



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

Francisco Alves Vicente

**Efeito da dopagem e da topografia na tribologia e resistência à corrosão de filmes de
DLC**

Florianópolis

2022

Francisco Alves Vicente

**Efeito da dopagem e da topografia na tribologia e resistência à corrosão de filmes de
DLC**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.
Orientador: Prof. Cristiano Binder, Dr.
Coorientadora: Tatiana Bendo, Dra.

Florianópolis

2022

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

Vicente, Francisco Alves

Efeito da dopagem e da topografia na tribologia e
resistência à corrosão de filmes de DLC / Francisco Alves
Vicente ; orientador, Cristiano Binder, coorientadora,
Tatiana Bendo, 2022.

91 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Corrosão. 3.
Tribologia. 4. Plasma. 5. Diamond-like carbon. I. Binder,
Cristiano. II. Bendo, Tatiana. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Francisco Alves Vicente

Efeito da dopagem e da topografia na tribologia e resistência à corrosão de filmes de DLC

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cristiano Binder, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Henara Lillian Costa Murray, Dra.

Universidade Federal do Rio Grande

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 mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Cristiano Binder, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Daniel e Joseane.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Dr. Cristiano Binder, por todo o apoio, instrução, e pela confiança nesses anos de trabalho. Agradeço também pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Materiais (LabMat), onde pude me desenvolver como profissional e como ser humano.

À minha coorientadora, Dra. Tatiana Bendo, por toda a paciência, apoio e orientação na realização do trabalho, e por todo o incentivo e motivação durante esse período.

Ao meu colega e amigo Bruno Borges, por toda a instrução e parceria na execução do trabalho, por todo conhecimento compartilhado no laboratório, e por toda a amizade e companheirismo fora dele. Meu desenvolvimento não seria o mesmo sem ter você como referência pessoal e profissional.

À Dra. Patrícia Prates, por toda a direção, conselhos e por todo o incentivo que me motiva a seguir na carreira acadêmica desde o início da minha graduação, em 2015. Agradeço também por todo o carinho nesses anos de amizade.

Aos bolsistas que participaram da realização desse trabalho: Alexandre, Bárbara, Gustavo, Jéssica, Mileny, Pedro e Rebecca, por toda a competência e dedicação na realização de todas as atividades.

A todos os colegas do LabMat pela disposição em oferecer ajuda sempre que necessário, e pela receptividade e bom convívio durante meu período no laboratório.

Ao PRH-ANP, CNPq, CAPES e BNDES pelo financiamento da pesquisa e ao PPGMAT-UFSC por todo suporte.

À amiga Iara Terra Holtz, por toda ajuda, discussões, desabafos, e por todo o companheirismo nesses oito anos de amizade. À amiga Alícia, por toda a força e suporte emocional nos momentos difíceis do trabalho e por toda a alegria nos momentos de comemoração; à amiga Tainá, pela parceria incessável no laboratório; e ao Eli, pelas caronas, treinos, conversas e carinho, que me deram força para terminar esse período. Estendo esse agradecimento a todos os meus amigos que, de longe ou de perto, acompanharam e fizeram parte da minha caminhada.

Agradeço, finalmente, à minha família pelo amor, apoio e incentivo incondicional. Aos meus pais Daniel e Joseane, que nunca mediram esforços para tornar tudo isso possível, e aos meus irmãos, Antônio e Cândida.

RESUMO

A crescente demanda na produção de energia tem impulsionado a extração de petróleo e gás natural. Grande parte das reservas de petróleo está localizada em ambientes de difícil exploração, e os componentes utilizados nesses ambientes estão muitas vezes expostos a atmosferas extremamente corrosivas, com altas concentrações de cloretos, CO_2 e/ou H_2S , com altas pressões e temperatura. No território brasileiro, as maiores reservas de petróleo encontram-se no pré-sal, que possui como características particulares a alta concentração de cloretos e a presença de CO_2 . Um dos meios de mitigação da corrosão é a seleção de ligas resistentes à corrosão. Dentre elas, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam bom equilíbrio entre custo, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. No entanto, o meio ácido e salino do pré-sal pode ocasionar a corrosão localizada até mesmo nesses materiais, sendo a utilização de revestimentos protetivos uma alternativa para melhorar a vida útil dos componentes expostos a esses ambientes. Os revestimentos do tipo Diamond-Like Carbon (DLC) apresentam-se como uma ótima alternativa para este fim, visto que além possuírem boa estabilidade química, podem garantir ao material revestido a melhora em propriedades mecânicas como a dureza, melhora na resistência ao desgaste e diminuição do coeficiente de atrito, combinação de características que pode gerar um grande aumento da vida útil do componente. A utilização do DLC na melhora da resistência à corrosão é estudada em diversos materiais, inclusive nos aços austeníticos, mas não é amplamente investigada em ambientes com a presença de CO_2 . Desse modo, foi investigado o desempenho de diferentes tipos de DLC na proteção à corrosão de aço inoxidável, em ambientes aquosos com NaCl e CO_2 . Foram depositados quatro tipos de DLC: um DLC base, tipo amorfo hidrogenado; um dopado com silício (DLC-S); um filme multicamadas (DLC-M), e um dopado com flúor (DLC-F). Os quatro tipos de filme apresentaram diferenças químicas e estruturais, evidenciadas pelas análises por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O desempenho tribológico dos filmes foi avaliado via testes de durabilidade, onde o DLC base apresentou a maior durabilidade, seguida pelo DLC-F e DLC-M. Os filmes DLC-S não apresentaram desempenho tribológico satisfatório. Para a caracterização da resistência à corrosão, foram realizados testes de polarização potenciodinâmica (PP) em soluções de NaCl e de NaCl saturada com CO_2 . Os filmes de DLC apresentaram excelente desempenho na resistência à corrosão em NaCl , sendo o melhor desempenho obtido pelos filmes DLC-F, seguido do DLC-M, pelo DLC-S e pelo DLC base. O aço 316L apresentou elevada susceptibilidade à corrosão na solução saturada por CO_2 , porém a deposição de DLC também melhorou a resistência à corrosão nesse ambiente. Os filmes de DLC, DLC-S e DLC-M apresentaram valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr}) similares; os filmes de DLC-F, no entanto, apresentaram E_{corr} elevados e I_{corr} menores que os outros tipos de filme, evidenciando a melhor resistência à corrosão dos filmes dopados com flúor.

Palavras-chave: Corrosão. Plasma. Diamond-Like Carbon. Tribologia.

ABSTRACT

The increasing demand for energy production has expanded oil and gas extraction. Significant part of the oil deposits is situated in harsh exploration sites. Components used in these environments are often exposed to highly corrosive media, with a high chloride, CO₂ and/or H₂S concentrations at high pressures and temperatures. In the Brazilian territory, the largest oil deposits are situated at the pre-salt layer, that presents a particularly high content of NaCl and the presence of CO₂. One way to minimize the corrosion effect is the selection of corrosion-resistant alloys (CRAs). Among these materials, the austenitic stainless steels have a good balance of cost, mechanical properties, and corrosion resistance. However, the acidic and salty environment of the pre-salt may induce localized corrosion even in the CRAs. Hence the use of protective coatings is an alternative to enhance the lifespan of the components exposed to these environments. The Diamond-like carbon (DLC) coatings are a great alternative for this application, as besides having good chemical stability, they improve mechanical properties of the coated material, such as higher hardness and wear resistance and lower friction coefficient, a combination of properties that may greatly extend the lifespan of the equipment. The use of DLC for the improvement of corrosion resistance is studied on plenty of materials, including austenitic stainless steel, but it is not widely researched in CO₂-containing media. Therefore, the performance of different types of DLC coatings on the anti-corrosion protection of stainless steel was evaluated in aqueous environments containing NaCl and CO₂. Four types of DLC were tested: a hydrogenated amorphous DLC, a silicon-doped film (DLC-S), a multilayered film (DLC-M), and a fluorine-doped film (DLC-F). The four types of films showed chemical and structural differences, evidenced by Raman, SEM/EDS and XPS analysis. The tribological performance of the films was evaluated in scuffing resistance tests; the base DLC showed the highest resistance, followed by the DLC-F and the DLC-M. The DLC-S films didn't exhibit satisfactory tribological performance. Electrochemical tests of potentiodynamic polarization (PP) were conducted for corrosion characterization in NaCl and CO₂-saturated NaCl solutions. The DLC films showed excellent anti-corrosion properties in the NaCl tests, being the best results the ones of the DLC-F, followed by the DLC-M, the DLC-S and the DLC. The 316L stainless steel showed high corrosion susceptibility in the CO₂-saturated solution, but the DLC deposition also improved corrosion resistance in this setting. The DLC, DLC-S and DLC-M showed similar corrosion potential (E_{corr}) and (I_{corr}) values; however, the DLC-F showed higher E_{corr} and lower I_{corr} values than the other films, highlighting the best corrosion resistance of the fluorine-doped DLC films.

Keywords: Corrosion. Plasma. Diamond-like Carbon. Tribology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de polarização potenciodinâmica típica de aços inoxidáveis.....	21
Figura 2 - Diagrama ternário das ligações em compostos de carbono.....	22
Figura 3 - Mecanismo de corrosão em sistemas com revestimento com defeitos.....	23
Figura 4 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl obtidas para (a) aço inoxidável, (b) DLC, e DLCs dopados com (c) 0,9, (d) 1,0, (e) 1,5 e (f) 2,0 at% de Flúor.....	25
Figura 5 - Microestrutura de um DLC multicamadas, com regiões de carbeto de silício e regiões de DLC.....	26
Figura 6 - Fluxograma das atividades experimentais.....	27
Figura 7 - Dimensões das amostras utilizadas no estudo.....	28
Figura 8 - Esquema do reator utilizado no processamento a plasma dos materiais.....	29
Figura 9 - Representação da montagem das amostras no reator.....	30
Figura 10 - Esquema do processo de tratamento assistido por plasma.....	31
Figura 11 - Esquematização de uma secção transversal preparada.....	36
Figura 12 - Esquema do equipamento utilizado nas análises tribológicas.....	38
Figura 13 – Esquema da célula eletroquímica a ser utilizada nos ensaios de corrosão.....	39
Figura 14 - Meios de representação gráfica utilizados na apresentação dos resultados do trabalho.....	40
Figura 15 - Projeções axinométricas das amostras antes e após os tratamentos de nitretação e nitretação de deposição de DLC base, nos diferentes acabamentos estudados.....	42
Figura 16 - Evolução dos parâmetros Sq e Sdq antes e após os tratamentos a plasma.....	43
Figura 17 - Micrografia da superfície de uma amostra Nit.pol após tratamento.....	44
Figura 18 - Valores de Sq obtidos para as superfícies revestidas com diferentes tipos de DLC.....	45
Figura 19 - Evolução dos parâmetros Spk, Sk e Svk, antes e após os tratamentos a plasma. Qual DLC?	45
Figura 20 – Perfil químico obtido por EDS e micrografia obtida por MO da secção transversal de uma amostra após nitretação e deposição de DLC.....	47
Figura 21 - Difractogramas de DRX do substrato não-tratado e das amostras após tratamento.....	48
Figura 22 – Micrografias das superfícies dos diferentes filmes de DLC depositados em topografia polida, obtidas por MEV.....	49
Figura 23 - Perfis químicos dos filmes de DLC, obtidos por EDS.....	51

Figura 24 - Espectros de XPS dos filmes de DLC.....	52
Figura 25 - Espectros de deslocamento Raman dos diferentes filmes de DLC.....	54
Figura 26 - Curvas de durabilidade típicas obtidas para cada tipo de DLC.....	57
Figura 27 - Valores de durabilidade obtidos nos ensaios tribológicos em diferentes topografias.	59
Figura 28 - Curvas de polarização dos filmes DLC.220 e DLC.1200 ensaiados em NaCl.	60
Figura 29 - Valores obtidos nos ensaios eletroquímicos em NaCl de amostras de diferentes dopagens e topografias.....	61
Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nos ensaios em NaCl.....	62
Figura 31 - Valores obtidos nos ensaios de polarização em NaCl.....	63
Figura 32 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nos ensaios em solução saturada com CO ₂	65
Figura 33 - Valores obtidos nos ensaios de polarização em solução saturada com CO ₂	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Etapas de preparação para obtenção das topografias.	28
Quadro 2 - Nomeação das amostras do trabalho.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de nitretação à plasma.	31
Tabela 2 - Parâmetros de deposição da intercamada rica em silício.	32
Tabela 3 - Parâmetros de deposição das camadas externas dos filmes de DLC.	33
Tabela 4 - Parâmetros topográficos obtidos por interferometria óptica.	46
Tabela 5 - Espessura dos filmes de DLC, obtidas por MEV.	50
Tabela 6 - Parâmetros obtidos com a deconvolução dos espectctros Raman dos filmes de DLC.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSE	<i>Back-scattered electrons</i> (elétrons retroespalhados)
DLC	<i>Diamond-like carbon</i> (carbono tipo diamante)
DLC-F	Filme de <i>diamond-like carbon</i> dopado com flúor
DLC-M	Filme de <i>diamond-like carbon</i> multicamadas
DLC-S	Filme de <i>diamond-like carbon</i> dopado com silício
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
ESC	Eletrodo Saturado de Calomelano
HMDSO	Hexametildisiloxano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i> (deposição química a vapor assistida por plasma)
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> (sociedade de engenheiros automotivos)
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (eletrodo saturado de calomelano)
SE	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

%at	Percentual atômico
%wt	Percentual em peso
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
C ₂ H ₂ F ₄	Tetrafluoretano
CO ₂	Dióxido de carbono
COF	Coefficiente de atrito
E _{break}	Potencial de pite
E _{corr}	Potencial de corrosão
E _{pass}	Capacidade de passivação
F	Flúor
H	Hidrogênio
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
i _{corr}	Corrente de corrosão
ID/IG	Relação entre as intensidades dos picos D e G
IQR	Amplitude interquartil
NaCl	Cloreto de sódio
Q ₁	Primeiro quartil
Q ₃	Terceiro quartil
Si	Silício
sp ²	Hibridização trigonal plana do Carbono
sp ³	Hibridização tetragonal do Carbono
Sq	Desvio médio quadrático da rugosidade de superfície
V _{SCE}	Voltagem medida usando o eletrodo saturado de calomelano como referência

SUMÁRIO

1	Introdução	15
1.1	Objetivos.....	16
2	Revisão Bibliográfica.....	17
2.1	Corrosão.....	17
2.1.1	Corrosão na indústria de óleo e gás	17
2.1.1.1	<i>Efeito do CO₂ na corrosão.....</i>	<i>18</i>
2.1.2	Mecanismos de controle da corrosão	19
2.1.2.1	<i>Aços inoxidáveis</i>	<i>19</i>
2.1.2.2	<i>Revestimentos protetivos</i>	<i>19</i>
2.1.3	Caracterização eletroquímica da corrosão.....	20
2.1.3.1	<i>Polarização potenciodinâmica</i>	<i>20</i>
2.2	Diamond-like Carbon	21
2.2.1	Intercamadas.....	23
2.2.2	Dopagem.....	24
2.2.2.1	<i>Silício.....</i>	<i>24</i>
2.2.2.2	<i>Flúor.....</i>	<i>25</i>
2.2.2.3	<i>DLC multicamadas.....</i>	<i>26</i>
3	Procedimento experimental.....	27
3.1	Materiais	27
3.1.1	Preparação das superfícies.....	28
3.2	Tratamento a plasma.....	29
3.2.1	Nitretação	31
3.2.2	Deposição do DLC	31
3.3	Caracterização Estrutural.....	34
3.3.1	Interferometrias Óptica	34
3.3.2	Microscopia Óptica (MO).....	35

3.3.2.1	<i>Preparação Metalográfica da Secção Transversal</i>	35
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)	36
3.3.4	Difração de raios-X (DRX)	36
3.3.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	37
3.3.6	Espectroscopia Raman	37
3.4	Caracterização Tribológica	37
3.5	Caracterização Eletroquímica	38
3.5.1	Polarização Potenciodinâmica	39
3.6	Representação gráfica	40
4	Resultados e Discussões	42
4.1	Evolução topográfica	42
4.2	Camada nitretada.....	46
4.3	Estrutura dos filmes.....	48
4.4	Ensaio tribológicos	56
4.5	Ensaio de corrosão.....	59
4.5.1	Ensaio em NaCl	61
4.5.2	Ensaio em NaCl saturado com CO₂	64
4.5.3	Influência da topografia	60
5	Conclusões	68
6	Sugestões para trabalhos futuros	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio na qual ele se encontra, aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, o que o torna inadequado para o uso (GENTIL, 2011). Nos metais, além de gerar custos extras para amenizar sua ação, a corrosão é um fator limitante para sua aplicação tecnológica. Por isso, com o passar dos anos a quantidade de estudos realizados para compreender a dinâmica do fenômeno e para desenvolver técnicas que o combatam vem aumentando (EL-SHERIK, 2017).

Aproximadamente um terço da produção de óleo cru do mundo é feita em ambientes de alto mar, denominados *offshore*. No Brasil, mais que 80% da extração é feita nesses ambientes. A corrosão em ambientes offshore acontece em condições específicas, que possuem como características as altas temperaturas, a alta concentração de cloretos, a baixa concentração de oxigênio, a presença de CO₂ e H₂S, micro-organismos e a grande quantidade de sais dissolvidos (DELILLE, 2002). Nas regiões do Pré-sal, a quantidade de CO₂ nos fluidos produzidos é especialmente alta (BELTRAO *et al.*, 2009). A presença de CO₂ em ambientes com água produz ácido carbônico (H₂CO₃), que reduz o pH do ambiente e causa corrosão uniforme e corrosão localizada nos aços ao carbono (DELILLE, 2002), amplamente utilizados em outras aplicações devido a seu baixo custo. Assim, para equipamentos que estão sujeitos a altas pressões e elevadas concentrações de CO₂, como em poços de exploração e linhas submarinas, torna-se necessário o uso de ligas mais nobres. Dentre as ligas metálicas, os aços inoxidáveis possuem uma combinação particular de alta resistência à corrosão aliada a propriedades mecânicas elevadas (POPOOLA *et al.*, 2013). Além disso, para prevenir a corrosão nesses ambientes, durante o processo de seleção de materiais pode-se considerar não só a utilização de ligas resistentes à corrosão, mas também a utilização de produtos químicos e de revestimentos que inibam o avanço do processo corrosivo (BELTRAO *et al.*, 2009).

Os filmes de Diamond-like carbon (DLC) vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos, em especial por garantirem aos materiais revestidos excelentes propriedades químicas e mecânicas, como a resistência ao desgaste aliada ao baixo coeficiente de atrito (ERDEMIR; DONNET, 2006; HAUERT, 2004; ROBERTSON, 2002). Além disso, filmes de DLC possuem boa estabilidade química em soluções ácidas e alcalinas, o que os torna uma boa alternativa para a inibição da corrosão de produtos metálicos (AZZI *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2007b).

As propriedades dos filmes de DLC podem ser afetadas por diversos fatores, como a natureza e a topografia do substrato, além da presença de intercamadas (AZZI *et al.*, 2010; CEMIN *et al.*, 2015; HOLMBERG *et al.*, 2021; SOPRANO *et al.*, 2018). Devido à diferença dos módulos de elasticidade, filmes de DLC depositados em substratos dúcteis geralmente não apresentam resistência a solicitações mecânicas, devido à deformação do substrato quando aplicada uma carga (SINGH *et al.*, 2008). A nitretação a plasma do substrato é um meio de introduzir um gradiente de propriedades entre este e o filme de DLC, garantindo um melhor desempenho do material (SHIOGA *et al.*, 2016a).

A dopagem com diferentes elementos também pode alterar significativamente as propriedades desses revestimentos, tornando-os adequados para usos específicos (ABBAS *et al.*, 2005b; BOROWSKI *et al.*, 2020; DENG *et al.*, 2020; ISHIHARA *et al.*, 2006; SUNG; KAN; SUNG, 2009). Desse modo, esse trabalho visou avaliar a influência da dopagem com silício e com flúor nas propriedades químicas, estruturais, tribológicas e eletroquímicas de filmes de DLC depositados em aço inoxidável.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo a produção e a avaliação das propriedades tribológicas e de resistência à corrosão de quatro tipos de filmes de DLC, depositados em aço 316L em quatro topografias diferentes. Desse modo, são objetivos específicos:

- Avaliar as características químicas, estruturais e topográficas de aço inoxidável AISI 316L revestido com quatro tipos de filme de DLC;
- Avaliar a influência das dopagens e do acabamento superficial nas propriedades tribológicas dos filmes;
- Correlacionar a estrutura, composição química e topografia dos filmes com a resistência à corrosão do aço AISI 316L revestido, em ambientes aquosos com NaCl e CO₂;
- Investigar as diferenças do processo corrosivo em solução de NaCl saturada ou não com CO₂.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo tem por objetivo apresentar o estado da arte atual referente aos temas abordados na pesquisa. Portanto, serão descritos os mecanismos envolvidos nos processos de corrosão, as características dos filmes de DLC e o processo de análise da resistência à corrosão dos materiais.

2.1 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio na qual ele se encontra, aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, o que o torna inadequado para o uso (GENTIL, 2011). Estima-se que a corrosão gere custos de aproximadamente U\$2,5 trilhões em todo o mundo, o que é equivalente à 3,4% do Produto Interno Bruto global. É estimado que entre 15 e 35% desses gastos poderiam ser evitados, o que causaria uma economia de até U\$875 bilhões anualmente (BOWMAN *et al.*, 2016). As perdas econômicas geradas pela corrosão podem ser classificadas como diretas e indiretas. São classificadas como perdas diretas a substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo os custos com mão de obra e energia, e os custos com aplicação e manutenção dos processos de proteção à corrosão, como proteção catódica, revestimentos, pinturas, entre outros. A avaliação das perdas indiretas é mais complexa, visto que estas nem sempre podem ser quantificadas, mas são exemplos: paralizações não planejadas, para limpeza ou substituição de componentes; a perda de produtos conduzidos em tubulações corroídas; a perda de eficiência em equipamentos; a contaminação de produtos e alteração de propriedades de materiais; o superdimensionamento de projetos, devido à incerteza da velocidade de corrosão. (GENTIL, 2011).

2.1.1 Corrosão na indústria de óleo e gás

A crescente demanda na produção de energia tem levado à exploração de reservas de petróleo e gás natural localizadas em ambientes cada vez mais desafiadores, como regiões off-shore ultra profundas, localizações remotas do ártico, e reservatórios em areias não consolidadas. São características desses ambientes a presença de altas concentrações de cloretos, CO₂ e H₂S, a altas pressões e temperaturas, fatores que provocam a corrosão acelerada

de diversos materiais utilizados nessa indústria (PEREZ, 2013). O custo global gerado pela corrosão na indústria de óleo e gás é estimado em U\$1,4 bilhões por ano, sendo U\$463 milhões devido à corrosão em equipamentos de exploração de poços (BOWMAN *et al.*, 2016).

No território brasileiro, são encontrados grandes reservatórios de petróleo na região do Pré-sal. A exploração do petróleo nesses ambientes, no entanto, apresenta diversos desafios: os reservatórios estão localizados em regiões distantes da costa, em águas profundas, em um ambiente salino e, em especial, com altas concentrações de CO₂ (CARMINATTI; DIAS; WOLFF, 2009).

2.1.1.1 Efeito do CO₂ na corrosão

O CO₂ é um gás estável, inerte e não-corrosivo. No entanto, em ambientes úmidos, sua dissolução e posterior hidratação gera o ácido carbônico (H₂CO₃), uma espécie mais reativa, de acordo com a Equação 1.1. Essa reação é seguida da dissociação do H₂CO₃ nos íons de bicarbonato (HCO₃⁻) (Equação 1.2), que eventualmente se dissociam em íons de carbonato (CO₃²⁻) (Equação 1.3).



É possível observar que ambas as reações liberam íons de hidrogênio (H⁺), o que torna a solução ácida e corrosiva, em especial para ligas ferrosas, amplamente utilizadas na indústria do petróleo (KAHYARIAN; ACHOUR; NESIC, 2017).

Diversos estudos da literatura apontam o efeito da presença do CO₂ na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (ABDULWAHHAB *et al.*, 2019; ANSELMO *et al.*, 2006; MOREIRA *et al.*, 2004; YIN *et al.*, 2011a). Ezuber (2014) avaliou comparou a resistência à corrosão do aço 316L em soluções de 0,1 M e 2 M de NaCl saturadas ou não com CO₂, em testes a 25, 50 e 85 °C. Foi constatado por meio de ensaios eletroquímicos um efeito sinérgico da temperatura, da concentração de cloreto e da presença de CO₂ no detrimento da resistência à corrosão do aço austenítico.

