



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



LÁZARO ALEIXO DOS SANTOS

PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE FILMES DE DLC (*Diamond-Like Carbon*) ELETRODEPOSITADOS SOBRE LIGAS DE AA2024-T3

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LÁZARO ALEIXO DOS SANTOS

PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE FILMES DE DLC (*Diamond-Like Carbon*) ELETRODEPOSITADOS SOBRE LIGAS DE AA2024-T3

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Sílvia Margonei Mesquita Tamborim
Orientadora

Porto Alegre, 2018

Santos, Lázaro Aleixo dos.

Propriedades anticorrosivas de filmes de DLC (diamond-like carbon) eletrodepositados sobre ligas AA2024-T3.

126 f.: 73 figs., 5 tabs.

Dissertação de Mestrado em Química, Área de concentração: Eletroquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Silvia Margonei Mesquita Tamborim.

1. DLC. 2. Eletrodeposição. 3. AA2024-T3, 4 Corrosão.

LÁZARO ALEIXO DOS SANTOS

PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE FILMES DE DLC (Diamond-Like Carbon) ELETRODEPOSITADOS SOBRE LIGAS DE AA2024-T3

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Química – PPGQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Eletroquímica

Porto Alegre 02 de Março de 2018

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti
PPGE3M / UFRGS

Profa. Dra. LelizTicono Arenas
PPGQ / UFRGS

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias
PPGQ / UFRGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me ajudado desde quando eu cogitei vir pra Porto Alegre, por estar ao meu lado nessa trajetória que foi o Mestrado.

Agradeço à minha mãe Luziene, por ter me dado todo o apoio possível, me dando calma nos momentos difíceis e sempre orando por mim. Mãe, sem seu apoio, não teria alcançado nada do que alcancei nestes anos. Também agradeço a minhas irmãs que sempre torceram por mim.

À minha orientadora, professora Silvia Tamborim, que aceitou me orientar em um momento extremamente conturbado, e foi extremamente competente, paciente e humana, tendo feito muito além do que é esperado para uma orientadora. Professora, sem o seu esforço e trabalho este trabalho não estaria feito e provavelmente eu não conseguiria ter um trabalho para apresentar (e nem um título de mestrado). Muito obrigado pelo seu trabalho e humanidade.

A todos meus amigos e colegas do K125, em especial minha colega de laboratório Silvia Rosane Rodrigues e o professor Tiago Falcade, que foram de extrema importância tanto para este trabalho quanto para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos, espalhados por vários lugares do mundo: aqui no Rio Grande do Sul, Minas, Espírito Santo, Bahia, Brasília, Colômbia, França, Costa Rica... Muito obrigado por estarem perto, mesmo que geograficamente distantes, para me darem todo o apoio que eu precisei.

Aos professores do PPGQ que de fato acreditaram em mim e que foram de fato importantes para a minha formação.

Aos que direta ou indiretamente contribuíram nesse trabalho.

A CAPES pelo investimento na pesquisa.

A UFRGS e ao Instituto de Química pela oportunidade.

Em resumo, quero agradecer a todas as pessoas que estão na minha vida, a todos os meus amigos e companheiros que me acompanharam tanto nos momentos de lágrimas mas também me acompanharam nos momentos de alegria.

Muito Obrigado!

“Não existe meio de verificar qual é a boa decisão, pois não existe termo de comparação. Tudo é vivido pela primeira vez e sem preparação. Como se um ator entrasse em cena sem nunca ter ensaiado. Mas o que pode valer a vida, se o primeiro ensaio da vida já é a própria vida? É isso que faz com que a vida pareça sempre um esboço. No entanto, mesmo ‘esboço’ não é a palavra certa porque um esboço é sempre um projeto de alguma coisa, a preparação de um quadro, ao passo que o esboço que é a nossa vida não é o esboço de nada, é um esboço sem quadro.” Milan Kundera- A Insustentável Leveza Do Ser

RESUMO

Filmes de Carbono Tipo Diamante (DLC) foram preparados por técnica de eletrodeposição sobre ligas de alumínio AA2024-T3 utilizando etanol. A eletrólise do etanol ocorreu sob tensão constante de 1200 V ou 800 V, feita por 3, 8 e 24 h. Os filmes DLC foram caracterizados por espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Os filmes DLC eletrodepositados são compostos por grãos pequenos e compactos e parecem ser uniformes, suaves e homogêneos com uma estrutura influenciada pelo tempo e tensão aplicada.

Os espectros XPS dos filmes preparados indicaram que o carbono e o oxigênio são os principais constituintes.

Os espectros Raman dos filmes mostraram a presença de dois picos localizados em 1373 e 1574 cm^{-1} , relativos aos picos D e G, com proporção das alturas dos picos I_D/I_G de 0,71, o que confirmaram a formação do filme DLC. Esses espectros confirmaram a natureza amorfa de todos os filmes DLC depositados. O comportamento eletroquímico mostra uma tendência de bloqueio dos poros com aumento do tempo de imersão (1h até 30 dias) em solução de NaCl 0,05 molL^{-1} na película DLC (eletrodepositada a 1200V em 24 horas), o que mostra uma pseudo-resistência devido aos produtos de corrosão nos poros do filme DLC.

Palavras-chave: DLC, eletrodeposição, AA2024-T3, corrosão.

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films were prepared by electrodeposition technique on AA2024-T3 aluminum alloy in ethanol. Electrolysis of ethanol under constant voltage of 1200 V or 800 V is made by 3, 8 and 24 h. The DLC films were characterized by Raman spectroscopy, X-ray photoemission spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (MEV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The electrodeposited DLC films composed of small and compact grains and seem to be uniform, smooth and homogeneous with a structure influenced by the time and voltage applied.

The XPS spectra of the prepared films indicated that carbon and oxygen are their main composition.

Raman spectra of films showed the presence of two peaks located at 1373 and 1574 cm^{-1} related to the D and G peaks, and they have the proportion of peak heights I_D/I_G equal to 0,71, which confirmed the formation of DLC film. These spectra confirmed the amorphous nature of all deposited DLC films. The electrochemical behavior shows a character of pores blockage with increase of immersion time (1h until 30 days) in 0,05 molL^{-1} NaCl solution of DLC film (electrodeposited at 1200 V by 24 hours) which shows a pseudo resistance due to corrosion products into pores of DLC film.

Keywords: DLC, Eletrodeposition, AA2024-T3, Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações de artigos científicos sobre camadas de carbono tipo diamante de 1999 até 2017.....	7
Figura 2: Estrutura eletrônica do átomo de carbono no estado padrão.....	8
Figura 3: Hibridização sp^3 dos orbitais do átomo de carbono. Mudança da valência eletrônica: do estado divalente do estado padrão para o estado tetravalente do estado hibridizado.....	8
Figura 4: Densidade eletrônica de contorno do orbital sp^3 (A), representação da nuvem eletrônica ao redor do orbital sp^3 (B), eixos de hibridização tetraédrica dos quatro orbitais hibridizados sp^3 do átomo de carbono (C) e representação tridimensional das ligações covalentes sp^3 no diamante.....	10
Figura 5: Estrutura molecular tetraédrica oriunda da hibridização do carbono sp^3	11
Figura 6: Estrutura cristalina do grafite.....	12
Figura 7: Estrutura molecular tetraédrica oriunda da hibridização do carbono sp^2	12
Figura 8: Diagrama de fases do carbono.....	13
Figura 9: Diagrama de fases ternário das ligações amorfas carbono-hidrogênio..	14
Figura 10: Proporção de ligações hibridizadas sp^3 e sp^2 nas camadas DLC em função do conteúdo de hidrogênio.....	16
Figura 11: Ilustração esquemática da técnica IBAD.....	19

Figura 12: Ilustração esquemática dos eletrodos na técnica de PECVD.....	20
Figura 13: Ilustração esquemática da Deposição química em fase vapor assistida por plasma/PECVD.....	21
Figura 14: Modelo esquemático de célula utilizada em eletrodeposição.....	23
Figura 15: Representação esquemática das reações eletroquímicas gerais durante a eletrodeposição de DLC.....	24
Figura 16: Dependência da densidade de corrente com a constante dielétrica dos líquidos orgânicos a 2000 V.....	26
Figura 17: Diagrama esquemático da utilização das ligas de alumínio em aeronaves.....	29
Figura 18: Diagramas de fases binário alumínio – cobre, alumínio – magnésio e cobre – magnésio.....	30
Figura 19: Imagem de elétrons retroespalhados de uma seção transversal da liga após imersão em 1,5 mol.L ⁻¹ : região de perfil e região de dissolução seletiva da fase S ampliada.....	33
Figura 20: Imagens de elétrons retroespalhados (a) da região de dissolução seletiva; (b) distribuição das partículas de cobre (pontos pretos) e (c) diagrama esquemático dos constituintes remanescentes da fase S.....	34
Figura 21: Reconstrução volumétrica em 3 dimensões da liga de AA2024-T3 após imersão em NaCl 1,5 molL ⁻¹ da fase S remanescente e das partículas de cobre.....	35
Figura 22: Processos de laminação de ligas de alumínio 2024-T3 com fibra de vidro.....	36

