

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

FRANCISCO ALVES VICENTE

**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%**

FLORIANÓPOLIS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

FRANCISCO ALVES VICENTE

**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%**

FLORIANÓPOLIS

2020

FRANCISCO ALVES VICENTE

**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%**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Cristiano Binder, Dr.

Coorientador: MSc. Bruno Borges Ramos

FLORIANÓPOLIS

2020

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

Vicente, Francisco Alves
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% / Francisco Alves
Vicente ; orientador, Cristiano Binder, coorientador,
Bruno Borges Ramos, 2020.
49 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. corrosão. 3. diamond
like carbon. 4. plasma. 5. suor artificial. I. Binder,
Cristiano. II. Ramos, Bruno Borges. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de
Materiais. IV. Título.

FRANCISCO ALVES VICENTE

**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%**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheiro de Materiais” e aprovado em sua forma final pela Comissão Examinadora e pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 14 de fevereiro de 2020.

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Cristiano Binder, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Bruno Borges Ramos, MSc.
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rodrigo Perito Cardoso, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Sônia Hickel Probst, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Santa Catarina e ao curso de Engenharia de Materiais, por todo o desenvolvimento pessoal e profissional e todo o conhecimento proporcionados no período da graduação.

Ao Laboratório de Materiais (LabMat) e ao Professor Cristiano Binder, pela orientação, confiança e a excelente oportunidade de desenvolver esse trabalho, sendo essa uma experiência única de aprendizado. Agradeço também a meu coorientador Bruno Borges, por todos os ensinamentos e companheirismo, dentro e fora do laboratório. Meu crescimento nesse período jamais seria o mesmo sem esse convívio.

A Patrícia Prates, por toda a direção, conselhos e carinho desde o início da minha graduação, e por todo o incentivo que me faz seguir a carreira acadêmica.

À 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 Coordenador de Estágios Prof. Fábio Antônio Xavier e ao Supervisor Marcus Barnetche, por todo trabalho exercido em prol do curso.

À 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, especialmente minha mãe Joseane, meu pai Daniel e meus irmãos Antônio e Cândida.

RESUMO

Durante seu processo de produção e utilização, diversos produtos, ferramentas e equipamentos metálicos podem entrar em contato com o suor humano. Devido à sua composição ácida e salina, o suor pode ter ação corrosiva nos metais, promovendo sua degradação. Os filmes de *Diamond-like carbon* (DLC) são extensamente empregados na indústria devido à suas propriedades mecânicas e tribológicas. Além disso, a inércia química e a baixa condutividade elétrica do revestimento podem melhorar a resistência à corrosão de componentes quando depositado em materiais metálicos, devido à seu efeito de barreira. A melhora da resistência à corrosão do aço revestido por DLC em soluções salinas é comprovada, mas não há estudos que avaliem o suor como meio corrosivo. Esse trabalho propõe a avaliação da resistência à corrosão do aço SAE 1020 nitretado e revestido por DLC em uma solução de suor artificial e em uma solução de NaCl 3,5 %. A influência da topografia também foi analisada, a fim de avaliar-se o efeito de defeitos no filme na resistência à corrosão. As topografias foram obtidas por jateamento e por lixamento, e o tratamento à plasma foi realizado em atmosfera composta por N₂, H₂ e CH₄ durante a nitretação, e H₂, CH₄, Ar e C₆H₁₈OSi₂ durante a deposição do DLC. Os filmes foram avaliados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), interferometria óptica, espectroscopia Raman, e ensaios tribológicos de durabilidade. Os filmes depositados em substrato lixado apresentaram menor quantidade de defeitos e melhor desempenho tribológico, em comparação com os revestimentos depositados em substrato jateado. Não houve variação estrutura entre os filmes depositados em topografias diferentes. Técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) foram empregadas para caracterizar a resistência à corrosão das amostras revestidas. Constatou-se melhora na resistência à corrosão das amostras revestidas em ambos meios corrosivos. Na solução salina, observou-se diminuição da corrente de corrosão (i_{corr}) e aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) nas amostras revestidas, e que o efeito da corrosão é relacionado com a quantidade de defeitos no filme. Na solução de suor artificial, observou-se a formação de uma região passiva durante o ensaio de PCA; no entanto, a quantidade de defeitos alterou apenas os valores de i_{corr} , não exercendo influência nos valores de E_{corr} obtidos. Foi observada maior degradação dos revestimentos de DLC após os ensaios em solução de suor artificial, em comparação com as amostras ensaiadas em solução salina.

Palavras-chave: Corrosão. *Diamond-like carbon*. Plasma. Suor artificial. Topografia.

ABSTRACT

Metallic products, tools and machines are frequently exposed to human sweat during its fabrication and use. Due to its acidic and saline composition, sweat can act as a corrosive media when in contact with metals, promoting its degradation. Diamond-like carbon (DLC) films are extensively used in the industry due to its mechanical properties. Its high chemical stability and low electrical conductivity can be used to improve the corrosion resistance of metals, due to its barrier effect. The improvement of the corrosion resistance of DLC-coated mild steel is established, but there are no studies on the evaluation of sweat as corrosive media. This work proposes the evaluation of the corrosion resistance of nitrided and DLC-coated SAE 1020 steel in artificial sweat and in a 3.5 % NaCl solution. The influence of the topography was also analyzed, in order to evaluate the effect of film defects on corrosion resistance. The topographies were obtained through blasting and through grinding, and the plasma treatment was conducted in an atmosphere containing N₂, H₂ and CH₄ during nitriding, and in an atmosphere containing H₂, CH₄, Ar and C₆H₁₈OSi₂ during the DLC deposition. The films were characterized through scanning electron microscopy (SEM), optical interferometry, Raman spectroscopy, and durability tribological testing. The DLC of the ground samples had less defects and better tribological performance, and there was no structure variation between the films of different topographies. OCP and PPC electrochemical corrosion techniques were used to characterize the corrosion resistance of the coated samples. There was improvement of corrosion inhibition on the coated samples, in both of the corrosive media. In the salt solution, the corrosion current (i_{corr}) decreased and the corrosion potential (E_{corr}) increased in the coated samples, and it the results showed that the sample corrosion is greatly related to the defects of the films. A passive region was formed in the artificial sweat tests. However, for the sweat solution the amount of the effects altered only the i_{corr} , showing that, regardless of the coating chemical inertness, the sweat solution is more aggressive to the films.

Keywords: Corrosion. Diamond-like carbon. Plasma. Artificial sweat. Topography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de polarização potenciodinâmica típica de materiais que passivam.	19
Figura 2 - Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica.	20
Figura 3 - Diagrama ternário das ligações em compostos de carbono.	21
Figura 4 - Métodos de deposição de filmes de DLC.	23
Figura 5 - Síntese do Procedimento Experimental.	24
Figura 6 - Dimensões das amostras utilizadas no estudo.	25
Figura 7 - Configuração do reator de processamento a plasma.	26
Figura 8 - Montagem das amostras no reator.	26
Figura 9 - Esquema do processo de tratamento assistido por plasma.	27
Figura 10 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.	30
Figura 11 - Análise visual das amostras a) L-DLC e b) J-DLC.	33
Figura 12 - Imagens da superfície das amostras revestidas, obtidas por MEV: a) L-DLC SE; b) J-DLC SE; c) L-DLC BSE; e d) J-DLC BSE.	33
Figura 13 - Representação gráfica das topografias das amostras analisadas.	34
Figura 14 - Parâmetros topográficos obtidos por meio de interferometria óptica.	35
Figura 15 - Espectros Raman obtidos nas análises dos filmes de DLC.	36
Figura 16 - Espectros Raman deconvoluídos, obtidos nas análises dos filmes de DLC.	37
Figura 17 - Curvas de durabilidade dos filmes de DLC, obtidas nos ensaios tribológicos.	38
Figura 18 - Curvas PCA obtidas nos ensaios em solução salina.	39
Figura 19 - Curvas de PPC obtidas nos ensaios em solução salina.	40
Figura 20 - BSE da região corroída de J-NaCl.	41
Figura 21 - Curvas de PCA obtidas nos ensaios em solução de suor artificial.	42
Figura 22 - Curvas de PPD obtidas nos ensaios em solução de suor artificial.	43
Figura 23 - Superfície das amostras revestidas após os ensaios de corrosão na solução de suor artificial: a) J-Suor e b) L-Suor.	44
Figura 24 - Análise BSE da região atacada de J-Suor.	44
Figura 25 - Região corrida da amostra J-Suor.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço SAE 1020 em porcentagem de peso.	24
Tabela 2 - Parâmetros de processamento utilizados no tratamento.	27
Tabela 3 - Composição da solução de suor artificial.	31
Tabela 4 - Identificação das amostras utilizadas no trabalho.	32
Tabela 5 - Valores dos topográficos obtidos por meio de interferometria óptica.	35
Tabela 6 - Parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros Raman.	37
Tabela 7 - Parâmetros obtidos nos ensaios eletroquímicos em solução salina.	41
Tabela 8 - Parâmetros obtidos nos ensaios eletroquímicos em solução de suor artificial.	43
Tabela 9 - Resultados da análise de EDS de diferentes áreas da região corroída pela solução de suor artificial.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSE	<i>Back-scattered electrons</i> (elétrons retroespalhados)
DLC	Diamond-like Carbon (carbono tipo diamante)
DLCH	<i>Diamond-like a-C:H</i> (carbono amorfo tipo diamante hidrogenado)
EDS	Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia
ESC	Eletrodo Saturado de Calomelano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (deposição química a vapor assistida por plasma)
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> (sociedade de engenheiros automotivos)
SE	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (eletrodo saturado de calomelano)

LISTA DE SÍMBOLOS

%at	Percentual atômico
%wt	Percentual em peso
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
COF	Coefficiente de atrito
E_{corr}	Potencial de corrosão
i_{corr}	Corrente de corrosão
S_a	Rugosidade média de superfície
sp^2	Hibridização trigonal plana do Carbono
sp^3	Hibridização tetragonal do Carbono
S_q	Desvio médio quadrático da rugosidade de superfície
V_{SCE}	Voltagem medida por eletrodo saturado de calomelano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo Geral	16
1.2	Objetivos Específicos	16
2	Revisão bibliográfica	17
2.1	Corrosão.....	17
2.1.1	Controle da corrosão	18
2.1.2	Caracterização eletroquímica.....	18
2.1.2.1	<i>Potencial de circuito aberto</i>	<i>18</i>
2.1.2.2	<i>Polarização potenciodinâmica</i>	<i>19</i>
2.2	Plasma.....	20
2.3	Diamond-like Carbon	21
2.3.1	DLC depositado por PECVD.....	22
3	Procedimento Experimental	24
3.1	Preparação das amostras	24
3.2	Nitretação e deposição de DLC	25
3.3	Caracterização das amostras	27
3.3.1	Interferometria Óptica	28
3.3.2	Espectroscopia Raman	28
3.3.3	Tribologia	29
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.3.5	Ensaio de corrosão	30
4	Resultados e Discussões.....	32
4.1	Avaliação dos filmes depositados.....	32
4.1.1	Análise da topografia.....	34
4.1.2	Análise estrutural.....	35
4.1.3	Comportamento tribológico.....	37
4.2	Caracterização da resistência à corrosão	39
4.2.1	Resistência à corrosão em solução salina.....	39
4.2.2	Resistência à corrosão em solução salina de suor artificial	42
5	Conclusões	46
	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A composição ácida e salina do suor humano pode ocasionar corrosão quando em contato com materiais metálicos. O manuseio de peças, ferramentas e equipamentos, tanto na produção quanto na montagem e embalagem dos produtos pode, portanto, gerar problemas sérios na indústria, como: a perda de acabamento da superfície, mudanças de dimensão e perda de função; redução do valor estético do produto; rejeição na inspeção, causando retrabalho; perturbações na produção e atraso na produção, resultando no dano à imagem da empresa; entre outros (LIND, 1972). A corrosão de materiais metálicos também pode acontecer em bens de consumo que são manuseados constantemente, como relógios, óculos, celulares, computadores, câmeras digitais, entre outros, justificando o estudo da ação corrosiva do suor em materiais metálicos (SONG; SHAN; HAN, 2007).

