v. 5, n. 2, p. 99, jun. 1949.

UEDA, N. et al. DLC film coating on plasma-carburized austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9- 11 SPEC. ISS., p. 5487–5492, 2007.

UZUN, Y. Tribocorrosion properties of plasma nitrided, Ti-DLC coated and duplex surface treated AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 441, n. June, p. 128587, 2022.

VAN OSS, C. J. **Interfacial Forces in Aqueous Media**. 2. ed. Boca Raton: [s.n.].

VAN OSS, C. J.; CHAUDHURY, M. K.; GOOD, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 6, p. 927–941, 1 set. 1988.

VANDER VOORT, G. F. **Metallography: Principles and Practices**. Ohio: ASM, 2001. v. 55

VDI. **VDI 3198**, 1991.

VIANA, W. E. S. S. et al. Comparison of the properties of a-C:H films deposited from methane and heptane precursors: study of the mechanical, chemical and structural properties. **Thin Solid Films**, v. 695, n. November 2018, p. 137733, 2020.

VIANNA, A. M. et al. Plasma nitriding of ISO 5832-1 stainless steel at 425 °C with intermittent nitrogen flow. **Materials Research**, v. 23, n. 5, p. 1–8, 2020.

VICENTE, F. A. et al. **Corrosion of Nitrided and DLC-coated SAE 1020, using artificial sweat and 0.6 mol/l NaCl as Corrosive Media**. São Paulo: 2021Disponível em: <https://intercorr.com.br/anais/2021/ICC_INTERCORR_WCO_2021_231.pdf>

VICENTE, F. A. et al. Comportamento tribológico do aço SAE 1020 nitretado e revestido com Diamond-like Carbon, em diferentes topografias. 2022.

VICENTE, F. A. **Tribologia e resistência à corrosão de filmes de DLC dopados com Si e F, depositados em aço 316L em diferentes topografias**. Florianópolis: UFSC, 2022.

WALIA, R. S. et al. **Surface Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2022.

WANG, Y. R. et al. Deposition of fluorocarbon film with 1,1,1,2-tetrafluoroethane pulsed plasma polymerization. **Thin Solid Films**, v. 570, n. PB, p. 445–450, 2014a.

WANG, Z. M. et al. Corrosion and salt scale resistance of multilayered diamond-like carbon film in CO₂ saturated solutions. **Corrosion Science**, v. 86, p. 261–267, set. 2014b.

WANG, Z.; NEVILLE, A.; MEREDITH, A. W. How and why does scale stick - Can the surface be engineered to decrease scale formation and adhesion? **SPE Seventh International Symposium on Oilfield Scale 2005: Pushing the Boundaries of Scale Control, Proceedings**, p. 85–92, 2005.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind. Eng. Chem.** V, v. 28, p. 988–994, 16 maio 1936.

WHITEHOUSE, D. J. **Surfaces and Their Measurement**. London, Elsevier, 2002. v.

3

WHITLOW, H. J. et al. Time detector design for Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (ToF-E ERDA). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 450, n. December 2018, p. 385–389, jul. 2019.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YAO, Z. Q. et al. Structural, mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII-D). **Applied Surface Science**, v. 230, n. 1–4, p. 172–178, 2004.

YU, G. Q. et al. Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD. **Applied Surface Science**, v. 219, n. 3–4, p. 228–237, 2003.

ZAWISCHA, M. et al. Effect of doping elements to hydrogen-free amorphous carbon coatings on structure and mechanical properties with special focus on crack resistance. **Materials Science and Engineering: A**, v. 857, n. September, 2022.

ZHANG, D. et al. Structural and mechanism study on enhanced thermal stability of hydrogenated diamond-like carbon films doped with Si/O. **Diamond and Related Materials**,

v. 108, n. March, p. 107923, 2020.

ZHANG, L. et al. Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing DLC films. **RSC Advances**, v. 5, n. 13, p. 9635–9649, 2015.

ZHANG, M. et al. Corrosion and wear behaviors of Si-DLC films coated on inner surface of SS304 pipes by hollow cathode PECVD. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 6, n. 3, p. 034010, 11 jun. 2018a.

ZHANG, T. F. et al. Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 963–973, 2018b.

ZHAO, F. et al. Structural, mechanical and tribological characterizations of a-C : H : Si films prepared by a hybrid PECVD and sputtering technique. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 16, p. 165407, 21 ago. 2009.

ZHAO, Q.; WANG, X. Heat transfer surfaces coated with fluorinated diamond-like carbon films to minimize scale formation. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, n. 1, p. 77–80, 2005.