Figura 23: Representação esquemática do desgaste adesivo.....	38
Figura 24: Representação esquemática de um desgaste abrasivo.....	38
Figura 25: Representação esquemática de desgaste por fadiga.....	39
Figura 26: Representação esquemática de desgaste corrosivo.....	39
Figura 27: Tipos de contatos tribológicos.....	41
Figura 28: Modelo da dupla camada elétrica de Bockris perfis de concentração versus distância do eletrodo.....	42
Figura 29: Diagrama de fasores para uma voltagem alternada $E(t) = \Delta E \sin \omega t$	43
Figura 30: Diagrama do fasor mostrando a relação entre o sinal de voltagem aplicado e corrente alternada a uma frequência ω	44
Figura 31: Diagrama do fasor mostrando a relação entre a corrente alternada e o potencial em um capacitor puro.....	45
Figura 32: (A) Diagrama do fasor mostrando a relação entre a corrente e a voltagem para um circuito em série do tipo RC. (B) Diagrama do vetor de impedância derivado do diagrama do fasor em (A).....	46
Figura 33: Diagramas de Nyquist perfil de uma resistência em série com uma capacitância em paralelo.....	47
Figura 34: Diagrama de Bode de um circuito RC em série.....	47
Figura 35: Diagrama de Bode de um circuito RC em paralelo.....	48
Figura 36: Demonstração de impedâncias em paralelo e em série.....	48

Figura 37: Modelo de série simples que descreve uma célula eletroquímica, formada por uma resistência R_e , uma impedância Z_1 e uma impedância Z_2 que contém vários sub-elementos.....	49
Figura 38: Circuito de Randles associado ao processo eletrodico mais simples, onde R_Ω representa a resistência do eletrólito, C_d representa a capacitância da dupla camada elétrica e Z_f representa a impedância de faradaica (a), R_s a resistência em série com a pseudocapacitância C_s , R_{ct} a resistência a transferência de carga e Z_w a impedância de Warburg.....	50
Figura 39: Esquema do mecanismo de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes)	54
Figura 40: Comparação dos espectros Raman típicos para diferentes materiais a base de carbono.....	55
Figura 41: Bandas de deslocamento Raman do C1S hibridizado sp^3 , banda G, e do C1S hibridizado sp^2 , banda G.....	56
Figura 42: Modelo esquemático de célula utilizada na eletrodeposição.....	59
Figura 43. Transiente de corrente durante a deposição dos filmes de carbono obtidos sob tensão de 800V e 1200V usando etanol como eletrólito.....	61
Figura 44: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 3h.....	63
Figura 45: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 3h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.....	63

Figura 46: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800V por 3h.....	64
Figura 47: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 3h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.....	65
Figura 48: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 8h.....	65
Figura 49: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 8h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.....	66
Figura 50: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 8h.....	66
Figura 51: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 8h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.....	67
Figura 52: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200V.....	68
Figura 53: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 24 h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.....	68

Figura 54: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 24h.....	69
Figura 55: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 24 h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.....	69
Figura 56: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (C 1S) das camadas de DLC eletrodepositadas em etanol a 1200 V por 3h (curva em azul) e a 1200 V por 24 h (curva em preto)	70
Figura 57: Espectro de Raman da superfície da liga de AA2024-T3 com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24 h.....	71
Figura 58: Microscopia eletrônica de varredura da: (a)Liga de alumínio AA2024-T3 polida; (b) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 800V durante 8h; (c) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 800V durante 24h; (d) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 1200V durante 8h;(e) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 1200V durante 24h.....	72
Figura 59: Diagramas de Nyquist e Bode da liga de alumínio 2024-T3 nua, com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h após imersão por 1 hora em NaCl 0,05 molL ⁻¹	74
Figura 60: Diagramas de Nyquist e Bode da liga de alumínio 2024-T3 nua, com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h após imersão por 10 dias em NaCl 0,05 molL ⁻¹	75
Figura 61: Diagramas de Nyquist e Bode da liga de alumínio 2024-T3nua, com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h após imersão por 16 dias em NaCl 0,05 molL ⁻¹	76

Figura 62: Diagramas de Nyquist e Bode da liga de alumínio 2024-T3nua, com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h após imersão por 23 dias em NaCl 0,05 molL ⁻¹	76
Figura 63: Diagramas de Nyquist e Bode da liga de alumínio 2024-T3nua, com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h após imersão por 30 dias em NaCl 0,05 molL ⁻¹	76
Figura 64: Esquema do mecanismo de corrosão da liga de alumínio 7056 proposto por Mansfeld.....	80
Figura 65: Mecanismo proposto do processo de eletrodeposição das camadas de DLC eletrodepositadas sobre a liga de alumínio 2024-T3 por 3, 8e 24 horas e mecanismo de corrosão das camadas de DLC eletrodepositadas a 1200V por 24 horas imersas em NaCl 0,05 molL ⁻¹	81
Figura 66: Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em NaCl 0,1 molL ⁻¹ por 8 dias sistema estático e após agitação do eletrodo a 600 rpm.....	82
Figura 67: Coeficiente de atrito versus caminho de trilha.....	83
Figura 68: imagem 2 dimensões da superfície da liga de alumínio 2024-T3 após desgaste tribológico.....	84
Figura 69: Perfil em 3 dimensões da superfície da liga de alumínio 2024-T3 após desgaste tribológico.....	85
Figura 70: Perfil de desgaste tribológicos da camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas sobre a liga de alumínio 2024-T3 coeficiente de atrito versus caminho da trilha.....	86

Figura 71: Perfil de desgaste tribológicos da camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas sobre a liga de alumínio 2024-T3 (A) coeficiente de atrito versus caminho da trilha, (B) imagem da superfície após desgaste, (C) imagem da superfície da esfera antes do desgaste e (D) imagem da superfície da esfera após desgaste.....86

Figura 72: imagem em 3 dimensões da superfície da liga de alumínio 2024-T3 com camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas após ensaio tribológico.....87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparações das principais propriedades de carbonos amorfos com materiais referência como diamante, grafite, C ₆₀ e polietileno.....	17
Tabela 2: Distribuição das partículas intermetálicas na liga de AA2024-T3.....	28
Tabela 3: Composição das ligas de alumínio.....	32
Tabela 4:Correlação entre os processos físico-químicos e os elementos de circuito elétrico.....	78
Tabela 5: Elementos de circuito equivalente da liga de alumínio 2024-T3 com camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 24 horas após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL ⁻¹	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1. <i>Objetivo Geral</i>	3
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.3 Estrutura do trabalho	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 As camadas de DLC (<i>Diamond Like Carbon</i>)	5
2.1.1 <i>Formas de obtenção</i>	17
2.2 As ligas de alumínio 2024-T3	27
2.2.1 <i>O mecanismo de corrosão das ligas AA2024-T3</i>	31
2.2.2. <i>Processos de tratamentos superficiais contra corrosão para a liga AA2024-T3</i>	35
2.2.3 <i>Tribologia das ligas de AA2024-T3</i>	37
2.4 <i>A técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica como monitoramento de processos corrosivos</i>	41
2.5 <i>Espectroscopia Raman – Princípio da técnica</i>	53
2.6 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) – Princípio da técnica</i>	56
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
3.1 Materiais	58
3.2 Pré-Tratamento das amostras	58
3.3 Eletrodeposição	59
3.4 Ensaio Eletroquímico	59
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	60
3.6 Espectroscopia Raman	60
3.7 Ensaio tribológico	60
4 RESULTADOS	61
4.1 Comportamento corrente versus tempo	61
4.2 XPS	62
4.3 Espectroscopia Raman	70

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	73
4.5.1 Efeito do tempo de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹	73
4.5.2 Efeito da rotação do eletrodo	81
4.6 Testes complementares :Tribologia	83
5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	88
6 CONCLUSÕES	90
7 SUGESTÕES	91
8 BIBLIOGRAFIA	92
ANEXO 1	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Propor novos materiais que solucionem demandas dos setores industriais automotivo e aeroespacial se tornou um diferencial perante o mundo globalizado. Diante desse contexto, surgem novas tecnologias, novos materiais e novas aplicações, baseados no fato de que processos ambientalmente corretos, ou seja, que eliminam totalmente ou reduzem consideravelmente o impacto ambiental estão em constante pesquisa.

Baseado nesse aspecto, filmes de DLC (*Diamond-Like Carbon*, que em português é nomeado como Diamante Tipo Carbono) fabricados por métodos de deposição física já estão disponíveis comercialmente, enquanto que filmes obtidos por eletrodeposição, a partir de uma solução orgânica de menor impacto ambiental e com ausência de íons provenientes de sais, ainda está em fase de pesquisa e apresenta grande potencial para a produção de filmes DLC de boa qualidade[1][2].

Os filmes de DLC tem atraído grande interesse tanto de pesquisadores quanto no ambiente industrial e tecnológico devido a importantes propriedades conferidas por ele quando usado para revestimento, como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e à corrosão, natureza bio e hemocompatível, inércia química em uma diversidade de meios, transparência óptica ao infravermelho, resistividade elétrica elevada, condutividade térmica elevada[3][4][5]. Existe uma gama de materiais denominados DLC. DLC é uma nova classe dentre os materiais carbônicos, um material metaestável amorfo e em muitos casos hidrogenado [6]–[9]. A designação DLC foi escolhida por suas propriedades serem, de certa forma, similares às do diamante, como a alta dureza, alta resistência ao desgaste, inércia química, dentre outras. Os filmes DLC, ao contrário das formas grafite e diamante, têm falta de periodicidade de longo alcance e contém uma mistura de átomos de carbono coordenados sp^3 e sp^2 , em uma rede desordenada, podendo ainda fazer ligações com H.