Os filmes de *Diamond-like carbon* (DLC) tem recebido grande atenção por parte da academia e da indústria, visto que podem garantir propriedades como: baixo coeficiente de atrito aliado à resistência ao desgaste; elevadas durezas; bio e hemocompatibilidade; e elevada condutividade térmica (NAKAMURA; OHANA, 2013). Além disso, os filmes de DLC são quimicamente inertes, o que os torna uma boa alternativa para a inibição da corrosão em produtos metálicos (BOBZIN et al., 2013). Na literatura, é possível encontrar estudos que confirmam a melhora na resistência à corrosão de aços após a deposição do filme de DLC (ROBERTSON, 2002). No entanto, não há trabalhos que avaliem a eficiência do filme utilizando-se o suor como meio corrosivo.

Dentro desse escopo, esse trabalho visa o estudo da resistência à corrosão do SAE 1020 quando em contato com uma solução de suor artificial, por meio de ensaios eletroquímicos e de microscopia eletrônica de varredura. Foi caracterizado também o comportamento do material revestido em uma solução salina como meio corrosivo, visto que este é um meio mais estudado na literatura.

Sabe-se que a topografia inicial do material a ser revestido exerce influência nas propriedades mecânicas e de adesão do revestimento de DLC (MORI; TACHIKAWA, 2002). Portanto, a fim de estudar o efeito da topografia na resistência a corrosão das amostras revestidas, realizou-se a caracterização de filmes depositados em duas topografias diferentes, preparadas por jateamento e por lixamento.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de um tratamento de nitretação e deposição de DLC no processo de proteção à corrosão do aço SAE 1020, utilizando uma solução de suor artificial e uma solução salina como meios corrosivos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar filmes de DLC depositados em dois tipos de topografia
- Caracterizar a resistência à corrosão das amostras revestidas em meio a suor artificial
- Caracterizar a resistência à corrosão das amostras revestidas em meio a NaCl 3,5%
- Avaliar a influência da topografia na resistência à corrosão das amostras

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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 (GENTIL, 2011). Essa decomposição gradual dos materiais, na maioria das vezes, resulta em danos irreparáveis, o que frequentemente torna necessária a substituição de componentes (MARTINS FERREIRA, 2005).

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 (GERHARDUS 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).

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 vêm aumentando (ANTUNES, 2017).

2.1.1 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.

Nos métodos baseados nos revestimentos protetores, pode-se destacar o uso de revestimentos com produtos da reação, como tratamentos químicos e eletroquímicos da superfície metálica; revestimentos orgânicos, como tintas, resinas ou polímeros; revestimentos inorgânicos, como esmaltes e cimentos; revestimentos metálicos, como o do níquel; e protetores temporários (GENTIL, 2011). Dentro dessa classificação, os filmes de DLC se encontram como revestimentos protetores depositados através de tratamentos da superfície metálica.

2.1.2 Caracterização eletroquímica

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. Desse modo, os métodos de polarização eletroquímica são muito utilizados no monitoramento quantitativo da corrosão generalizada e da corrosão galvânica, e qualitativamente na caracterização de corrosão localizada (PAPAVINASAM, 2008).

2.1.2.1 *Potencial de circuito aberto*

Quando uma amostra metálica está em contato com um meio corrosivo, acontecem reações de oxidação e de redução em sua superfície, sendo geralmente o material oxidado e o meio reduzido. Com o passar do tempo, as taxas das reações de oxidação e de redução se igualam, e o sistema entra em equilíbrio. No teste de potencial de corrosão em regime de circuito aberto, a flutuação do potencial entre a amostra e o meio é monitorado ao longo do tempo. O potencial obtido após a estabilização do sistema é chamado de potencial de circuito

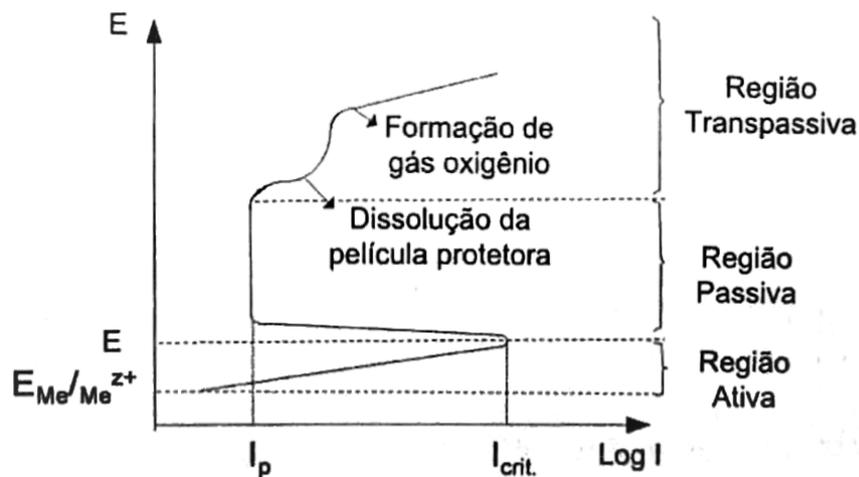
aberto (PCA), ou, em inglês, *open circuit potential (OCP)*. Desse modo, PCA pode ser definido como o potencial no qual a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução do metal em determinado sistema (PAPAVINASAM, 2008).

2.1.2.2 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 susceptibilidade à 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 um sobrepotencial aplicado. 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. Ao atingir-se o potencial de pite, quando ocorre a corrosão localizada, um brusco aumento no valor da densidade de corrente pode ser observado. Na polarização potenciodinâmica cíclica, faz-se a reversão da direção de varredura do potencial após atingir-se esse brusco aumento de corrente. Desse modo, é possível medir-se também a capacidade de repassivação do material (WOLYNEC, 2003).

Figura 1 - Curva de polarização potenciodinâmica típica de materiais que passivam.



Fonte: Adaptado de PANOSSIAN, (1993).

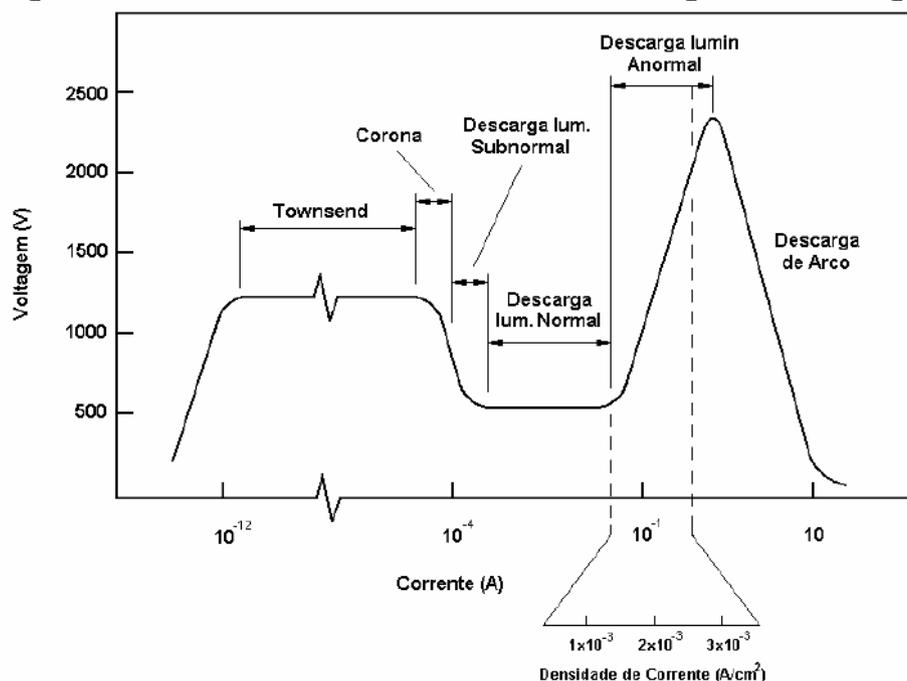
2.2 PLASMA

O termo plasma define um gás totalmente ou parcialmente ionizado. Para que ocorra a ionização do gás a energia das espécies deve ser suficientemente elevada para remover um elétron de um átomo. Esse fenômeno pode ocorrer à altas temperaturas, ou, eletricamente de diversas formas como radiofrequência e micro-ondas (PAVANATI; CARDOSO, 2009).

O plasma elétrico pode ser obtido através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, o que torna o gás eletricamente condutor. A correlação entre a pressão, a tensão aplicada, a distância entre os diodos e o tipo de gás no reator determina se a reação de produção de íons será suficiente para gerar a corrente de elétrons e íons entre os eletrodos através de mecanismos colisionais (REIS; SCHREINER; BORGES, 2006).

De acordo com os parâmetros de processo, as descargas elétricas produzidas comportam-se de maneiras diferenciadas. Para o processamento de materiais, utiliza-se o regime de descarga luminescente anormal. Neste regime, a corrente e a tensão crescem seguindo uma proporcionalidade, como indicado na Figura 1, o que permite o controle da descarga. Além disso, nesse regime o cátodo é completamente envolvido pelo plasma, o que permite uniformidade no processamento do material (PAVANATI; CARDOSO, 2009).

Figura 2 - Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica.



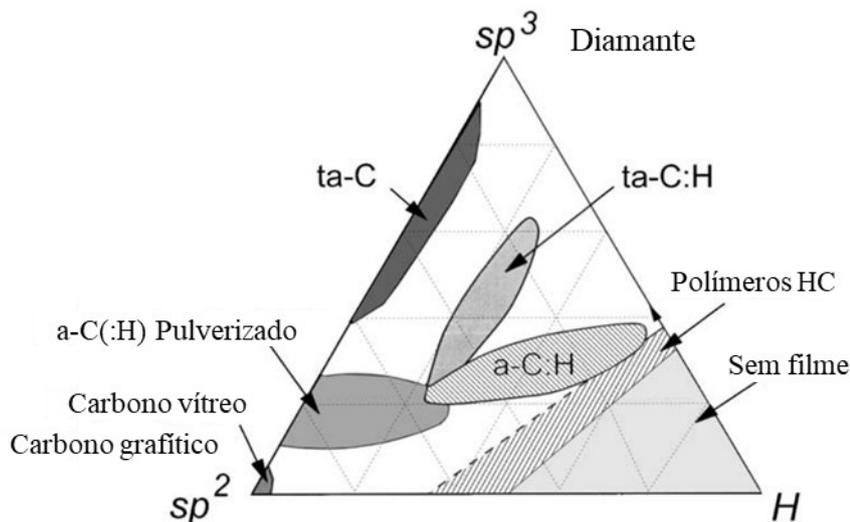
Fonte: Adaptado de PAVANATI e CARDOSO (2009).

2.3 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).

A ampla variedade de propriedades dos revestimentos de DLC é associada à estrutura cristalina, 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 3, já que determinam sua estrutura predominante e as propriedades esperadas.

Figura 3 - 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.