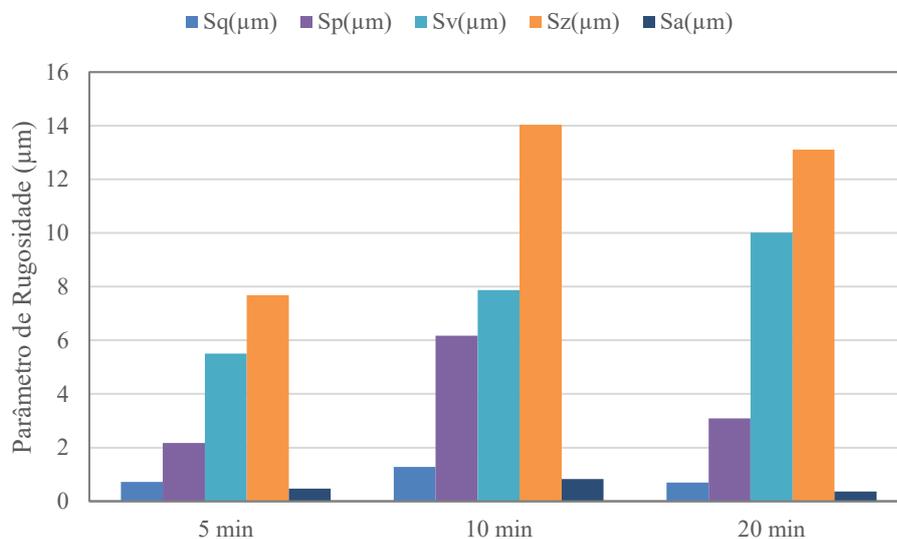
ZHOU, W. et al. Fractal Analysis on Surface Topography of Thin Films: A Review. **Fractal and Fractional**, v. 6, n. 3, p. 1–30, 2022.

ZHU, X. M.; LEI, M. K. Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1–3, p. 400–403, 2000.

APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DO POLIMENTO ELETROQUÍMICO

A partir de superfícies jateadas foram realizados os processos de eletropolimento variando o tempo de processo em 5,10 e 20 minutos, foram utilizadas 5 amostras para cada grupo, obtendo-se ao fim 10 medidas por grupo. A Figura 135 mostra que os menores parâmetros de rugosidade foram obtidos para tempos de 5 min, sendo que a variação principal acontece para os parâmetros de altura máxima de vale.

Figura 135 – Evolução dos parâmetros de rugosidade para tempos diferentes de eletropolimento.



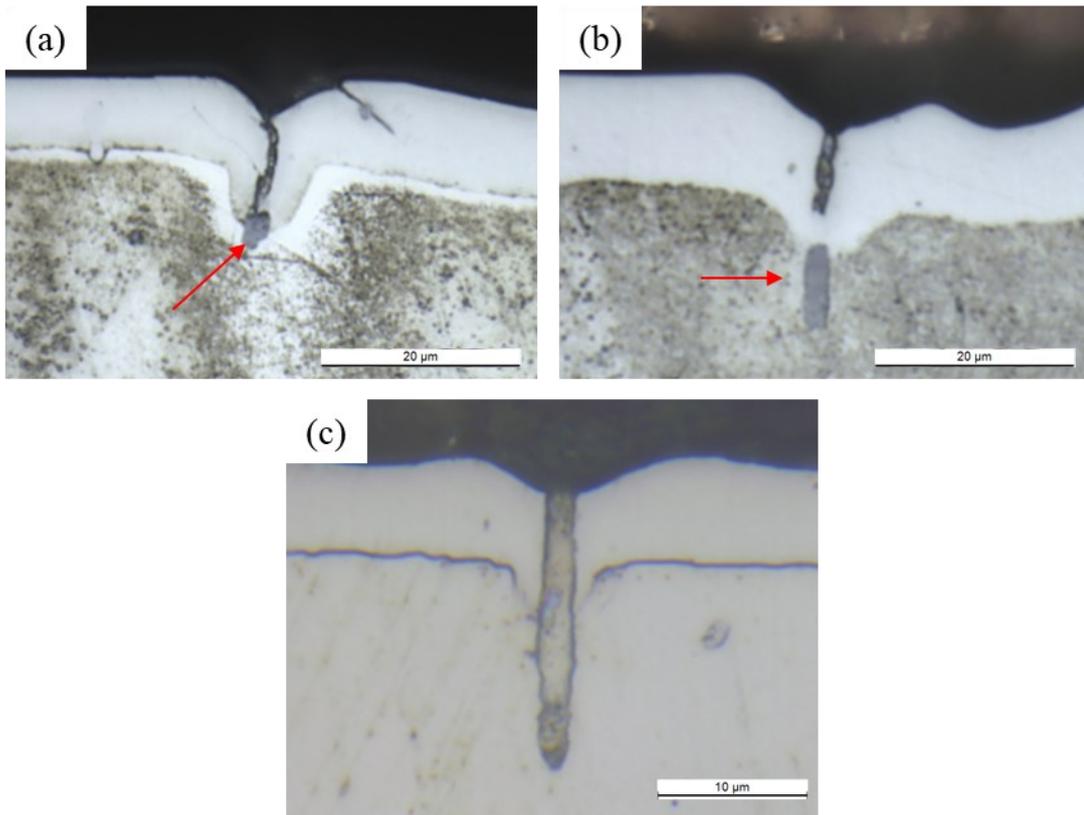
Fonte: Elaborado pelo autor.

Aparentemente, os altos valores de tensão aplicados para a realização do eletropolimento levaram a forte ativação galvânica das regiões com presença de inclusões de MnS ortogonais à superfície. Isto levou a dissolução parcial das inclusões e das regiões próximas delas que, segundo a literatura, podem ter variações composição química (Chiba *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2023).