2.1.2 Mecanismos de controle da corrosão

Devido aos danos causados pela corrosão, diversos meios de controlar, diminuir ou até eliminar seu efeito são utilizados e estudados pela indústria e pela academia. Esses meios de inibição podem ser divididos em métodos baseados a) na modificação do processo; b) na modificação do meio corrosivo; c) na modificação do metal e; d) nos revestimentos protetores (GENTIL, 2011).

2.1.2.1 Aços inoxidáveis

Os aços ao carbono são amplamente utilizados na indústria, principalmente devido a seu baixo custo. O ambiente ácido e salino da região do Pré-sal, no entanto, inviabiliza a utilização desses aços, devido à susceptibilidade a corrosão e propriedades mecânicas inadequadas. Desse modo, é comum a utilização de ligas resistentes à corrosão, como as ligas de níquel e os aços inoxidáveis austeníticos, supermartensíticos e duplex. Dentre essas ligas, o aço 316L apresenta boa relação entre custo e propriedades químicas e mecânicas, sendo utilizado em componentes como válvulas, bocas de poço e tubos de exploração (NALLI, 2012).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada com os elevados teores de cromo, acima de 11%, dessas ligas. Quando esses materiais são expostos ao ar, o cromo reage com o oxigênio formando uma fina camada de óxido de cromo, que protege o material da corrosão. Esse fenômeno é chamado de passivação (KRUGER, 2003). No entanto, fatores como a presença de íons de haleto afetam a estabilidade dessa camada passiva. Concentrações elevadas de íons de cloreto, em especial, prejudicam o desempenho desses materiais: a adsorção ou incorporação desses íons gera a dissolução localizada do filme passivo, gerando uma região ativa, propícia para a nucleação e propagação de pites (SEDRIKS, 1986).

A quebra do filme passivo também depende de outras características do meio corrosivo, e estudos demonstram um efeito sinérgico do aumento da temperatura, da diminuição do pH, e do aumento na concentração dos cloretos na diminuição da resistência a pitting do aço 316L (EZUBER, 2014) (RAMANA *et al.*, 2009). ABDULWAHHAB *et al.* (2019) atribuíram esse efeito à formação de uma camada porosa no aço 316L exposto a essas condições.

2.1.2.2 Revestimentos protetivos

Além da utilização de ligas resistentes à corrosão, a utilização de produtos químicos e de revestimentos também deve ser considerada para a inibição do processo corrosivo (GENTIL, 2011). Além de melhorar a resistência à corrosão da liga revestida, a deposição de um revestimento pode aperfeiçoar propriedades mecânicas e tribológicas, estendendo a vida útil desses materiais (MARTIN, 2010).

Os revestimentos protegem o material da corrosão por efeito de barreira, impedindo o contato do substrato com umidade ou espécies corrosivas. A corrosão não inicia sem esse contato; desse modo, o substrato estará livre da corrosão enquanto o revestimento estiver intacto. A corrosão poderá iniciar, no entanto, caso esse contato aconteça devido a defeitos da barreira. Além disso, as propriedades eletroquímicas do revestimento podem afetar a resistência à corrosão do sistema (HIHARA, 2015).

2.1.3 Caracterização eletroquímica da corrosão

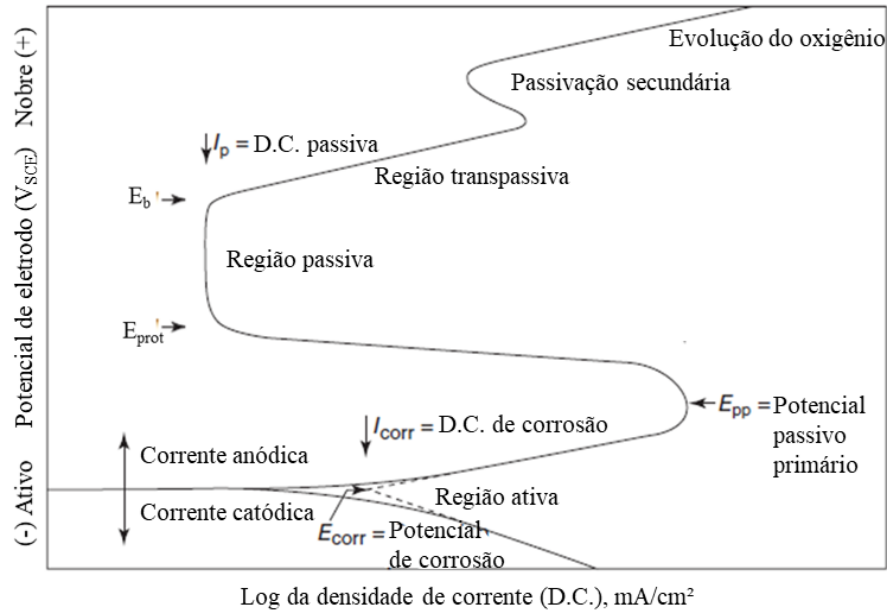
Diversas técnicas são utilizadas para a caracterização e o monitoramento dos processos corrosivos de materiais. Entre eles, são destacados métodos como ensaio de imersão, ensaio de névoa salina, exposição em câmaras de atmosfera controlada, e técnicas eletroquímicas como a polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (YANG, 2008). Dentre os diferentes ensaios, as técnicas eletroquímicas se destacam devido à sensibilidade a baixas taxas de corrosão e principalmente ao curto período de teste (PAPAVINASAM, 2021).

2.1.3.1 Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é uma técnica que pode ser utilizada para determinar a região de potencial no qual o material é passivo quando exposto em um determinado meio corrosivo. Com o ensaio, é possível estimar tanto a ocorrência da passivação espontânea do material quanto a resistência dessa camada protetora (POPOV, 2015).

Uma curva típica de polarização é apresentada na Figura 1. No ensaio, mede-se a corrente de resposta em função de uma sobretensão aplicada. A varredura de potencial acontece na direção anódica, geralmente a partir do PCA ou de potenciais levemente mais catódicos, e acontece a uma velocidade de varredura padronizada.

Figura 1 - Curva de polarização potenciodinâmica típica de aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de ASTM G3-14(2019).

Na curva de polarização, o início da corrosão é determinado pelo potencial no qual as correntes anódica e catódica se anulam. Quanto mais positivo for esse potencial, chamado de potencial de corrosão (E_{corr}), menos suscetível o material é ao início da corrosão no meio estudado. É associada ao E_{corr} a corrente de corrosão I_{corr} , um parâmetro relacionado à cinética do processo: valores menores de I_{corr} estão associados a menores as taxas de corrosão. Informações sobre a passividade do material também podem ser obtidas com a técnica: o potencial de passivação primária E_{pp} indica o início da formação de uma camada passiva, que se estabiliza no potencial de proteção E_{prot} . Chama-se de região passiva a faixa de potencial na qual é mantida a densidade de corrente passiva I_p , e quanto maior a extensão dessa região, maior a capacidade de proteção da camada passiva. O fim da região passiva é dado pelo potencial de pite E_{break} , que indica a quebra da camada passiva e o início da transpassividade.

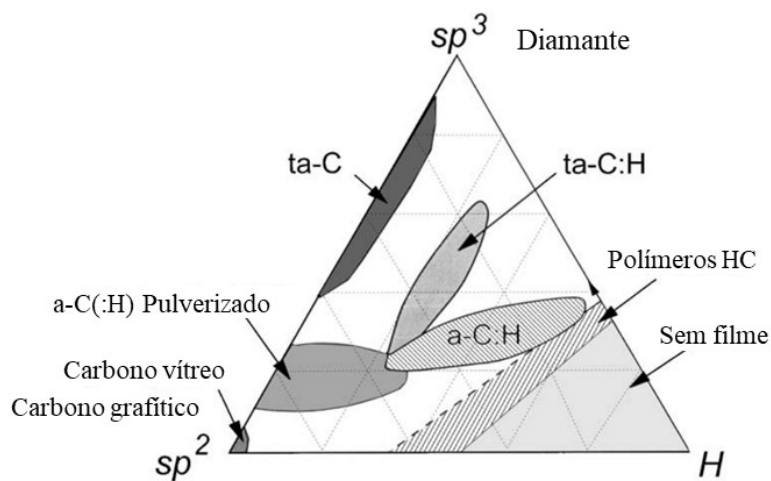
2.2 DIAMOND-LIKE CARBON

Os filmes de DLC (Diamond-Like Carbon) são revestimentos à base de carbono, e são amplamente utilizados para melhorar as propriedades da superfície de metais. Nas últimas duas décadas, esse material foi avaliado como o revestimento mais frequentemente aplicado e desenvolvido com vista ao aumento de resistência ao desgaste e à redução de atrito em contatos tribológicos (MARTIN, 2011). Além das excelentes propriedades mecânicas, os filmes de DLC também apresentam alta resistência química, resistindo ao ataque de substâncias ácidas,

alcalinas, e de solventes orgânicos. Desse modo, os filmes de DLC são utilizados como revestimento no combate à corrosão (GRILL, 1999).

A ampla variedade de propriedades dos revestimentos de DLC é associada à estrutura, aos tipos de ligações e aos átomos componentes de cada material. Usualmente, considera-se a proporção entre hibridizações dos átomos de carbono (sp^2 e sp^3) e a fração de hidrogenação do filme como fatores determinantes para a classificação de grupos destes revestimentos, como ilustrado no diagrama ternário na Figura 2, já que determinam sua estrutura predominante e as propriedades esperadas (ROBERTSON, 2002).

Figura 2 - Diagrama ternário das ligações em compostos de carbono.



Fonte: Adaptado de (ROBERTSON, 2002).

A hibridização sp^2 (trigonal plana) é associada à alotropia do carbono grafite e à lubricidade do material. A estrutura lamelar deste alótropo é sujeita a deformações sob baixas tensões cisalhantes, decorrentes da direcionalidade das ligações primárias em relação às forças de Van der Waals entre lamelas. A estrutura está relacionada, portanto, a baixos coeficientes de atrito, gerando um comportamento de lubrificação sólida no material.

A hibridização sp^3 (tetragonal) é associada à alotropia do diamante, e garante aumento da dureza e inércia química e elétrica nos filmes de DLC. O aumento da dureza frequentemente resulta em maiores resistência ao desgaste e durabilidade sob contato do revestimento (ROBERTSON, 2002).

Teores de H, por fim, são um fator crítico em relação ao comportamento autolubrificante de filmes de DLC, controlando seu coeficiente de atrito (COF) em diferentes meios de contato. Altos teores de hidrogênio são associados, geralmente, ao estabelecimento de ligações com a rede de átomos de C, de forma a se diminuir o potencial químico de ligações abertas, reduzir-se a afinidade entre corpo e contra-corpo tribológicos e, portanto, o próprio

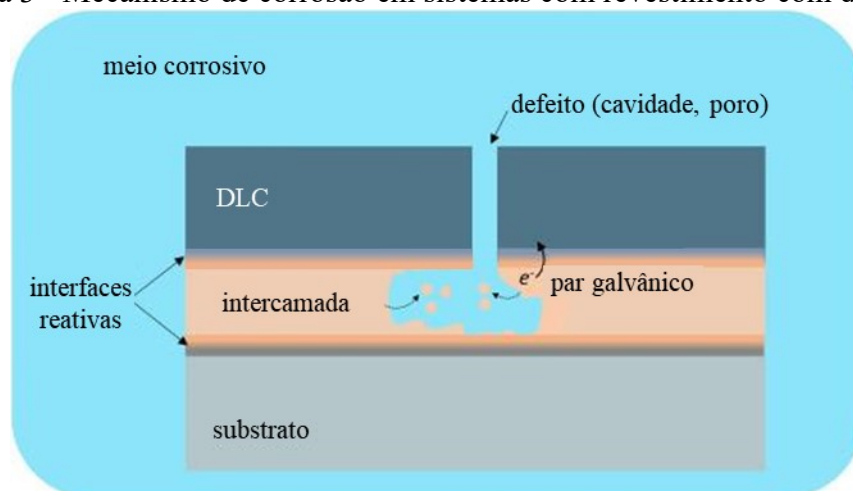
COF. No entanto, tal fenômeno é restrito a meios com baixas umidades, sendo a alta hidrogenação indesejada em meios com altos teores de água (MARTIN, 2011).

No LabMat, a eficácia do DLC como meio de proteção à corrosão já foi investigada em diversos conjuntos de ligas e meios, em especial em Aço SAE 1020. (VICENTE, 2020) depositou filmes de DLC tipo a-C:H em aço SAE 1020, e observou melhora na resistência à corrosão em soluções de NaCl e de suor artificial. FENILI et al. (2017), em outro estudo, avaliaram a resistência à corrosão do aço 1020 revestido por DLC utilizando etanol como meio corrosivo, e observaram melhor desempenho de filmes com maior proporção de ligações sp^3 .

2.2.1 Intercamadas

Embora o filme de DLC seja relativamente inerte, a presença de defeitos como poros e trincas pode servir como meio de contato entre o meio corrosivo e o material sob o revestimento, sendo a relação entre a quantidade de defeitos dos filmes de DLC com a piora da resistência à corrosão desses filmes amplamente observada na literatura (BUIJNSTERS *et al.*, 2005; HADINATA *et al.*, 2013; MAGUIRE *et al.*, 2005) Caso a intercamada ou o substrato sejam suscetíveis a corrosão, o material poderá ser dissolvido, o que acarretará em delaminação e falha do revestimento (ILIC *et al.*, 2019). Além disso, a geometria do defeito pode causar mecanismos como a corrosão galvânica, piorando ainda mais o desempenho do sistema, como ilustrado na Figura 3:

Figura 3 - Mecanismo de corrosão em sistemas com revestimento com defeitos.



Fonte: Adaptado de Ilic et al. (2019).

No entanto, intercamadas são amplamente utilizadas no revestimento de metais por DLC, e desempenham papel importante na melhora da adesão do filme de DLC nos substratos

(HADINATA *et al.*, 2013; MAGUIRE *et al.*, 2005). Diversos estudos reportam a melhora ocasionada pelo pré-tratamento de nitretação nas propriedades tribológicas e na resistência à corrosão de aços austeníticos revestidos com DLC (CHEN; LIN, 2009; DALIBON *et al.*, 2014; PODGORNIK; VIŽINTIN, 2001; SNYDERS *et al.*, 2007). A inclusão de uma intercamada rica em silício também é reportada como alternativa para melhora da adesão dos filmes de DLC em substrato metálico (AZZI *et al.*, 2010; BOBZIN *et al.*, 2013; BONETTI *et al.*, 2006).

2.2.2 Dopagem

As propriedades dos filmes de DLC também podem ser modificadas através da dopagem com outros elementos, como Ti, B, S, Si, Cr, F, W e N (ERDEMIR; DONNET, 2006). Desse modo, diversos estudos têm sido realizados a fim de obter filmes para aplicações e ambientes específicas. Nesse trabalho, foram destacados três tipos de filmes: filmes dopados com silício, filmes multicamadas, e filmes dopados com flúor.

2.2.2.1 Silício

A dopagem do DLC com silício para melhora da resistência à corrosão de materiais é amplamente estudada. Diversos estudos realizados em diferentes substratos relatam, além de melhores propriedades mecânicas, uma maior resistência à corrosão dos filmes enriquecidos com Si (CHOI *et al.*, 2007b; DENG *et al.*, 2020; PPAKONSTANTINO *et al.*, 2002b). CHOI, J *et al.* (2007) identificaram o aumento na proporção de ligações do tipo sp^3 com o aumento da quantidade de Si dos filmes, a diminuição das tensões internas, e a presença de uma camada de óxido de silício na superfície dos revestimentos dopados. Essas três características proporcionam ao DLC dopado com silício uma maior resistência à corrosão, em comparação com filmes sem Si incorporado.

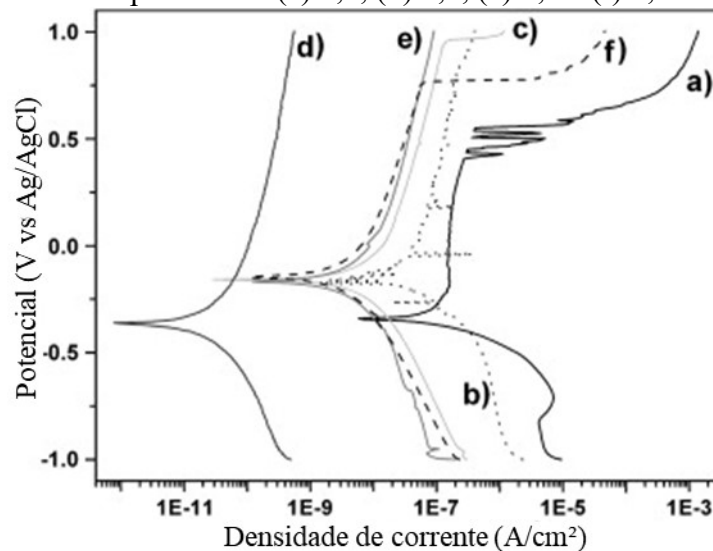
De acordo com estudos encontrados na literatura, as propriedades tribológicas de filmes de DLC dopados com silício variam com a quantidade de Si incorporado no filme, havendo níveis ótimos de dopagem de acordo com o tipo de DLC depositado. JIANG *et al.* (2016) investigaram as propriedades de filmes depositados em *wafers* de silício por *magnetron sputtering*, e filmes com aproximadamente 7% de silício apresentaram coeficiente de atrito entre 0,038 e 0,054 e taxas de desgaste em torno de 2×10^{-7} mm³/Nm. Em outro estudo, KIM *et al.* (2021) avaliaram as propriedades de DLCs depositados por arco catódico filtrado, onde

filmes com 17% de Si apresentaram COF menores que 0,05, porém atingiram taxas de desgaste de até $8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

2.2.2.2 Flúor

A dopagem com flúor também pode ser uma alternativa para a melhora da resistência à corrosão dos filmes de DLC, como é reportado em alguns trabalhos na literatura (SUI; ZHANG; CAI, 2009a; WEI *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2003a). Em outro estudo, Marciano et al. (2010) avaliou a corrosão em NaCl do aço AISI 316L após deposição de DLC dopado com diferentes teores de flúor. Os filmes dopados apresentaram menor proporção sp^3/sp^2 em relação aos filmes não dopados, o que geralmente é associado à diminuição da resistência à corrosão (MANSANO *et al.*, 2003). No entanto, todas as amostras dopadas com flúor apresentaram menores correntes de corrosão e maiores potenciais de pite. Essa melhora nas propriedades de corrosão foi associada à formação de fluoretos de carbono devido à dopagem, que aumenta a hidrofobicidade do material (SUI; ZHANG; CAI, 2009b). A melhor resistência à corrosão foi obtida em filmes com 1% de flúor, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl obtidas para (a) aço inoxidável, (b) DLC, e DLCs dopados com (c) 0,9, (d) 1,0, (e) 1,5 e (f) 2,0 at% de Flúor.



Fonte: Adaptado de MARCIANO et al. (2010).

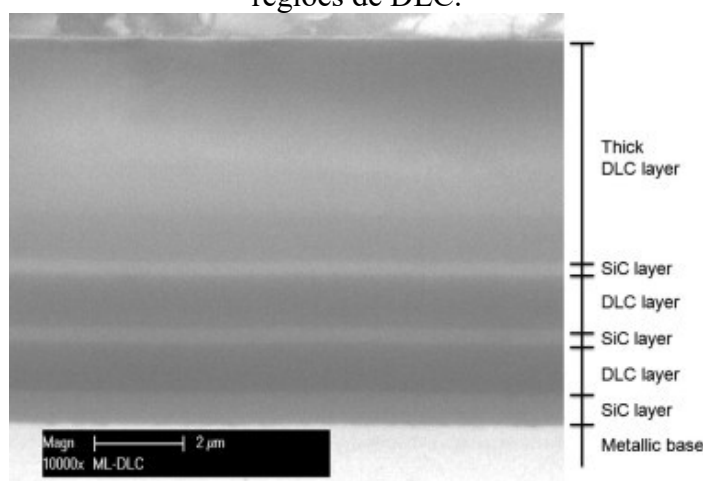
JONGWANNASIRI et al. (2019) também avaliaram as características tribológicas de filmes de DLC dopados com flúor, depositados em *wafers* de silício. No estudo, filmes com teores de 0,6% de flúor apresentaram coeficientes de atrito entre 0,02 e 0,04, sendo os baixos valores de COF atribuídos ao acúmulo de átomos de flúor, que se repelem, na tribocamada. No

entanto, houve aumento do COF e do desgaste em filmes com maiores teores de flúor: filmes com 1,2% de flúor apresentaram COF em torno de 0,1, enquanto filmes 2,1% de flúor foram desgastados mais rapidamente, apresentando COF entre 0,2 e 0,3, indicando uma maior resistência ao cisalhamento desses filmes.

2.2.2.3 DLC multicamadas

Além da dopagem dos filmes de DLC, a deposição de um filme com estrutura multicamadas, alternando camadas dopadas e não dopadas, é uma alternativa que possibilita a obtenção de revestimentos de excelentes propriedades. Diversos estudos reportaram que filmes com essa estrutura possuem melhor adesão e maior resistência ao desgaste que filmes com dopagem convencional (BEWILOGUA *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2017a; WEI *et al.*, 2019). Também é reportada a melhora nas propriedades químicas dos filmes: Wang *et al.*, 2014, estudou a resistência à corrosão do aço carbono revestido por um DLC multicamadas em solução de NaCl saturada por CO₂. Foi observada, por meio de testes eletroquímicos e de imersão, uma grande diminuição da taxa de corrosão, no aço revestido, inclusive apresentando resultados melhores que os do aço 316L sem revestimento. Além da propriedade de barreira do DLC, o aumento da resistência à corrosão foi associado à maior resistência à formação de incrustações no material revestido por DLC, devido às suas propriedades hidrofóbicas. Uma micrografia do filme multicamadas é exibida na Figura 5.

Figura 5 - Microestrutura de um DLC multicamadas, com regiões de carbeto de silício e regiões de DLC.

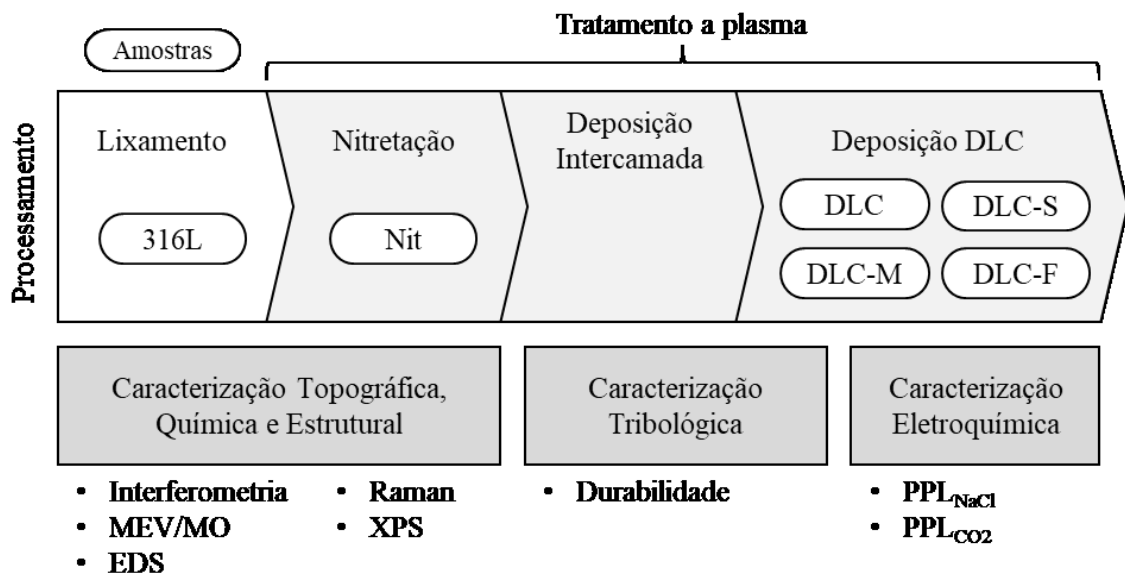


Fonte: Retirado de Wang *et al.*, 2014.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como apresentado na seção 1.1, o objetivo principal desse trabalho é avaliar a influência da dopagem com silício e com flúor nas propriedades químicas, estruturais, tribológicas e eletroquímicas de filmes de DLC depositados em aço inoxidável. Desse modo, seguiu-se um plano de produção e caracterização das amostras, esquematizado na Figura 6, e detalhado nas próximas seções.

Figura 6 - Esquema das atividades experimentais.