No ano de 1992 foram expostos por Namba[10]os primeiros relatos da tentativa de obtenção eletroquímica de filmes de diamante e DLC a partir de um líquido orgânico (etanol). Os filmes foram obtidos a temperaturas inferiores a 70 °C, com a

aplicação de altíssimos potenciais elétricos, que variaram de 500 a 1200V, diretamente sobre substrato de silício. Entretanto, não houve evidência óbvia da obtenção destes. Em 1995 Suzuki et al.[11] utilizaram uma solução de água e etilenoglicol e obtiveram carbono vítreo ou carbono grafitico desordenado.

Um ano mais tarde, Wang et al. [12] apresentaram pela primeira vez, resultados de filmes DLC produzidos a partir de metanol.

Atualmente, em nível mundial, encontram-se referências de centros de pesquisa na China, mais especificamente, no Beijing Institute of Technology [13]–[17], outro na Indian Association for Cultivation of Science (Índia)[18]–[21], no Bahabha Atomic Research Centre (Índia)[22], [23], no Lanzhou Institute of Chemical Physics (China)[24]–[26], e talvez mais alguns poucos que têm trabalhado com filmes DLC obtidos por eletrodeposição. No Brasil, segundo levantamento, há dois grupos de pesquisas que produziram filmes de DLC, um pela técnica da eletrodeposição, o LAPEC (Laboratório de Pesquisa em Corrosão) na Universidade Federal do Rio Grande do sul[1], [2], [27], [28], e outro pela técnica de deposição química por vapor no INPE (Instituto de Pesquisas Espaciais)[29], [30].

Das pesquisas geradas no INPE foi fundada em 1997 uma empresa de inovação na área de diamantes e materiais relacionados em São José dos Campos no estado de São Paulo. A CVD VALE (CNPJ: 65.478.018/0001-49) trabalha com a produção de diamantes ou carbono tipo diamante para instrumentos cirúrgicos na área da medicina e da odontologia através da técnica de deposição química de vapor por filamento aquecido ou HFCVD (do inglês *hot-filament Chemical Vapour Deposition*)[31].

Desta forma o presente projeto busca propor uma nova metodologia para a obtenção de carbono tipo diamante por eletrodeposição como uma nova alternativa economicamente vantajosa e ambientalmente correta. Além de propor a utilização de DLC para fins anticorrosivos e para resistência ao desgaste quando aplicado sobre ligas de alumínio AA2024-T3 vislumbrando sua utilização no setor aeroespacial.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma nova metodologia para obtenção de filmes de DLC baseada na eletrodeposição, utilizando etanol como eletrólito e fonte de carbono, e monitorar as propriedades anticorrosivas e de resistência ao desgaste destes materiais quando aplicados sobre ligas de alumínio 2024-T3.

1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, temos como intento produzir filmes de carbono tipo diamante (DLC) eletrodepositados sobre ligas de AA2024-T3 a partir de etanol grau absoluto, tendo como cátodo uma liga de AA2024-T3 e ânodo um eletrodo de grafite em diferentes tempos (3, 8 e 24 horas) e diferentes tensões elétricas (800 e 1200 V).

Após a eletrodeposição, os filmes de DLC foram caracterizados segundo a composição e estrutura, ou mais especificamente, segundo a proporção de carbono hibridizado sp^3 (C sp^3) em relação ao carbono hibridizado sp^2 (C sp^2) por espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Em sequência, a superfície da liga de AA2024-T3, sem e com filme de DLC, foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura.

Um dos objetivos deste trabalho foi monitorar as propriedades anticorrosivas dos filmes de DLC quando imerso em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹ em diferentes tempo de imersão através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e realizar ensaios tribológicos para avaliar a resistência ao desgaste destes filmes, como ensaios complementares aos eletroquímicos.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, disposto da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução: apresenta um breve estado da arte da pesquisa, justificando a escolha do tema e os objetivos propostos.

Capítulo 2 - A revisão bibliográfica: inclui definições e principais propriedades das ligas de alumínio 2024-T3, o processo de corrosão característico destes materiais, definição, tipos e formas de obtenção e de caracterização das camadas de DLC, além dos princípios das técnicas mais importantes utilizadas na presente dissertação como a espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia Raman e fotoelétrons de raios-X.

Capítulo 3 - Procedimentos Experimentais: descreve a metodologia empregada na preparação superficial no pré-tratamento das chapas das ligas de alumínio 2024-T3, bem como informações relevantes da eletrodeposição das camadas de DLC bem como sua caracterização por espectroscopia Raman e de fotoelétrons de raios-X, espectroscopia de impedância eletroquímica e desgastes tribológicos.

Capítulo 4- Resultados: são apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas, imagens obtidas, monitoramento do desgaste tribológico ou eletroquímico.

Capítulo 5- Discussão dos Resultados: são discutidos e concatenados os principais resultados obtidos.

Capítulo 6- Considerações Finais: apresenta as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros: apresenta orientações para trabalhos complementares dando continuação a esta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando pela descrição das formas de obtenção e principais propriedades dos filmes de DLC bem como as principais propriedades da liga de alumínio 2024-T3 frente ao processo de corrosão e desgaste. Além de salientar o papel principal das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia Raman e de fotoelétrons de raios-X frente ao monitoramento da integridade e qualidade das camadas eletrodepositadas.

2.1 As camadas de DLC (*Diamond-LikeCarbon*).

Camadas de carbono tipo diamante possuem propriedades extremamente interessantes como alta dureza, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, inércia química, biocompatibilidade, transparência óptica e alta resistência elétrica[1], [2], [7], [29], [30], [32]. Estas características são comuns também no diamante, por isso a denominação 'carbono tipo diamante'. No entanto, a estrutura do DLC não é ordenada como a grafita ou diamante, o DLC é um material baseado em carbono, amorfo e metaestável.

O DLC possui atualmente uma diversidade muito ampla de utilização, desde materiais cirúrgicos nas áreas odontológicas e médica[2][29], [30], como na indústria automobilística[32], [33].

Sistemas de injeção de combustível, pistões, pinos, engrenagens e rolamentos podem ser cobertos com um revestimento DLC com o propósito de melhorar suas propriedades mecânicas, principalmente em relação ao baixo coeficiente de fricção quando exposto a situações de desgaste [34].

Os primeiros testes de uso de revestimentos de DLC no setor automotivo foram em carros e motos de corrida em situações onde ambos têm que suportar o máximo de esforço mecânico com o máximo desempenho de leveza, ou seja, com o mínimo de peso.

A Sauber motorsport AG, construtora suíça de carros de corrida de fórmula-1 contém várias peças revestidas com DLC, tais como racks de direção, engrenagens

cônicas e guias de forquilha do seletor de engrenagem. Enquanto que a empresa Stealth-engenharia comercializa diferentes tamanhos de titânio revestido com DLC para pinos de pulso para motores de automóveis de corrida.

A empresa Balzers apresenta pinos de pulso revestidos com DLC além de vários outros itens de componentes de motor sob a marca registrada de Balinit® DLC e Balinit® hard carbon. Além destes, temos os injetores de motores à diesel, os quais tem que suportar alta carga e portanto possuem uma resiliência e eficácia tribológica superior sob denominação registrada como Balinit® DLC star[35].

Comercialmente as motos, GSX-R1000 da Suzuki, como a 2004 Kawasaki Ninja1 ZX-6RR, e provavelmente muitas outras são vendidas com tubos de garfo revestidos com DLC para reduzir o atrito e o desgaste.

Industrialmente filmes finos de carbono tipo diamante são depositados por deposição de vapor físico (do inglês *Physical Vapor Deposition* - PVD) ou deposição de vapor químico (do inglês *Chemical vapor deposition* - CVD) e suas variantes [8], [9], [33].

A química do carbono bem como as formas de deposição teve um grande avanço, principalmente nas décadas finais do século passado, devido a descobertas dos fulerenos e nanotubos de carbono, ampliando o conhecimento das formas alotrópicas do carbono e dos materiais relacionados. Também houve, paralelamente, um crescimento do interesse nas formas de carbono desordenado como é mostrado, na figura 1, o índice de publicações sobre as camadas de carbono tipo diamante.