O mesmo tipo de processo já havia sido realizado para polimento e remoção de rebarbas em aço inoxidável laminado (Amaral, 2022; Amaral *et al.*, 2024), para esta aplicação, as altas tensões foram aplicadas de forma a aumentar a taxa de dissolução do metal e tornar o processo mais eficiente. Ainda que a literatura de preparação metalográfica indique potenciais entre 2 e 6 V para este tipo de processo (Vander Voort, 2001; Lochynski *et al.*, 2016), não se imaginava a possibilidade deste efeito. Na literatura, foram encontrados poucos indícios desse fenômeno (Habibzadeh *et al.*, 2014), tampouco a utilização disto para gerar texturas ainda que randômicas.

A evolução da textura com cavidades e dos parâmetros de rugosidade pode ser compreendida observando a Figura 136, onde estão destacadas algumas seções transversais de diferentes amostras obtidas por eletropolimento e, posteriormente tratadas termoquimicamente. Percebe-se que a cavidade é formada principalmente pela parte mais externa da inclusão, enquanto os pequenos furos observados dentro das cavidades são rastros da dissolução do MnS, as setas e vermelho indicam que não necessariamente acontece a total dissolução das inclusões.

Figura 136 – Destaques da seção transversal da amostra eletropolida e tratada termoquimicamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B – MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

Para o cálculo da energia livre de superfície pelo método de OWRK, foram utilizadas as seguintes equações, o exemplo considera água (W) e diiodometano (DM):

A partir da equação inicial:

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} = 0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (B.1)$$

Pode-se obter a componente dispersiva utilizando diiodometano:

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{DM}^d} + \sqrt{\gamma_s^p * 0} = 0,5\gamma_{DM}(1 + \cos\theta_{DM}) \quad (B.2)$$

$$\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{DM}^d}\right)^2 = (0,5\gamma_{DM}(1 + \cos\theta_{DM}))^2 \quad (B.3)$$

$$\gamma_s^d = (0,5\gamma_{DM}(1 + \cos\theta_{DM}))^2 / \gamma_{DM}^d \quad (B.4)$$

Uma vez conhecendo a componente dispersiva, se calcula a componente polar:

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_W^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_W^p} = 0,5\gamma_W(1 + \cos\theta_W) \quad (B.5)$$

$$\left(\sqrt{\gamma_s^p \gamma_W^p}\right)^2 = \left[0,5\gamma_W(1 + \cos\theta_W) - \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_W^d}\right)\right]^2 \quad (B.6)$$

$$\gamma_s^p = \left[0,5\gamma_W(1 + \cos\theta_W) - \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_W^d}\right)\right]^2 / \gamma_W^p \quad (B.7)$$

Sendo a energia livre total dada por:

$$\gamma_s^{tot} = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (B.8)$$

Já para o modelo de vOCG, utilizando o sistema de três líquidos, sendo o líquido adicional o etilenoglicol (EG), temos a seguinte equação inicial:

$$\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} = 0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (B.9)$$

A partir de um sistema de três equações:

$$\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{DM}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{DM}^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{DM}^-} = 0,5\gamma_{DM}(1 + \cos\theta_{DM}) \quad (B.10)$$

$$\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_W^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_W^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_W^-} = 0,5\gamma_W(1 + \cos\theta_W) \quad (B.11)$$

$$\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{EG}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{EG}^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{EG}^-} = 0,5\gamma_{EG}(1 + \cos\theta_{EG}) \quad (B.12)$$

Considerando a raiz das componentes dos sólidos as incógnitas x,y e z temos:

$$\sqrt{\gamma_{lv}^{LW}}x + \sqrt{\gamma_{lv}^+}y + \sqrt{\gamma_{lv}^-}z = 0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) \quad (\text{B.13})$$

$$x = \sqrt{\gamma_s^{LW}} \quad ; \quad y = \sqrt{\gamma_s^-} \quad ; \quad z = \sqrt{\gamma_s^+} \quad (\text{B.14})$$

Obtém-se então um sistema de equações lineares, $Ax = B$, que pode ser representado por:

$$\begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_{DM}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{DM}^+} & \sqrt{\gamma_{DM}^-} \\ \sqrt{\gamma_W^{LW}} & \sqrt{\gamma_W^+} & \sqrt{\gamma_W^-} \\ \sqrt{\gamma_{EG}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{EG}^+} & \sqrt{\gamma_{EG}^-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,5\gamma_{DM}(1 + \cos\theta_{DM}) \\ 0,5\gamma_W(1 + \cos\theta_W) \\ 0,5\gamma_{EG}(1 + \cos\theta_{EG}) \end{bmatrix} \quad (\text{B.15})$$

Para simplificar o lado direito da igualdade será considerado:

$$\begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_{DM}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{DM}^+} & \sqrt{\gamma_{DM}^-} \\ \sqrt{\gamma_W^{LW}} & \sqrt{\gamma_W^+} & \sqrt{\gamma_W^-} \\ \sqrt{\gamma_{EG}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{EG}^+} & \sqrt{\gamma_{EG}^-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{DM} \\ B_W \\ B_{EG} \end{bmatrix} \quad (\text{X15})$$