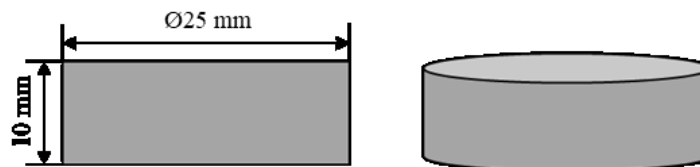


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 MATERIAIS

Para a realização do estudo, foram utilizadas amostras de aço AISI 316L, produzidas a partir da usinagem de uma barra do metal cortada em peças cilíndricas de 10 mm de espessura e 25 mm de diâmetro, como ilustrado na Figura 7. As amostras foram retificadas antes da preparação das topografias, a fim de garantir o paralelismo entre as duas faces.

Figura 7 - Dimensões das amostras utilizadas no estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.1 Preparação das superfícies

No estudo, foram avaliados quatro acabamentos do material: #220; #400; #1200 e polido, obtidos por meio de lixamento em politriz Arotec Aropol 2V com lixas de carbetto de silício de granulometrias progressivas, como apresentado no Quadro 1. Durante o último lixamento, movimentou-se a amostra circularmente na lixa, a fim de obter riscos em direções aleatórias. Para a realização do polimento, utilizou-se diamante em suspensão aerossol, de granulometria 1 μm . Após a preparação, as amostras foram limpas em banho ultrassônico em álcool por 15 minutos, e a rugosidade média quadrática (Sq) de cada superfície foi aferida, a fim de garantir que estivessem adequadas ao acabamento indicado. Para minimizar a presença de contaminantes, as amostras também foram limpas em banho ultrassônico em acetona antes do processo de tratamento a plasma.

Quadro 1 - Etapas de preparação para obtenção das topografias.

Acabamento	Etapa da preparação						Sq (μm)
	#120	#220	#400	#600	#1200	Polimento	
#220	Dir.*	Aleat.*	-	-	-	-	0,14 \pm 0,04
#400	Dir.	Dir.	Aleat.	-	-	-	0,08 \pm 0,03
#1200	Dir.	Dir.	Dir.	Dir.	Aleat.	-	0,04 \pm 0,03
Pol	Dir.	Dir.	Dir.	Dir.	Dir.	Aleat.	0,02 \pm 0,02

* Dir. = Etapa de lixamento estático, gerando riscos direcionados; Aleat. = Etapa de lixamento em movimento, gerando riscos em direções aleatórias

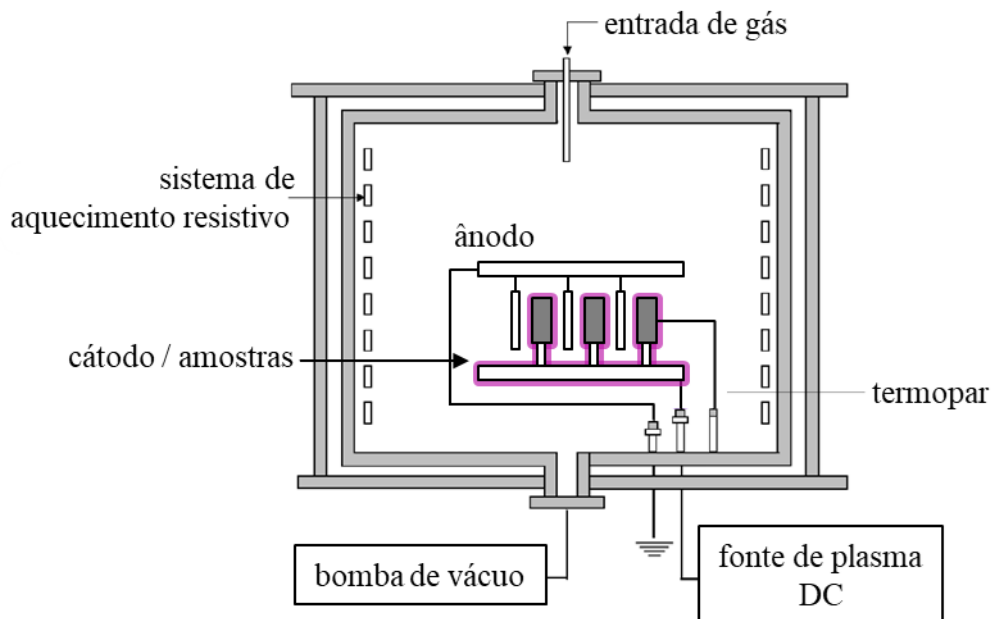
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de referência de Sq foram obtidos por meio de uma análise estatística realizada em 14 superfícies de cada acabamento, onde foram realizadas uma medida na borda e uma medida no centro de cada superfície preparada, de acordo com a metodologia descrita na seção 3.3.1. Por meio da Análise de Variância dos valores obtidos, concluiu-se que as amostras de acabamentos distintos possuem topografias distintas.

3.2 TRATAMENTO A PLASMA

Os tratamentos de nitretação e deposição de filmes de DLC foram realizados em um reator a plasma de escala laboratorial, esquematizado na Figura 8. O controle de temperatura foi realizado por meio de resistências elétricas presentes da parte interna do reator e pelo aquecimento gerado pelo plasma, sendo a temperatura medida através de um termopar tipo K inserido em uma amostra de referência. A atmosfera do reator foi controlada por fluxímetros mássicos controlados eletronicamente, sendo os gases admitidos na câmara por meio de uma linha aquecida, e a pressão do reator controlada com uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio. Para gerar o plasma, foi utilizada uma fonte de corrente direta pulsada da empresa Energiae, de modelo DRUM1507.

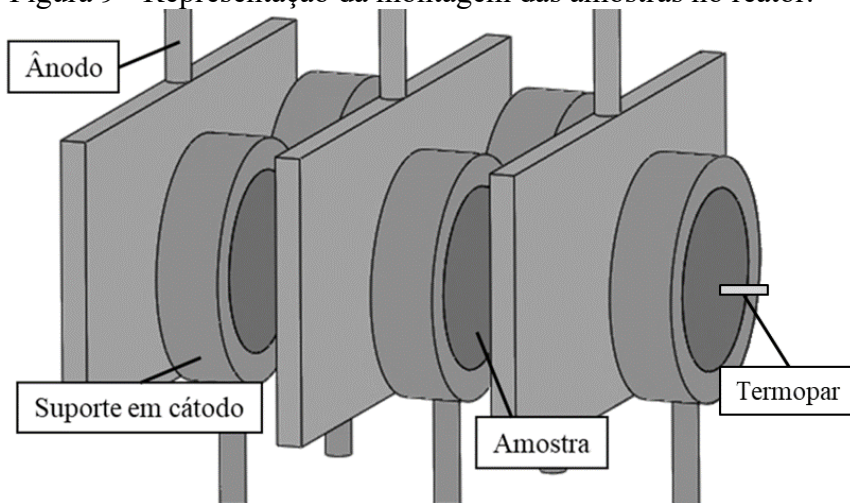
Figura 8 - Esquema do reator utilizado no processamento a plasma dos materiais.



Fonte: Adaptado de LAMIM, 2021.

No reator, as amostras foram montadas no cátodo em suportes verticais, como ilustrado na Figura 9. Foram utilizadas placas como ânodo para obter-se um plasma homogêneo e tratar as duas faces de cada amostra. Uma amostra de cada topografia foi tratada em cada ciclo; desse modo, foram produzidas oito superfícies, duas de cada acabamento, por ciclo.

Figura 9 - Representação da montagem das amostras no reator.

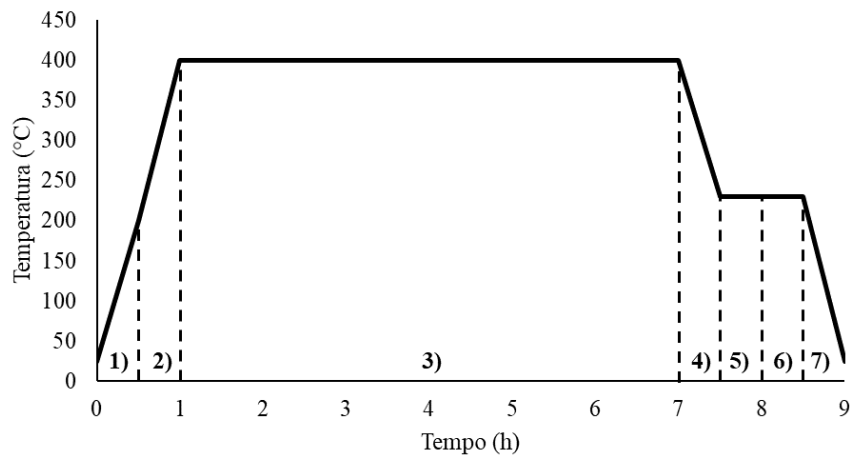


Fonte: Elaborado pelo autor.

O LabMat possui uma extensa linha de pesquisa focada na deposição de revestimentos de DLC, onde foi desenvolvida uma técnica de deposição em substratos dúcteis, que consiste na nitretação do substrato para formação de uma camada de suporte mecânico, seguida da deposição de uma intercamada rica em Si, para aumento da adesão química, finalizada pela deposição de um filme de DLC hidrogenado do tipo a-C:H. As etapas do tratamento, detalhadas nas próximas seções, estão esquematizadas na Figura 10, e são:

- 1) Degasagem: o reator é aquecido em 30 minutos até 200°C, sob vácuo. Retira a umidade e gases adsorvidos do reator e das linhas de gases;
- 2) Limpeza: liga-se o plasma com uma atmosfera de 1 Torr, composta por 80% de H₂ e 20% de Ar, e o reator é aquecido em 60 minutos até 400°C. Ocorre a eliminação de impurezas por meio de pulverização catódica e redução. Nessa etapa, também há a quebra da barreira de óxido do aço 316L, o que auxilia a etapa posterior de nitretação (REIS; NEIDERT, 2011);
- 3) Nitretação: detalhada na seção 3.2.1;
- 4) Resfriamento: até 300°C, em plasma com atmosfera de 75% de N₂ e 25% de H₂, de forma a evitar perda de nitrogênio na superfície tratada, e até 250°C em plasma com atmosfera de 100% de H₂, o que impede a oxidação do substrato;
- 5) Deposição da intercamada: detalhada na seção 3.2.2;
- 6) Deposição do DLC: detalhada na seção 3.2.2;
- 7) Resfriamento: a vácuo, até temperatura ambiente.

Figura 10 - Esquema do processo de tratamento assistido por plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1 Nitretação

A obtenção de uma camada de suporte mecânico sem detrimento à resistência a corrosão no aço AISI 316L é viável através do processo de nitretação a temperaturas inferiores a 420°C, que já foi investigado em estudos anteriores do grupo de pesquisa (RAMOS, 2018). Os parâmetros de nitretação a plasma foram mantidos em todos os ciclos de tratamento, e estão exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de nitretação à plasma.

Etapa do tratamento	Nitretação
Temperatura	400°C
Tempo	5 horas
Atmosfera	75% N_2 + 25% H_2
Pressão	3 Torr
Tensão Aplicada	400V
Razão Cíclica	45
Frequência	8 kHz

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Deposição do DLC

Após a nitretação do material, acontece a deposição do filme de DLC. No procedimento típico do laboratório, primeiramente é depositada uma intercamada rica em silício, utilizando-se como precursor gasoso o hexametildisiloxano (HMDSO). A deposição da intercamada aconteceu com potência de 50 W, 40% de *duty cycle* e frequência de 50 kHz. Os

parâmetros de deposição foram mantidos para a intercamada de todos os ciclos, sendo os demais parâmetros da atmosfera do reator exibidos na Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros de deposição da intercamada rica em silício.

Parâmetro de Processo	DLC
Temperatura	250°C
Tempo	35 minutos (5 por etapa)
Composição da atmosfera por etapa	20% H ₂ + 79,5% Ar + 0,5% HMDSO
	20% H ₂ + 58,5% Ar + 20% CH ₄ + 1,5% HMDSO
	20% H ₂ + 37,5% Ar + 41% CH ₄ + 1,5% HMDSO
	20% H ₂ + 16,5% Ar + 62% CH ₄ + 1,5% HMDSO
	20% H ₂ + 79% CH ₄ + 1% HMDSO
	20% H ₂ + 79% CH ₄ + 1% HMDSO
	20% H ₂ + 79,5% CH ₄ + 0,5% HMDSO
Pressão	1 Torr

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a deposição da intercamada, acontece a deposição do filme de DLC final, que entra em contato com o ambiente. Nesse estudo, foram produzidos quatro tipos de filme de DLC, com características estruturais diferentes:

DLC: filme sem dopagem, baseado no trabalho de (VICENTE, 2020), que evidenciou melhora na resistência à corrosão em soluções de NaCl e suor artificial de amostras depositadas com esse tipo de filme;

DLC-S: filme dopado com silício, por meio da adição de HMDSO na atmosfera durante a deposição. Baseado no trabalho de (CHOI *et al.*, 2007a), que evidenciou melhora na resistência à corrosão em filmes dopados com silício devido à formação de uma camada de óxido de silício na superfície das amostras;

DLC-M: filme multicamadas, intercalando camadas ricas e pobres em Si. Baseado no trabalho de (WANG *et al.*, 2014), que associou a estrutura multicamadas do filme a menor quantidade de defeitos nos filmes depositados;

DLC-F: filme dopado com flúor, por meio da adição de C₂H₂F₄ na atmosfera durante a deposição. Baseado no trabalho de (MARCIANO *et al.*, 2010), que evidenciou que filmes com uma pequena quantidade de flúor (<2 %at) apresentam maior resistência à corrosão eletroquímica em solução de NaCl, em comparação com filmes não dopados.

Os parâmetros de deposição dos filmes foram baseados no ciclo de deposição DLC, que já havia sido testado no laboratório, tendo sido adequados para obtenção de filmes com teores significativos de dopante e com mesma espessura. Assim como na deposição da intercamada, todos os ciclos foram realizados à temperatura de 250°C, pressão de 1 Torr, fluxo de 100 sccm, 40% de *duty cycle* e frequência de 50 kHz, sendo os demais parâmetros exibidos na Tabela 3. Testes preliminares indicaram que a taxa de deposição dos filmes em atmosfera aumenta com a presença argônio, HMDSO e C₂H₂F₂ na atmosfera, assim como reportado na literatura (ZAJÍČKOVÁ *et al.*, 2003). Desse modo, os tempos de deposição foram ajustados a fim de obter-se a menor dispersão na espessura dos filmes de estruturas distintas.

Tabela 3 - Parâmetros de deposição das camadas externas dos filmes de DLC.

Ciclo	Mistura Gasosa	Tempo (min)	Potência (W)
DLC	20% H ₂ + 80% CH ₄	55	70
DLC-S	10% H ₂ + 10% Ar + 79% CH ₄ + 1% HMDSO	35	50
DLC-M	20% H ₂ + 80% CH ₄	10	70
	20% H ₂ + 17% Ar + 60% CH ₄ + 3% HMDSO	5	50
	20% H ₂ + 80% CH ₄	15	70
	20% H ₂ + 17% Ar + 60% CH ₄ + 3% HMDSO	5	50
DLC-F	20% H ₂ + 80% CH ₄	15	70
	10% H ₂ + 10% Ar + 40% CH ₄ + 40% C ₂ H ₂ F ₄	35	50

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o estudo, foram realizados ao menos dois ciclos de deposição para cada tipo de DLC, a fim de avaliar-se a repetibilidade do processo. Além disso, para comparar o efeito das topografias e da nitretação do substrato, foram produzidas amostras sem tratamento e amostras apenas nitretadas. O Quadro 2 exibe a nomeação utilizada para cada tipo de amostra nesse trabalho:

Quadro 2 - Nomeação das amostras do trabalho.

Condição	Acabamento	Amostra	Condição	Acabamento	Amostra
316L	#220	316L.220	DLC-S	#220	DLC-S.220
	#400	316L.400		#400	DLC-S.400
	#1200	316L.1200		#1200	DLC-S.1200
	Polida	316L.pol		Polida	DLC-S.pol
Nit	#220	Nit.220	DLC-M	#220	DLC-M.220
	#400	Nit.400		#400	DLC-M.400
	#1200	Nit.1200		#1200	DLC-M.1200
	Polida	Nit.pol		Polida	DLC-M.pol
DLC	#220	DLC.220	DLC-F	#220	DLC-F.220
	#400	DLC.400		#400	DLC-F.400
	#1200	DLC.1200		#1200	DLC-F.1200
	Polida	DLC.pol		Polida	DLC-F.pol

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A análise estrutural das amostras foi realizada utilizando as técnicas de interferometria óptica, microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia Raman. As técnicas são detalhadas a seguir.

3.3.1 Interferometria Óptica

As diferenças topográficas dos diferentes acabamentos e a influência do tratamento a plasma na topografia do material foram analisadas por meio de um interferômetro de luz branca Zygo NewView 7300 Optical Surface Profiler. Todas as amostras utilizadas no estudo foram analisadas antes e após o tratamento a plasma. Para cada condição de tratamento e acabamento foram realizadas 8 aquisições de aproximadamente 0,1 mm² de área utilizando uma lente objetiva de 20x e zoom de 1x.

O tratamento dos dados foi realizado com o auxílio do software de análise MountainsMap 7, sendo aplicados filtros a fim de avaliar-se as rugosidades das superfícies. Foi utilizada uma ferramenta para preenchimento de pontos não mensurados feito pela média dos pontos vizinhos, seguida de uma ferramenta de nivelamento para remover a inclinação da amostra, e finalizada pela aplicação de um filtro Gaussiano com valor de *cutoff* de 80 μm para

a remoção da ondulação. O cálculo dos parâmetros topográficos também aconteceu por meio do software, sendo avaliados os seguintes parâmetros:

a) S_q (μm) – Desvio médio quadrático, que representa o desvio das alturas das irregularidades em relação à média das alturas, comumente utilizado para especificar o acabamento superficial;

b) S_{dq} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$) – Média quadrática da inclinação da superfície, que representa a inclinação média das protuberâncias, utilizada para diferenciar topografias de rugosidades médias similares;

d) S_{pk} : Altura reduzida de pico, que representa a altura dos primeiros picos que serão removidos em um processo tribológico;

c) S_k : Profundidade do núcleo, entre o S_{pk} e o S_{vk} ;

e) S_{vk} : Altura reduzida de vale, relacionada com a capacidade de retenção de lubrificante e/ou detritos em processos tribológicos.

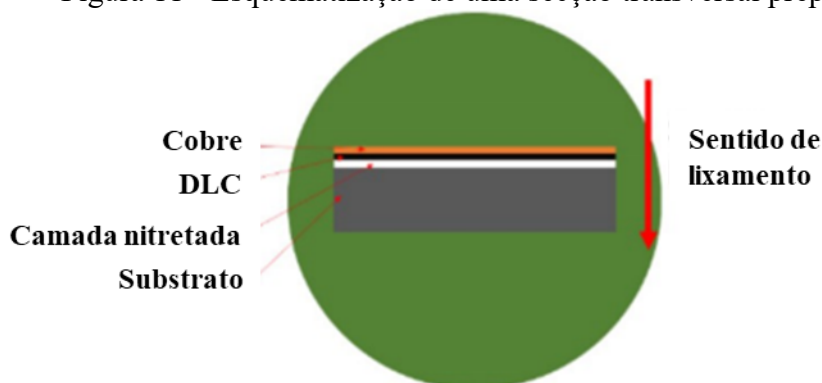
3.3.2 Microscopia Óptica (MO)

A secção transversal das amostras tratadas foi analisada por meio de microscopia óptica, a fim de avaliar a espessura e a continuidade das camadas nitretadas. Para obtenção das micrografias, foi utilizado um microscópio Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada (Leica DC 300). Foram obtidas quatro micrografias para cada amostra, sendo duas da região da borda e duas da região do centro, utilizando aumento de 1000x, em campo claro. Para avaliação da microestrutura de austenita expandida, também foram analisadas micrografias das superfícies nitretadas, com aumento de 100x e 200x.

3.3.2.1 Preparação Metalográfica da Secção Transversal

As amostras para análise transversal foram seccionadas com uma cortadeira de precisão Buehler IsoMet™ 4000, com disco CBN. A superfície tratada foi envolta em cobre, a fim de melhorar a retenção das bordas e de obter-se contraste visual e químico para as análises, e o embutimento foi realizado a quente, com resina de alta dureza *DuroFast*. As amostras foram lixadas com lixas d'água de #220 a #1200, sendo a direção do lixamento final ilustrada na Figura 11, a fim de manter-se suporte mecânico para os filmes, e polidas com diamante em suspensão aerossol, de granulometria 1 μm . Para análise das camadas nitretadas, as amostras foram atacadas com o reagente *Marble*.

Figura 11 - Esquemática de uma seção transversal preparada.



Fonte: Retirado de GIACOMELLI, 2015.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

Por meio de MEV, foi realizada a análise da superfície das amostras, a fim de analisar a morfologia e a homogeneidade dos filmes. Foram realizadas análises antes e após os ensaios eletroquímicos, a fim de avaliar-se os efeitos da corrosão. Também foram analisadas seções transversais das amostras, a fim de avaliar a espessura e continuidade dos filmes. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo *Tescan Vega3*, com filamento de tungstênio, e as amostras foram recobertas com ouro para diminuir o ruído nas análises. Foram feitas micrografias com o detector de elétrons secundários (SE), para dar ênfase à topografia da superfície, e com o detector de elétrons retroespalhados (BSE), para análise de diferenças químicas.

Para análise das composições químicas das amostras, utilizou-se um espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), acoplado ao microscópio. Foram analisadas as composições da superfície e foram gerados perfis de composição utilizando as amostras de seção transversal.

3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

Realizaram-se análises de DRX a fim de caracterizar a estrutura das camadas nitretadas. Foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert MDP, operado a 40 kV e 30 mA, com

radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), geometria θ - 2θ , monocromador no feixe difratado. A varredura utilizada foi de $0,02^\circ$ a cada 2 segundos, na região de 2θ de 3 a 100° .

3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Análises de XPS foram utilizadas para caracterizar os teores dos elementos dopantes na superfície dos DLC. A técnica foi utilizada para confirmar e complementar os resultados obtidos por EDS pois o volume de interação do XPS é menor, sendo possível identificar a composição da região do filme que estará exposto ao ambiente (STEVIE; DONLEY, 2020). Foi utilizado um espectrofotômetro Thermo Scientific K-Alpha, de pressão base de 10^{-8} mbar e fonte de raios-x de $\text{Al-K}\alpha$.

3.3.6 Espectroscopia Raman

No estudo, a técnica de Espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar as diferenças na estrutura atômica dos diferentes filmes de DLC. Para as análises, foi utilizado um equipamento Renishaw 2000, com sistema de laser de Argônio com comprimento de onda de 514,5 nm. Para ajuste do foco do laser do equipamento, foi usado um microscópio óptico Leica com aumento de 500x.

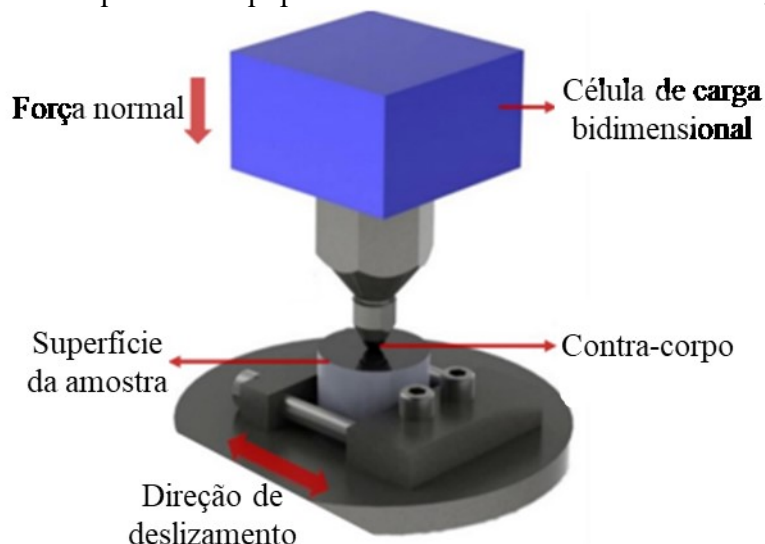
As medições foram realizadas em amostras de todos os ciclos, em 2 amostras de cada ciclo de tratamento. Cada medida consistiu na média de 3 acumulações, com intensidade do laser de 100% e 10 segundos de exposição. Foram realizadas varreduras “longas”, de 10 a 3200 cm^{-1} , e medidas “curtas”, de 800 a 2000 cm^{-1} .