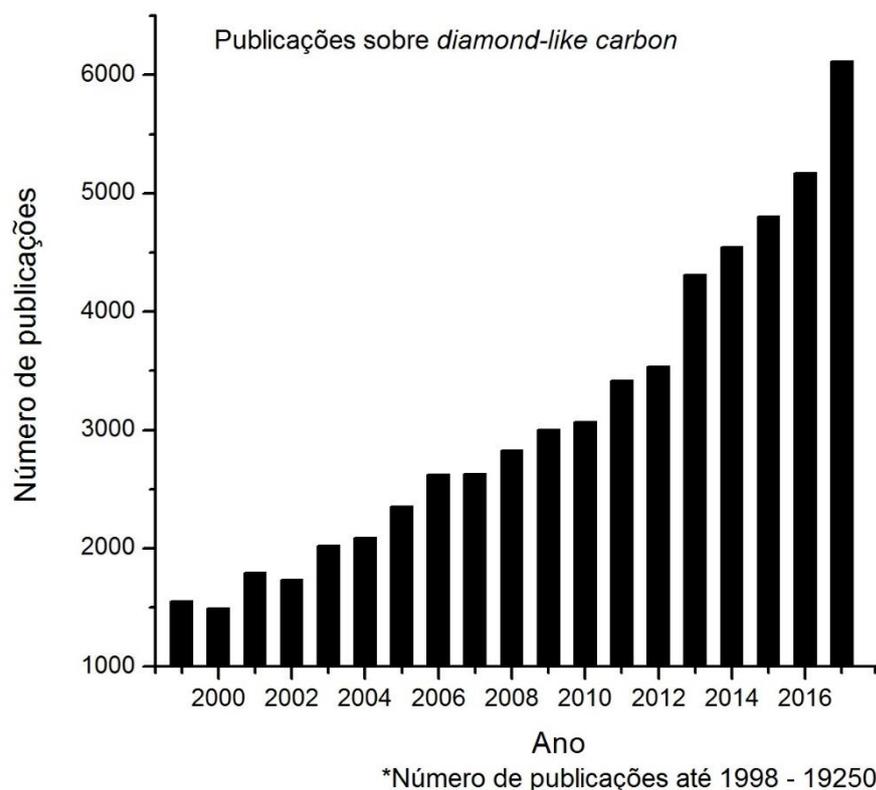
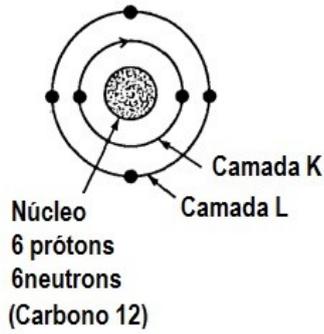


Figura 1: Número de publicações de artigos científicos sobre camadas de carbono tipo diamante.

Levantamento feito utilizando a plataforma Sciencedirect[36]

A configuração eletrônica do átomo de carbono no estado padrão é $1s^2 2s^2 2p^2$ conforme a estrutura mostrada na Figura 2 onde os elétrons encontram-se na situação de mínimo de energia, ou energeticamente mais estável[37]. A eletrovalência do carbono é de extrema importância, pois somente os elétrons da última camada são os que participam de ligações químicas oriundas de reações químicas. A configuração eletrônica como mostrada na Figura 2 origina um caráter bivalente para o átomo de carbono, desde que os dois elétrons dos orbitais 2p é que estão passíveis de participar de ligações segundo a Figura 2.

Sabe-se que carbono bivalente, ou os carbenos, são espécies instáveis que existem somente em intermediários orgânicos transientes altamente reativos enquanto que espécies estáveis se referem ao carbono com eletrovalência quatro ou tetravalente conforme a configuração eletrônica representada na Figura 3.



Elétrons camada K	Elétrons camada L			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↓	↓	
		Orbitais 2p semi-preenchidos		

OBS: As direções das setas indicam os spins dos elétrons

Figura 2: Estrutura eletrônica do átomo de carbono no estado padrão.

Adaptado de H. O. Pierson pág. 26[38].

Elétrons camada K	Elétrons camada L			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↓	↓	
Hibridização sp ³				
↓				
1s	2sp ³	2sp ³	2sp ³	2sp ³
↑↓	↓	↓	↓	↓

Figura 3: Hibridização sp³ dos orbitais do átomo de carbono. Mudança da valência eletrônica: do estado bivalente do estado padrão para o estado tetravalente do estado hibridizado.

Adaptado de H. O. Pierson, pag. 27[38]

Na hibridização sp^3 , a função de onda possui sinais negativos ou positivos separados por um nó ou superfície nodal conforme mostrado na Figura 4-A. A nuvem eletrônica no orbital atômico hibridizado sp^3 está mostrada no esquema da Figura 4-B, enquanto que a disposição espacial ao redor do átomo de carbono pode ser melhor visualizada pelos quatro orbitais sp^3 que tem mesma forma entretanto orientação diferente (Figura 4-C). A união destes vetores mostrados na Figura 4-C forma um tetraedro regular com ângulo de $109^\circ 28'$ entre eles.

A energia requerida para o átomo de carbono no estado padrão se hibridizar é de 230 kJmol^{-1} e esta energia é compensada a fim de minimizar o estado energético para o carbono formar ligações com outros átomos. Desta forma o estado hibridizado sp^3 não representa o átomo de carbono em seu estado livre mas sim o estado do átomo de carbono formando ligações com outros átomos.

A estrutura do diamante ocorre quando o átomo de carbono se une a quatro outros átomos de carbono compondo uma geometria tetraédrica como mostrado na Figura 4-D, tendo assim quatro fortes ligações interatômicas covalentes.

Propriedades como extrema dureza (o diamante é o material mais duro que existe) e condutividade elétrica extremamente baixa são resultados destas fortes ligações covalentes[37]–[39].

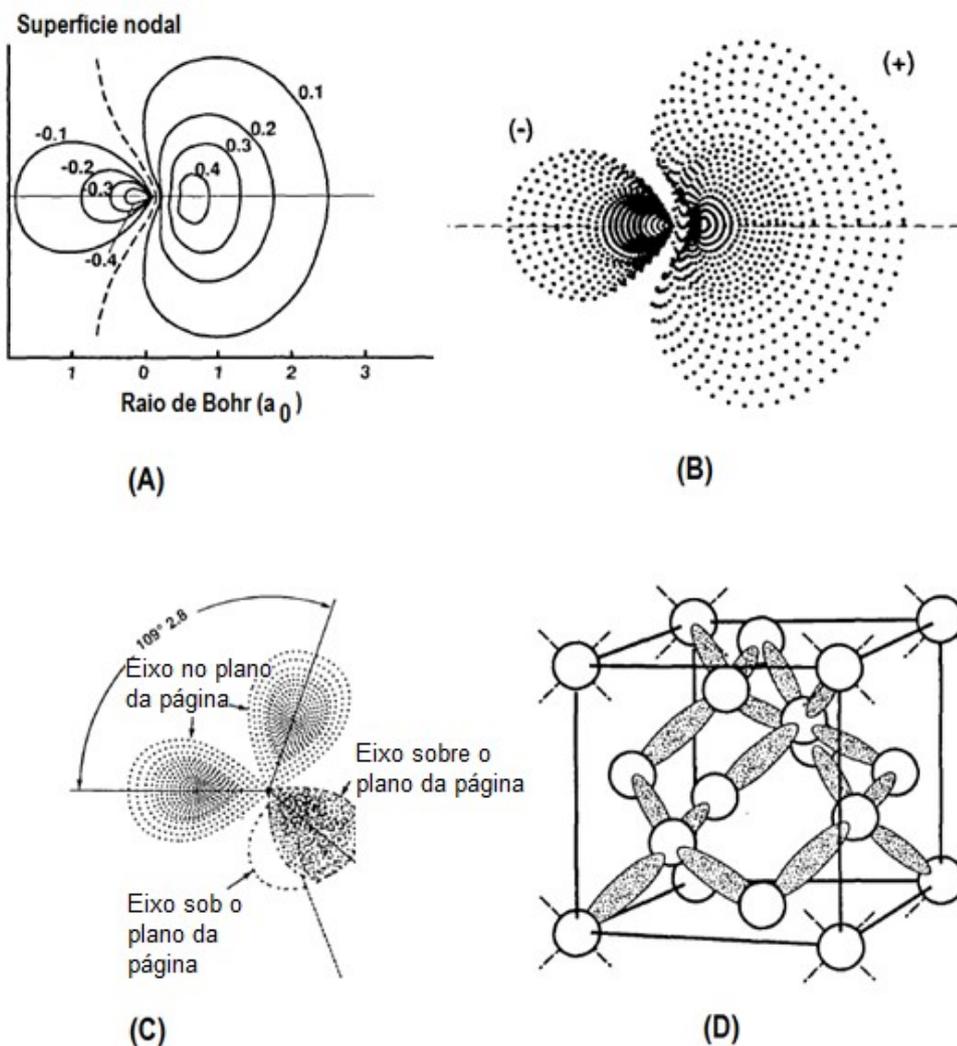


Figura 4: Densidade eletrônica de contorno do orbital sp^3 (A), representação da nuvem eletrônica ao redor do orbital sp^3 (B), eixos de hibridização tetraédrica dos quatro orbitais hibridizados sp^3 do átomo de carbono (C) e representação tridimensional das ligações covalentes sp^3 no diamante.

Adaptado de Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, H. O. Pierson, (1993) pags.28, 29, 31[38]

A forma dos orbitais hibridizados sp^3 possuem $\frac{1}{4}$ de contribuição do orbital s e $\frac{3}{4}$ de contribuição dos orbitais p (p_x , p_y , p_z), desta forma os 4 orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ originam 4 novos orbitais hibridizados sp^3 conforme ilustração na Figura 5.