Resolvendo pela regra de Cramer o sistema, temos para x:

$$x = D_x/D = B_{DM} / \sqrt{\gamma_{DM}^{LW}} \quad (\text{B.16})$$

Rescrito para componente LW do sólido como:

$$\gamma_s^{LW} = (0,5\gamma_{DM}(1 + \cos\theta_{DM}))^2 / \gamma_{DM}^{LW} \quad (\text{B.17})$$

Já para as componentes y e z temos:

$$y = D_y/D = \frac{(B_W \sqrt{\gamma_{DM}^{LW} \gamma_{EG}^-}) + (B_{DM} \sqrt{\gamma_{EG}^{LW} \gamma_W^-}) - (B_{EG} \sqrt{\gamma_{DM}^{LW} \gamma_W^-}) - (B_{DM} \sqrt{\gamma_W^{LW} \gamma_{EG}^-})}{\sqrt{\gamma_{DM}^{LW}} (\sqrt{\gamma_W^+ \gamma_{EG}^-} - \sqrt{\gamma_W^- \gamma_{EG}^+})} \quad (\text{B.18})$$

$$z = D_z/D = \frac{(B_{EG} \sqrt{\gamma_{DM}^{LW} \gamma_W^+}) + (B_{DM} \sqrt{\gamma_W^{LW} \gamma_{EG}^+}) - (B_W \sqrt{\gamma_{DM}^{LW} \gamma_{EG}^+}) - (B_{DM} \sqrt{\gamma_{EG}^{LW} \gamma_W^+})}{\sqrt{\gamma_{DM}^{LW}} (\sqrt{\gamma_W^+ \gamma_{EG}^-} - \sqrt{\gamma_W^- \gamma_{EG}^+})} \quad (\text{B.19})$$

Os quadrados de y e z fornecem então as componentes básica e ácida, e a energia total é dada por:

$$\gamma_s^{tot} = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (\text{B.20})$$

APÊNDICE C – MOLHABILIDADE DO AÇO INOXIDÁVEL

De forma a avaliar o comportamento de molhabilidade de uma superfície homogênea, foram feitas medidas de molhabilidade nos diferentes acabamentos selecionados. Os valores médios podem ser observados na Tabela 18 e a dispersão das medidas na Figura 137. Percebe-se que o Diiodometano, líquido puramente dispersivo tem o melhor molhamento, enquanto a água com maior fração polar entre os líquidos, apresenta ângulos próximos de 90° na superfície lisa.

Tabela 18 – Médias e desvios padrões para os ângulos medidos nos diferentes acabamentos de aço inoxidável.

Líquido	Água		Diiodometano		Etilenoglicol	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Acabamento						
Jateado	70,7	4.8	47,7	3.4	54,9	3.1
Eletropolida	85,3	3.15	45,1	1.2	52,9	1.6
Lixada	85,8	3.2	48,4	0.5	63,1	1.9
Polida	86,4	2.8	54,1	1.3	67,9	1.5

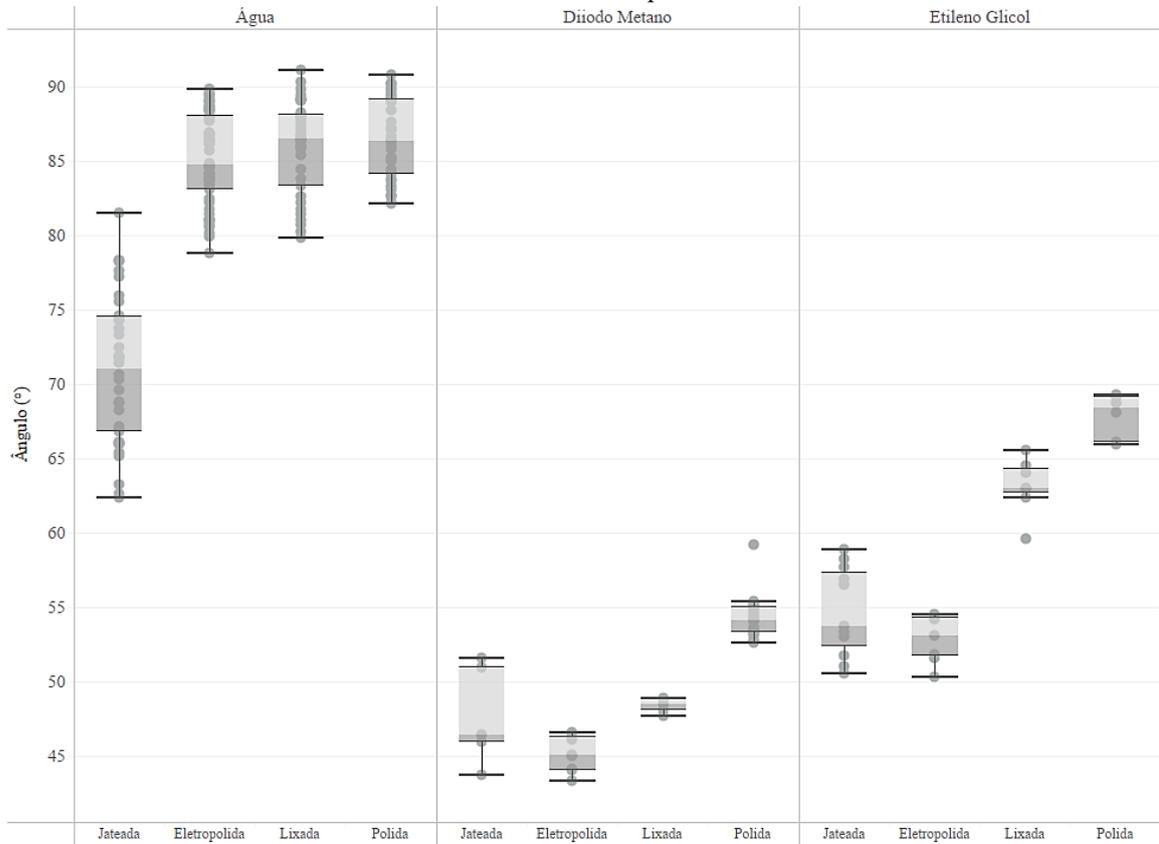
Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro ponto relevante é que correlação entre o ângulo observado em uma superfície lisa (Polida) com o ângulo observado em superfícies rugosas (Lixada, Eletropolida e Jateada) através de um fator de rugosidade proporcional à superfície desenvolvida pode-se verificar a homogeneidade de uma superfície de acordo com o modelo de Wenzel (Equação 5,1, seção 5.3.5).