3.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

A fim de caracterizar-se a aderência do filme de DLC no substrato metálico, sua durabilidade em uso e a eficácia do tratamento no aumento da lubricidade, foram realizados testes de tribologia, de acordo com a metodologia descrita por (DE MELLO; BINDER, 2006). No ensaio, as amostras revestidas foram desgastadas em movimento retilíneo recíproco sob carga crescente, até rompimento ou completo desgaste do filme, quando o coeficiente de atrito excede 2,0. O ensaio de durabilidade foi realizado em um tribômetro CETR EMT-2 na configuração de esfera sobre plano, como esquematizado na Figura 12. Os testes foram feitos nas condições de amplitude de 10 mm à frequência de 2 Hz, sob incrementos de 7 N em

intervalos de 10 minutos. Utilizou-se uma esfera de aço 52100 de 3 mm de diâmetro como contra-corpo, e os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente, a 25 °C e aproximadamente 60% de umidade relativa.

Figura 12 - Esquema do equipamento utilizado nas análises tribológicas.

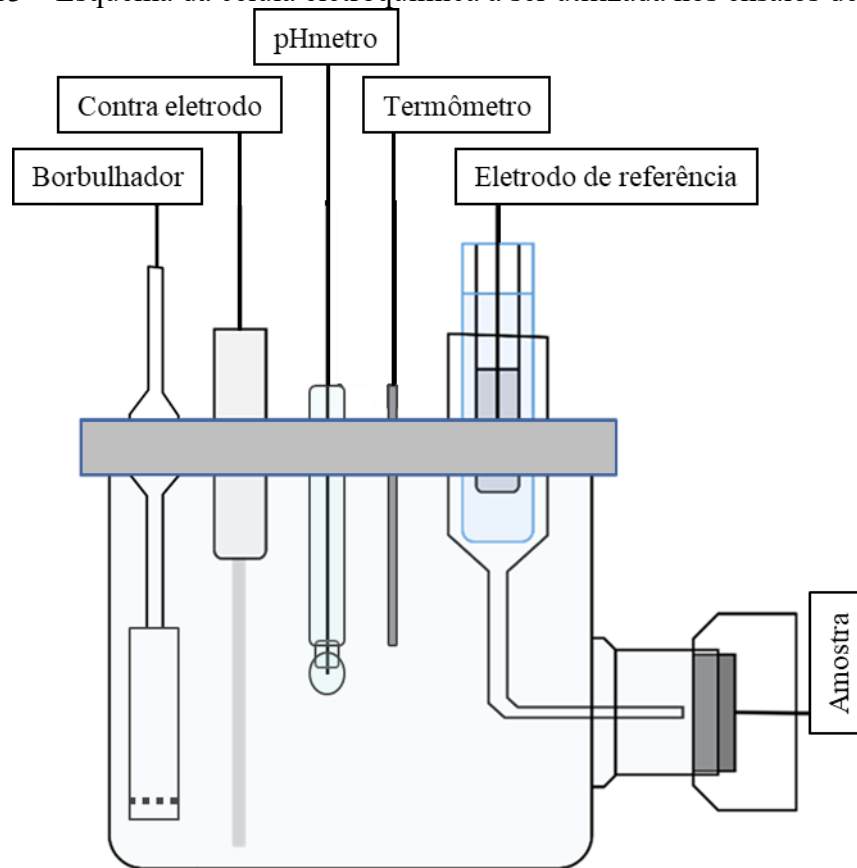


Fonte: Retirado de GIACOMELLI, 2015.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A análise da resistência à corrosão das amostras foi realizada por meio de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados à temperatura ambiente em um potenciostato da Metrohm, modelo PGSTAT 302, e os dados obtidos analisados com o software Nova 2.1. A célula eletroquímica é composta por três eletrodos: a amostra, com uma área exposta de 0,785 cm², utilizada como eletrodo de trabalho; um eletrodo saturado de calomelano (ESC) como eletrodo de referência; e uma barra de platina como contra eletrodo, com área exposta de 6,283 cm². A célula possui um borbulhador para a entrada de gás, e o pH da solução de trabalho foi monitorado por um pHmetro com termômetro acoplado. O aparato está esquematizado na Figura 13:

Figura 13 – Esquema da célula eletroquímica a ser utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em dois meios corrosivos: uma solução salina e uma solução salina saturada com CO_2 . Como meio salino, foi utilizada uma solução de 3,5%wt (0,6 M) de NaCl.

Para realização dos ensaios em solução saturada com CO_2 , o gás foi borbulhado na célula eletroquímica a uma taxa de 0,15 l/min, durante toda a realização do ensaio. A saturação da solução por CO_2 é caracterizada pela estabilização do pH, que nos ensaios realizados aconteceu em $3,90 \pm 0,05$, aproximadamente 20 minutos após o início da inserção do gás no sistema, e a realização dos ensaios de impedância e polarização potenciodinâmica aconteceram sempre após 60 minutos de potencial de circuito aberto.

3.5.1 Polarização Potenciodinâmica

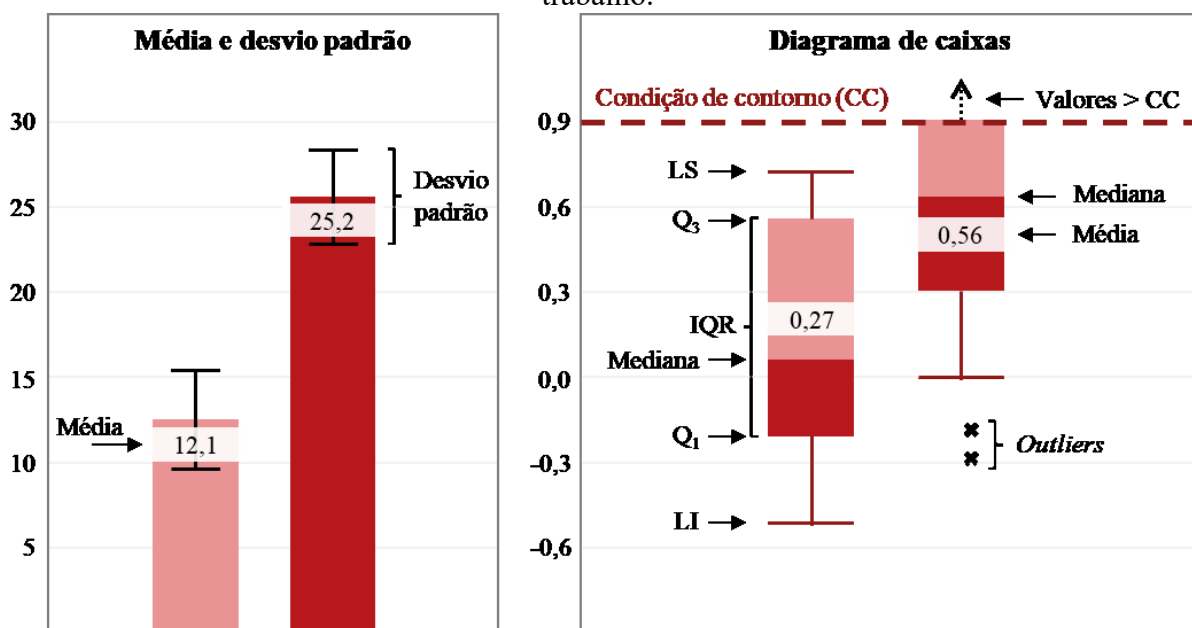
Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em sequência aos ensaios de impedância, visto que este não causa danos à superfície das amostras. Nos ensaios, foram realizadas varreduras a 1 mV/s, em um intervalo de potencial inicial de $-0,150 V_{\text{PCA}}$ a $0,900 V_{\text{SCE}}$. A polarização potenciodinâmica foi utilizada para avaliar a suscetibilidade à corrosão localizada dos materiais. Foram avaliados a corrente (i_{corr}) e o potencial de corrosão

(E_{corr}), o potencial de pite (E_{break}), a capacidade de passivação (E_{pass}), definido pela diferença entre E_{break} e E_{corr} , entre outras características das curvas.

3.6 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA

Na seção de resultados e discussões desse trabalho, dois tipos de gráfico serão utilizados para representar os resultados obtidos com as técnicas de caracterização: gráficos de média e desvio padrão e diagramas de caixas, exemplificados na Figura 14. Nos gráficos de média e desvio padrão, o valor da média é representado pela altura da barra e está identificado em uma legenda abaixo da medida, enquanto a altura das retas representa o desvio padrão ao redor da média, ou seja, $\pm \sigma$.

Figura 14 - Meios de representação gráfica utilizados na apresentação dos resultados do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em alguns resultados, a diagramas de caixas foram utilizados. Conhecido como *boxplot*, é um método de representação proposto por Tukey (1977) que permite a melhor visualização da dispersão dos dados obtidos. Nos 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. Desse modo, a amplitude interquartil IQR representa onde estão centrados 50% dos dados observados.

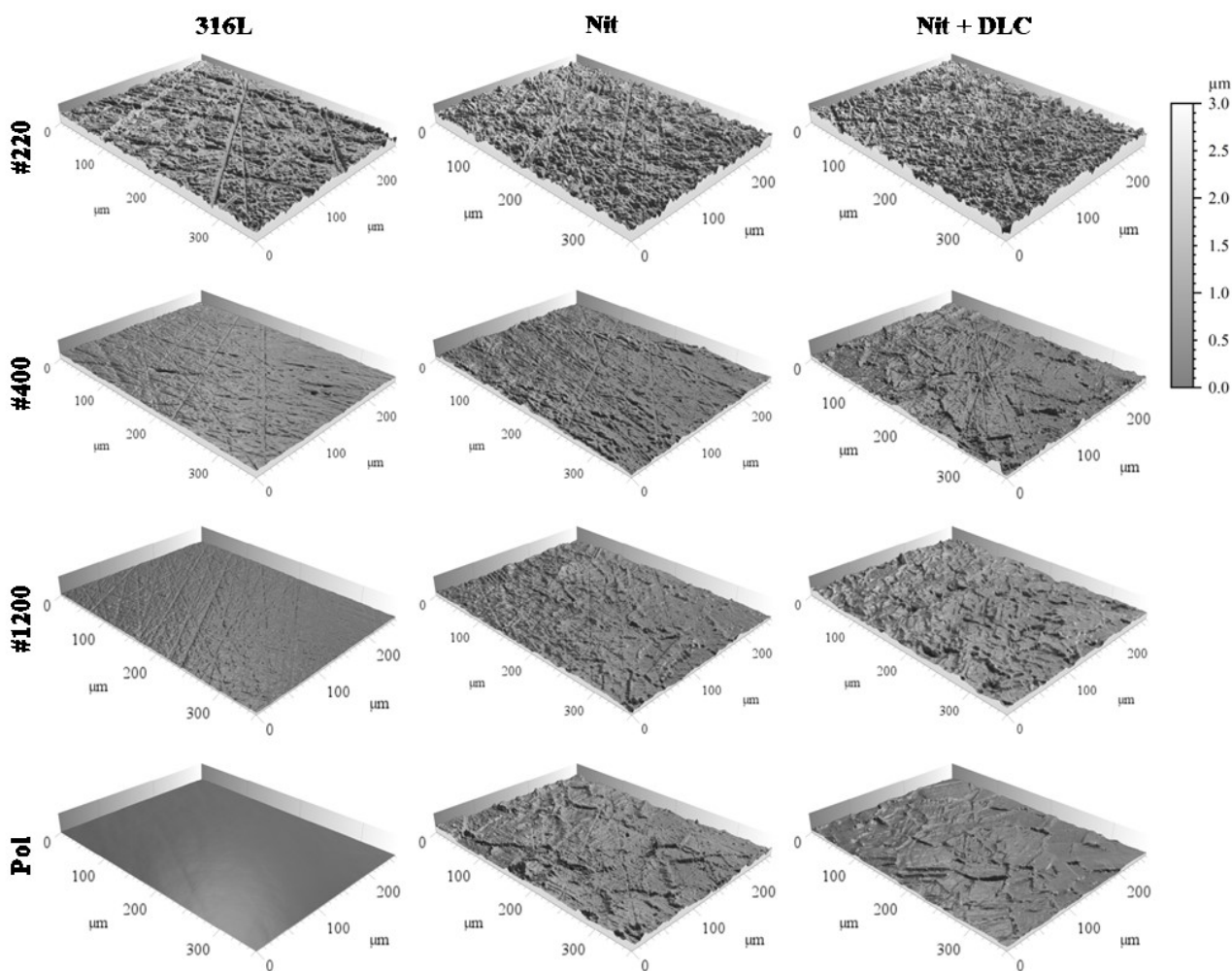
A amplitude máxima dos limites LS e LI foi definida como $1,5 \times \text{IQR}$; desse modo, valores menores que $Q_1 - 1,5 \times \text{IQR}$ ou maiores que $Q_3 + 1,5 \times \text{IQR}$ são considerados valores atípicos (*outliers*), e foram representados como “x” nos gráficos. Além disso, condições de contorno das análises, como o valor máximo possível de ser detectado em um ensaio foram destacados com linhas pontilhadas (CC), enquanto medidas e resultados indefinidos devido às limitações dessa condição de contorno foram representados com uma flecha que ultrapassa CC, como representado na Figura 14.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 EVOLUÇÃO TOPOGRÁFICA

A evolução topográfica das amostras sem tratamento, após nitretação e após deposição de DLC das amostras de diferentes acabamentos foi analisada por meio de interferometria óptica e pode ser observada na Figura 15, que exhibe os mapas 3D das superfícies.

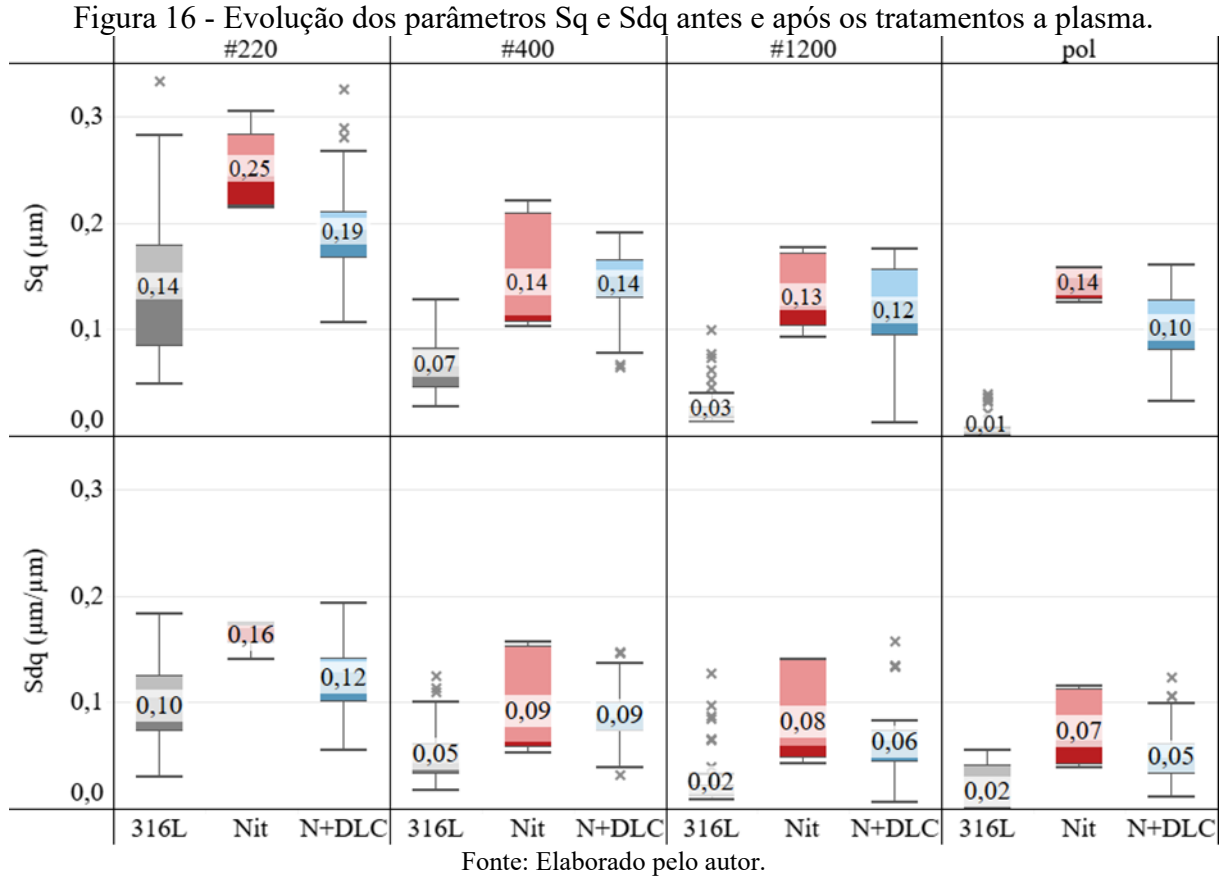
Figura 15 - Projeções axinométricas das amostras antes e após os tratamentos de nitretação e nitretação de deposição de DLC base, nos diferentes acabamentos estudados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

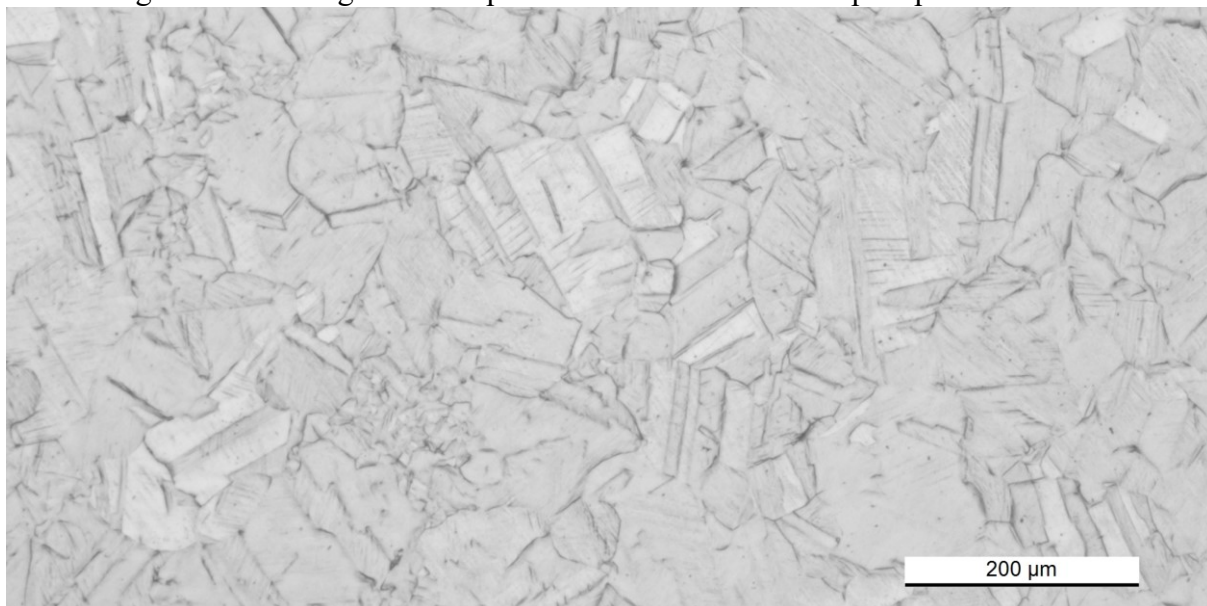
É possível observar a distinção entre a topografia das amostras de acabamentos diferentes: as amostras 316L.220 apresentam riscos profundos e aparentes, que diminuem de intensidade em 316L.400 e em 316L.1200; a superfície de 316L.pol, por fim, apresenta uma topografia lisa e isenta de riscos. As diferenças dos acabamentos, assim como a evolução da

rugosidade com os tratamentos a plasma podem ser observados na Figura 16, que exhibe os valores dos parâmetros Sq e Sdq das superfícies analisadas.



Foi possível observar, em todas as topografias estudadas, que o processo de nitretação a plasma ocasionou o aumento da rugosidade das superfícies, evidenciado pelo aumento do parâmetro Sq. O aumento de Sdq indica a diminuição do espaçamento entre gradientes da texturam indicando que as superfícies se tornaram mais pontiagudas. O aumento da rugosidade no processo de nitretação pode ser atribuído ao bombardeamento iônico, e é observado após o tratamento a plasma em diversos estudos (SAMANDI *et al.*, 1993; SHIOGA *et al.*, 2016b; SOPRANO *et al.*, 2018). Neste trabalho esse aumento é decorrente, principalmente, da formação da fase austenita expandida, que é caracterizada pelo afloramento de maclas de deformação e de relevo nos contornos de grão, observados nas projeções axonométricas na Figura 15 e em destaque na micrografia da superfície de uma amostra Nit.pol, na Figura 17 (BORGIOI *et al.*, 2005; FOSSATI *et al.*, 2011). O efeito é observado na nitretação de aços austeníticos e será discutido na seção 4.2. As amostras Nit.220 apresentaram as superfícies mais rugosas, com $Sq \approx 0,25 \mu\text{m}$, enquanto Nit.400, Nit.1200 e Nit.pol apresentaram topografias de rugosidade similar, com $Sq \approx 0,14 \mu\text{m}$.

Figura 17 - Micrografia da superfície de uma amostra Nit.pol após tratamento.

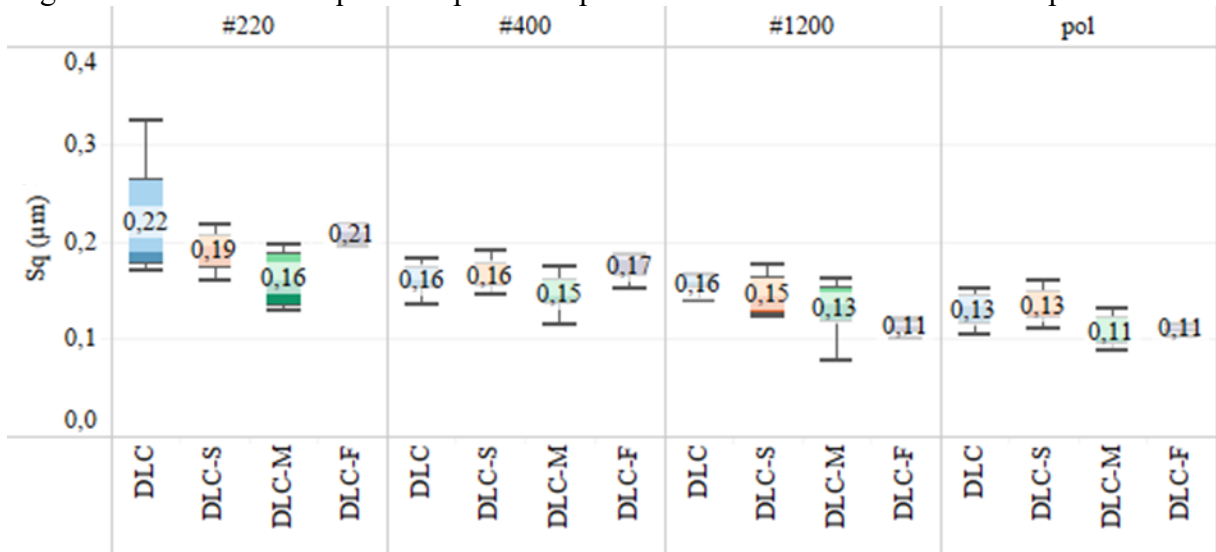


Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras nitretadas e com filme de DLC apresentaram superfícies de rugosidade menor que as nitretadas. Isso ocorre devido ao mecanismo de deposição do DLC: nas primeiras etapas de deposição do filme na superfície rugosa, o filme copia a rugosidade do substrato, o que gera uma superfície de rugosidade levemente menor. Com o segmento do processo de deposição, no entanto, o DLC preenche os vales da topografia, o que acarreta a diminuição da rugosidade final da superfície (Ebrahimi, Mahboubi e Naimi-Jamal, 2015; Salvadori, Martins e Cattani, 2006).

A análise da evolução topográfica das superfícies com os tratamentos a plasma englobou todos os tipos de filme de DLC em N+DLC, visto que o mecanismo de deposição independe da dopagem. Os valores de S_q obtidos para os todos os filmes são exibidos na Figura 18, onde é possível observar que maior dispersão entre os tipos de filme depositados em #220, mas que não há variação significativa na rugosidade devido às dopagens.