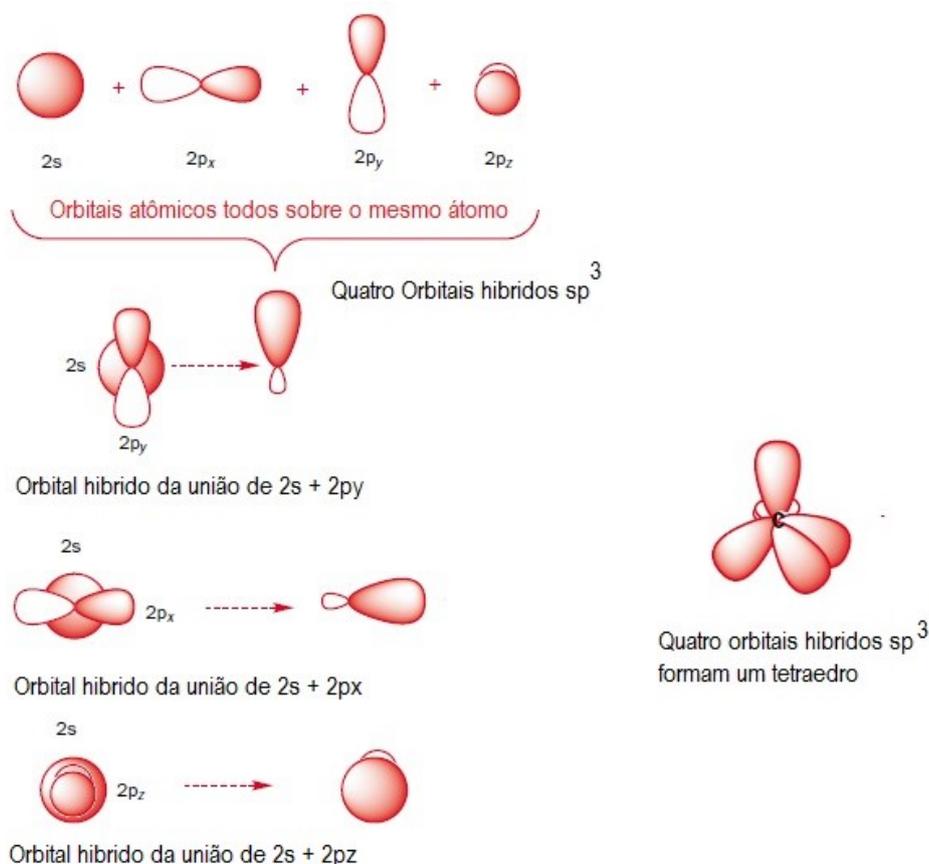


Figura 5: Estrutura molecular tetraédrica oriunda da hibridização do carbono sp^3 [37].

Adaptado de OrganicChemistry, Clayden et al. (2001) pag.105 [37]

A estrutura da grafita (Figura 6) é composta por camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal; dentro das camadas, cada átomo de carbono está ligado a três átomos vizinhos coplanares através de fortes ligações covalentes[39]. O quarto elétron de ligação participa em uma fraca ligação do tipo Van der Waals entre camadas. Como consequência dessas fracas ligações interplanares a clivagem interplanar é fácil, o que dá origem às excelentes propriedades lubrificantes da grafita. Ainda a condutividade elétrica é relativamente alta em direções cristalográficas paralelas às lâminas hexagonais.

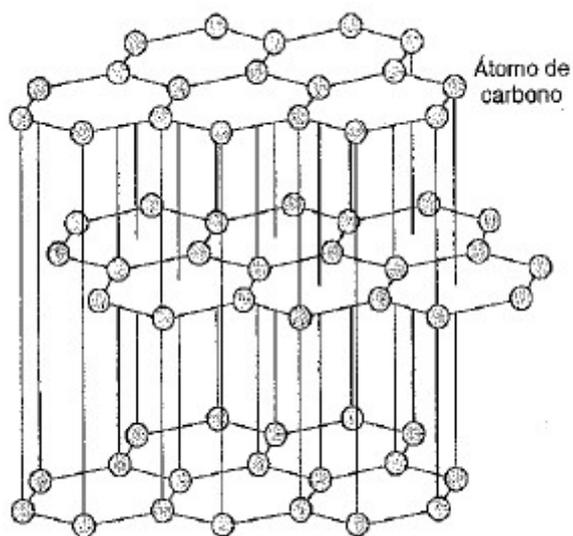


Figura 6: Estrutura cristalina do grafite[39].

Na estrutura da grafita, os carbonos possuem hibridização sp^2 , os orbitais sp^2 se dispõem no espaço na geometria trigonal plana e esses planos se ligam entre si por interações fracas do tipo forças de London (Figura 7). A combinação de cada orbital 2s do átomo de carbono com dois orbitais 2p formam 3 ligações. Ocorre a hibridização dos orbitais 2s, $2p_x$ e $2p_y$ (todos os orbitais atômicos no plano) os quais formam três orbitais atômicos hibridizados sp^2 . O orbital $2p_z$ permanece inalterado conforme mostra a Figura 7. Os orbitais sp^2 possuem 1/3 de característica do orbital s e somente 2/3 de características dos orbitais p.

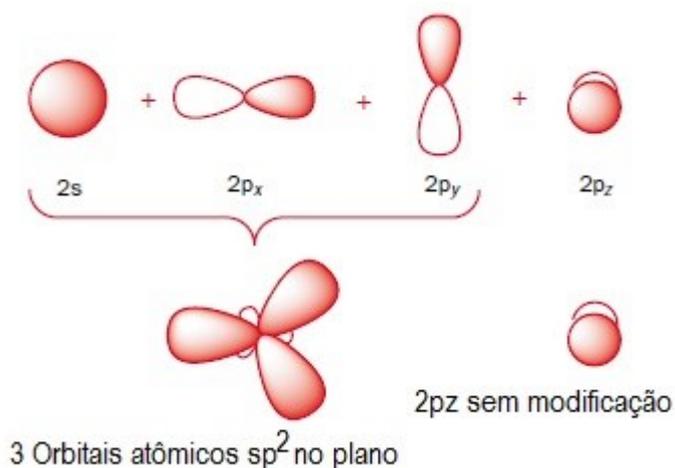


Figura 7: Estrutura molecular tetraédrica oriunda da hibridização do carbono sp^2 .

Adaptado de OrganicChemistry, Clayden et al. (2001) pag.106[37]

As propriedades físicas extremas do diamante advêm da ligação σ que é uma ligação forte e direcional. O DLC possui algumas dessas características, como já foi citado, mas não possui uma estrutura cristalina, deve-se ressaltar que é muito mais barato produzir DLC que diamante.

No diagrama de fases do carbono, pressão (kBar) versus temperatura (K), observamos que a alta pressão a grafite se converte em diamante, mas somente em pressões superiores a 125kBar e temperatura de 3000K (sem uso de catalizador) (Figura 8).

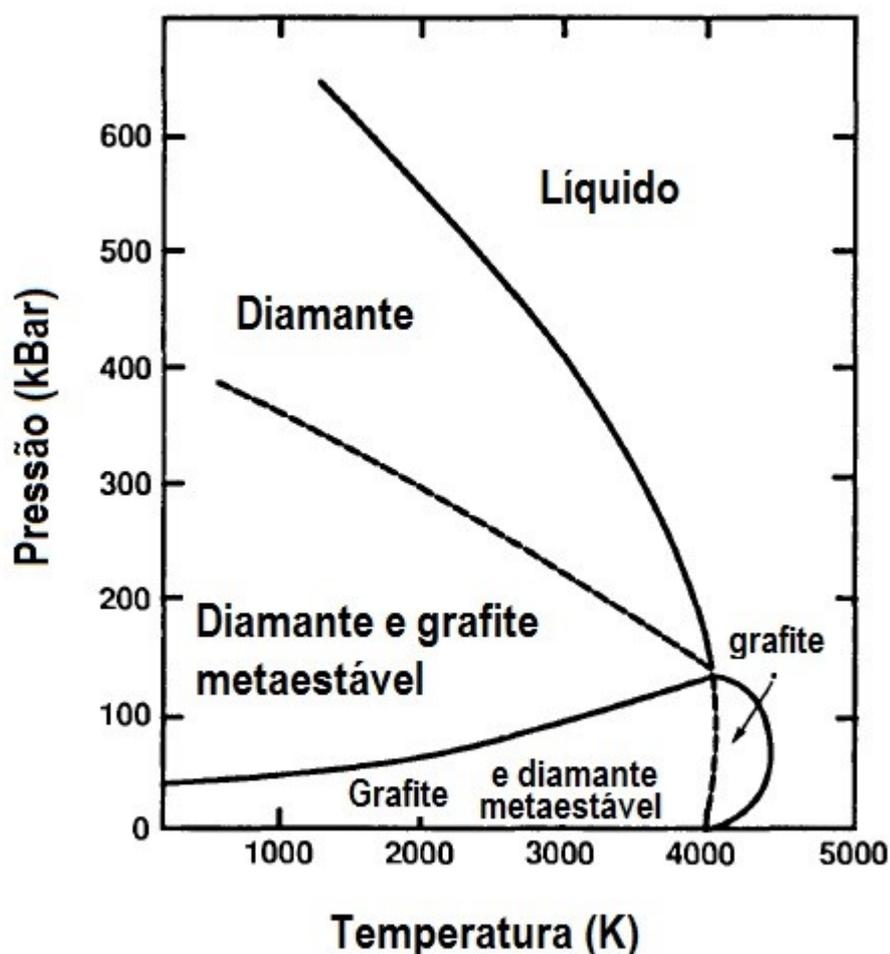


Figura 8: Diagrama de fases do carbono

Adaptado de Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, H. O. Pierson, (1993) pag. 40 [38]

O DLC não é formado somente por átomos de carbono com hibridização sp^3 , ele possui além de átomos de carbono tetraédrico, átomos de carbono com

hibridização sp^2 e carbonos hidrogenados. Este material possui falta de periodicidade tridimensional [40]. As propriedades do filme de DLC dependem da proporção de carbonos que possuem hibridização sp^3 , sp^2 e pela quantidade de hidrogênio. É conveniente representar a composição das várias formas de carbono amorfo DLC em um diagrama ternário, onde em um dos vértices corresponde a 100% de carbono hibridizado sp^3 , outro vértice a 100% carbono hibridizado sp^2 e o terceiro vértice corresponde ao carbono hidrogenado, como mostrado na Figura 9.