Ainda que as medidas não tenham convergido completamente com o modelo, para todos os líquidos a superfície de aço inoxidável se comporta segundo a premissa do modelo, o aumento de rugosidade leva ao aumento da característica – repulsa ou afeição ao líquido – observada na superfície lisa. No caso do aço inox, que apresenta ângulos menores que 90° para todos os líquidos, quanto maior a rugosidade maior será a tendência da gota a se espalhar mais.

Quando observados os valores de molhabilidade para água, temos uma boa correlação do modelo de Wenzel se considerarmos que o fator R é igual a $1 + \text{Sdr}(\%)$, a Figura 138 mostra duas curvas que delimitam a região dada pelo ângulo teórico obtido através das amostras polidas, foi utilizado o valor médio (μ) e o desvio padrão (σ) para visualizar os limites de variação dos ângulos em função da rugosidade.

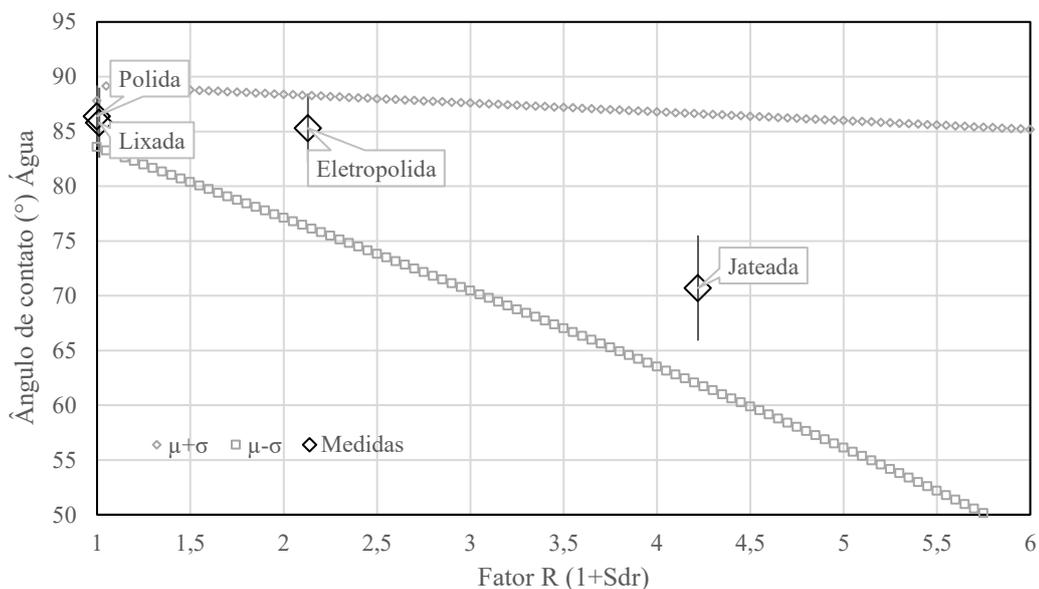
Figura 137 – Distribuição das medidas dos ângulos de molhamento do aço inoxidável para cada acabamento e líquido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de o fator de rugosidade ser proporcional à área desenvolvida medida, se verifica que ele não é exatamente igual ao teórico, uma vez que para a superfície jateada o fator R seria de apenas 1,04. De fato, na literatura se percebe que o modelo de Wenzel é uma regra geral e que o fator R muitas vezes mantém apenas proporcionalidade ao ganho de área induzido pela rugosidade, além disso muitas vezes o parâmetro Sdr não é o parâmetro utilizado para descrever o fator R.