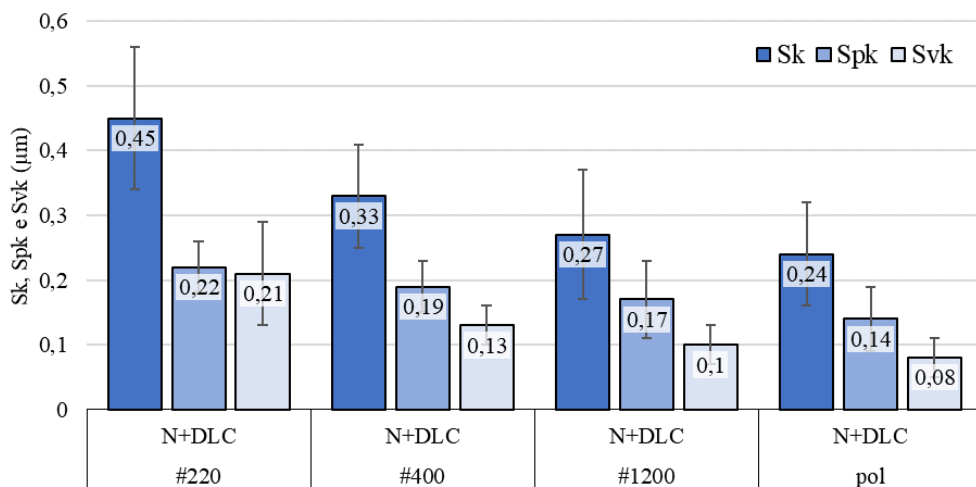
Figura 18 - Valores de Sq obtidos para as superfícies revestidas com diferentes tipos de DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A evolução dos parâmetros funcionais está disposta na Figura 19. A resposta tribológica de contatos tribológicos pode ser relacionada a esses parâmetros: o valor de Spk está relacionado à altura dos cumes sobressalientes ao platô principal da superfície, os quais provavelmente serão desgastados nos primeiros momentos do contato tribológico; o valor de Svk está relacionado à profundidade dos vales da superfície, que podem atuar como reservatórios de lubrificante ou de debris em condições de contato tribológico; por fim, os valores de Sk estão relacionados com a rugosidade da maior parte da superfície, a qual estará em contato e suportara a carga aplicada em um contato tribológico (BLUNT; JIANG, 2003).

Figura 19 - Evolução dos parâmetros Spk, Sk e Svk, antes e após os tratamentos a plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A mesma característica de aumento da rugosidade ocasionada pela nitretação e leve diminuição ocasionada pela deposição do DLC pode ser observada na evolução dos parâmetros funcionais. Das amostras revestidas, as DLC.220 apresentaram os núcleos mais ásperos ($Sk \approx 0,45 \mu\text{m}$), os cumes mais altos ($Spk \approx 0,22 \mu\text{m}$) e os vales mais profundos ($Svk \approx 0,21 \mu\text{m}$), enquanto as DLC.pol apresentaram os núcleos mais lisos ($Sk \approx 0,24 \mu\text{m}$), os cumes mais brandos ($Spk \approx 0,14 \mu\text{m}$) e os vales mais rasos ($Svk \approx 0,08 \mu\text{m}$). Todos os valores calculados dos parâmetros topográficos obtidos por interferometria óptica estão detalhados na Tabela 4:

Tabela 4 - Parâmetros topográficos obtidos por interferometria óptica.

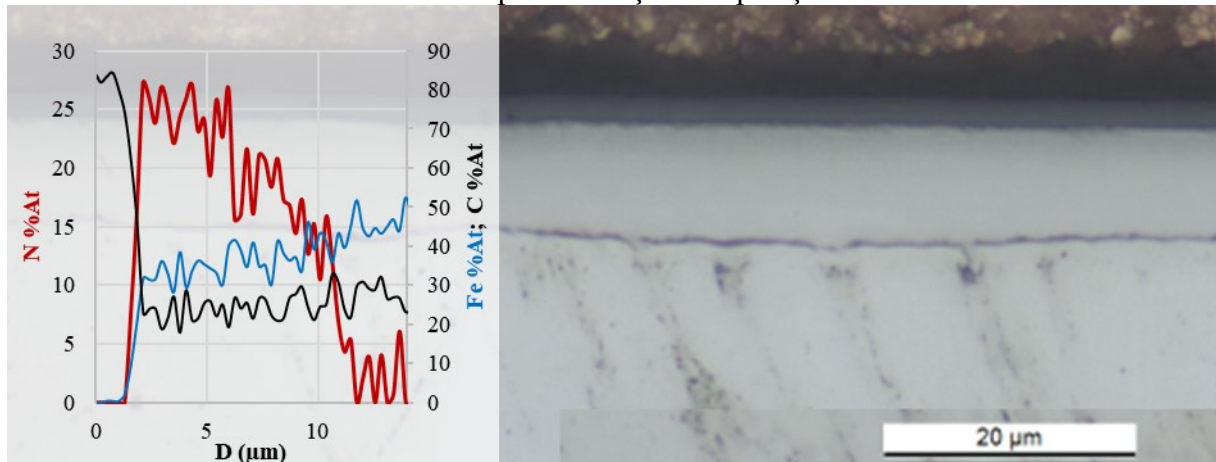
Acab.	Condição	Sq (μm)	Sdq ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	Sk (μm)	Spk(μm)	Svk(μm)
#220	316L	$0,145 \pm 0,066$	$0,099 \pm 0,041$	$0,310 \pm 0,131$	$0,123 \pm 0,052$	$0,226 \pm 0,121$
	Nit	$0,251 \pm 0,036$	$0,164 \pm 0,013$	$0,581 \pm 0,058$	$0,260 \pm 0,031$	$0,309 \pm 0,101$
	N+DLC	$0,192 \pm 0,043$	$0,123 \pm 0,031$	$0,452 \pm 0,107$	$0,220 \pm 0,039$	$0,213 \pm 0,080$
#400	316L	$0,07 \pm 0,026$	$0,051 \pm 0,025$	$0,158 \pm 0,059$	$0,059 \pm 0,027$	$0,101 \pm 0,045$
	Nit	$0,144 \pm 0,055$	$0,091 \pm 0,049$	$0,337 \pm 0,131$	$0,194 \pm 0,069$	$0,126 \pm 0,051$
	N+DLC	$0,143 \pm 0,032$	$0,087 \pm 0,026$	$0,334 \pm 0,085$	$0,194 \pm 0,045$	$0,127 \pm 0,029$
#1200	316L	$0,026 \pm 0,017$	$0,024 \pm 0,025$	$0,061 \pm 0,041$	$0,026 \pm 0,024$	$0,030 \pm 0,019$
	Nit	$0,131 \pm 0,035$	$0,081 \pm 0,046$	$0,327 \pm 0,078$	$0,160 \pm 0,058$	$0,108 \pm 0,033$
	N+DLC	$0,118 \pm 0,041$	$0,063 \pm 0,031$	$0,275 \pm 0,098$	$0,168 \pm 0,059$	$0,096 \pm 0,034$
pol	316L	$0,007 \pm 0,010$	$0,007 \pm 0,015$	$0,017 \pm 0,025$	$0,006 \pm 0,010$	$0,008 \pm 0,010$
	Nit	$0,144 \pm 0,014$	$0,073 \pm 0,034$	$0,354 \pm 0,041$	$0,143 \pm 0,038$	$0,151 \pm 0,051$
	N+DLC	$0,102 \pm 0,034$	$0,049 \pm 0,025$	$0,241 \pm 0,081$	$0,140 \pm 0,054$	$0,085 \pm 0,030$

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 CAMADA NITRETADA

A caracterização das camadas nitretadas foi realizada por meio de MO, MEV, EDS e DRX. A espessura das camadas foi medida por meio de micrografias obtidas por MO, como exibido na Figura 20. As camadas nitretadas obtidas no tratamento possuem espessura de aproximadamente $10,36 \pm 1,36 \mu\text{m}$, e teor de nitrogênio maior que 25%at na superfície.

Figura 20 – Perfil químico obtido por EDS e micrografia obtida por MO da secção transversal de uma amostra após nitretação e deposição de DLC.

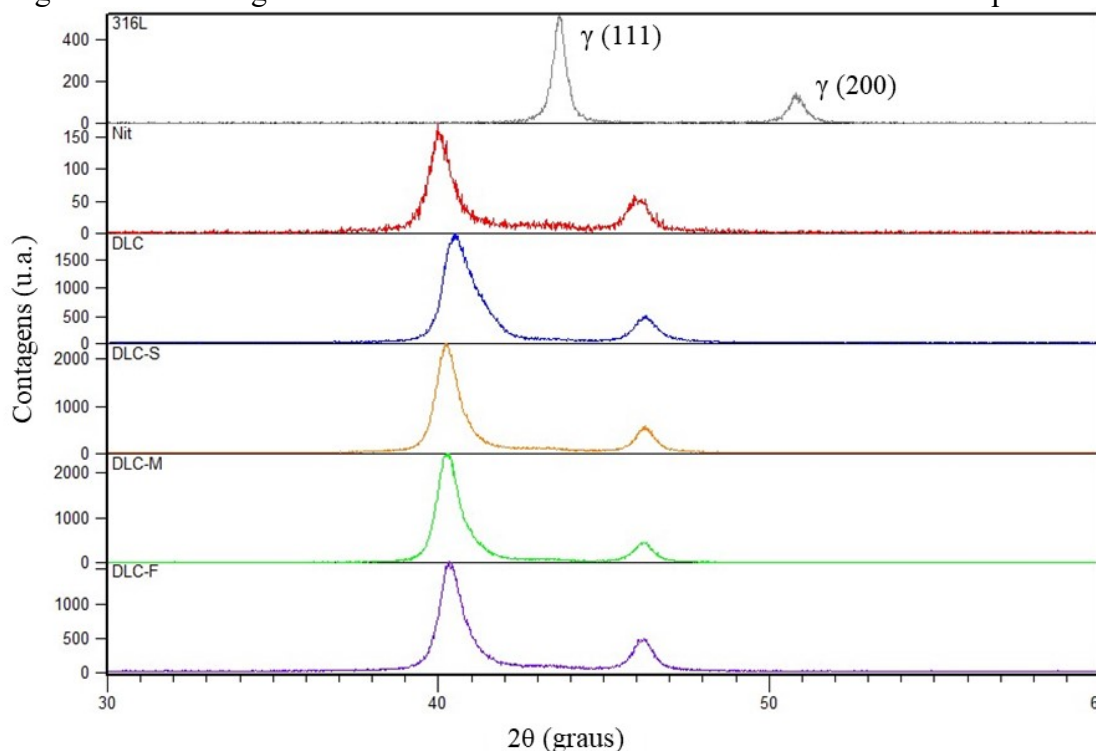


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 21 exibe os difratogramas obtidos por DRX das amostras pré e pós-tratamento. No difratograma da amostra não tratada, é possível observar o conjunto de picos (111) em $2\theta \approx 43,6^\circ$ e (200) em $2\theta \approx 50,8^\circ$, picos referentes à fase austenítica do ferro. Nas amostras tratadas, o mesmo conjunto de picos está presente, porém o pico (111) encontra-se na posição $2\theta \approx 40,3^\circ$ e o pico (200) na posição $2\theta \approx 46,2^\circ$. O deslocamento dos picos da austenita para valores menores de 2θ evidenciam a expansão do retículo cristalino, ocasionada pela inserção do nitrogênio na rede cristalina, formando a austenita expandida. Por meio do deslocamento dos picos, é possível calcular a expansão da rede cristalina da austenita (CHRISTIANSEN; HUMMELSHØJ; SOMERS, 2010). Nas amostras tratadas, foi observada uma expansão de $7,88 \pm 0,50\%$ no parâmetro de rede pelo pico (111) e de $9,45 \pm 0,21\%$ pelo pico (200), valores que convergem com a literatura e com estudos anteriores realizados no laboratório (RAMOS, 2018).

Nos espectros de DRX foram observados apenas picos referentes à austenita expandida, com a ausência de picos referentes ao nitreto de cromo, sugerindo que não houve precipitação significativa de nitretos, tampouco coalescimento.

Figura 21 - Difratoformas de DRX do substrato não-tratado e das amostras após tratamento.

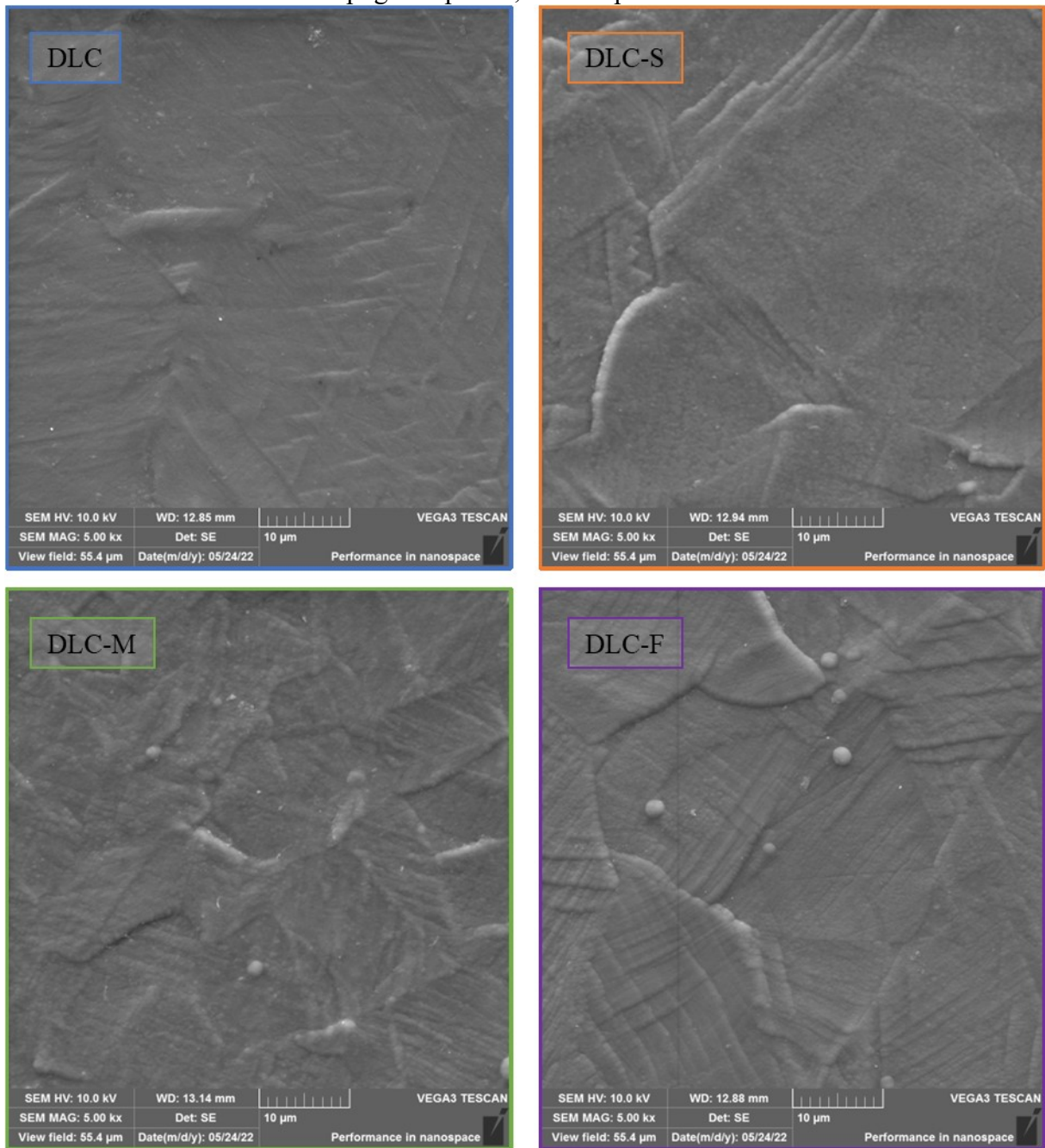


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 ESTRUTURA DOS FILMES

A caracterização estrutural dos filmes de DLC foi realizada por MEV, EDS, XPS e espectroscopia Raman. A Figura 22 exhibe a superfícies de amostras de topografia polida, após o tratamento de nitretação e deposição dos diferentes filmes de DLC. Nas micrografias, é possível observar os contornos de grão e maclas de deformação da austenita expandida, decorrentes do processo de nitretação, mas não há diferença significativa entre as morfologias dos filmes DLC, DLC-S, DLC-M e DLC-F. Além disso, não foi observada a presença de macrodefeitos em nenhuma das superfícies, indicando a deposição de filmes homogêneos em todos os ciclos. Desse modo, foi constatado que as dopagens com silício e flúor não afetaram a morfologia dos filmes de DLC.

Figura 22 – Micrografias das superfícies dos diferentes filmes de DLC depositados em topografia polida, obtidas por MEV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Seções transversais das amostras revestidas também foram caracterizadas por MEV e EDS, a fim de avaliar a espessura e os perfis químicos dos filmes depositados. A Tabela 5 exibe os valores de espessura medidos. É possível observar que os filmes de DLC e DLC-F apresentaram espessura em torno de 2,3 μm, enquanto observou-se uma espessura levemente inferior nos filmes DLC-S e DLC-M, em torno de 1,9 μm.

Tabela 5 - Espessura dos filmes de DLC, obtidas por MEV.

Ciclo	DLC	DLC-S	DLC-M	DLC-F
Espessura	2,34 ± 0,06	1,94 ± 0,06	1,84 ± 0,08	2,34 ± 0,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

Micrografias das seções transversais obtidas por MEV, juntos dos perfis de composição química obtidos por EDS de amostras de filmes com cada dopagem são exibidos na Figura 23. É importante salientar que a análise por EDS possui algumas limitações; o volume de interação do feixe de elétrons prejudica a resolução dos perfis, por exemplo. Além disso, a técnica não é ideal para detectar teores de elementos de baixo número atômico, como carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

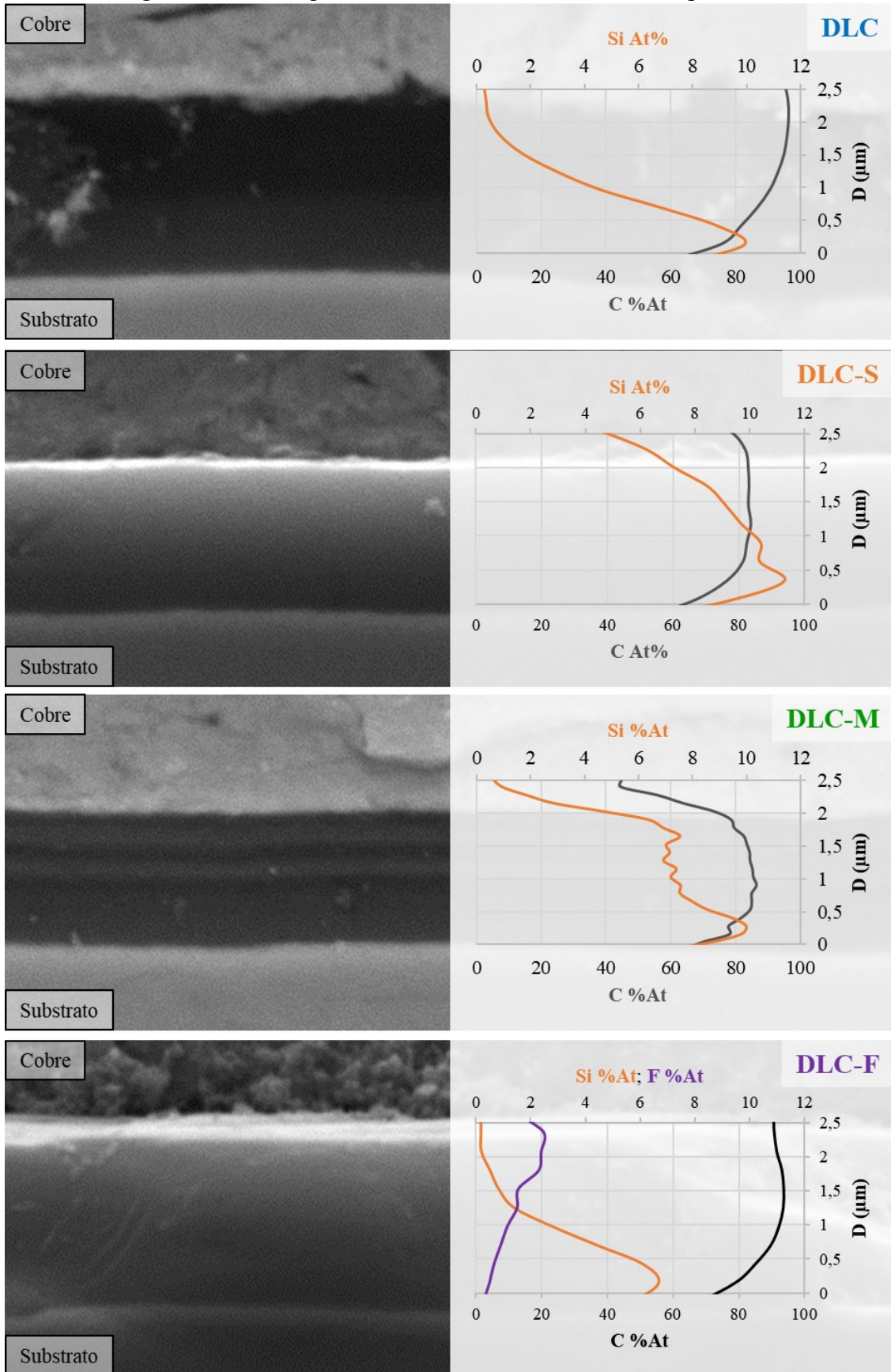
É possível observar que os tratamentos geraram quatro tipos distintos de perfis químicos. Na amostra DLC, é possível observar na micrografia do filme a presença de uma região mais clara, referente à intercamada de silício, e uma região mais escura, referente à camada de DLC. A diferença de composição é confirmada no perfil obtido por EDS, que mostra a presença de aproximadamente 10% de silício na intercamada. A quantidade de silício diminui e chega a valores ínfimos perto da superfície, indicando que não há silício na região de DLC do filme.

Em DLC-S, não é observada a divisão das camadas presente na micrografia do DLC base. Há uma região clara na interface do filme com o cobre, mas esta é efeito de carregamento de elétrons. É possível observar pelo perfil obtido por EDS que há presença de silício em todo o filme depositado.

Em DLC-M, é possível observar a estrutura multicamadas, formada por regiões claras, ricas em silício, intercaladas por regiões escuras, de DLC sem dopante. A presença do silício foi confirmada nas análises de EDS, mas a resolução da técnica não foi suficiente para diferenciar a composição de cada região.

Uma microestrutura similar ao DLC base foi observada em DLC-F. Por meio do EDS, foi possível detectar a presença de flúor na região mais externa do filme, assim como esperado. A variação dos teores de silício presentes na intercamada aparecem mais baixos no filme dopado com flúor, e variaram em todos os filmes; essa variação, no entanto, pode ser decorrente da inserção do flúor no cálculo da composição de cada ponto. Além disso, frisa-se novamente que essas são análises químicas semiquantitativas, podendo haver variação na composição pontual de cada elemento.