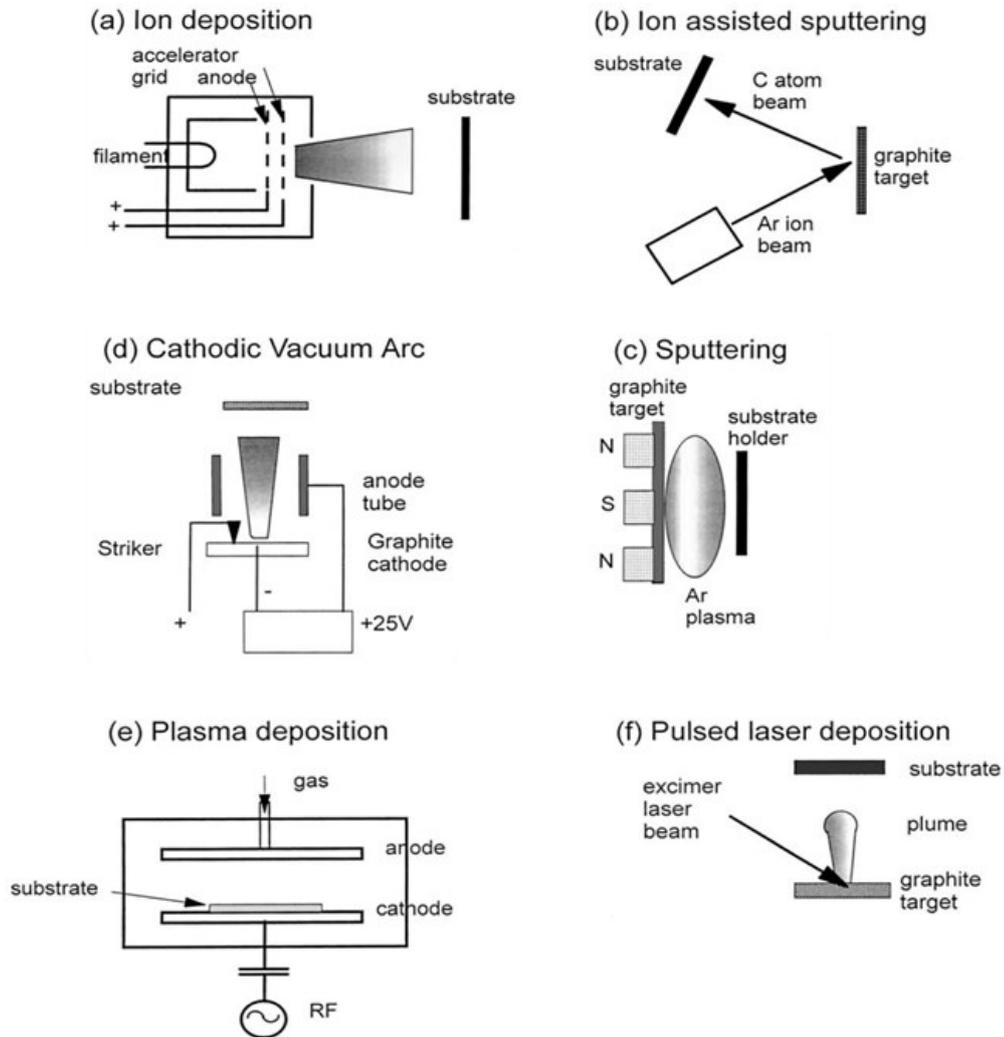
A hibridização sp^3 (tetragonal) é associada à alotropia do diamante, e garantem aumento da dureza e inércia química e elétrica nos filmes de DLC. O aumento da dureza frequentemente resulta em maiores resistência ao desgaste e durabilidade sob contato do revestimento (ROBERTSON, 2002).

Teores de H, por fim, são um fator crítico em relação ao comportamento autolubrificante de filmes de DLC, controlando seu coeficiente de fricção (COF) em diferentes meios de contato. Altos teores de H_2 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 H_2O (MARTIN, 2011).

2.3.1 DLC depositado por PECVD

Os filmes de DLC podem ser depositados em diversos tipos de substratos através de diferentes técnicas, como: deposição iônica; deposição iônica assistida por bombardeamento; bombardeamento; deposição via arco catódico em vácuo; deposição via plasma; e deposição via laser pulsado (ROBERTSON, 2002). Diferentes técnicas são ilustradas na Figura 4. Dentre os métodos de deposição de filmes de DLC, destaca-se a *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), ou Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma, devido à sua adequação à diferentes tipos e formas de superfície, à possibilidade de fabricação de filmes funcionais de acordo com os parâmetros de processamento, e à elevada taxa de deposição (DONNET; ERDEMIR, 2008; MARTINU; ZABEIDA; KLEMBERG-SAPIEHA, 2010).

Figura 4 - Métodos de deposição de filmes de DLC.



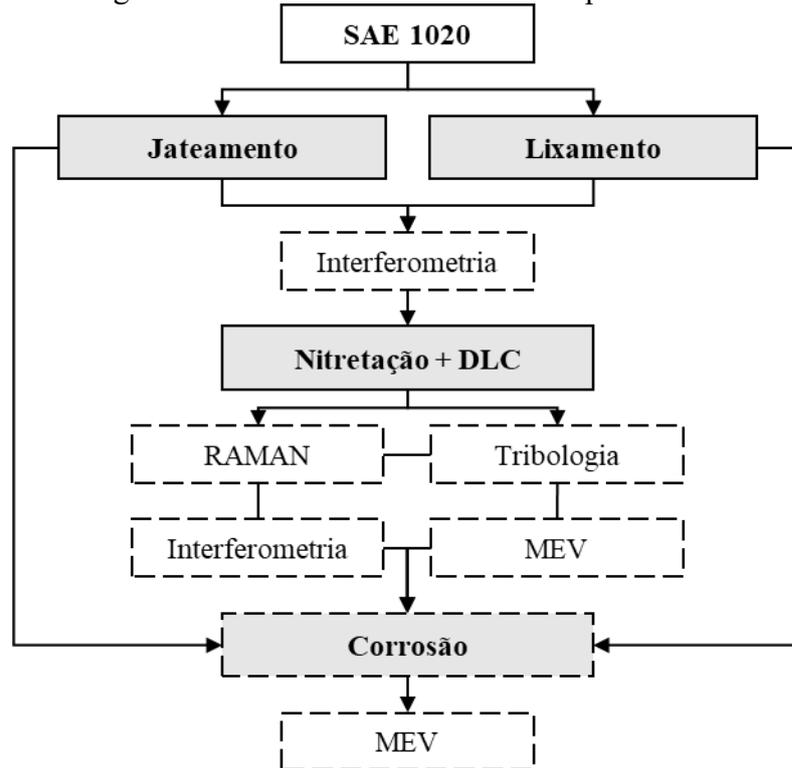
Fonte: Adaptado de ROBERTSON (2002).

Os revestimentos produzidos por PECVD possuem elevadas propriedades mecânicas, com módulo elástico tipicamente de até 70 GPa. Desse modo, os substratos precisam garantir suporte mecânico ao filme, a fim de garantir a sua adesão e evitar a sua ruptura quando solicitado. Essa adesão pode ser melhorada, por exemplo, com a nitretação do substrato macio, visto que esse processo aumenta a dureza da superfície do material, criando um gradiente de propriedades entre o filme e o substrato. A adesão química também pode ser melhorada: é muito comum, por exemplo, a utilização de uma intercamada de DLC rica em silício (SHIOGA et al., 2016).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5 esquematiza o procedimento experimental do trabalho, indicando as etapas de processamento e caracterização das amostras.

Figura 5 - Síntese do Procedimento Experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização do estudo, foi utilizada a liga de aço SAE 1020. A liga foi escolhida por ser de fácil acesso, visto que é amplamente utilizada no setor industrial em peças, conectores, equipamentos, estruturas, ferramentas, entre outros. Sua composição segundo a ABNT encontra-se na Tabela 1:

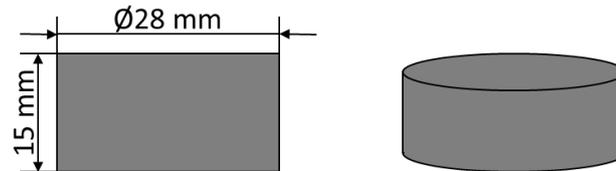
Tabela 1 - Composição química do aço SAE 1020 em porcentagem de peso.

Elemento	C	Mn	P max	S max	Fe
Norma ABNT	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60	0,040	0,050	bal.

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2000).

As amostras utilizadas foram produzidas a partir da usinagem de barras do metal. As barras foram cortadas em peças cilíndricas de 15 mm de espessura e 28 mm de diâmetro. As amostras também passaram por um processo de retificação, a qual garantiu o paralelismo entre as duas faces. A amostra é ilustrada na Figura 6.

Figura 6 - Dimensões das amostras utilizadas no estudo.



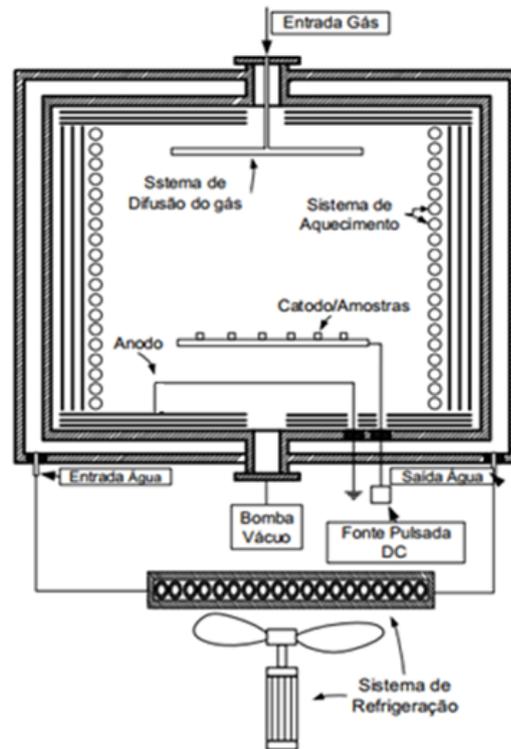
Fonte: Elaborado pelo autor.

Dois tipos de acabamento para a superfície foram avaliados: jateado e lixado. Na preparação das amostras lixadas, foram utilizadas as granulometrias #120, #220, #320, #420 e #600, progressivamente. Durante o último lixamento, com granulometria #600, a amostra foi movimentada circularmente na lixa, de modo a obter-se riscos em direções aleatórias. Para as outras amostras, utilizou-se a técnica de jateamento de areia. Após a preparação, os corpos de prova foram imersos em álcool etílico e limpos por ultrassom.

3.2 NITRETAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE DLC

Após a preparação e limpeza das amostras, realizou-se a nitretação seguida da deposição de DLC nas amostras. O tratamento auxiliado por plasma ocorreu em um reator como o ilustrado na Figura 7.

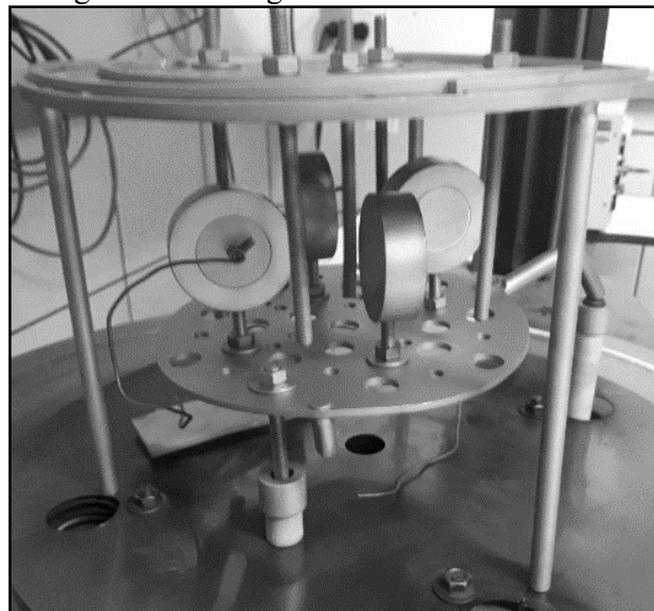
Figura 7 - Configuração do reator de processamento a plasma.