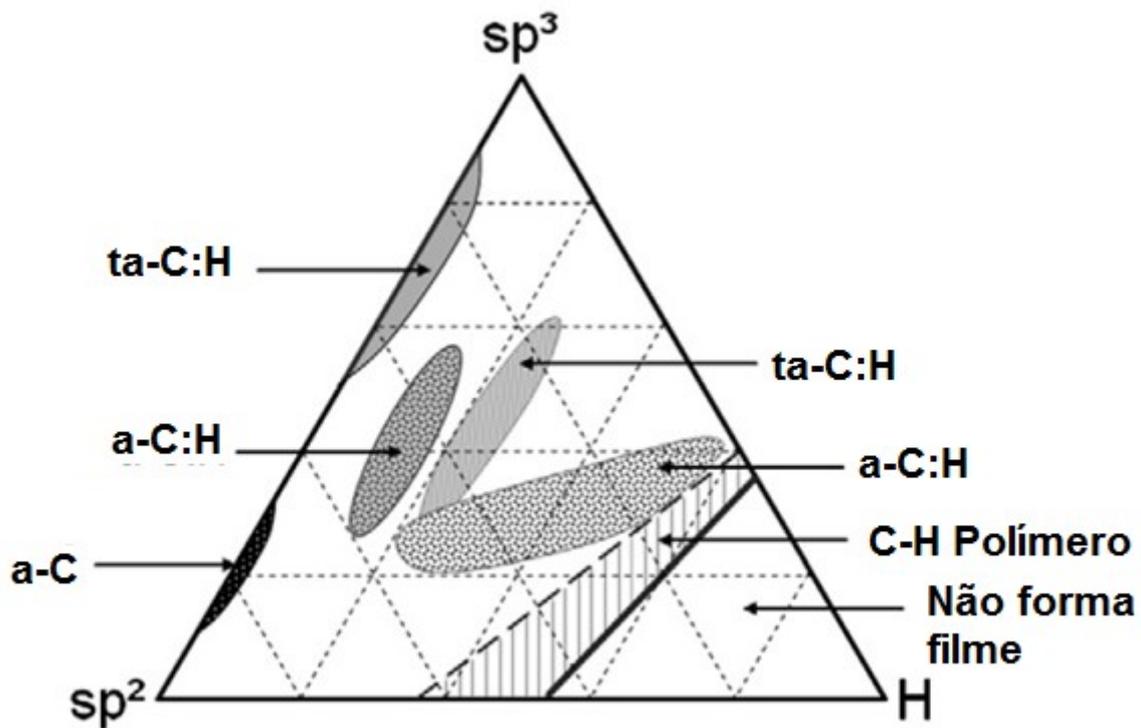


Figura 9: Diagrama de fases ternário das ligações amorfas carbono-hidrogênio.

Adaptado de Bewilogua[41]

Segundo Pierson os materiais DLC podem ser divididos em duas grandes categorias [38]:

- DLC amorfo
- DLC hidrogenado

A denominação DLC amorfo ou a-C designa uma estrutura de carbono amorfo que tem a coordenação atômica do diamante sp^3 na forma de pequenos clusteres ou aglomerados de partículas (5 – 10 nm) de diamante cristalino ou policristalino

disperso em uma grande região amorfa e que não possui hidrogênio (menos de 1%). Este material é geralmente produzido por sputtering de um alvo sólido de carbono. Quanto maior a quantidade de carbonos tetraédricos (C hibridizado sp^3) maior a aproximação das propriedades com o diamante, em termos de propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas [41].

A denominação DLC hidrogenado pode ser representada pelas categorias a-C:H, H-DLC. Assim como a camada a-C, o DLC do tipo a-C:H também é considerado como amorfo possui uma rede de carbono amorfo com uma mistura de carbonos hibridizados sp^3 e sp^2 , no entanto esta camada possui hidrogênios, enquanto que a a-C não possui. A existência de hidrogênio na estrutura modifica a propriedade da camada DLC, quanto maior a proporção de hidrogênio, menor será a dureza e densidade da camada. A localização exata do hidrogênio é ainda uma suposição, sendo monovalente, pode servir somente como terminação na rede de átomos de carbonos.

A proporção de carbono sp^3 e sp^2 pode variar consideravelmente em função da quantidade de hidrogênio, como mostra a Figura 10. Estes materiais são produzidos por plasma em atmosfera de hidrocarbonetos [41]. Se a proporção de hidrogênio for extremamente alta, não se trata mais de uma camada de carbono tipo diamante, mas sim de um filme com características de polímero [42].

Quando a proporção de carbono sp^3 é muito alta no material e a quantidade de hidrogênio é muito baixa ou nula, trata-se de uma camada do tipo ta-C, isto é, existe uma grande proporção de carbono tetraédrico, o que faz com que o material seja mais resistente e apresente propriedades muito mais próximas do diamante.

Existe também camadas DLC dotadas de uma alta parcela de carbonos tetraédricos (hibridização sp^3), entretanto não estão livres de hidrogênio, esse material é denominado por ta-C:H. Assim como a camada a-C:H, se a quantidade de hidrogênio for muito alta, o material deixa de ter propriedades físico-químicas similares às do diamante/grafite e passa a ter características mais próximas de polímeros. Como foi dito acima, as propriedades da camada DLC depende das proporções das hibridizações dos carbonos presentes na estrutura e pela hidrogenação do material (Figura 10). Na tabela 1, algumas das propriedades são mostradas para diferentes filmes de carbono, diamante, grafite e um polímero a fim

de mostrar a influência da quantidade relativa de hibridizações do carbono e da hidrogenação nas propriedades físicas do material [42].

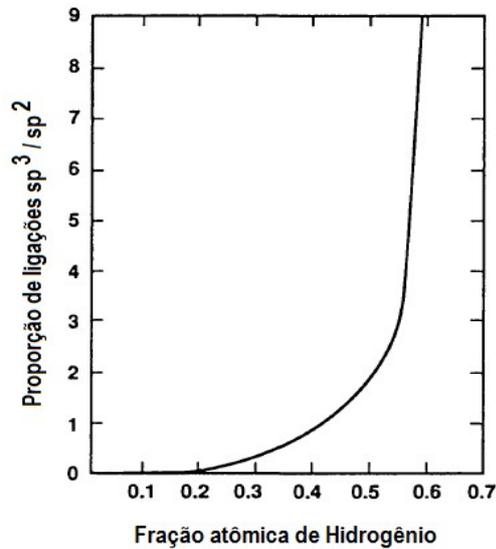


Figura 10: Proporção de ligações hibridizadas sp^3 e sp^2 nas camadas DLC em função do conteúdo de hidrogênio.

Adaptado de Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, H. O. Pierson, (1993) pag. 340[38]

Tabela 1: Comparações das principais propriedades de carbonos amorfos com materiais referência como diamante, grafite, C_{60} e polietileno[42].

	Csp ³ (%)	H (%)	Gap (eV)	Densidade (g cm ⁻³)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	55	3,515	100
Grafite	0	0	0	2,267	
C_{60}	0	0	1,6	1,3 – 1,55	
Carbono vítreo	0	0	0,01	1,3 - 1,55	3
a-c:H hard	40	30 - 40	1,1 – 1,7	1,6- 2,2	10 - 20
a-c:H soft	60	40 - 50	1,7 – 4,0	1.2-1.6	<10
ta-c:	80 - 88	0	2,5	3,1	80
ta-c:H	70	30	2,0 – 2,5	2.4	50
Polietileno	100	67	6	0,92	0,01

Adaptado de J. Robertson et al.[40].