Figura 138 – Evolução do ângulo de molhamento em função da rugosidade para água. Linhas delimitam a região prevista pelo modelo de Wenzel e o desvio padrão das amostras polidas.

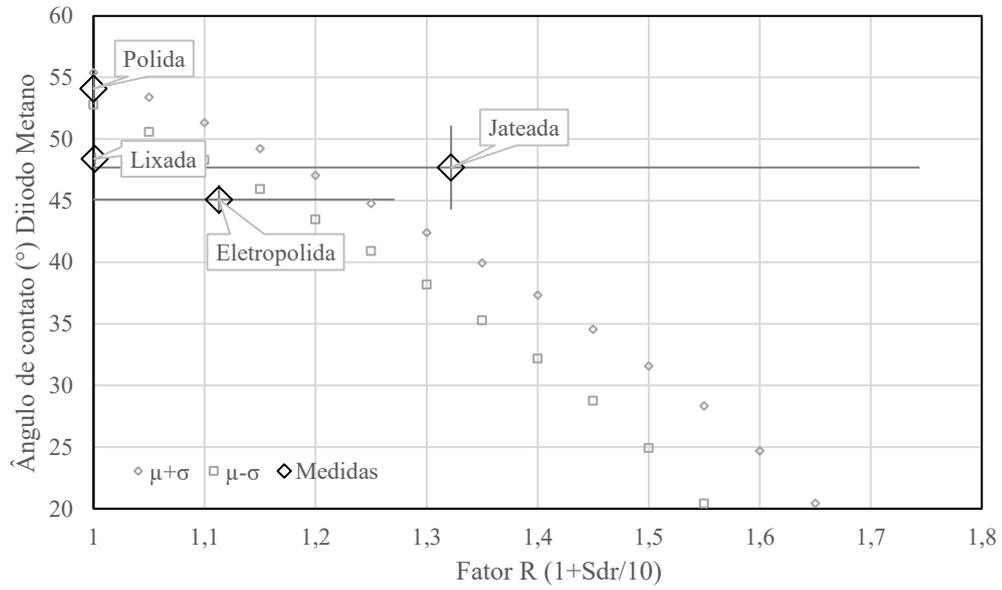


Fonte: Elaborado pelo autor.

Este comportamento pode ter diferentes explicações, pode contribuir para este efeito o fato de as medidas de Sdr serem subestimadas devido a resolução utilizada (cerca de $0,5 \mu\text{m}$) uma vez que as interações são moleculares, o nível de resolução para estimar o ganho de área deveria ser da mesma ordem, entre nanômetros (10^{-9}m) e angstroms (10^{-10}m). Mesmo que a topografia fosse descrita com essa resolução, utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM), por exemplo, a técnica esbarraria na incapacidade de medir rugosidade de paredes e regiões “sombreadas” por picos, além das dificuldades em obter-se um campo amostral representativo.

Quando observados os ângulos de molhamento para diiodometano e etilenoglicol em função de um fator R, se observa que há maior divergência do modelo de Wenzel (Figura 139 e Figura 140). Primeiramente, o fator R, que para água é próximo de $1+Sdr$, fica em torno de $1+(Sdr/10)$ para diiodometano e $1+(Sdr/5)$ para etileno glicol. Além disso, pode-se observar que nos dois casos o menor ângulo obtido acontece nas superfícies eletropolidas. A explicação dos diferentes fatores do parâmetro R de rugosidade e do comportamento inverso entre as superfícies jateadas e eletropolidas pode passar por efeitos na escala molecular, uma vez que as moléculas são maiores que as de água e podem deixar de interagir com partes da superfície, por efeitos geométricos e eletroestáticos (Tabela 19). Ou efeitos na escala micrométrica, onde para os líquidos mais dispersivos o acabamento jateado induz o aprisionamento de ar levando a uma área de interação menor.

Figura 139 – Evolução do ângulo de molhamento em função da rugosidade para diiodometano. Linhas delimitam a região prevista pelo modelo de Wenzel e o desvio padrão das amostras polidas.



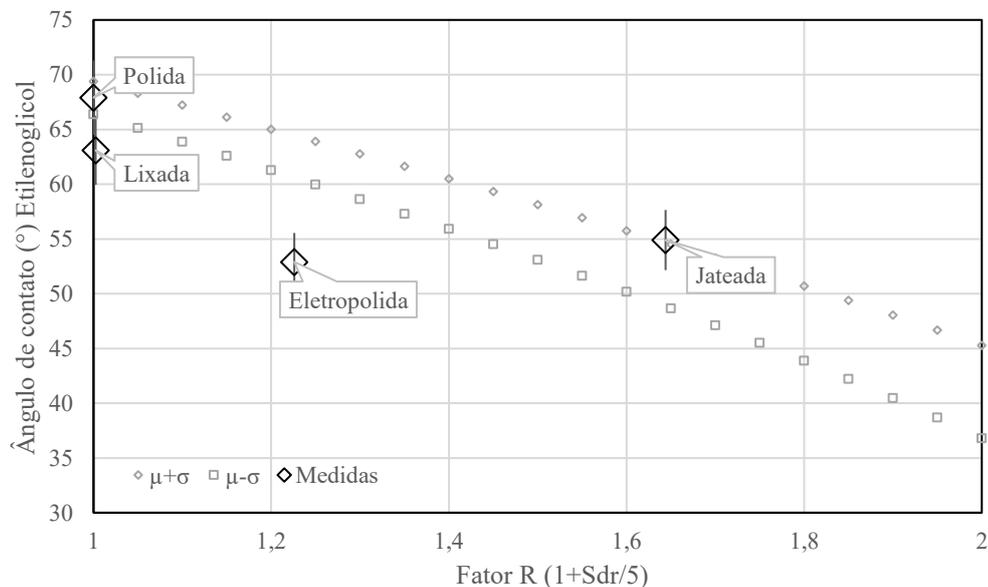
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19 – Diâmetros das moléculas dos líquidos utilizados para medir molhabilidade.