Fonte: LAMIM et al., 2015.

A fim de manter a homogeneidade do plasma e de obter duas faces tratadas em cada amostra, essas foram montadas no cátodo em suportes tipo “pirulito”, como pode ser observado na Figura 8.

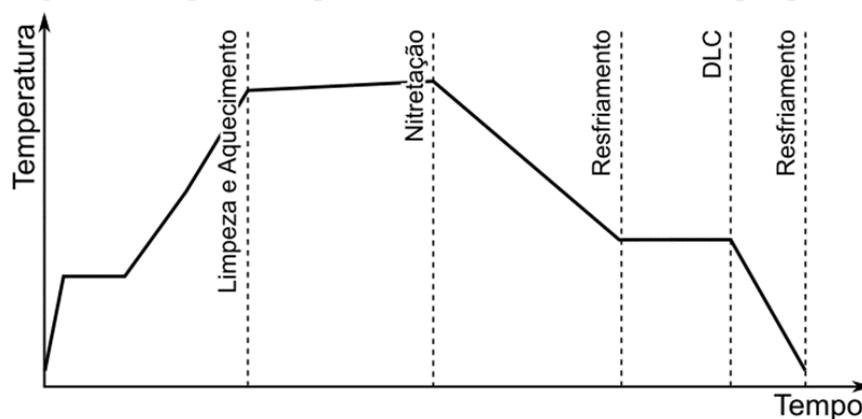
Figura 8 - Montagem das amostras no reator.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao depositar-se um filme de DLC em materiais metálicos, normalmente é necessário que haja uma camada intermediária entre o substrato e o filme. Essa intercamada deve garantir um gradiente de propriedades mecânica entre o substrato e o filme, visto que o filme possui uma dureza muito maior que a do aço. O pré-tratamento também atua aumentando a adesão do filme, melhorando suas propriedades tribológicas. Desse modo, as amostras passaram pelo processo de nitretação antes da deposição do DLC. As etapas do tratamento estão esquematizadas na Figura 9.

Figura 9 - Esquema do processo de tratamento assistido por plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o tratamento das amostras, utilizou-se um procedimento padrão do laboratório para obtenção de DLC em substratos de SAE 1020. No procedimento, além da nitretação, é depositada uma camada intermediária de DLC enriquecido por Si para melhora da adesão do filme no substrato metálico. Os parâmetros de tratamento são exibidos na Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros de processamento utilizados no tratamento.

Parâmetro de Processo	Nitretação	DLC
Temperatura	520°C	240°C
Tempo	1,5 horas	55 minutos
Atmosfera	$N_2 + H_2 + CH_4 + Ar$	$H_2 + CH_4 + C_6H_{18}OSi_2$
Pressão	3 Torr	1,5 Torr

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para caracterização dos filmes obtidos com o tratamento, as técnicas de Interferometria Óptica, Espectroscopia Raman, Análise Tribológica e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas. Para avaliação das propriedades de resistência a corrosão das amostras, foram realizados ensaios termoquímicos de Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC), assim como MEV. Caracterizações químicas foram realizadas através de Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS).

3.3.1 Interferometria Óptica

A fim de analisar-se a influência do tratamento na rugosidade do material, realizaram-se análises de interferometria óptica. Foram analisadas as rugosidades das amostras após a preparação das superfícies, antes e depois do tratamento termoquímico. Foram analisadas seis amostras para cada condição,

As análises foram realizadas através de um interferômetro de luz branca Zygo NewView 7300 Optical Surface Profiler. O tratamento dos dados foi feito no software de análise de topografia, MountainsMap 7. Na análise, foram aplicados filtros a fim de obter-se a rugosidade das superfícies, com a remoção das formas e das ondulações das amostras. Primeiramente, aplicou-se uma ferramenta de nivelamento para remover a angulação da amostra, e então aplicou-se um filtro Gaussiano com valor de *cutoff* de 80 μm para a remoção da ondulação.

O cálculo dos parâmetros topográficos também foi feito através do software MountainsMap. Fez-se a avaliação dos seguintes parâmetros:

- a) Sa – representa a rugosidade média, sendo a média aritmética da diferença dos picos e vales em relação ao plano médio;
- b) Sq – representa a variação dos picos e vales da amostra, sendo a medida do desvio padrão destes em relação ao plano médio.

3.3.2 Espectroscopia Raman

No estudo, a técnica de Espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar o filme de DLC depositado no processo. Essa é uma análise que permite obter informações sobre a composição molecular e interações atômicas de materiais. Nela, um laser é emitido na amostra, que o espalha elástica e inelasticamente, O espalhamento inelástico (chamado de efeito Raman)

é uma característica intrínseca do material analisado, sendo uma assinatura da composição química específica de cada material (HUTCHINGS et al., 2008).

Para as análises, utilizou-se um equipamento fabricado pela Renishaw de modelo 2000, com sistema de laser de Argônio com comprimento de onda de 514,5 nm. Para ajuste do foco do laser do equipamento, utilizou-se um microscópio óptico Leica com aumento de 500x.

Realizaram-se análises em 2 amostras de cada condição, jateada e lixada, para amostras obtidas em dois ciclos diferentes. Em cada amostra, realizaram-se as medições em três regiões diferentes, e em cada ponto de medição foram empregadas três medidas superpostas. Após a aquisição dos dados, foram realizadas a subtração de background e deconvolução das bandas de interesse, sendo selecionado um intervalo de deslocamento Raman de 500 a 2500 cm^{-1} .

3.3.3 Tribologia

A fim de caracterizar-se a aderência do filme de DLC no substrato metálico, a durabilidade do mesmo quando em uso e a eficácia do tratamento na diminuição do atrito entre as superfícies, foram realizados testes de tribologia. O ensaio de durabilidade foi realizado em quatro superfícies para cada topografia, 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 SAE 52100 de 3 mm de diâmetro como contra-corpo. Durante o ensaio, mediu-se também a resistência elétrica entre o contra-corpo e a amostra, a fim de monitorar o contato entre o contra-corpo e o substrato metálico.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

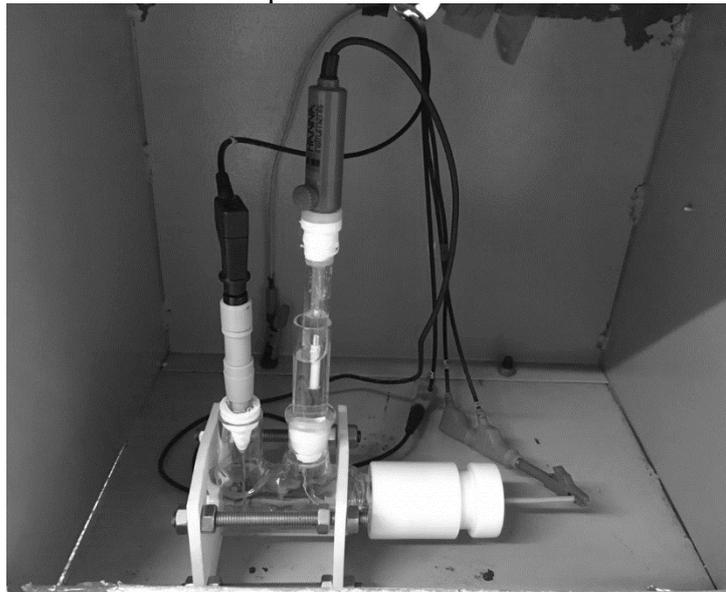
Foi realizada a análise morfológica da superfície das camadas de DLC após o tratamento e após as análises de corrosão. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Tescan Vega3, com filamento de tungstênio. As imagens da superfície foram obtidas em aumentos de 30x, 600x e 12000x a 15 kV, utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE) e o detector de elétrons retroespalhados (BSE). Caracterizações químicas foram realizadas por meio de EDS. Para melhorar a condutividade e evitar o carregamento de elétrons, realizou-se o recobrimento das amostras com ouro.

3.3.5 Ensaio de corrosão

As técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (PCA) e de Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PCC) foram utilizadas em sequência, a fim de avaliar-se as propriedades de corrosão obtidas com as diferentes condições de preparação e tratamento. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente em um potenciostato da Metrohm, modelo PGSTAT 302.

As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica horizontal de vidro. A amostra, com uma área exposta de $0,785 \text{ cm}^2$, foi utilizada como eletrodo de trabalho; um eletrodo saturado de calomelano (ESC ou SCE, do inglês *Saturated Calomel Electrode*) foi utilizado como eletrodo de referência; e uma barra de platina como contra eletrodo. A célula montada é mostrada na Figura 10:

Figura 10 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O PCA das amostras foi medido até estabilização de potencial, por aproximadamente 60 min. Para a etapa de polarização potenciodinâmica, a varredura foi realizada a 1 mVs^{-1} , em um intervalo de potencial inicial de -150 mV a 1 V em relação ao PCA da amostra.

Os ensaios foram realizados em dois meios corrosivos: uma solução salina e uma solução de suor artificial. Como meio salino, foi utilizada uma solução de 3,5 %wt (0,6 M) de NaCl. A solução de suor artificial foi preparada de acordo com a norma ISO 3160-2:2015, e sua composição pode ser observada na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição da solução de suor artificial.

Composto		Concentração
Cloreto de Sódio	NaCl	20 g/l
Cloreto de Amônia	NH ₄ Cl	17,5 g/l
Ureia	NH ₂ CONH ₂	5 g/l
Ácido Acético	CH ₃ COOH	2,5 g/l
Ácido Láctico	CH ₃ CH(OH)COOH	15 g/l
Hidróxido de Sódio (80 g/l – 2,0M)	NaOH	até pH 4,7

Fonte: INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e avaliados os resultados obtidos por meio da caracterização das amostras antes e após o tratamento assistido por plasma de nitretação e deposição de DLC e dos testes de resistência a corrosão. A fim de simplificar a identificação das amostras, foram utilizadas as siglas expostas na Tabela 4 para denominar as amostras de acordo com sua topografia inicial, condição de tratamento e meio corrosivo avaliado.

Tabela 4 - Identificação das amostras utilizadas no trabalho.