2.1.1 Formas de obtenção do DLC

Filmes resistentes de carbono amorfo foram mencionados pela primeira vez em 1953 por Schmellenmeier em um estudo sobre a influência de uma atmosfera de acetileno (C_2H_2) ionizado sobre a superfície de uma liga de tungstênio e cobalto. Na verdade, o objetivo do trabalho era descobrir se camadas metálicas de carbeto de tungstênio poderiam ser depositadas em temperaturas relativamente baixas usando corrente direta (DC) em um ambiente contendo acetileno ionizado, foi percebido que quando a corrente não era tão alta, uma película escura e dura de carbono amorfo era formada no catodo[41], [43]. Em outro trabalho, Schmellenmeier depositou alguns micrometros de um filme denso de carbono amorfo em um substrato e esta camada de carbono possuía características semelhantes ao diamante. Após um intervalo de tempo de quase duas décadas, Eisenberg e Chabot cunharam o termo DLC a partir de pesquisas feitas depositando filme de carbono amorfo usando feixe de íons (ionbeam) como técnica de deposição. No final dos anos 1970, Whitmell e colaboradores usaram DC glowdischarge para depositar camadas DLC sobre superfícies metálicas e, no lugar do gás acetileno, utilizaram uma mistura de etileno (C_2H_4) e argônio (95% / 5%). Alguns anos depois, Holland e colaboradores criaram um novo método para depositar DLC hidrogenado (camadas a-C:H) em substratos não-metálicos usando agora butano como fonte de carbono. Nos anos seguintes, outros gases diversos foram propostos como fonte de carbono e foi observado que a velocidade de crescimento da camada DLC, densidade, dureza e a hidrogenação da camada de DLC também poderiam ser diferentes dependendo do gás que fosse utilizado no experimento; além disso, o uso extensivo de técnicas de microscopia e espectroscopia ajudaram a elucidar a estrutura química e as propriedades do DLC, mostrando que o DLC não se trata de uma estrutura cristalina e sim de uma estrutura amorfa. A partir dos anos 1990, o número de trabalhos sobre DLC aumentou de forma exponencial, tendo principalmente como foco as propriedades mecânicas e tribológicas. Antes dos anos 1990 o foco das propriedades das camadas DLC eram limitadas às aplicações ópticas, após os estudos feitos a partir de 1990 a 2010, as camadas DLC começaram a ser usadas como filmes de proteção de superfícies em diversas aplicações na área de engenharia [41].

Camadas DLC podem ser depositadas de diversas formas, com uma ampla gama de parâmetros de deposição[43]. Deposição química ou física de vapor (CVD – chemical vapor deposition; PVD - physical vapor deposition), deposição química por vapor assistida por plasma (PA-CVD - plasma-activated chemical vapor deposition), pulverização catódica (sputtering)[44], [45] são métodos já bem conhecidos e alguns deles são utilizados em escala industrial[41].

Os métodos de deposição mais comumente utilizados são:

- Ion beam / Bombardeamento de íons:

Os primeiros DLCs foram produzidos por Aisenberg e Chabot usando este tipo de deposição. Comumente, este método utiliza um feixe de íons de carbono ou hidrocarbonetos com energia média (aproximadamente 100eV). O feixe de íons é conduzido ao substrato e o impacto destes íons fazem com que o filme cresça e induz a formação de carbonos hibridizados sp^3 . Este método é caracterizado como método físico, contrastando com a produção de diamantes por CVD, onde um processo químico estabiliza a formação de carbonos hibridizados sp^3 .

A taxa de íons que chega ao substrato é de, aproximadamente, $1,5 \times 10^6$ átomos de carbono por centímetro quadrado a cada segundo ($1,5 \times 10^6$ C/cm²/s). Esta taxa leva a um crescimento de 1um/h, que é uma baixa velocidade de crescimento da camada. Outra desvantagem é que a camada formada tem baixa dureza[46].

- Sputtering / Pulverização catódica:

Pulverização catódica (*sputtering*) é o método industrial mais comumente aplicado para a deposição de camadas DLC [40]. O mais comum é utilizar um eletrodo de grafite e plasma de argônio. O plasma de argônio colide com o eletrodo de grafite, gerando íons de carbono que são pulverizados no substrato, gerando a camada de DLC. O impacto da colisão destes íons ajuda na formação de sítios com maior quantidade de ligações sp^3 . Uma atmosfera que contenha plasma de argônio com metano, acetileno[47] ou hidrogênio pode ser utilizada para gerar camadas DLC

do tipo a:C-H, a camada DLC produzida também pode ser dopada com nitrogênio, utilizando um plasma argônio-nitrogênio, gerando as camadas denominadas a-CN_x.

Como a taxa de deposição da pulverização catódica utilizando grafite é baixa, Magnetonsputtering pode ser utilizado com o fim de aumentar o rendimento do processo. Neste caso, ímãs são colocados atrás do substrato para aumentar o caminho do percurso dos íons e o grau de ionização do plasma.

Uma forma de modular a qualidade da camada DLC formada, gerando uma quantidade maior de ligações sp³ entre os átomos de carbono, é utilizar um segundo jato de íons argônio, todavia este segundo jato é direcionado ao substrato, favorecendo a formação de ligações sp³, aumentando também a densidade do filme. Esta técnica tem o nome de *ion beamassisteddeposition* (IBAD) e é representada esquematicamente na figura 11.

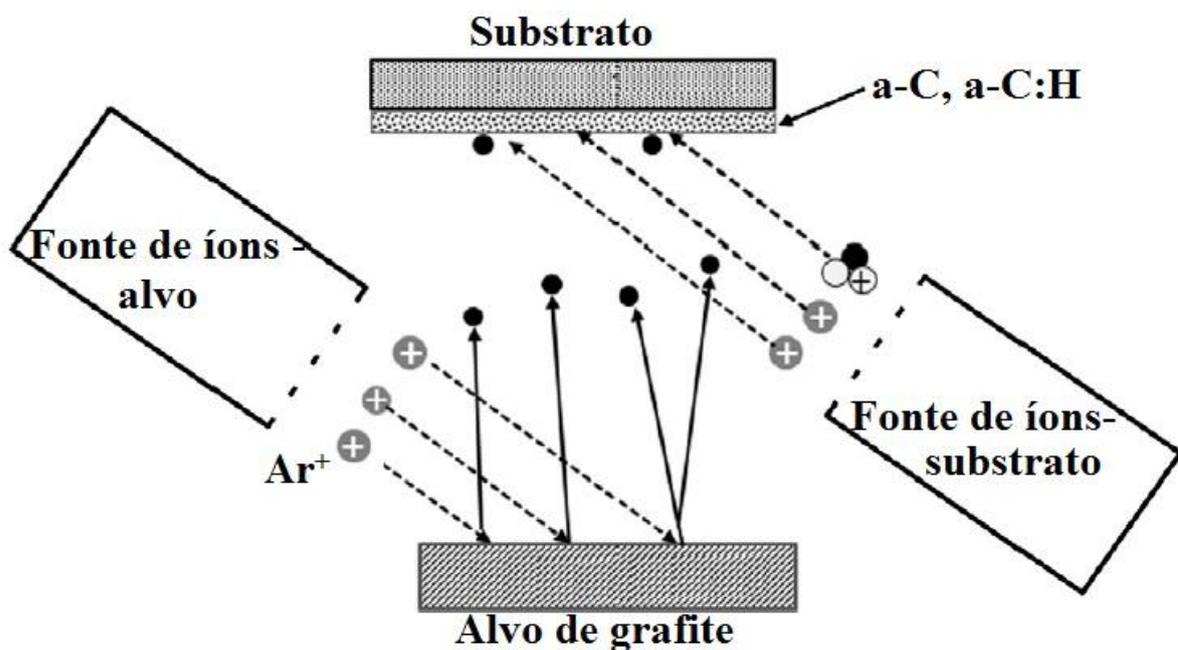


Figura 11: Ilustração esquemática da técnica IBAD.

Adaptado de Bewilogua[41]

A técnica da pulverização catódica é bastante preferida industrialmente pela sua versatilidade, pois pode ser utilizada para recobrir vários materiais e possui simplicidade de ser utilizado em grande escala [40], [42]. A energia do plasma também pode ser controlada, assim como a pressão da câmara. No entanto a taxa

de crescimento do filme ainda é baixa e não se produzem camadas DLC com alta dureza.

- PECVD - *Plasma enhanced chemical vapour deposition* / Deposição química em fase vapor assistida por plasma

A técnica mais utilizada em laboratórios é a Deposição Química em fase vapor assistida por plasma (PECVD). A deposição da camada DLC é feita por este método utilizando um reator com dois eletrodos de áreas diferentes. Uma fonte de tensão elétrica é acoplada ao menor eletrodo, onde o substrato é colocado, e o outro eletrodo (que frequentemente inclui as paredes do próprio reator), é aterrado. No processo rf-PECVD, um gerador de radiofrequência é utilizado para gerar o plasma entre os eletrodos conforme mostra a Figura 12.

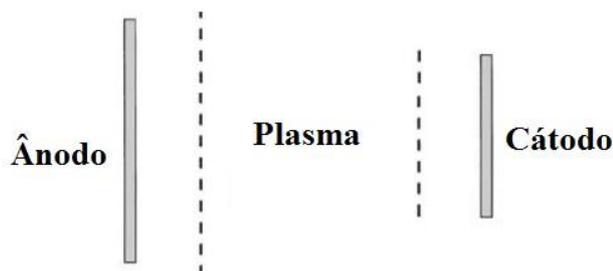


Figura 12: Ilustração esquemática dos eletrodos na técnica de PECVD.