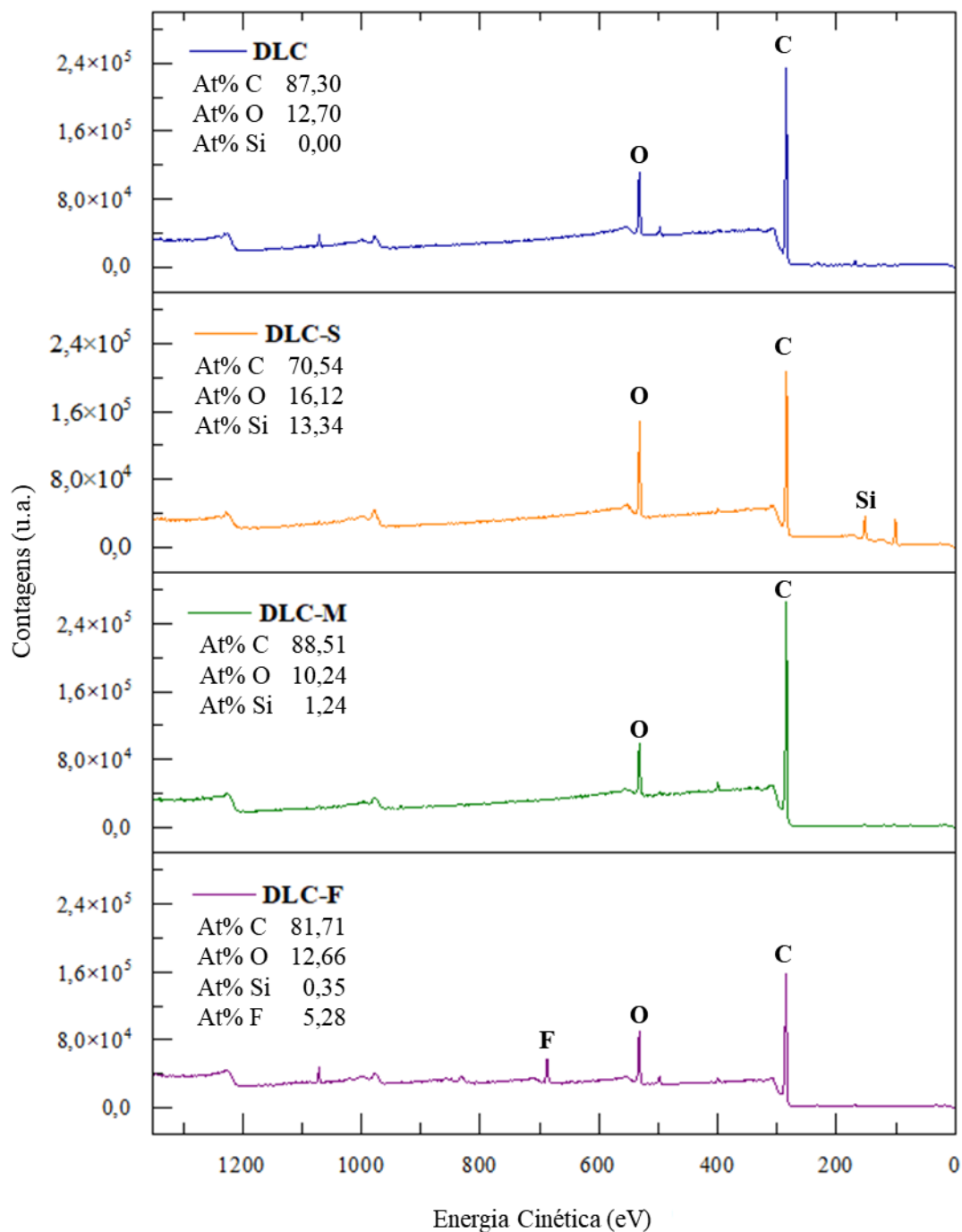
Figura 23 - Perfis químicos dos filmes de DLC, obtidos por EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de quantificar de maneira mais adequada a composição da região da superfície dos filmes, foram realizadas análises de XPS das superfícies, visto que a maior parte do sinal detectado vem das primeiras camadas do material, possuindo uma profundidade de análise de aproximadamente 10 nm (STEVIE; DONLEY, 2020).

Figura 24 - Espectros de XPS dos filmes de DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos filmes de DLC base, foram detectados teores de aproximadamente 12% de oxigênio na superfície das amostras. É importante lembrar que não é possível detectar o hidrogênio pela técnica de XPS, portanto os percentuais de composição são relativos, desconsiderando a presença do hidrogênio.

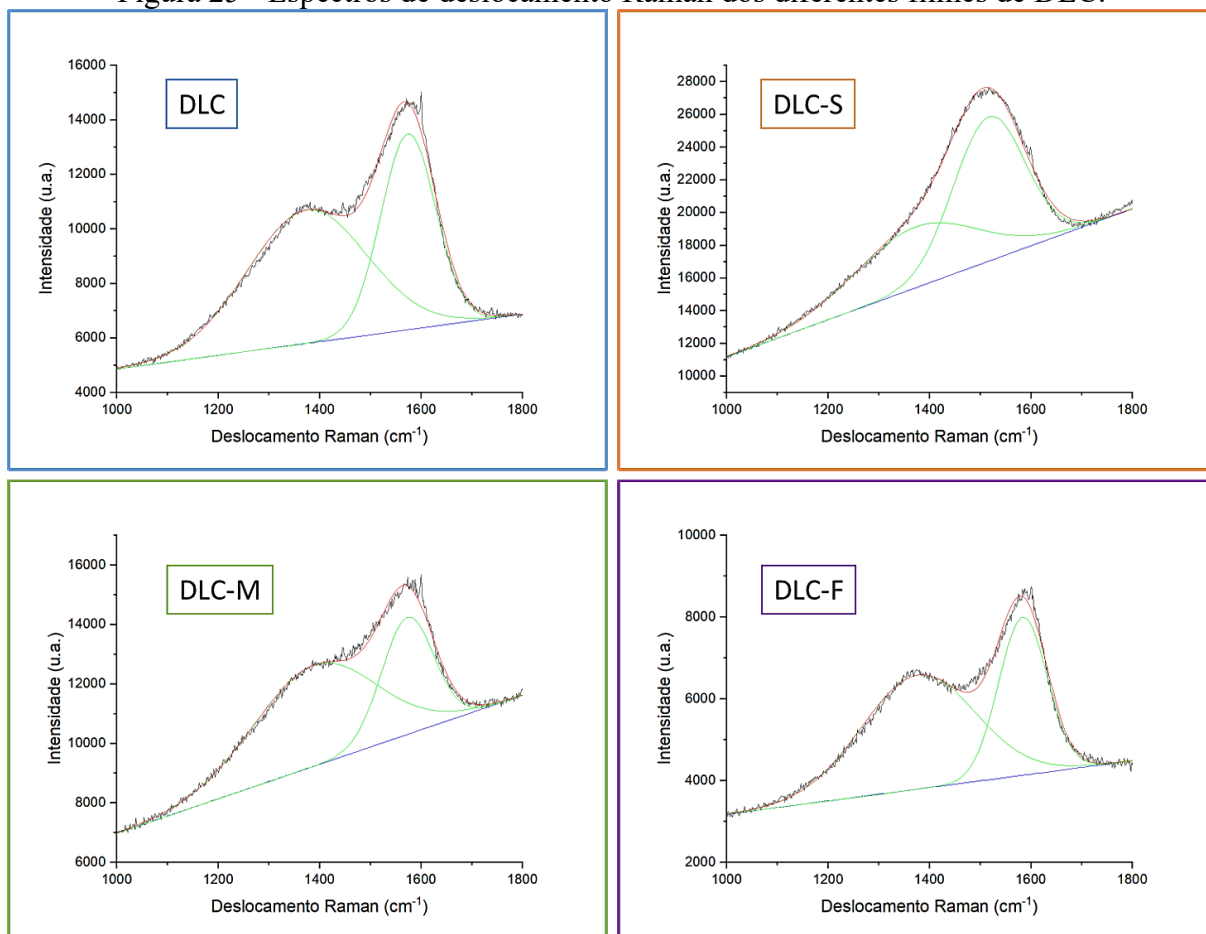
Na análise de DLC-S, foram detectados teores de 13% de silício nos filmes dopados. Além da presença do silício, os filmes DLC-Si apresentaram aproximadamente 4 at% a mais de oxigênio que os filmes sem dopagem. O aumento da quantidade de oxigênio em filmes dopados com silício foi observado em outros estudos, e pode ser relacionado com a maior afinidade do oxigênio com o silício em comparação ao carbono (ABBAS *et al.*, 2005b; BOCIAGA *et al.*, 2017; HATADA *et al.*, 2016). Nesse trabalho, a maior quantidade de oxigênio nos filmes dopados com silício pode ser proveniente do HMDSO.

Foram detectados teores 2% menores de oxigênio nos filmes de DLC-M, além de 1% de silício. A composição das últimas camadas do filme é muito similar à composição do filme base; as diferenças detectadas se tornam ainda mais irrisórias se considerarmos a presença do hidrogênio na composição do filme que, como discutido posteriormente no texto, chega a valores de aproximadamente 30%.

Por fim, foi possível observar a presença do pico de flúor em $E \approx 690$ eV, confirmando a dopagem dos filmes DLC-F. Os filmes dopados com flúor apresentaram teores de oxigênio similares aos do filme base de DLC.

A análise da estrutura dos filmes de DLC foi realizada por meio de espectroscopia Raman, e os espectros obtidos com a técnica são exibidos na Figura 25. Os espectros obtidos foram deconvoluídos em dois picos, denominados de pico G e pico D, tipicamente observados em filmes de DLC. A banda D, situado em torno de 1350 cm^{-1} , está ligado ao modo de respiração dos anéis de ligações sp^2 , associados ao grafite. A banda G, situado em torno de 1575 cm^{-1} , está associado ao modo vibracional de estiramento das ligações C-C sp^2 , tanto em anéis quanto em cadeias atômicas (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

Figura 25 - Espectros de deslocamento Raman dos diferentes filmes de DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Características estruturas do filme estão associadas à posição (pos.D e pos.G) e às intensidades (I_D e I_G) dos picos no espectro Raman, e estão expostas na Tabela 6. A tabela também exibe a porcentagem de hidrogênio presente nos filmes. O nível de hidrogenação do DLC está relacionado à inclinação do background (m) do espectro: o aumento da fotoluminescência com o aumento da hidrogenação está relacionado à saturação de locais de recombinação não radioativos (pela formação de ligações C-H, por exemplo) causada pela adição do hidrogênio. A porcentagem de hidrogênio no filme pode ser calculada por meio da Equação 2, onde m é a inclinação da curva do background e $I(G)$ é a intensidade do pico G (MARCHON, 1997):

$$H[at\%] = 21,7 + 16,6 \log\left\{\frac{m}{I(G)} [\mu m]\right\} \quad (2)$$

Tabela 6 - Parâmetros obtidos com a deconvolução dos espectros Raman dos filmes de DLC.

Ciclo	Pos.D (cm ⁻¹)	Pos.G (cm ⁻¹)	ID/IG	FWHM G (cm ⁻¹)	%H
DLC	1.377,8 ± 7,8	1.578,1 ± 3,7	0,72 ± 0,0	121,2 ± 5,0	31,5 ± 1,2
DLC-S	1.383,3 ± 6,9	1.523,0 ± 5,2	0,58 ± 0,1	156,7 ± 7,7	41,8 ± 1,0
DLC-M	1.397,9 ± 9,2	1.573,8 ± 0,6	0,89 ± 0,1	115,5 ± 7,4	41,3 ± 1,8
DLC-F	1.374,5 ± 2,6	1.583,8 ± 2,4	0,73 ± 0,0	113,6 ± 2,1	29,7 ± 1,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

DLC: Os filmes de DLC base apresentaram ID/IG de aproximadamente 0,72 e hidrogenação de aproximadamente 32%, assim como filmes depositados em outros trabalhos realizados no laboratório (GIACOMELLI, 2015b; SOPRANO, 2016; VICENTE, 2020). Esse filme pode ser classificado como DLC tipo carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), os quais apresentam entre 20% e 40% de hidrogênio (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). Essa será a estrutura que será utilizada para comparação dos filmes dopados

DLC-S: Ao comparar os filmes DLC-S com os DLC, são destacadas três características nos espectros Raman dos filmes dopados com Silício: a diminuição da proporção ID/IG; o deslocamento da posição de G para Pos.G ≈ 1520; e o aumento no percentual de hidrogênio.

O valor de ID/IG está relacionado com a quantidade e o tamanho de regiões ordenadas de ligações C-C sp² (*clusters*) (FERRARI; ROBERTSON, 2000). A diminuição de ID/IG nos filmes dopados com silício pode ser relacionada, portanto, com o aumento da desordem de regiões gráficas do filme: a incorporação de átomos de silício na estrutura do filme causa a abertura dos anéis aromáticos da estrutura gráfica, evidenciado pelo aumento de IG (ABBAS *et al.*, 2005a). A Pos.G também está relacionada com o tamanho dos *clusters* de ligações C-C sp², e o deslocamento para valores menores corrobora com o aumento da desordem dos filmes.

A diminuição na quantidade de ligações C-C sp² não indica, necessariamente, o aumento na quantidade de ligações C-C sp³ nos filmes de DLC, e essa avaliação só é possível ao utilizar a técnica de Raman com laser ultravioleta (de comprimento de onda de excitação de 325 nm). Alguns autores reportam o aumento nas ligações C-C sp³ com a dopagem por Silício (ZHAO *et al.*, 2001). No entanto, os resultados observados por (ABBAS *et al.*, 2005a) por Raman UV e XPS indicam que a inserção de Si não promove a formação de ligações C-C sp³ nos filmes de DLC, mas que converte ligações C-C sp² em ligações C-Si sp³ e ligações C-H sp³. Desse modo, é possível assumir apenas que houve um aumento na proporção de ligações sp³ nos filmes DLC-Si, que podem ser C-C, C-Si e/ou C-H.

Por fim, o aumento da intensidade da fotoluminescência, indicado pela maior inclinação do *background* dos espectros, evidencia o aumento da hidrogenação nos filmes dopados com Silício, que pode ser atribuído à maior fração de Hidrogênio na atmosfera devido à inserção do HMDSO.

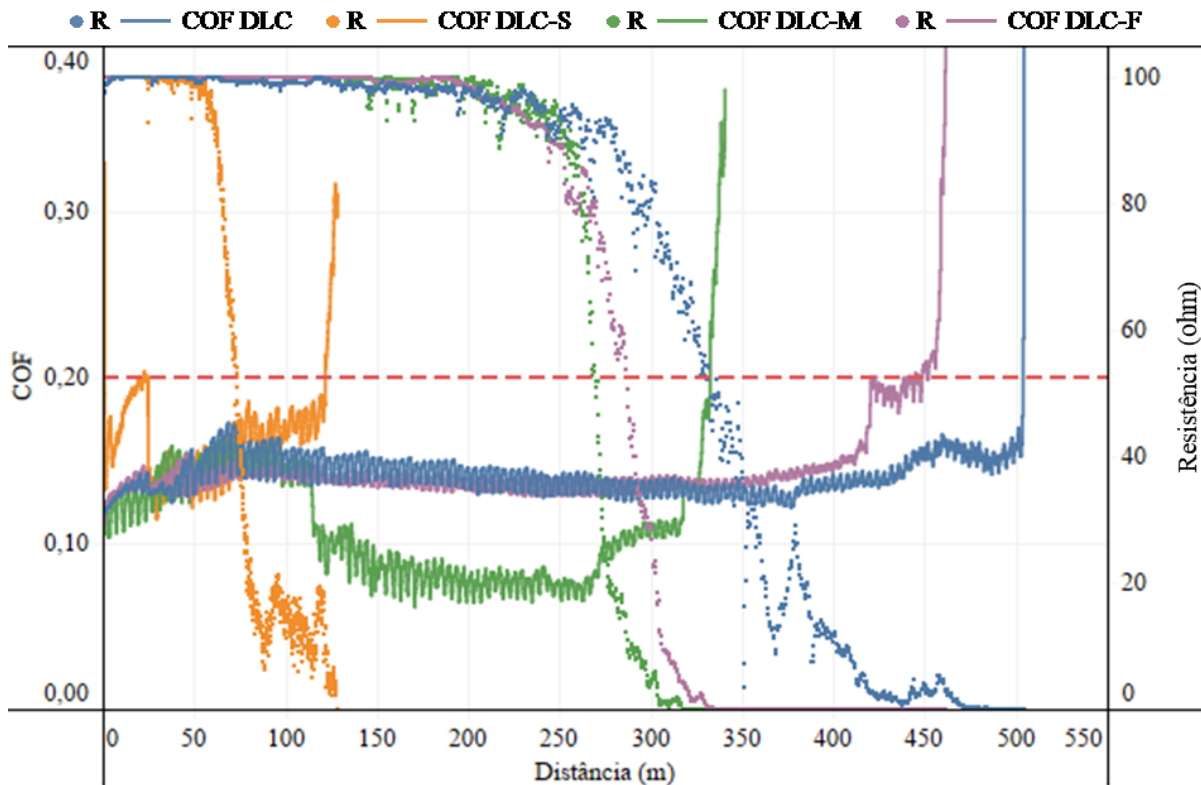
DLC-M: Foram observados nas análises Raman dos filmes multicamadas o expressivo aumento em ID/IG para valores de quase 0,9 e na hidrogenação do filme, que apresentou 41% de hidrogênio calculado. No entanto, a análise de filmes de camadas de pequena espessura é dificultada: esses valores provavelmente não representam as características da superfície do filme, visto que a espessura de interação do Raman pode chegar até 1 μm (BAER; THEVUTHASAN, 2010). Desse modo, esse resultado não será discutido, visto que o sinal analisado é possivelmente uma mistura dos sinais das diferentes camadas do filme, não representando a estrutura do filme.

DLC-F: Os filmes de DLC dopados com flúor apresentaram um ligeiro aumento de ID/IG para 0,73, acompanhado pelo aumento de Pos.G para 1583 e uma leve diminuição no nível de hidrogenação, para 29%, o que sugere o aumento dos *clusters* ordenados de ligações C-C sp^2 . A alteração na estrutura não foi tão drástica quanto em DLC-S, possivelmente pela pouca quantidade de flúor inserido no filme; no entanto, o comportamento já foi observado em estudos de dopagem de flúor encontrados na literatura (BENDAVID *et al.*, 2009; ISHIHARA *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2003b).

4.4 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

As curvas obtidas nos ensaios de durabilidade mostram a evolução do coeficiente de atrito e da resistência elétrica entre a amostra e o contra-corpo, e estão apresentadas na Figura 26. Estão expostas curvas de amostras de topografia #1200, que representam o comportamento médio obtido para cada dopagem.

Figura 26 - Curvas de durabilidade típicas obtidas para cada tipo de DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de DLC base apresentaram um comportamento tipicamente observado no ensaio de filmes de DLC (ERDEMIR; DONNET, 2006; SHIOGA *et al.*, 2016a; SOPRANO *et al.*, 2018). Ao iniciar o ensaio, há oscilação no coeficiente de atrito na aplicação das primeiras cargas, referente à estabilização do contato tribológico entre o filme e o contra-corpo. Inicialmente, também é observada resistência elétrica entre contra-corpo e amostra próxima de 100% de, indicando isolamento do substrato metálico pelo filme de DLC. Após esse período inicial de oscilação, há a estabilização do coeficiente de atrito em valores de aproximadamente 0,14, e este se mantém por um longo período de deslizamento em regime de lubricidade. Após algum tempo de ensaio, ocorre o decaimento gradual da resistência elétrica, o que indica o desgaste do revestimento. Logo após a diminuição total da resistência elétrica, ocorre o aumento brusco do COF para valores maiores que 0,3, indicando o fim do regime de lubricidade ocasionado pelo desgaste quase total do filme. Comportamentos parecidos foram observados para os filmes dopados, mas cada tipo de filme apresentou alguma particularidade.

DLC-S: Os filmes dopados com silício apresentaram comportamento similar ao DLC base, porém atingiram valores de COF muito superiores no período de estabilização na aplicação da primeira carga, chegando até a valores maiores que 0,2. Além disso, os filmes DLC-S foram desgastados muito mais rápido: a dopagem com silício diminuiu a durabilidade

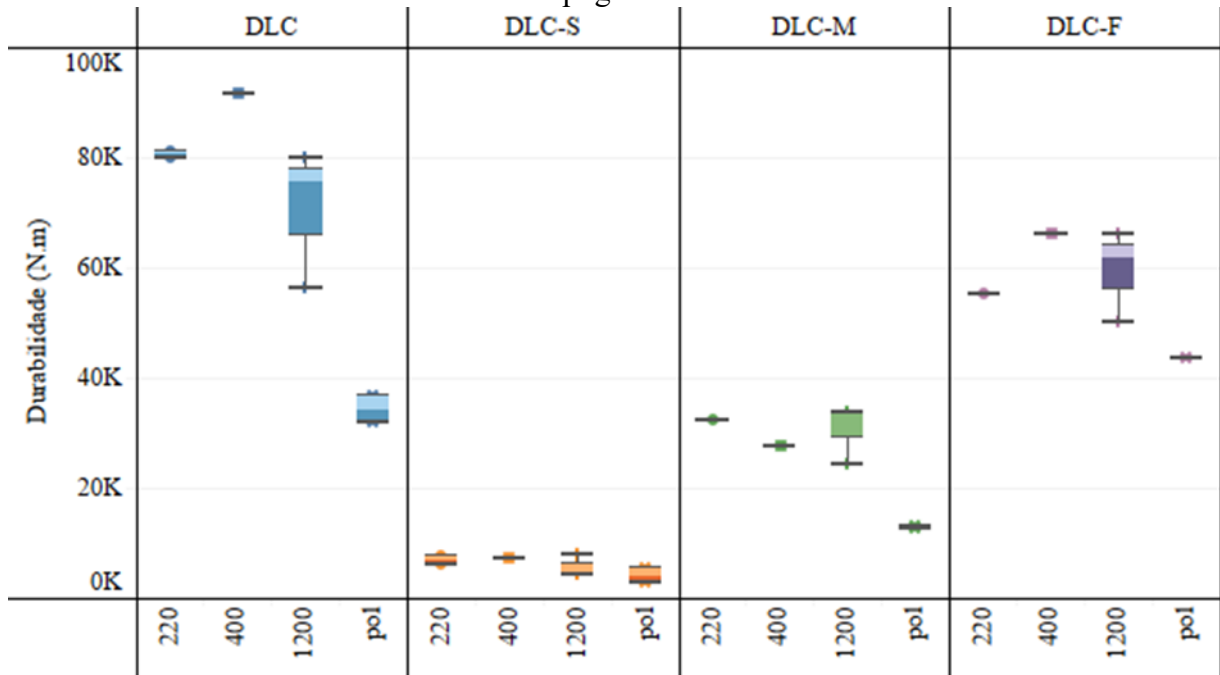
dos filmes em até 90%. Alguns estudos afirmam que há melhora no desempenho tribológico de DLCs dopados com silício, principalmente devido à diminuição das tensões dos filmes (FORSICH *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2008). No entanto, é reportado que teores muito altos de silício podem prejudicar o comportamento tribológico dos filmes de DLC, devido à desordem na estrutura dos filmes, que foi observada nesse trabalho (QING-YU *et al.*, 2009). Desse modo, os filmes de DLC-S se mostraram muito menos adequados para aplicações tribológicas.

DLC-M: Inicialmente, os filmes de DLC-M apresentaram comportamento similar aos filmes base, com COF estabilizando em valores próximos de 0,14. Porém, após um período de desgaste, os filmes atingiram um patamar de lubricidade com COF ainda menores que os observados no DLC padrão, atingindo valores de COF de aproximadamente 0,08. Esse patamar de lubricidade foi mantido pela maior parte do ensaio, até que o filme voltou à coeficientes de atrito próximos a 0,10 por um curto período, após o qual ocorreu o aumento brusco do COF. O melhor desempenho tribológico do filme multicamadas pode ser explicado pela combinação das propriedades do DLC base com o DLC dopado com silício (LIN *et al.*, 2017b; XU *et al.*, 2013). Houve diminuição de aproximadamente 55% na durabilidade dos filmes multicamadas em comparação ao DLC base, o que pode ser decorrente do desgaste mais rápido das regiões de DLC-S do filme; no entanto, é importante lembrar que a espessura do filme de DLC-M foi, em média, 15% menor que a espessura do DLC padrão, o que pode afetar a durabilidade total do filme.

DLC-F: Os filmes de DLC dopados com flúor apresentaram resposta tribológica muito similar ao comportamento dos filmes base, porém apresentaram um pequeno patamar de COF $\approx 0,2$ próximo ao final dos ensaios. Além disso, houve uma pequena diminuição na durabilidade dos filmes, de aproximadamente 15%. O comportamento observado vai ao encontro de estudos encontrados na literatura, que afirmam que a adição de em torno de 2% de flúor não altera significativamente o comportamento tribológico dos filmes de DLC (JONGWANNASIRI *et al.*, 2019).

As durabilidades obtidas para os filmes de diferentes dopagens obtidos em amostras de diferentes topografias estão dispostas na Figura 27. É possível observar que não houve grande variação entre a durabilidade dos filmes de topografia #220, #400 e #1200. Esse comportamento ocorre nos filmes de todas as dopagens.

Figura 27 - Valores de durabilidade obtidos nos ensaios tribológicos em diferentes topografias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, é possível observar os filmes depositados em topografia polida apresentaram durabilidades significativamente menores que os filmes depositados em topografia lixada, mesmo nas topografias mais rugosas. De acordo com outros estudos, isso ocorre pois a rugosidade muito baixa pode prejudicar a adesividade do filme de DLC no substrato metálico, devido à diminuição do ancoramento mecânico (WU *et al.*, 2008).