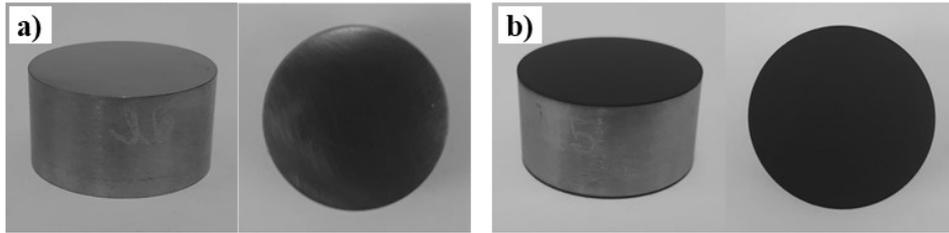
Amostra	Meio Corrosivo	Tratamento	Topografia
J-1020	-	Sem tratamento	Jateada
L-1020	-	Sem tratamento	Lixada (#600)
J-DLC	-	Nitretação + DLC	Jateada
L-DLC	-	Nitretação + DLC	Lixada (#600)
1020-NaCl	Solução salina	Sem tratamento	Polida
J-NaCl	Solução salina	Nitretação + DLC	Jateada
L-NaCl	Solução salina	Nitretação + DLC	Lixada (#600)
1020-Suor	Suor artificial	Sem tratamento	Polida
J-Suor	Suor artificial	Nitretação + DLC	Jateada
L-Suor	Suor artificial	Nitretação + DLC	Lixada (#600)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 AVALIAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

Após o tratamento assistido por plasma, todas as amostras apresentaram uma camada preta, de aparência uniforme, característica do filme de DLC. Observou-se visualmente que as amostras de topografia jateada, J-DLC, apresentaram uma superfície fosca, enquanto as amostras de topografia lixada, L-DLC, apresentaram acabamento reflexivo, como pode ser observado na Figura 11. As amostras apresentaram um filme de DLC de aproximadamente 2 μm de espessura, observados por microscopia óptica. Também foi possível observar a presença de uma camada branca de compostos, típica de amostras nitretadas, de aproximadamente 13 μm de espessura.

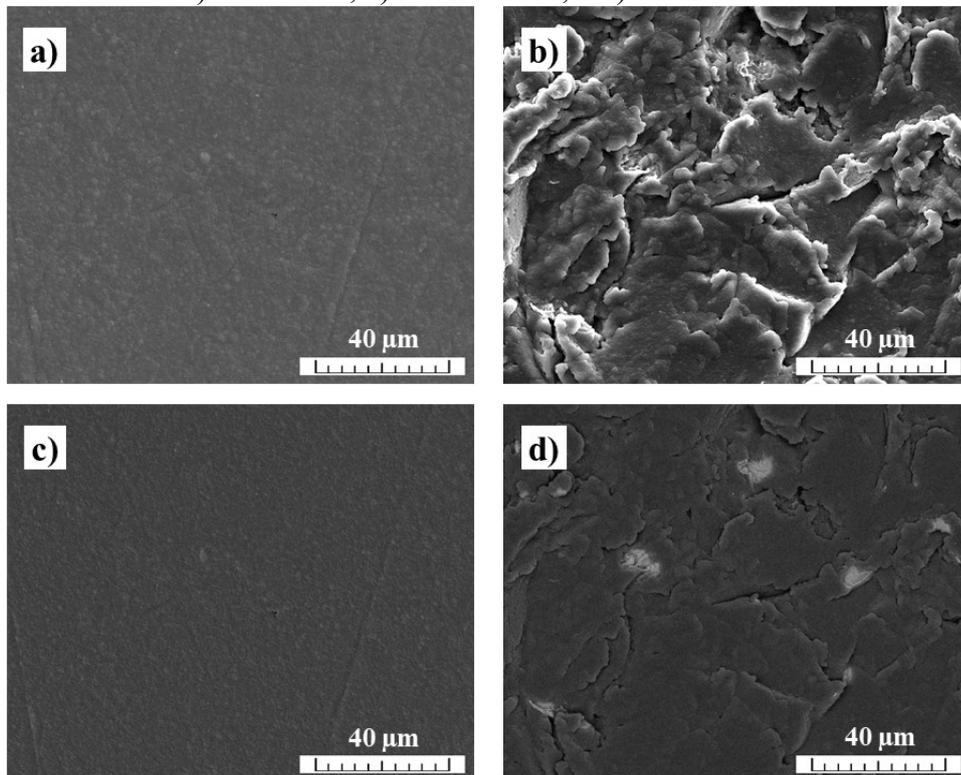
Figura 11 - Análise visual das amostras a) L-DLC e b) J-DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica, exibidas na Figura 12, evidenciam as diferenças de morfologia das camadas obtidas nas amostras jateadas e lixadas. Através das imagens de SE, é possível observar que L-DLC (a) apresenta uma superfície de topografia suave, enquanto J-DLC (b) exibe uma superfície mais grosseira. Além disso, as imagens de BSE indicam que o filme depositado em L-DLC (c) é homogêneo e livre de grandes defeitos, enquanto as regiões claras observadas em J-DLC (d) indicam a presença de defeitos no DLC depositado.

Figura 12 - Imagens da superfície das amostras revestidas, obtidas por MEV: a) L-DLC SE; b) J-DLC SE; c) L-DLC BSE; e d) J-DLC BSE.

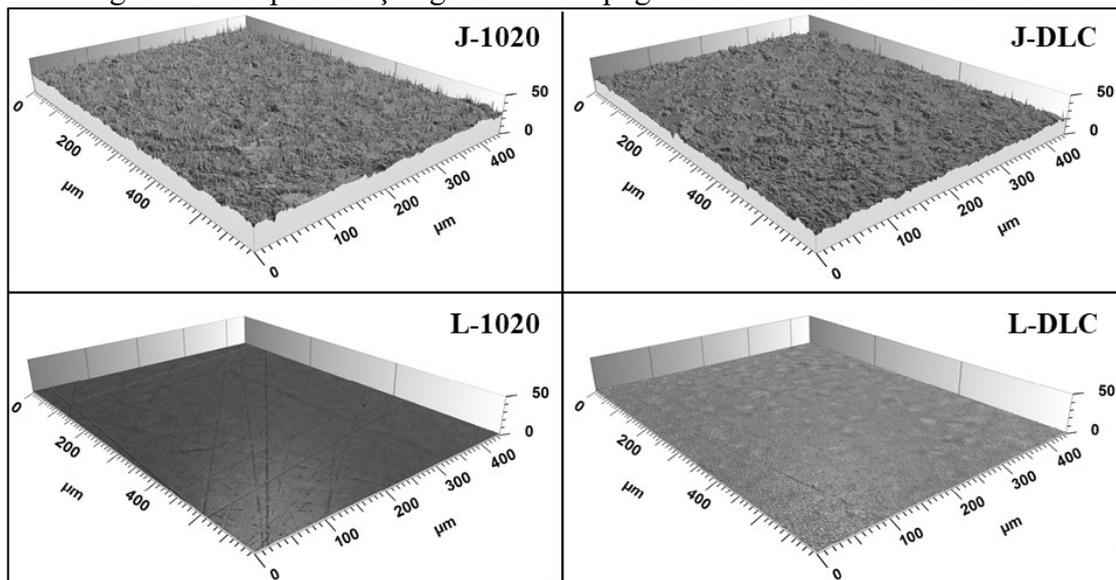


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1 Análise da topografia

A representação gráfica das topografias das amostras jateadas e lixadas antes e após o tratamento de nitretação e deposição de DLC, obtidas por meio de interferometria óptica de luz branca, estão dispostas na Figura 13:

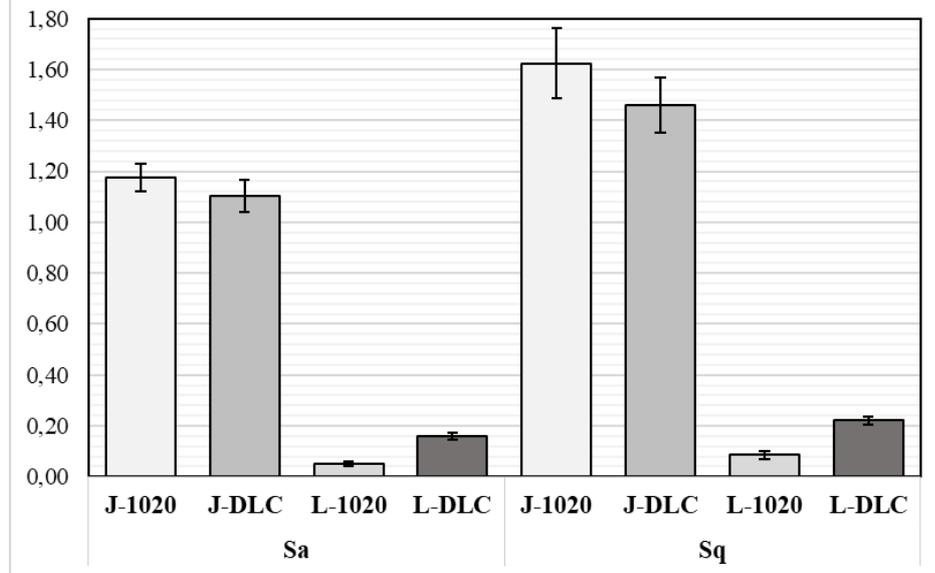
Figura 13 - Representação gráfica das topografias das amostras analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio das análises obteve-se também os parâmetros S_a e S_q das amostras tratadas e não tratadas, expostos na Figura 14, a fim de avaliar-se a diferença entre a rugosidade das amostras lixadas e jateadas, e a influência do tratamento de nitretação e deposição de DLC na rugosidade das amostras. Observa-se que as amostras J-1020 e J-DLC apresentaram valores de S_a e S_q maiores que as L-1020 e L-DLC, evidenciando a maior rugosidade das superfícies gerada pelo processo de jateamento.

Figura 14 - Parâmetros topográficos obtidos por meio de interferometria óptica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o substrato lixado, foi possível observar o aumento dos parâmetros Sa e Sq em L-DLC, indicando um aumento de rugosidade após a nitretação e deposição do filme de DLC. Durante a nitretação, o bombardeamento de partículas gera uma superfície mais rugosa no substrato, sendo essa topografia copiada pelo filme de DLC (SHIOGA et al., 2016).

No substrato jateado, o bombardeamento de íons não alterou significativamente a topografia das amostras, assim como reportado por SOPRANO et al. (2018), havendo uma leve atenuação da rugosidade devido ao preenchimento de vales pelo filme. Os valores obtidos para as diferentes condições são detalhados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores topográficos obtidos por meio de interferometria óptica.

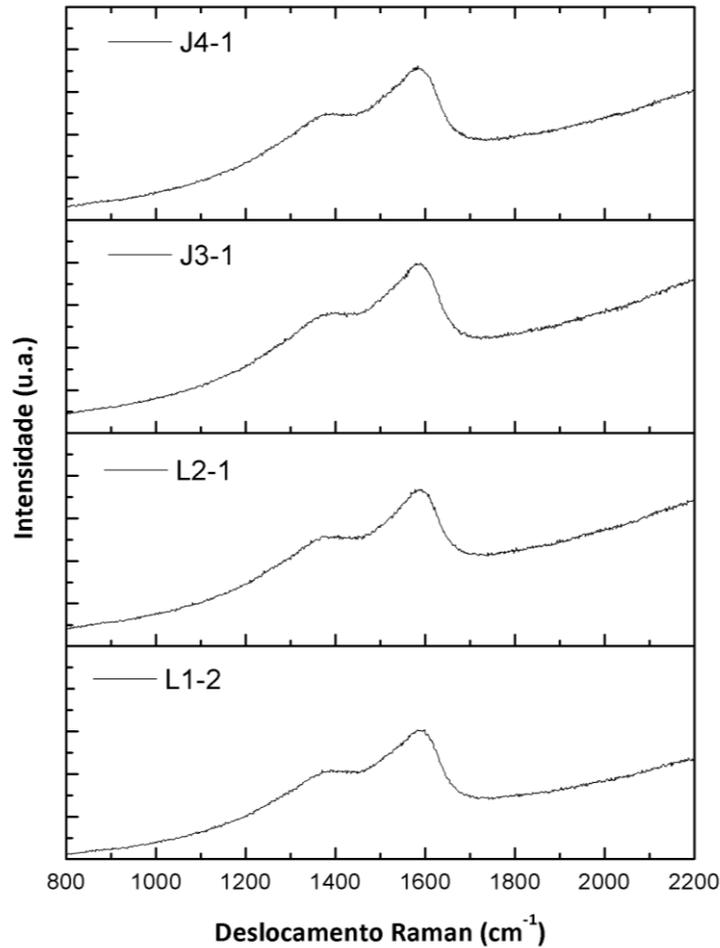
Parâmetro	J-1020	J-DLC	L-1020	L-DLC
Sa (μm)	1,18 ± 0,06	1,10 ± 0,06	0,05 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Sq (μm)	1,62 ± 0,14	1,46 ± 0,11	0,09 ± 0,02	0,22 ± 0,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Análise estrutural

A Figura 15 exibe espectros Raman de filmes de DLC obtidos em diferentes amostras de J-DLC e L-DLC, onde é possível observar a presença de duas bandas e uma inclinação no background.