Molécula	Diâmetro menor (nm)	Diâmetro maior (nm)
Água	0,096	0,24
Diiodometano	0,5	0,6
Etilenoglicol	0,64	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 140 – Evolução do ângulo de molhamento em função da rugosidade para etilenoglicol. Linhas delimitam a região prevista pelo modelo de Wenzel e o desvio padrão das amostras polidas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Energia livre de superfície para as superfícies foi calculada a partir de três métodos, de OWRK utilizando os pares água-diiodometano (W-DM), etilenoglicol-diiodometano (EG-DM) e através do método de Van Oss-Good (W-EG-DM). A Tabela 20 traz os valores obtidos para a energia livre total. Como observado na seção 4.5.7, o cálculo da ELS para cada par de medida é capaz de entregar uma dispersão de resultados sem que os valores médios difiram significativamente daqueles calculados pelos ângulos médios da Tabela 18.

Tabela 20 – Energia livre de superfície do aço inoxidável 316L. Variação de valores obtidos pelo método OWRK para os acabamentos.

Acabamento	Jateado		Eletropolido		Lixado		Polido	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
W-DM	44,05	2,39	39,44	1,01	37,78	0,97	35,13	1,03
W-DM (° médio)	43,86		39,33		37,7		34,92	
EG-DM	37,35	1,36	38,71	0,50	35,65	0,36	32,49	0,66
EG-DM (° médio)	37,25		38,69		35,61		32,31	
AB	37,25	1,91	38,54	0,52	35,71	0,57	33,09	1,2
AB (° médio)	35,61		38,63		35,33		32,7	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A avaliação estatística das combinações de líquidos e de topografias mostra que os métodos AB e EG-DM são similares (p_{tukey} entre 0,4 e 1) e que há diferença de ELS entre as topografias. Considerando que a ELS é propriedade intrínseca do material, esta variação de energia indica heterogeneidades da superfície. Uma vez que somente a rugosidade varia entre

elas, há de se considerar o efeito conjunto da topografia e líquido, que pode modificar a superfície enxergada pelo líquido, como indicado anteriormente pela variação do fator R, e o efeito da rugosidade e do processo de acabamento nas camadas atômicas mais externas do material. Kuznetsov *et al.* (2021) verificam em superfícies de aço inoxidável obtidas por polimento e lixamento uma variação significativa da componente polar quando utilizados diferentes abrasivos, podendo variar de de 2 mN/m até próximo de 10 mN/m. Para a componente dispersiva não se verifica variação. Sabe-se que aço inoxidável possui uma camada passiva composta de óxido de cromo na sua superfície, entretanto ela pode variar em espessura, composição e continuidade (Sasidhar *et al.*, 2023; Soltis, 2015).

Através da observação das componentes (Tabela 21) pode-se compreender, que a determinação da ELS utilizando água leva a componentes polares significativamente maiores nas amostras mais rugosas.

Tabela 21 – Componentes da energia livre de superfície do aço inoxidável.

Acabamento	Acabamento	Jateado		Eletropolido		Lixado		Polido	
Método	Componente	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
W-DM	γ^d	35,60	1,69	36,98	0,57	35,16	0,255	32,13	0,72
	γ^p	8,44	2,4	2,45	0,88	2,62	0,92	2,99	0,86
EG-DM	γ^d	35,60	1,69	36,98	0,57	35,16	0,255	32,13	0,72
	γ^p	1,74	0,78	1,73	0,36	0,49	0,22	0,35	0,17
AB	γ^{LW}	35,60	1,69	36,98	0,57	35,16	0,255	32,13	0,72
	γ^{AB}	1,64	1,08	1,55	0,34	0,55	0,50	0,95	0,78

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de ELS obtidos para o aço inoxidável estão próximos dos valores já determinados anteriormente, variando em torno de 38 mN/m e tendo componente polar próxima de 2 mN/m. Quando esta componente é calculada a partir do método de vOCG, tem-se comportamento majoritariamente básico, ou seja, doador de elétrons, como pode ser verificado na Tabela 22.

Tabela 22 – Componentes ácida e básica do aço inoxidável.