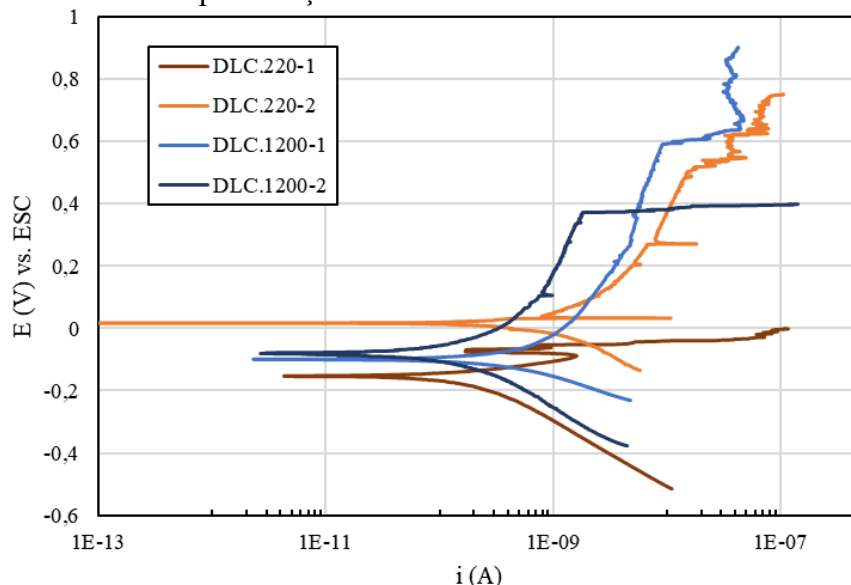
4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

A resistência à corrosão foi avaliada por meio de ensaios eletroquímicos realizados em ambiente salino e em ambiente salino saturado com CO₂. Foram analisadas amostras pré-tratamento, amostras nitretadas e amostras nitretadas e com filme de DLC.

4.5.1 Influência da topografia

A Figura 28 exibe curvas de polarização obtidas nos ensaios de polarização em solução de NaCl para amostras de DLC.220 e DLC.1200. É possível observar que nos ensaios de DLC.1200 as curvas de polarização apresentaram região passiva contínua e estável, enquanto as curvas obtidas para DLC.220 apresentaram descontinuidades na região passiva. A presença de pontos de corrente elevada na região passiva de potencial pode ser indicio da formação de pites instáveis em regiões de descontinuidade nos filmes de topografia mais rugosa, indicando uma melhor resistência à corrosão dos filmes em substratos de menor rugosidade.

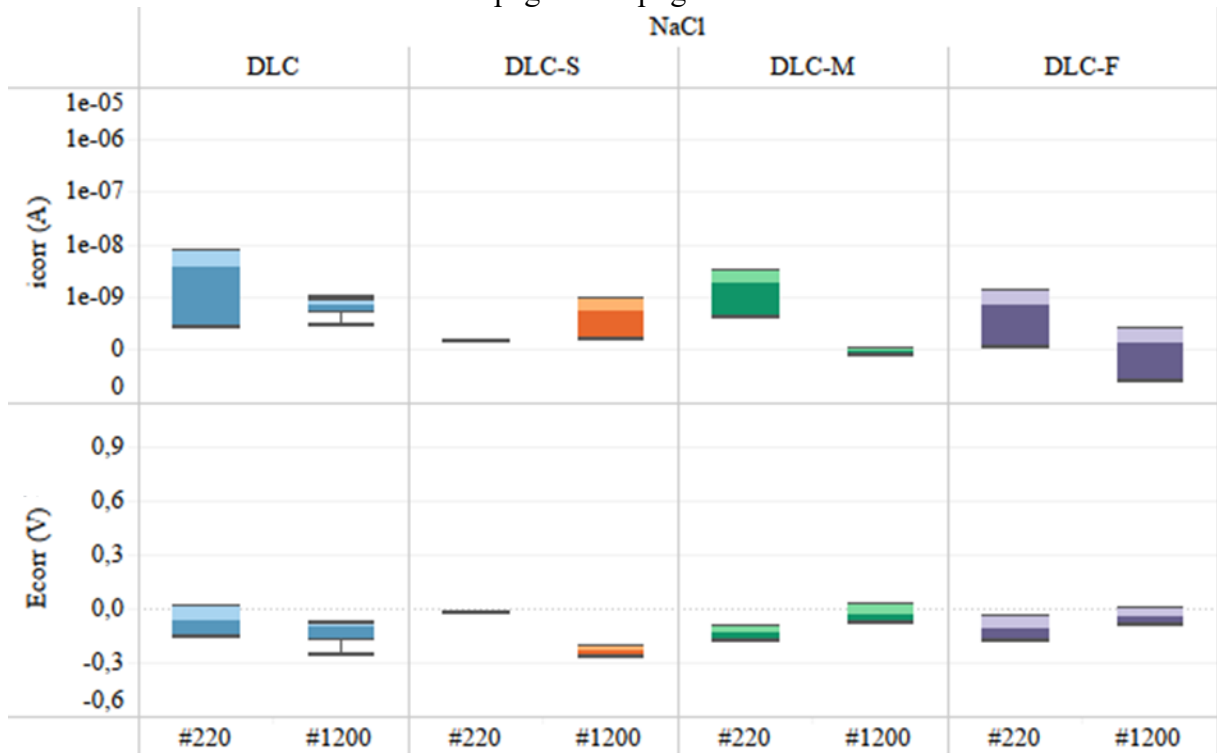
Figura 28 - Curvas de polarização dos filmes DLC.220 e DLC.1200 ensaiados em NaCl.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 exibe os resultados obtidos por aproximação de Tafel das amostras de diferentes dopagens depositados em topografia #220 e #1200. É possível observar que os filmes de DLC base, DLC-M e DLC-F apresentaram melhor desempenho quando depositados em topografia #1200, evidenciado pelos menores valores de I_{corr} e maiores valores de E_{corr} . Os valores obtidos para DLC-S foram superiores para a topografia #220; no entanto, não é possível afirmar a influência da topografia nos resultados obtidos, visto que foi realizado apenas um ensaio em DLC-S.200. Desse modo, mostrou-se necessária uma amostragem maior de ensaios eletroquímicos para uma análise adequada da influência da topografia na resistência à corrosão das amostras revestidas com DLC.

Figura 29 - Valores obtidos nos ensaios eletroquímicos em NaCl de amostras de diferentes dopagens e topografias.

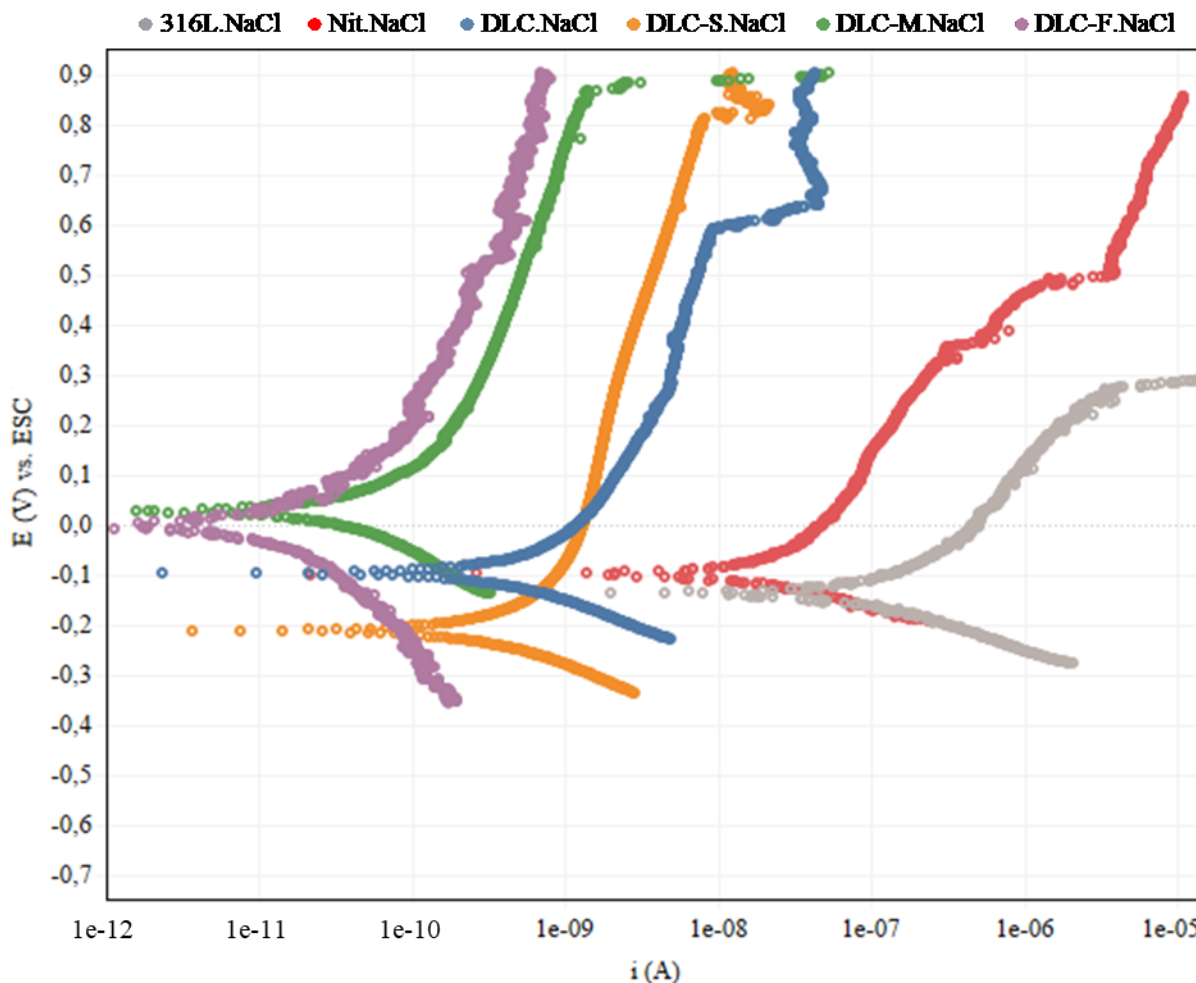


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 Ensaios em NaCl

Curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl estão exibidas na Figura 30. Estão expostas curvas de ensaios realizados em amostras de topografias #1200, que representam o comportamento médio observado nos ensaios de diferentes topografias. Os valores obtidos por aproximação de Tafel estão exibidos na Figura 31. A linha vermelha em E_{break} representa o limite superior de medição de potencial nos ensaios ($E = 0,9 V_{ECS}$).

Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nos ensaios em NaCl.



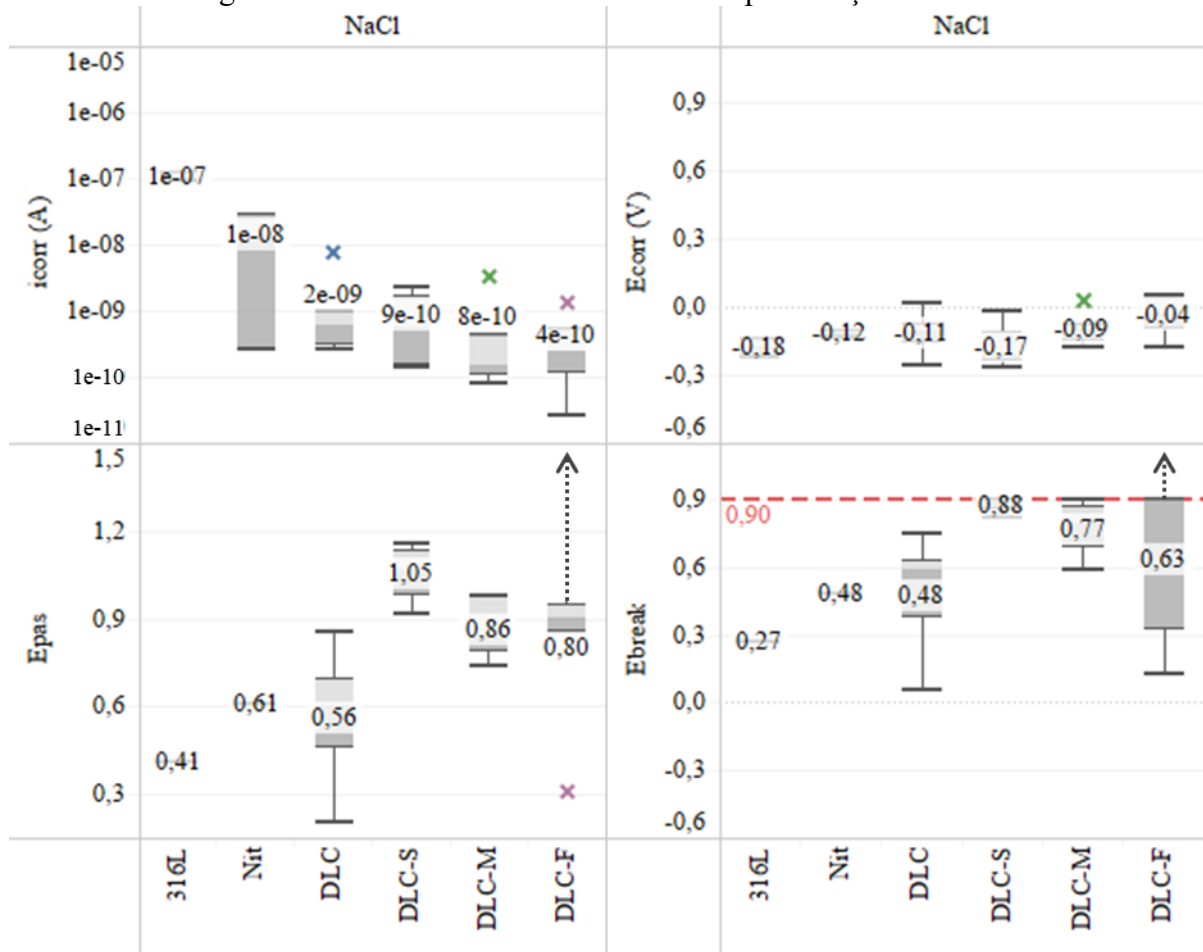
Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que o tratamento de nitretação melhorou a resistência à corrosão do aço 316L, o que é evidenciado pelo aumento do E_{corr} e pela diminuição da I_{corr} . O aumento de E_{break} , e consequente aumento de E_{pass} , indica uma maior resistência da amostra nitretada ao início da corrosão localizada. A melhora na resistência do aço 316L após a nitretação a baixas temperaturas é reportada na literatura (BOROWSKI, 2021; GIL *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2019). Esse efeito é atribuído à presença de nitrogênio na rede cristalina da fase de austenita expandida, que contribui com a estabilidade da camada passiva na presença dos íons de cloreto da solução (LI; BELL, 2004).

As amostras com revestimento de DLC padrão apresentaram diminuição de uma ordem de grandeza na corrente de corrosão em relação às amostras apenas nitretadas, evidenciando uma grande melhora na resistência a corrosão. As amostras com DLC base apresentaram valores similares de E_{corr} e E_{pas} , indicando que os filmes de DLC protegem o substrato metálico através de um mecanismo de barreira: o filme resistivo impede o contato da

solução com o filme, inibindo sua corrosão. Também é possível observar que não há grande variação na corrente até E_{break} , indicando a estabilidade do filme de DLC no meio salino (BOBZIN *et al.*, 2013).

Figura 31 - Valores obtidos nos ensaios de polarização em NaCl.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos ensaios realizados nos filmes dopados com silício (DLC-S), foi possível observar uma diminuição de I_{corr} e um aumento de E_{break} e E_{pas} , indicando uma melhora da resistência à corrosão ocasionada pela dopagem dos filmes com silício. A melhor resistência à corrosão de filmes DLC-S foi reportada por (PAPAKONSTANTINO *et al.*, 2002a), que atribuiu a propriedade à formação de uma camada protetiva de óxido de silício, decorrente da interação da solução com o silício do filme.

Valores ainda melhores foram observados nos filmes de DLC multicamadas, que apresentou menores correntes de corrosão em relação aos filmes apenas dopados com silício. O melhor desempenho de multicamadas foi observado em diversos estudos (CUI *et al.*, 2015, 2016; XU *et al.*, 2013). Essa propriedade está relacionada ao mecanismo de corrosão, que

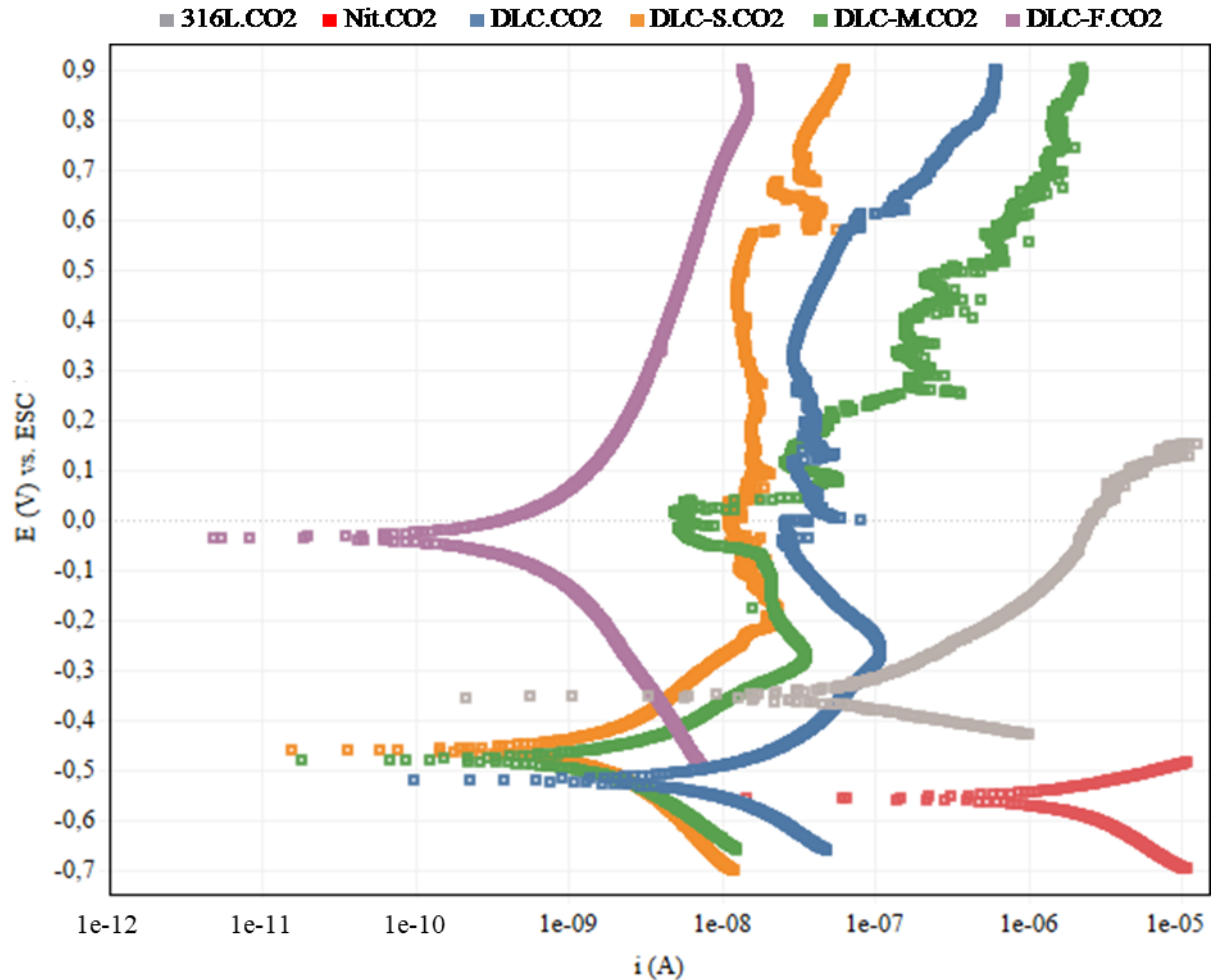
depende da presença e quantidade de defeitos do filme, que podem permitir o contato da solução com o substrato. Devido às diferenças de composição das camadas, a probabilidade da formação de defeitos que passe por múltiplas camadas do revestimento é muito menor que a formação de um defeito comunicante em um filme monocamada.

Por fim, a melhor resistência à corrosão em ambiente salino foi atingida nas amostras com revestimento dopado com flúor: as menores correntes de corrosão foram observadas para DLC-F, e em diversos ensaios os filmes não chegaram a apresentar a presença de E_{break} , indicando que não há formação de pites estáveis até o limite superior do ensaio ($E = 0,9 V_{ECS}$). Essa melhora na resistência à corrosão dos filmes fluorados pode ser atribuída à maior hidrofobicidade desses revestimentos, causada pela formação de ligações do grupo CF_x (MARCIANO *et al.*, 2010; SUI; ZHANG; CAI, 2009c).

4.5.3 Ensaios em NaCl saturado com CO_2

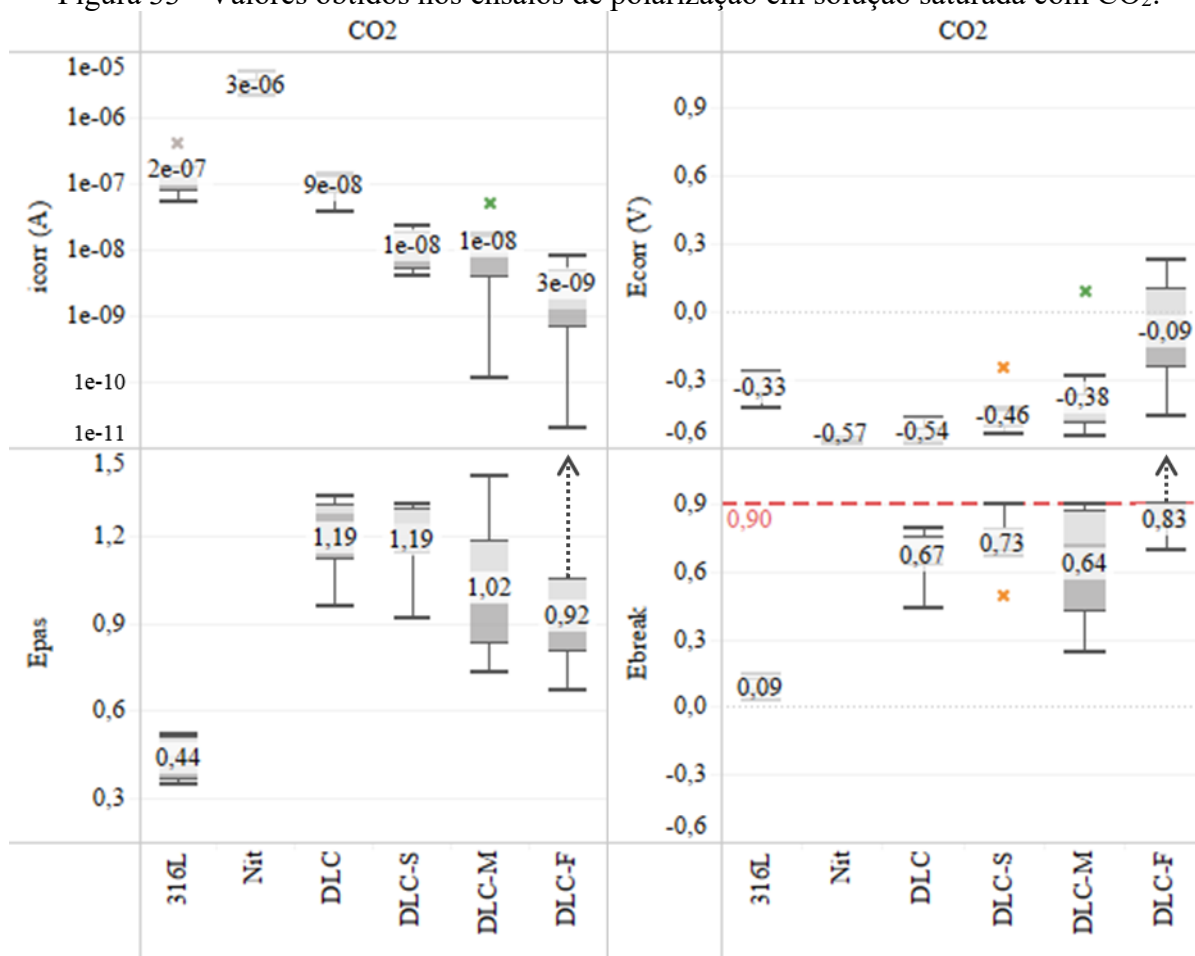
Curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica em solução saturada com CO_2 estão exibidas na Figura 32. Estão expostas curvas de ensaios realizados em amostras de topografias #1200, que representam o comportamento médio observado nos ensaios de diferentes topografias. Os resultados obtidos por aproximação de Taffel estão dispostos na Figura 33.

Figura 32 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nos ensaios em solução saturada com CO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi possível observar um aumento na susceptibilidade à corrosão do aço 316L nas soluções saturadas com CO₂, em comparação com os testes realizados em solução apenas salina. O material nitretado é ainda mais susceptível à corrosão, como evidenciado pela diminuição do potencial e pelo aumento da corrente de corrosão. A piora da resistência à corrosão em soluções de NaCl saturadas com CO₂ é consistente com resultados reportados para aço inoxidável, e a piora na resistência à corrosão é atribuída a mudanças na composição do filme passivo (MOREIRA *et al.*, 2004; YIN *et al.*, 2011b). Anselmo *et al.* (2006) constataram que a presença de ácido carbônico na solução, decorrente da dissolução do CO₂ em meio aquoso, causa a desidroxilação da parte mais exterior da camada passiva, causando o aumento da condutividade do filme.