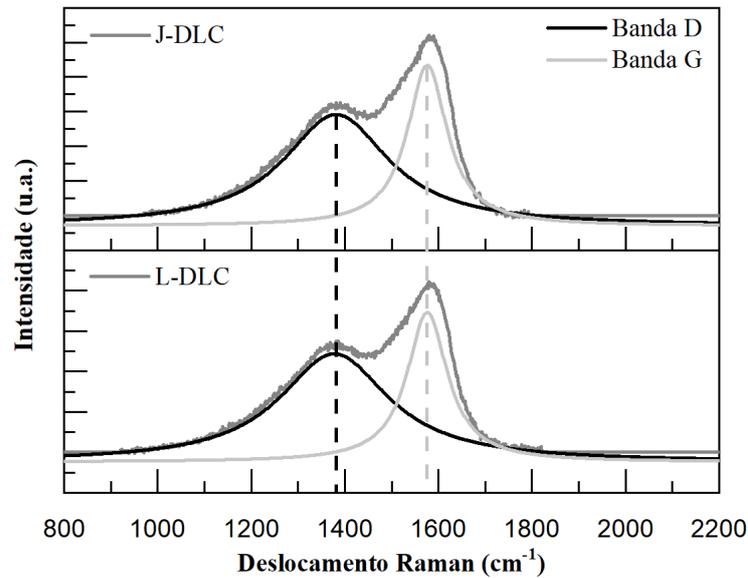
Figura 15 - Espectros Raman obtidos nas análises dos filmes de DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após deconvolução dos espectros, foi possível identificar a presença da banda D, localizada em torno de 1380 cm^{-1} , e da banda G, localizada em torno de 1575 cm^{-1} , como exibido na Figura 16. As bandas são típicas de filmes de DLC, sendo a banda G referente às vibrações de todos os carbonos sp^2 presentes no material, e a banda D referente aos modos de vibração de carbonos sp^2 nos anéis aromáticos (LOBO et al., 2005). Portanto, quanto maior a razão entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , maior a quantidade de anéis aromáticos; a diminuição de I_D/I_G , portanto, indica aumento na desordem do filme, evidenciando a presença de uma quantidade maior de carbonos sp^3 (LOBO et al., 2005). Por sua vez, a inclinação da curva é um indicativo do grau da quantidade de hidrogênio presente no filme, sendo esta quantidade calculada através da razão entre a inclinação da curva e a intensidade da banda G, m/I_G (CASIRAGHI et al., 2005).

Figura 16 - Espectros Raman deconvoluídos, obtidos nas análises dos filmes de DLC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como é possível observar na Tabela 6, as amostras J-DLC e L-DLC apresentaram valores similares tanto de posição das bandas D e G quanto da relação I_D/I_G . Além disso, os filmes apresentaram aproximadamente 36% de H, sendo ambos classificados como DLCH (diamond-like a-C:H) (CASIRAGHI et al., 2005). Desse modo, é possível concluir que as topografias iniciais das amostras não afetaram a estrutura do filme de DLC depositado, como observado por SOPRANO et al. (2018).

Tabela 6 - Parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros Raman.

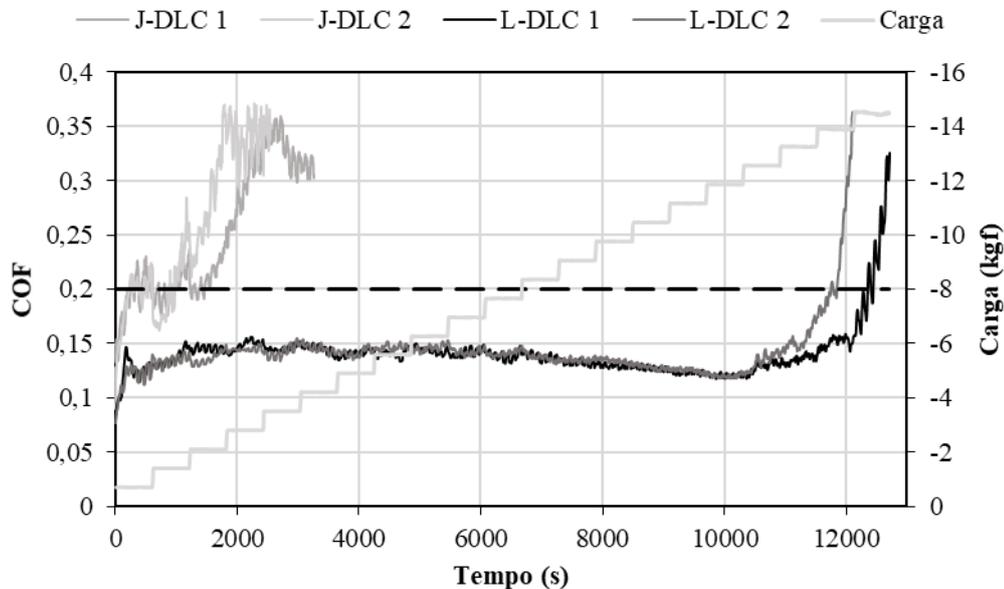
Amostras	Banda D	Banda G	I_D/I_G	%H
J-DLC	$1378,7 \pm 2,7$	$1576,9 \pm 1,2$	$0,70 \pm 0,02$	$35,21 \pm 1,67$
L-DLC	$1382,9 \pm 1,6$	$1574,7 \pm 1,5$	$0,71 \pm 0,02$	$37,43 \pm 1,02$

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3 Comportamento tribológico

As curvas obtidas nos ensaios tribológicos de durabilidade estão exibidas na Figura 17, onde foram observados comportamentos distintos para as amostras jateadas e lixadas.

Figura 17 - Curvas de durabilidade dos filmes de DLC, obtidas nos ensaios tribológicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos ensaios, as amostras L-DLC apresentaram comportamento tipicamente observado em amostras com filme de DLC. Ao iniciar o ensaio, houve uma pequena variação do coeficiente de atrito (COF). Logo este foi estabilizado, entre a segunda e a terceira aplicação de carga, mantendo-se estável por aproximadamente 18 aplicações de carga. Durante o regime estável, o COF variou entre 0,15 e 0,12. Esses baixos valores de atrito são atribuídos à formação de uma tribocamada grafitica entre o filme de DLC e o contra-corpo (SOPRANO et al., 2018). Na sequência do ensaio, o coeficiente de atrito começou a oscilar e aumentar, ultrapassando o limite de autolubricidade ($COF = 0,2$) à aproximadamente 135 N de carga aplicada.

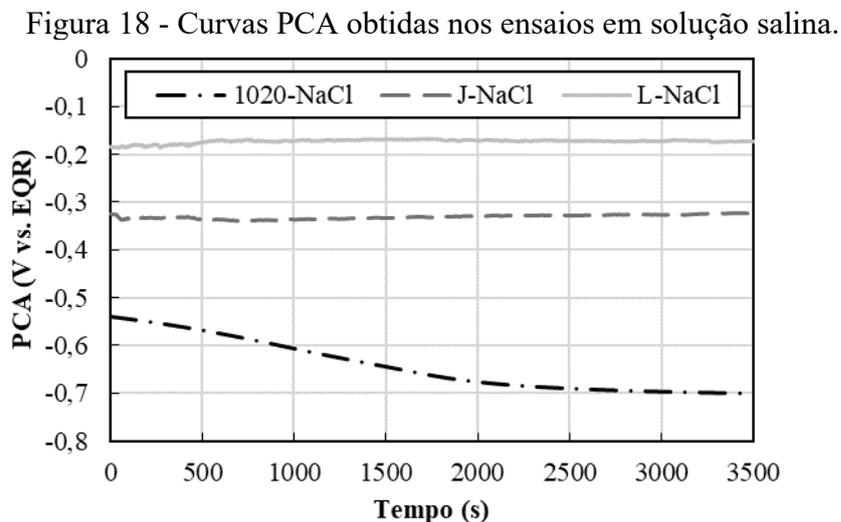
Esse comportamento, no entanto, não foi observado em J-DLC. Diferentemente de L-DLC, as amostras jateadas não apresentaram estabilização do COF. Este variou entre 0,18 e 0,25 nas primeiras duas aplicações de carga, e elevou-se para 0,35 logo após a aplicação da terceira carga. Desse modo, evidencia-se que as amostras jateadas não apresentam característica de autolubricidade após deposição do filme de DLC. Esse comportamento é decorrente da não formação de uma tribocamada e do elevado desgaste do contra-corpo, devido à elevada rugosidade da superfície (SOPRANO et al., 2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Nessa seção, serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de corrosão para as amostras de topografia lixada e de topografia jateada, após o tratamento de nitretação e deposição de DLC. Foram utilizadas uma solução salina e em uma solução de suor artificial como meios corrosivos. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados apresentados por uma amostra padrão de aço SAE 1020, polida e sem revestimento.

4.2.1 Resistência à corrosão em solução salina

Por meio de ensaios de potencial de circuito aberto, expostos na Figura 18, foi possível realizar uma avaliação inicial do comportamento corrosivo termodinâmico das amostras em meio à solução salina. Como observado no gráfico, 1020-NaCl partiu de um potencial inicial em torno de $-0,50 V_{ECS}$, atingindo equilíbrio em um potencial mais ativo de aproximadamente $-0,70 V_{SCE}$. As amostras J-NaCl e L-NaCl não apresentaram grande variação de potencial entre o início e o final do ensaio, com J-NaCl permanecendo em torno de $-0,32 V_{SCE}$ e L-NaCl em torno de $-0,17 V_{SCE}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

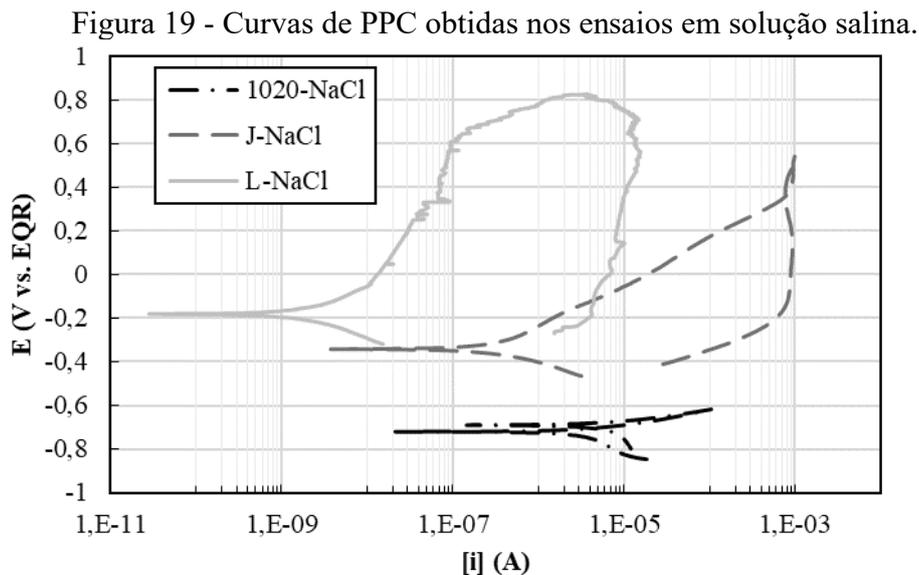
Os potenciais de equilíbrio mais nobres de J-NaCl e de L-NaCl indicam menor susceptibilidade à corrosão em meio salino após o tratamento de nitretação e deposição de DLC.