Acabamento	Jateado		Eletropolido		Lixado		Polido	
Componente	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Básica - γ^-	17,08	5,75	3,09	1,76	5,44	2,35	6,81	2,37
Ácida - γ^+	0,06	0,06	0,26	0,13	0,02	0,03	0,04	0,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE D – RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL

Para formação de um referencial quanto a resistência à corrosão para as seções a seguir, são apresentados os dados obtidos pelas técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica (Figura 141).

As curvas de polarização mostram que os valores de densidade de corrente são similares, o j_{corr} médio é de $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, já o potencial de corrosão e o potencial de pite decaem com aumento da rugosidade. A Figura 142 mostra que o potencial de corrosão, varia linearmente com os valores de rugosidade média quadrática, essa maior tendência de corrosão demonstra que de fato o aumento da rugosidade do aço inox implica em variações na natureza da camada passiva. O potencial de pite também tem correlação com a rugosidade, a correlação também parece linear se considerarmos o potencial para início de pites metaestáveis e não pelo encontro das retas extrapoladas a partir do regime passivo e transpassivo.

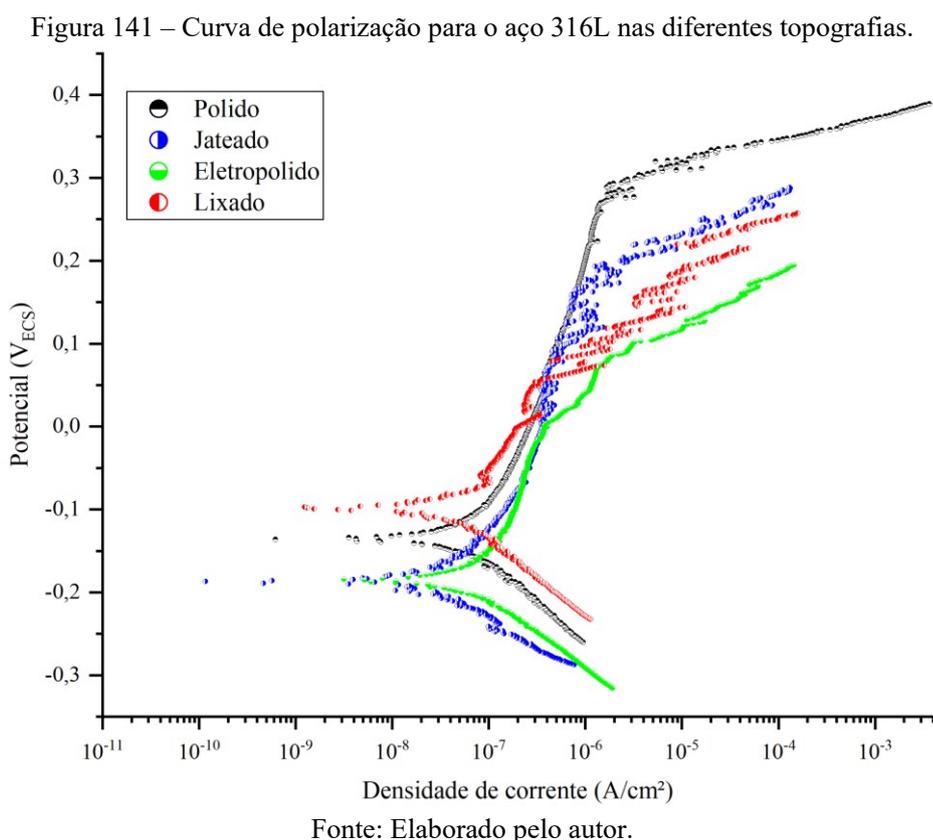
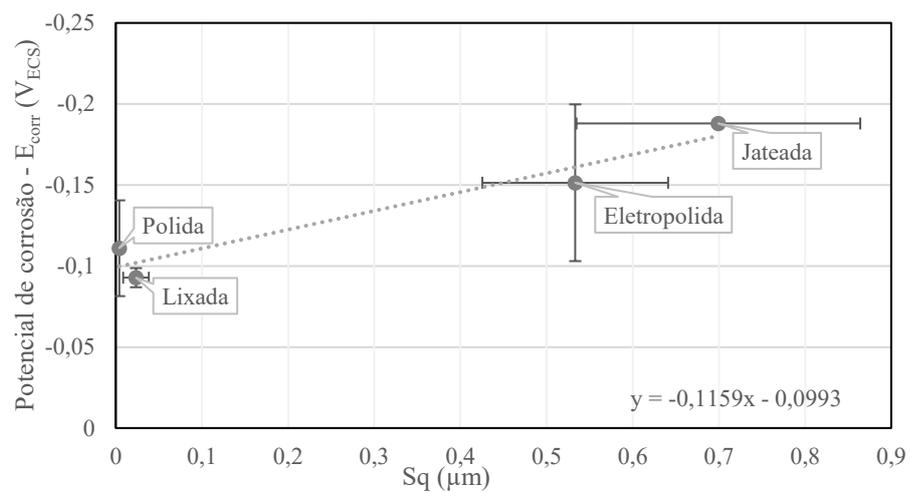


Figura 142 – Variação do E_{corr} em função de S_q do aço inoxidável.

Fonte: Elaborado pelo autor.