Figura 33 - Valores obtidos nos ensaios de polarização em solução saturada com CO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como observado nos ensaios realizados em NaCl, as amostras revestidas por DLC apresentaram correntes de corrosão inferiores em mais de uma ordem de grandeza em relação às amostras sem revestimento. É possível observar também que o filme de DLC padrão apresenta o mesmo potencial de corrosão da amostra nitretada, indicando o mesmo mecanismo de proteção à corrosão pela formação de uma barreira resistiva que diminui a corrente de corrosão. Assim como nos ensaios em NaCl, os filmes DLC-S e DLC-M apresentaram maiores valores de E_{corr} e menores valores de I_{corr} , indicando a eficiência das dopagens na melhora da resistência à corrosão dos filmes.

Nos ensaios realizados em ambiente com CO₂, foi possível observar uma mudança na região de potencial passivo, de E_{corr} até E_{break} , das amostras revestidas. Enquanto a corrente manteve-se estável em toda a região passiva, houve uma certa instabilidade nessa corrente nos ensaios realizados nas soluções acidificadas. Esse aumento e posterior restabelecimento da corrente pode ser indício da formação de pites instáveis, que são formados, mas não se propagam, nessa região de potencial. Ainda são observados, no entanto, potenciais de pite, que

indicam a formação e propagação estável da corrosão localizada ao aplicar-se potenciais mais elevados.

Assim como nos ensaios em NaCl, os filmes de DLC-F apresentaram os melhores desempenhos na resistência à corrosão em solução saturada com CO₂, não apresentando a instabilidade da camada passiva observada em DLC, DLC-S e DLC-M. Em alguns ensaios, os filmes DLC-F não apresentaram potencial de pite, mantendo a passividade até o potencial aplicado máximo de $E = 0,9 \text{ V}$, confirmando a adequação da dopagem com flúor na melhora da capacidade de proteção à corrosão dos filmes de Diamond-like carbon.

5 CONCLUSÕES

Por meio da análise dos resultados, conclui-se que foi possível produzir quatro tipos de DLC de características químicas e estruturais e de propriedades tribológicas e eletroquímicas distintas. Também é possível afirmar:

- O processo de nitretação e deposição de DLC aumenta a rugosidade das superfícies com acabamentos obtidos por lixas #220, #400, #1200 e polimento;
- Não houve influência da topografia do substrato na estrutura química dos filmes de DLC;
- Os filmes depositados nos acabamentos #220, #400 e #1200 apresentaram durabilidade similar, mas foi constatada piora do desempenho tribológico no acabamento polido;
- Os filmes de DLC base apresentaram a maior durabilidade nos ensaios tribológicos, seguida pelo filme DLC-F e do filme DLC-M, que apresentou patamar de lubricidade com COF de 0,08;
- Os filmes dopados com silício não apresentaram desempenho tribológico satisfatório, exibindo durabilidades menores que 20 kN.m;
- A deposição de filmes de DLC melhorou a resistência à corrosão do aço 316L;
- O processo de nitretação e deposição de filmes de DLC melhorou a resistência à corrosão do aço 316L, evidenciado pelo aumento de E_{corr} e diminuição de I_{corr} das amostras revestidas;
- A dopagem com silício, a estrutura multicamadas e a dopagem com flúor se mostraram eficientes na melhora da resistência à corrosão do filme, tanto no ambiente de NaCl quanto no saturado com CO_2 : DLC-S apresentou maior E_{pas} , DLC-M apresentou maior E_{corr} e DLC-F não apresentou E_{break} ;
- A proteção à corrosão piorou com a presença do CO_2 no ambiente em todas as condições estudadas, evidenciado pelos menores E_{corr} e maiores I_{corr} em comparação com as análises realizadas em solução de NaCl;
- Entre os filmes de DLC, DLC-F apresentou o melhor balanço entre resistências tribológica e à corrosão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Explorar diferentes teores de elementos de dopagem nos filmes de DLC, a fim de otimizar as propriedades dos diferentes tipos de revestimento;
- Isolar o efeito da espessura do DLC, a fim de realizar uma melhor análise da influência das dopagens nas propriedades tribológicas dos filmes de DLC;
- Aprofundar a caracterização química do DLC multicamadas, por meio de técnicas como GDOES e micro-Raman;
- Dar continuidade à avaliação da resistência à corrosão das amostras, por meio de outros testes eletroquímicos, testes de imersão e da caracterização dos produtos de corrosão.

REFERÊNCIAS

ABBAS, G. A.; PAPAKONSTANTINOU, P.; MCLAUGHLIN, J. A.; WEIJERS-DALL, T. D. M.; ELLIMAN, R. G.; FILIK, J. Hydrogen softening and optical transparency in Si-incorporated hydrogenated amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 10, p. 103505, 17 nov. 2005a.

ABBAS, G. A.; PAPAKONSTANTINOU, P.; OKPALUGO, T. I. T.; MCLAUGHLIN, J. A.; FILIK, J.; HARKIN-JONES, E. The improvement in gas barrier performance and optical transparency of DLC-coated polymer by silicon incorporation. **Thin Solid Films**, v. 482, n. 1–2, p. 201–206, 22 jun. 2005b.

ABDULWAHHAB, Y.; POJTANABUNTOENG, T.; KINSELLA, B.; VEDER, J.-P.; BARIFCANI, A. Comparison of corrosion behaviour and passive film properties of 316L austenitic stainless steel in CO₂ and N₂ environments. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 10–21, 2 jan. 2019.

ANSELMO, N.; MAY, J. E.; MARIANO, N. A.; NASCENTE, P. A. P.; KURI, S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering: A**, v. 428, n. 1–2, p. 73–79, 25 jul. 2006.

AZZI, M.; AMIRAULT, P.; PAQUETTE, M.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E.; MARTINU, L. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 24, p. 3986–3994, 15 set. 2010.

BAER, D. R.; THEVUTHASAN, S. Characterization of Thin Films and Coatings. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**, p. 749–864, 1 jan. 2010.

BELTRAO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V. M.; NETTO, J. R. F.; HENRIQUES, C. C. D. SS: Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil. Em: All Days, 2009, Houston: OTC, 2009.

BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; RANDENIYA, L.; AMIN, M. S. 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, 1 jan. 2009.

BEWILOGUA, K.; BIALUCH, I.; RUSKE, H.; WEIGEL, K. Preparation of a-C:H/a-C:H:Si:O and a-C:H/a-C:H:Si multilayer coatings by PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 4, p. 623–629, 15 nov. 2011.

BLUNT, L.; JIANG, X. Numerical Parameters for Characterisation of Topography. *Em: BLUNT, L.; JIANG, X. Advanced Techniques for Assessment Surface Topography*. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2003. p. 17–41.

BOBZIN, K.; BAGCIVAN, N.; THEISS, S.; WEISS, R.; DEPNER, U.; TROSSMANN, T.; ELLERMEIER, J.; OECHSNER, M. Behavior of DLC coated low-alloy steel under tribological and corrosive load: Effect of top layer and interlayer variation. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 110–118, 25 jan. 2013.

BOCIAGA, D.; SOBCZYK-GUZENDA, A.; SZYMANSKI, W.; JEDRZEJCZAK, A.; JASTRZEBSKA, A.; OLEJNIK, A.; SWIATEK, L.; JASTRZEBSKI, K. Diamond like carbon coatings doped by Si fabricated by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method - Mechanical properties, chemical analysis and biological evaluation. **Vacuum**, v. 143, p. 395–406, 1 set. 2017.

BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. v.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 1, p. 375–379, 25 set. 2006.

BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2474–2480, 21 dez. 2005.

BOROWSKI, T. Enhancing the Corrosion Resistance of Austenitic Steel Using Active Screen Plasma Nitriding and Nitrocarburising. **Materials 2021, Vol. 14, Page 3320**, v. 14, n. 12, p. 3320, 15 jun. 2021.

BOROWSKI, T.; KULIKOWSKI, K.; ADAMCZYK-CIEŚLAK, B.; ROŹNIATOWSKI, K.; SPYCHALSKI, M.; TARNOWSKI, M. 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, p. 125705, 25 jun. 2020.

BOWMAN, E.; KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; MOGHISSI, O.; GOULD, M.; PAYER, J. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study - NACE International**. Houston, 2016.

BUIJNSTERS, J. G.; SUBBA RAO, R. v.; SHANKAR, P.; VAN ENCKEVORT, W. J. P.; SCHERMER, J. J.; GEBERT, A.; TER MEULEN, J. J. Pitting corrosion behaviour of diamond coated tool steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 1, p. 119–126, 1 fev. 2005.

CARMINATTI, M.; DIAS, J.; WOLFF, B. From Turbidites to Carbonates: Breaking Paradigms in Deep Waters. 4 maio 2009.

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.

CEMIN, F.; BIM, L. T.; MENEZES, C. M.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; BAUMVOL, I. J. R.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 283, p. 115–121, 15 dez. 2015.

CHEN, K. W.; LIN, J. F. The study of adhesion and nanomechanical properties of DLC films deposited on tool steels. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 4916–4920, 1 jul. 2009.

CHOI, J.; KAWAGUCHI, M.; KATO, T.; IKEYAMA, M. Deposition of Si-DLC film and its microstructural, tribological and corrosion properties. **Microsystem Technologies**, v. 13, n. 8–10, p. 1353–1358, 3 abr. 2007a.

CHOI, J.; NAKAO, S.; KIM, J.; IKEYAMA, M.; KATO, T. Corrosion protection of DLC coatings on magnesium alloy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 4–7, p. 1361–1364, 1 abr. 2007b.

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, 19 maio 2010.

CUI, M.; PU, J.; LIANG, J.; WANG, L.; ZHANG, G.; XUE, Q. Corrosion and tribocorrosion performance of multilayer diamond-like carbon film in NaCl solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 127, p. 104829–104840, 10 dez. 2015.

CUI, M.; PU, J.; ZHANG, G.; WANG, L.; XUE, Q. The corrosion behaviors of multilayer diamond-like carbon coatings: influence of deposition periods and corrosive medium. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28570–28578, 17 mar. 2016.

DALIBON, E. L.; TRAVA-AIROLDI, V.; PEREIRA, L. A.; CABO, A.; BRÜHL, S. P. Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 255, p. 22–27, 25 set. 2014.

DELILLE, B. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. **Journal of Marine Systems**, v. 36, n. 3–4, p. 269–270, out. 2002.

DENG, H.; CHEN, D.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; GAO, P. Effects of silicon on microstructure and corrosion resistance of diamond-like-carbon film prepared on 2024

aluminum alloy by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 110, p. 108144, 1 dez. 2020.

EBRAHIMI, M.; MAHBOUBI, F.; NAIMI-JAMAL, M. R. Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI 4140 steel by pulsed DC PACVD: Effect of nitrocarburizing temperature. **Diamond and Related Materials**, v. 52, p. 32–37, 1 fev. 2015.

EL-SHERIK, A. M. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**. Sawston: Woodhead Publishing, 2017. 663–688 p.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, p. R311–R327, 21 set. 2006.

EZUBER, H. M. Influence of temperature on the pitting corrosion behavior of AISI 316L in chloride–CO₂ (sat.) solutions. **Materials & Design**, v. 59, p. 339–343, 1 jul. 2014.

FENILI, C. P.; DE SOUZA, F. S.; MARIN, G.; PROBST, S. M. H.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Corrosion resistance of low-carbon steel modified by plasma nitriding and diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 80, p. 153–161, 1 nov. 2017.

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

FORSICH, C.; DIPOLT, C.; HEIM, D.; MUELLER, T.; GEBESHUBER, A.; HOLECEK, R.; LUGMAIR, C. Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating. **Surface and Coatings Technology**, v. 241, p. 86–92, 25 fev. 2014.

FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; BORGIOLO, F. **Improvement of corrosion resistance of austenitic stainless steels by means of glow-discharge nitriding** *Corrosion Reviews* De Gruyter, 1 nov. 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 376 p.

GIACOMELLI, R. O. **Efeitos da nitretação a plasma e comportamento tribológico de filmes de DLC em substratos de ferro fundido cinzento e nodular**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

GIL, L.; BRÜHL, S.; JIMÉNEZ, L.; LEON, O.; GUEVARA, R.; STAIA, M. H. Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4424–4429, 20 dez. 2006.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. New York: Springer US, 2003. 689 p.

GRILL, A. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials. **IBM Journal of Research and Development**, v. 43, n. 1.2, p. 147–162, jan. 1999.

HADINATA, S. S.; LEE, M. T.; PAN, S. J.; TSAI, W. T.; TAI, C. Y.; SHIH, C. F. Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel, and brass. **Thin Solid Films**, v. 529, p. 412–416, 1 fev. 2013.

HATADA, R.; BABA, K.; FLEGE, S.; ENSINGER, W. Long-term thermal stability of Si-containing diamond-like carbon films prepared by plasma source ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 305, p. 93–98, 15 nov. 2016.

HAUERT, R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. **Tribology International**, v. 37, n. 11–12, p. 991–1003, 1 nov. 2004.

HIHARA, L. H. Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings. **Intelligent Coatings for Corrosion Control**, p. 1–15, 1 jan. 2015.

HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; HAKALA, T.; RONKAINEN, H.; SUHONEN, T.; WOLSKI, M.; PODSIADLO, P.; WOLOSZYNSKI, T.; STACHOWIAK, G.; GACHOT, C.; LI, L. Topography orientation effects on friction and wear in sliding DLC and steel contacts, part 3: Experiments under dry and lubricated conditions. **Wear**, v. 486–487, p. 204093, 15 dez. 2021.

ILIC, E.; PARDO, A.; SUTER, T.; MISCHLER, S.; SCHMUTZ, P.; HAUERT, R. A methodology for characterizing the electrochemical stability of DLC coated interlayers and interfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 375, p. 402–413, 15 out. 2019.

ISHIHARA, M.; KOSAKA, T.; NAKAMURA, T.; TSUGAWA, K.; HASEGAWA, M.; KOKAI, F.; KOGA, Y. Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 4–8, p. 1011–1014, 1 abr. 2006.

JIANG, J.; WANG, Y.; DU, J.; YANG, H.; HAO, J. Properties of a-C:H:Si thin films deposited by middle-frequency magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 516–522, 30 ago. 2016.

JONGWANNASIRI, C.; YOSHIDA, S.; WATANABE, S.; 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. 3, p. 170–185, 9 mar. 2019.

KAHYARIAN, A.; ACHOUR, M.; NESIC, S. CO₂ corrosion of mild steel. *Em: Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. Elsevier, 2017. p. 149–190.

KIM, J. il; JANG, Y. J.; KIM, J.; KIM, J. Effects of silicon doping on low-friction and high-hardness diamond-like carbon coating via filtered cathodic vacuum arc deposition. **Scientific Reports** 2021 **11:1**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 11 fev. 2021.

KRUGER, J. Passivity. *Em*: CRAMER, S. D.; COVINO, B. S. JR. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, 2003. p. 61–67.

LAMIM, T. de S. **Superfícies para aplicações tribológicas, compostas por camadas de cementita e filmes de nanotubos de carbono, obtidas através de cementação a plasma e o fenômeno de metal dusting**. 2021. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1527–1547, 1 jun. 2004.

LIN, Y.; ZIA, A. W.; ZHOU, Z.; SHUM, P. W.; LI, K. Y. 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, 25 jun. 2017.

MAGUIRE, P. D.; MCLAUGHLIN, J. A.; OKPALUGO, T. I. T.; LEMOINE, P.; PAPAKONSTANTINO, P.; MCADAMS, E. T.; NEEDHAM, M.; OGWU, A. A.; BALL, M.; ABBAS, G. A. Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 8, p. 1277–1288, 1 ago. 2005.

MANSANO, R. D.; MASSI, M.; MOUSINHO, A. P.; ZAMBOM, L. S.; NETO, L. G. Protective carbon layer for chemical corrosion of stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3–7, p. 749–752, 1 mar. 2003.

MARCHON, B. Photoluminescence and Raman Spectroscopy in Hydrogenated Carbon Films. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 33, n. 5 PART 1, p. 3148–3150, 1997.

MARCIANO, F. R.; ALMEIDA, E. C.; LIMA-OLIVEIRA, D. A.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Improvement of DLC electrochemical corrosion resistance by addition of fluorine. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 5–6, p. 537–540, 1 maio 2010.

MARTIN, P. M. Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes. *Em*: MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. Oxford: Elsevier, 2010. p. 93–134.

MARTIN, P. M. **Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 568 p.

MOREIRA, R. M.; FRANCO, C. v.; JOIA, C. J. B. M.; GIORDANA, S.; MATTOS, O. R. The effects of temperature and hydrodynamics on the CO₂ corrosion of 13Cr and 13Cr5Ni2Mo stainless steels in the presence of free acetic acid. **Corrosion Science**, v. 46, n. 12, p. 2987–3003, 1 dez. 2004.

NALLI, K. Appendix VI: Corrosion and Its Mitigation in the Oil and Gas Industries. *Em*: HOLLOWAY, M. D.; NWAHOHA, C.; ONYEWUENYI, O. A. **Process Plant Equipment**. 1. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 673–679.

PAPAKONSTANTINO, P.; ZHAO, J. F.; LEMOINE, P.; MCADAMS, E. T.; MCLAUGHLIN, J. A. 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, 1 mar. 2002^a.

PAPAKONSTANTINO, P.; ZHAO, J. F.; RICHARDOT, A.; MCADAMS, E. T.; MCLAUGHLIN, J. A. Evaluation of corrosion performance of ultra-thin Si-DLC overcoats with electrochemical impedance spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3–6, p. 1124–1129, 1 mar. 2002^b.

PAPAVINASAM, S. Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. **Techniques for Corrosion Monitoring**, p. 45–77, 1 jan. 2021.

PEREZ, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials. **JOM**, v. 65, n. 8, p. 1033–1042, 13 ago. 2013.

PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J. Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 12, p. 2232–2237, 1 dez. 2001.

POPOOLA, L.; GREMA, A.; LATINWO, G.; GUTTI, B.; BALOGUN, A. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 35, 1 dez. 2013.

POPOV, B. N. Basics of Corrosion Measurements. *Em*: **Corrosion Engineering**. Elsevier B.V., 2015. p. 181–237.

QING-YU, J.; WEN-YING, Y.; LI, Z.; -, al; ZHANG, G.; YAN, P.; WANG, P.; HSUEH, H.-C.; LI, H.-C.; ZHAO, F.; LI, H. X.; JI, L.; MO, Y. F.; QUAN, W. L.; ZHOU, H. D.; CHEN, J. M. 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, 31 jul. 2009.

RAMANA, K. V. S.; ANITA, T.; MANDAL, S.; KALIAPPAN, S.; SHAIKH, H.; SIVAPRASAD, P. v.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S. Effect of different environmental parameters on pitting behavior of AISI type 316L stainless steel: Experimental studies and neural network modeling. **Materials & Design**, v. 30, n. 9, p. 3770–3775, 1 out. 2009.

RAMOS, B. B. **Obtenção e caracterização de camadas de austenita expandida através da nitretação a baixa temperatura de AISI 316L**. 2018. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

REIS, R. F. dos; NEIDERT, R. Influência da limpeza prévia por sputtering na nitretação por plasma de aços inoxidáveis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 16, n. 2, p. 683–689, 2011.

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

SALVADORI, M. C.; MARTINS, D. R.; CATTANI, M. DLC coating roughness as a function of film thickness. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16–17, p. 5119–5122, 27 abr. 2006.

SAMANDI, M.; SHEDDEN, B. A.; SMITH, D. I.; COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, n. 1–3, p. 261–266, 1 out. 1993.

SEDRIS, A. J. Plenary Lecture—1986: Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels. **CORROSION**, v. 42, n. 7, p. 376–389, 1 jul. 1986.

SHIOGA, P. H. T.; BINDER, C.; HAMMES, G.; KLEIN, A. N.; MELLO, J. D. B. de. Effects of Different Plasma Nitrided Layers on the Tribological Performance of DLC Coatings. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 1180–1188, 12 set. 2016.

SINGH, R. K.; TILBROOK, M. T.; XIE, Z. H.; BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; MUNROE, P.; HOFFMAN, M. Contact damage evolution in diamondlike carbon coatings on ductile substrates. **Journal of Materials Research**, v. 23, n. 1, p. 27–36, 31 jan. 2008.

SNYDERS, R.; BOUSSER, E.; AMIREAULT, P.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E.; PARK, E.; TAYLOR, K.; CASEY, K.; MARTINU, L. Tribo-Mechanical Properties of DLC Coatings Deposited on Nitrided Biomedical Stainless Steel. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. S1, p. S640–S646, 1 abr. 2007.

SOPRANO, P. B. **Avaliação do efeito da topografia de substratos macios no desempenho tribológico de revestimentos de DLC**. 2016. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2016.

SOPRANO, P. B.; SALVARO, D. B.; GIACOMELLI, R. O.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; DE MELLO, J. D. B. 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. 371, 1 ago. 2018.

STEVIE, F. A.; DONLEY, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 38, n. 6, p. 063204, 24 set. 2020.

SUI, J. H.; ZHANG, Z. G.; CAI, W. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films on the NiTi alloys. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 267, n. 15, p. 2475–2479, 1 ago. 2009.

SUNG, J. C.; KAN, M. C.; SUNG, M. Fluorinated DLC for tribological applications. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 421–426, 1 mar. 2009.

TUKEY, J. W. **Exploratory Data Analysis**. Boston: Addison Wesley, 1977.

VICENTE, F. A. **Avaliação da resistência à corrosão do aço SAE 1020 nitretado e com filme de DLC, utilizando-se como soluções eletrolíticas suor artificial e NaCl 3,5%**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2020.

WANG, X.; LIU, Z.; CHEN, Y.; SUN, J.; HE, Q.; LIU, Q.; LIU, G.; XIE, K. Abrasive resistance and corrosion properties of AISI 316 sieve via low-temperature gaseous nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 361, p. 349–356, 15 mar. 2019.

WANG, Z. M.; ZHANG, J.; HAN, X.; LI, Q. F.; WANG, Z. L.; WEI, R. Corrosion and salt scale resistance of multilayered diamond-like carbon film in CO₂ saturated solutions. **Corrosion Science**, v. 86, p. 261–267, 1 set. 2014.

WEI, J.; LI, H.; LIU, L.; GUO, P.; KE, P.; WANG, A. Enhanced tribological and corrosion properties of multilayer ta-C films via alternating sp³ content. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, p. 317–326, 25 set. 2019.

WEI, X.; CHEN, L.; ZHANG, M.; LU, Z.; ZHANG, G. Effect of dopants (F, Si) material on the structure and properties of hydrogenated DLC film by plane cathode PECVD. **Diamond and Related Materials**, v. 110, p. 108102, 1 dez. 2020.

WU, X.; SUZUKI, M.; OHANA, T.; TANAKA, A. Characteristics and tribological properties in water of Si-DLC coatings. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 1, p. 7–12, 1 jan. 2008.

XU, Z.; ZHENG, Y. J.; JIANG, F.; LENG, Y. X.; SUN, H.; HUANG, N. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 207–212, 1 jan. 2013.

YANG, L. **Techniques for corrosion monitoring**. Oxford: Elsevier Inc., 2008. 1–692 p.

YIN, Z. F.; FENG, Y. R.; ZHAO, W. Z.; YIN, C. X.; TIAN, W. Pitting corrosion behaviour of 316L stainless steel in chloride solution with acetic acid and CO₂. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 56–63, 26 fev. 2011a.

YIN, Z. F.; WANG, X. Z.; LIU, L.; WU, J. Q.; ZHANG, Y. Q. Characterization of corrosion product layers from CO₂ corrosion of 13Cr stainless steel in simulated oilfield solution. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 20, n. 7, p. 1330–1335, 19 out. 2011b.

YU, G. Q.; TAY, B. K.; SUN, Z.; PAN, L. K. Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD. **Applied Surface Science**, v. 219, n. 3–4, p. 228–237, 15 dez. 2003a.

ZAJÍČKOVÁ, L.; BURŠÍKOVÁ, V.; PEŘINA, V.; MACKOVÁ, A.; JANČA, J. Correlation between SiO_x content and properties of DLC:SiO_x films prepared by PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175, p. 281–285, 1 set. 2003.

ZHAO, J. F.; LEMOINE, P.; LIU, Z. H.; QUINN, J. P.; MAGUIRE, P.; MCLAUGHLIN, J. A. A study of microstructure and nanomechanical properties of silicon incorporated DLC films deposited on silicon substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3–7, p. 1070–1075, 1 mar. 2001.