Do mesmo modo, os resultados demonstram influência da topografia da amostra na sua resistência a corrosão, sendo a topografia lixada menos suscetível que a jateada.

Como avaliado por TATO e LANDOLT (1998), as condições de deposição de filmes finos podem resultar em defeitos nestes, através dos quais o material pode ser atacado. Desse modo, podemos relacionar o potencial de corrosão com a área exposta do substrato. Os resultados podem indicar, portanto, que o filme de DLC depositado na superfície de J-NaCl possui uma maior quantidade de defeitos que o depositado em L-NaCl.

As curvas obtidas com os ensaios de polarização potenciodinâmica em solução salina estão expostas na Figura 19. Foram extraídos, através de extrapolação de Tafel, os parâmetros de potencial de corrosão (E_{corr}) e de corrente de corrosão (i_{corr}), considerando que o substrato sofre corrosão homogênea. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7.

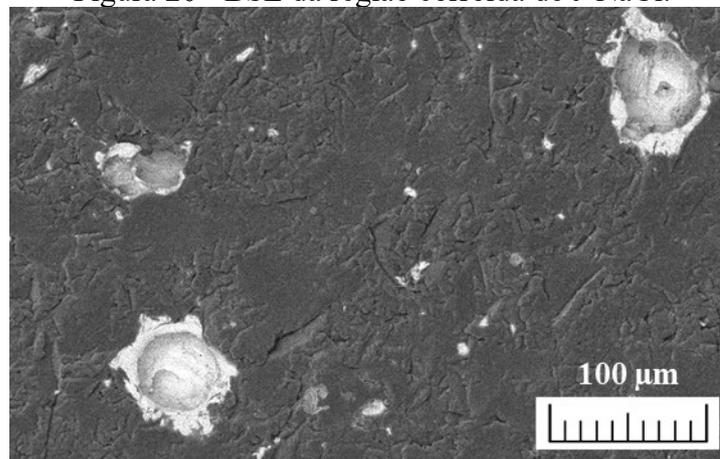
Assim como avaliado nos ensaios de PCA, as amostras revestidas apresentaram E_{corr} mais nobres, sendo os valores de L-NaCl superiores aos de J-NaCl. Além disso, as amostras tratadas apresentaram i_{corr} menores que as amostras não tratadas: 1020-NaCl apresentou i_{corr} de $9,22E^{-7}$ A, enquanto J-NaCl apresentou valores mais baixos, de $4,64E^{-7}$ A. L-NaCl apresentou valores ainda menores, com i_{corr} de $3,15E^{-8}$ A, aproximadamente 50 vezes menor que de 1020-NaCl, confirmando novamente a eficiência dos filmes depositados na inibição da corrosão do substrato.



Além dos parâmetros E_{corr} e i_{corr} , é possível observar que o formato das curvas de PPC são diferentes para as amostras revestidas, o que sugere um mecanismo de corrosão diferente

que o das amostras que não passaram pelo tratamento. Nas amostras revestidas por DLC, há um aumento gradual da densidade de corrente com o aumento da polarização anódica após o E_{corr} , o que não acontece nas amostras sem revestimento. Esse aumento ocorre em menor intensidade na L-DLC em relação à J-DLC. Segundo BOBZIN et al., (2013), a corrente medida na polarização anódica é atribuída à interação do meio corrosivo com áreas expostas do substrato. O aumento gradual da densidade de corrente na polarização anódica deve ser interpretado, por tanto, como um indicador da dissolução do substrato em defeitos do revestimento. Com o aumento do potencial, defeitos cada vez menores são ativados, gerando aumento da densidade de corrente. A Figura 20 exhibe uma região atacada de J-NaCl.

Figura 20 - BSE da região corroída de J-NaCl.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As regiões de aumento gradual de corrente nos ensaios das amostras revestidas não devem, portanto, ser interpretadas como uma região de passividade, típica de aços inoxidáveis, mas sim como uma característica da proteção à corrosão decorrente do revestimento. Ademais, esse aumento gradual da densidade de corrente aconteceu em menor intensidade na L-NaCl em relação à J-NaCl, o que indica um menor número ou uma menor susceptibilidade à corrosão nos defeitos presentes no revestimento de L-NaCl.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos nos ensaios eletroquímicos em solução salina.

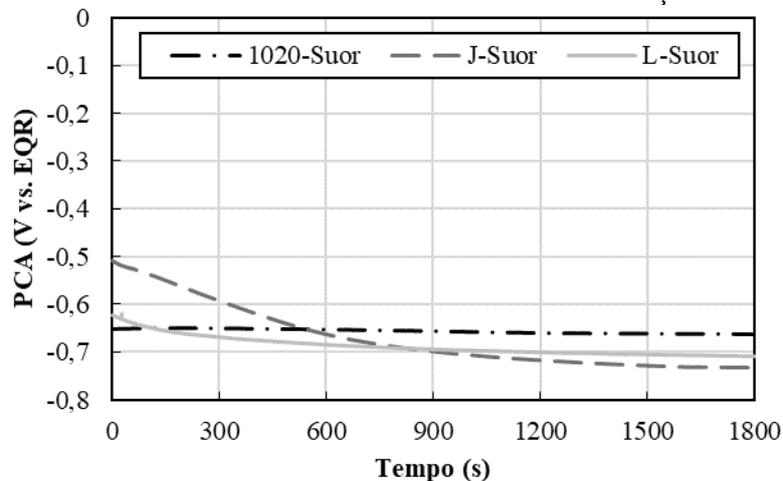
Condição	PCA (V vs SCE)	E_{Corr} (V vs SCE)	i_{Corr} (A)
1020-NaCl	$-0,695 \pm 0,009$	$-0,721 \pm 0,001$	$9,2E^{-7} \pm 1,6E^{-7}$
J-NaCl	$-0,372 \pm 0,070$	$-0,402 \pm 0,087$	$4,6E^{-7} \pm 3,7E^{-7}$
L-NaCl	$-0,284 \pm 0,117$	$-0,289 \pm 0,111$	$2,1E^{-8} \pm 3,2E^{-8}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Resistência à corrosão em solução salina de suor artificial

Além da resistência à corrosão em meio à solução salina, foram avaliados os comportamentos das amostras em meio à uma solução de suor artificial. Através de ensaios de PCA, expostos na Figura 21, foi observado que as amostras revestidas apresentaram potenciais mais nobres no início dos ensaios, mas partiram para potenciais mais ativos com no decorrer do experimento.

Figura 21 - Curvas de PCA obtidas nos ensaios em solução de suor artificial.



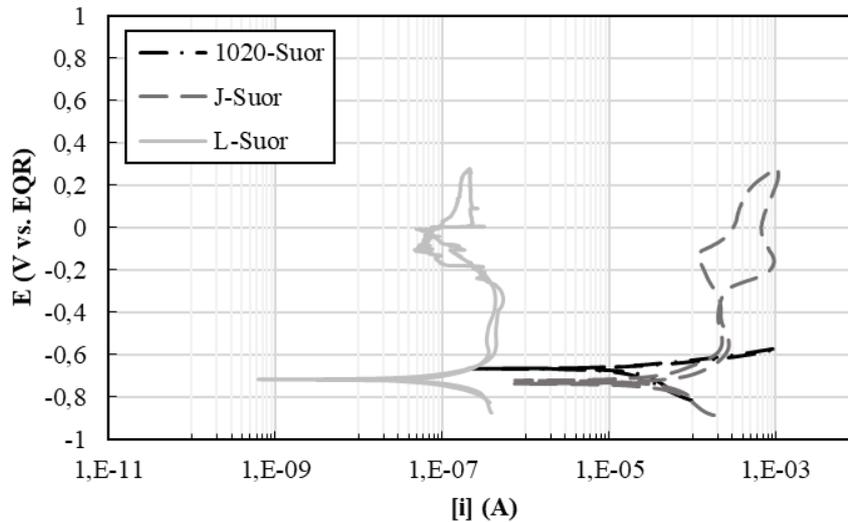
Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que os potenciais de equilíbrio encontrados para as amostras não tratadas e tratadas foram semelhantes, porém o comportamento das amostras revestidas durante o ensaio foi diferente. As amostras sem revestimento (1020-Suor) não apresentaram grande variação de potencial, permanecendo em um potencial de equilíbrio em torno de $-0,67 V_{SCE}$. L-Suor, por outro lado, partiu de um potencial mais nobre de $-0,62 V_{SCE}$, atingindo equilíbrio em um potencial mais ativo de $-0,72 V_{SCE}$. A variação foi ainda maior em J-Suor, que partiu do potencial mais passivo de $-0,50 V_{SCE}$ para o potencial de equilíbrio mais ativo entre as amostras, de $-0,73 V$.

O comportamento de redução e estabilização do PCA nas amostras revestidas é explicado por FENILI et al., (2017). O estudo aponta que durante o ensaio são gerados produtos de corrosão devido à interação do substrato de ferro com o meio corrosivo. Nas amostras revestidas, o filme de DLC age como uma barreira na superfície, impedindo a dissolução dos produtos gerados na reação, e o acúmulo destes diminui a área disponível para a evolução da corrosão.

A formação dessa camada protetora também pode ser observada nos ensaios de PPC, exibidos na Figura 22. As amostras L-Suor e J-Suor apresentaram uma região passiva após a região ativa, entre -0,6 V e 0,2 V. Essas regiões não apresentaram aumento significativo de corrente com o aumento do potencial aplicado, o que indica formação de uma camada passiva, diferente do mecanismo observado em L-NaCl e J-NaCl. Assim como 1020-NaCl, as amostras de 1020-Suor não apresentaram formação de uma camada protetora.

Figura 22 - Curvas de PPD obtidas nos ensaios em solução de suor artificial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como nos ensaios realizados em meio salino, as amostras de L-Suor apresentaram as menores i_{corr} , com valores próximos de $7,85E^{-7}$ A. J-Suor, no entanto, apresentou correntes de corrosão mais altas que 1020-Suor, indicando uma maior taxa de corrosão. Esse comportamento indica que a topografia da amostra exerceu grande influência na resistência à corrosão do material em solução de suor artificial. Os parâmetros eletroquímicos obtidos com os ensaios estão expostos na Tabela 8.

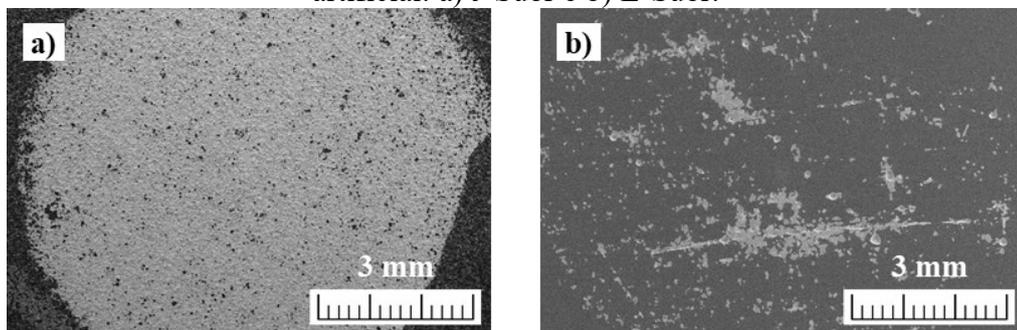
Tabela 8 - Parâmetros obtidos nos ensaios eletroquímicos em solução de suor artificial.

Condição	PCA (V vs SCE)	E_{Corr} (mV vs SCE)	i_{Corr} (A)
1020-Suor	$-0,668 \pm 0,001$	$-0,671 \pm 0,001$	$9,4E^{-6} \pm 2,9E^{-6}$
J-Suor	$-0,727 \pm 0,009$	$-0,731 \pm 0,007$	$4,8E^{-5} \pm 1,5E^{-5}$
L-Suor	$-0,716 \pm 0,005$	$-0,722 \pm 0,005$	$7,9E^{-7} \pm 7,7E^{-7}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 23 exibe imagens de SE da região de ensaio de J-Suor e L-Suor, após os testes de corrosão. É possível observar que o substrato metálico se encontra quase que inteiramente exposto após o ensaio, evidenciando intensa degradação do revestimento após o contato de J-Suor com a solução de suor artificial. Em L-Suor, foi possível observar uma menor quantidade de regiões nas quais a amostra foi atacada e o substrato metálico foi exposto, o que demonstra a melhor resistência do filme depositado no substrato lixado.

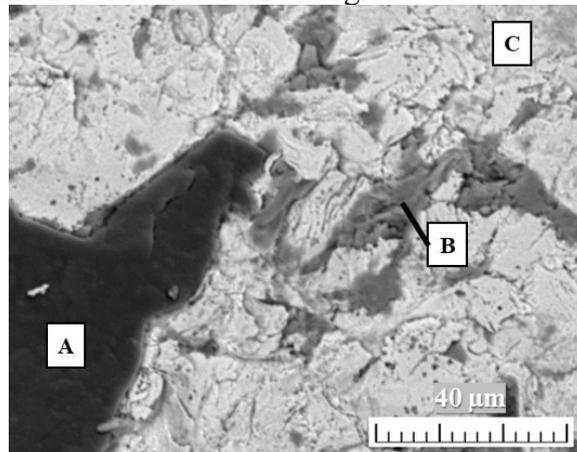
Figura 23 - Superfície das amostras revestidas após os ensaios de corrosão na solução de suor artificial: a) J-Suor e b) L-Suor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da visualização por BSE da região atacada, exibida na Figura 24, foi possível identificar três regiões de composição química diferentes, que foram analisadas por EDX. A região A representa o filme as partes não degradadas do filme, sendo compostas principalmente de carbono. A região B é composta principalmente de Si e O, indicando a formação de óxidos abaixo do filme de DLC, e o substrato exposto é representado pela região C, composta majoritariamente de óxidos e nitretos de ferro. Os resultados obtidos por EDS estão detalhados na Tabela 9.

Figura 24 - Análise BSE da região atacada de J-Suor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

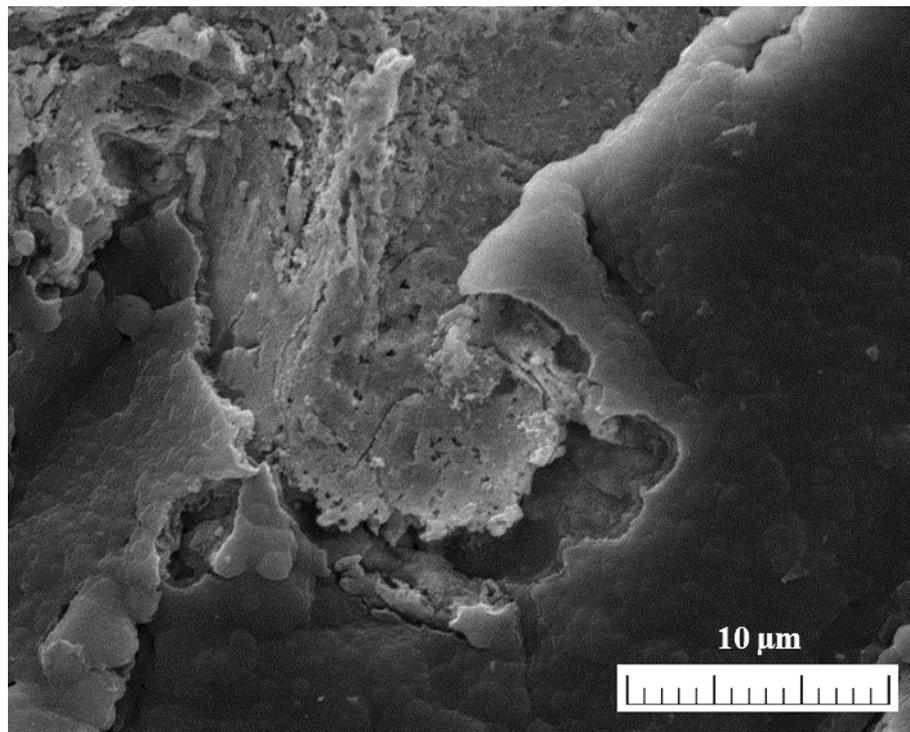
Tabela 9 - Resultados da análise de EDS de diferentes áreas da região corroída pela solução de suor artificial.

Região	%at Fe	%at C	%at Si	%at O	%at N
A	4,62 %	88,73 %	2,18 %	4,47 %	-
B	2,16 %	-	26,73 %	66,17 %	-
C	46,26 %	19,02 %	0,60 %	19,74 %	13,43 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

A morfologia das regiões onde o filme foi degradado indicam que houve o deslocamento do revestimento, como exibido na Figura 25. Acredita-se que este tenha ocorrido devido à formação de produtos de corrosão abaixo do filme depositado, evidenciado pelas regiões com grande quantidade de oxigênio, o que pode ter gerado tensões, causando o deslocamento. No entanto, testes adicionais seriam necessários para comprovar o mecanismo de degradação do material revestido em contato com a solução de suor artificial.

Figura 25 - Região corroída da amostra J-Suor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Após o desenvolvimento do trabalho e da análise dos resultados obtidos com os ensaios realizados, chegou-se às seguintes conclusões quanto à influência da nitretação e deposição de DLC na resistência à corrosão do aço 1020 em soluções de suor artificial e NaCl:

- Os filmes de DLC depositados em superfícies de topografia diferentes apresentam características estruturais similares, mas morfologia e quantidade e quantidade de defeitos diferentes;
- A deposição de filmes de DLC melhoram a resistência à corrosão do aço SAE 1020 tanto em solução salina quanto em solução de suor artificial;
- A resistência à corrosão em meio salino das amostras revestidas por DLC é dependente da quantidade de defeitos presentes no filme;
- As amostras revestidas por DLC apresentam uma região passiva quando ensaiadas em suor artificial como meio corrosivo;
- A solução de suor artificial degradou as amostras revestidas mais intensamente que a solução salina.

Desse modo, sugere-se a continuidade do estudo da resistência à corrosão do aço revestido por meio dos seguintes tópicos:

- Aprofundar o estudo da resistência à corrosão dos filmes de DLC em suor artificial através de outras técnicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Analisar química e estruturalmente os produtos de corrosão gerados após a caracterização eletroquímica, por meio de técnicas como difração de raios-x e fluorescência de raios-x;
- Avaliar a resistência à corrosão dos filmes de DLC em outros eletrólitos;

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, Flávio de Oliveira. **Efeito da porosidade e dos tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação na resistência à corrosão de ferro puro sinterizado e tratado via plasma**. 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 87: Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química**. Rio de Janeiro, RJ.
- BOBZIN, Kirsten et al. Behavior of DLC coated low-alloy steel under tribological and corrosive load: Effect of top layer and interlayer variation. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 215, p. 110–118, 2013.
- CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. In: DIAMOND AND RELATED MATERIALS 2005, **Anais...** [s.l: s.n.]
- DONNET, Christophe; ERDEMIR, Ali. Diamond-like carbon films: A historical overview. In: **Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. [s.l.] : Springer US, 2008. p. 1–10.
- FENILI, Cleber Pereira et al. Corrosion resistance of low-carbon steel modified by plasma nitriding and diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 80, p. 153–161, 2017.
- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2011.
- GERHARDUS, Koch et al. **International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies StudyNACE International**. Houston, TX.
- HUTCHINGS, Joanne et al. Rapid Raman microscopic imaging for potential histological screening. In: (Anita Mahadevan-Jansen et al., Eds.) 2008, San Jose, CA. **Anais...** San Jose, CA: SPIE, 2008. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.786440>>. Acesso em: 27 nov. 2019.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3160: Watch-cases and accessories — Gold alloy coverings**. Genebra.
- LAMIM, Thiago de Souza et al. Plasma carburizing of sintered pure iron at low temperature. **Materials Research**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 320–327, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000200320&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 22 dez. 2017.
- LIND, Sven E. Corrosion of metals by human sweat and its prevention. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 12, n. 9, 1972.
- LOBO, A. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista**

Brasileira de Aplicações de Vácuo, [s. l.], v. 24, 2005.

MARTIN, Peter. **Introduction to surface engineering and functionally engineered materials**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2011. v. 74

MARTINS FERREIRA, Carlos Alberto. **Estudo da corrosão pelo solo – avaliação da corrosividade de amostras de solo do Continente Antártico e da Região Sudeste do Brasil**. 2005. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2005.

MARTINU, L.; ZABEIDA, O.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. In: **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2010. p. 392–465.

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

NAKAMURA, Takako; OHANA, Tsuguyori. Photochemical modification of DLC films with oxygen functionalities and their chemical structure control. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 33, p. 16–19, 2013.

PANOSSIAN, Zehbour. **Manual corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. Baruer: AES Eletropaulo, 1993.

PAPAVINASAM, Sankara. Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. In: **Techniques for Corrosion Monitoring**. Cambridge: Elsevier Inc., 2008. p. 49–85.

PAVANATI, Henrique Cezar; CARDOSO, Rodrigo Perito. **Aspectos básicos sobre plasmas DC fracamente ionizados** Florianópolis, SC, 2009.

POPOV, Branko N. Basics of Corrosion Measurements. In: **Corrosion Engineering**. [s.l.] : Elsevier, 2015. p. 181–237.

REIS, R. F.; SCHREINER, W. H.; BORGES, P. C. Nitretação do aço inoxidável AISI 316L a altas temperatura: influência na camada nitretada. **Revista Brasileira de aplicações de vácuo**, [s. l.], v. 25, p. 183–187, 2006.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X02000050>>. Acesso em: 23 set. 2019.

SHIOGA, Pedro Henrique Teshima et al. Effects of different plasma nitrided layers on the tribological performance of DLC coatings. **Materials Research**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 1180–1188, 2016.

SONG, Y. W.; SHAN, D. Y.; HAN, E. H. Corrosion behaviors of electroless plating Ni-P coatings deposited on magnesium alloys in artificial sweat solution. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 2009–2015, 2007.

SOPRANO, Pedro Besen et al. Effect of soft substrate topography on tribological behavior of multifunctional DLC coatings. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 8, 2018.

TATO, W.; LANDOLT, D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium and titanium nitride on brass. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 145, n. 12, p. 4173–4181, 1998.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: edUSP, 2003.

YANG, Lietai. **Techniques for Corrosion Monitoring**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.