Adaptado de Robertson [40]

A maior mobilidade dos elétrons, comparada com a mobilidade dos íons, gera uma maior concentração de cargas positivas próxima dos eletrodos. O sistema age como um diodo e a tensão é dividida entre os dois eletrodos, de acordo com o inverso das suas capacitâncias. Conseqüentemente, a polarização varia com o inverso das áreas dos eletrodos:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2$$

O eletrodo menor (que contém o substrato) possui a menor capacitância adquire a maior polarização e se torna negativo em relação ao maior eletrodo. A tensão negativa acelera os íons positivos em direção ao substrato a fim de gerar um impacto dos íons sobre o substrato, criando maiores sítios com ligações sp^3 . Para a

deposição do DLC, o plasma deve ser operado em pressões mínimas para maximizar a proporção de radicais no plasma e diminuir a colisão dos íons no plasma e a diminuição da energia cinética destes, para que eles se choquem no substrato com um alto impacto. A figura 113 ilustra o método de deposição química em fase vapor utilizando plasma. O plasma formado é composto por um hidrocarboneto, que é a fonte de carbono, e argônio.

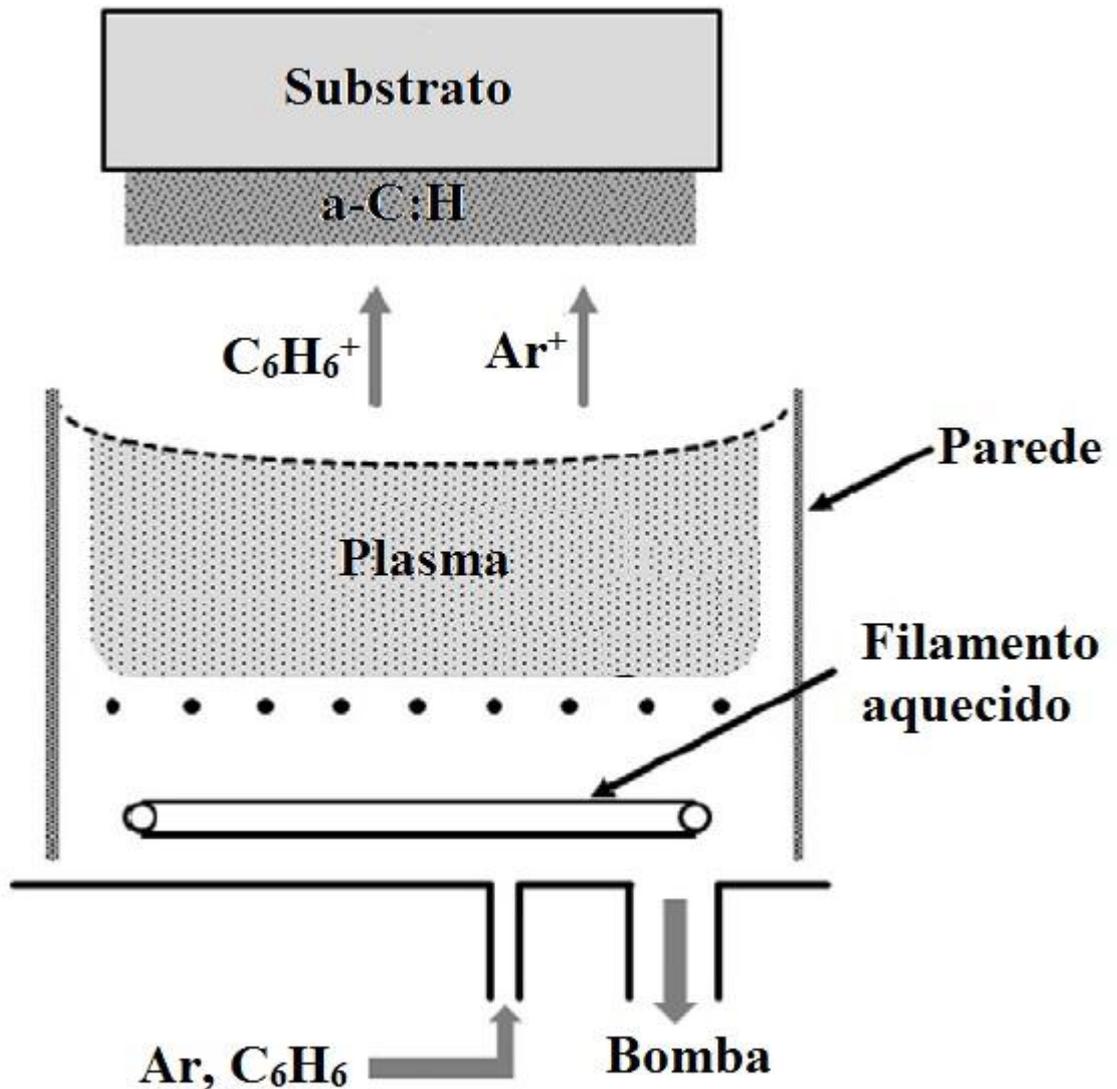


Figura 13: Ilustração esquemática da Deposição química em fase vapor assistida por plasma/PECVD.

Adaptado de Bewilogua [41]

O gás utilizado na PECVD tem efeito significativo nas propriedades da camada formada. No início, hidrocarbonetos com baixa energia de ionização eram

utilizados, pois fornece uma taxa de crescimento maior. Num primeiro momento, a taxa de crescimento da camada DLC diminui exponencialmente com o crescimento da energia de ionização do gás que é fonte de carbono. Outro fator que pode ser modulado com a utilização do gás é a dureza da camada e a proporção de hidrogênio e carbono. O uso de um gás precursor que gera uma camada com menor hidrogenação, como acetileno, ajuda a melhorar a dureza do filme mas, por outro lado, a taxa de deposição diminui. Este método gera uma densidade de plasma extremamente alta, criando camadas DLC do tipo ta-C:H com alta taxa de crescimento[47]. Outro parâmetro que pode ser modulado é a tensão elétrica de deposição aplicada, o aumento da diferença de potencial aplicada gera filmes com menor teor de hidrogênio em comparação a menores tensões aplicadas. Um filme com menor teor de hidrogênio possui maior dureza, enquanto o que possui uma taxa maior H/C possui menor coeficiente de fricção [48].

- **Eletrodeposição**

A deposição de filmes de carbono usando a eletrodeposição em fase líquida tem atraído grande interesse nos últimos anos pois o procedimento pode ser realizado em temperatura ambiente e sem necessidade de vácuo [49], [50]. Em 1992, Namba obteve filmes de carbono amorfo utilizando uma solução orgânica como eletrólito e fonte de carbono em temperaturas abaixo de 60 °C [50], [51]. Em um campo elétrico alto, moléculas orgânicas reagem na superfície do eletrodo formando carbono e outros produtos [49].

A técnica de eletrodeposição utiliza dois eletrodos, sendo um de trabalho, onde o substrato onde se deseja depositar o filme de carbono é disposto, e outro o contra eletrodo, geralmente um eletrodo de grafite, formando um par eletroquímico. A vantagem de utilizar a eletrodeposição com um par de eletrodos está atrelada à facilidade da implementação em plantas industriais, já que este tipo de arranjo já está consolidado industrialmente. Uma solução orgânica é utilizada como fonte de carbono. É aplicada uma tensão elétrica nos eletrodos a fim de gerar a quebra das ligações do eletrólito e a deposição da camada de carbono sobre o substrato[50], [52].

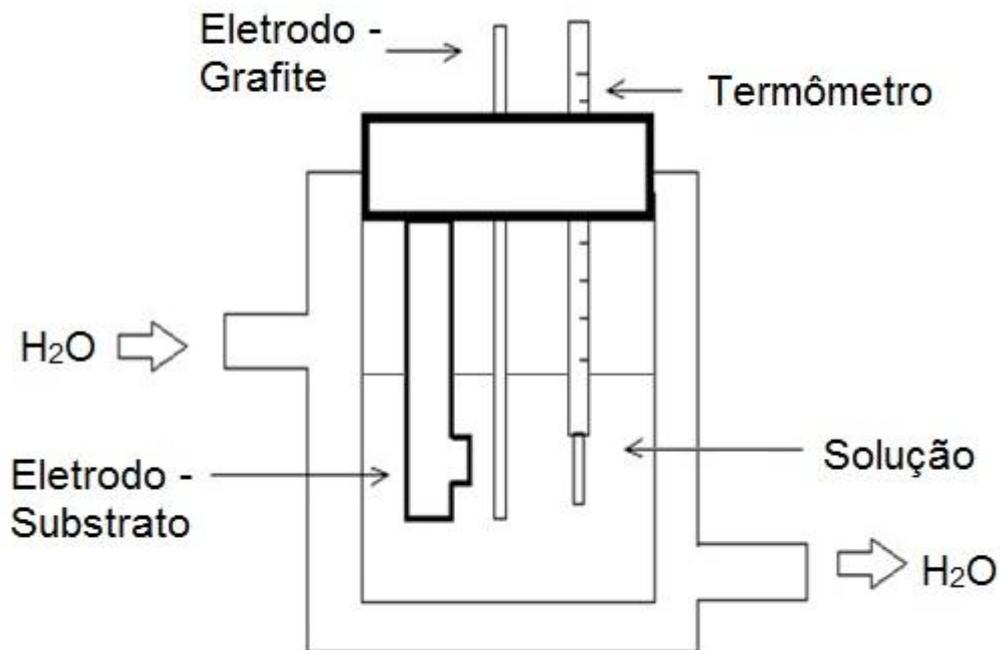
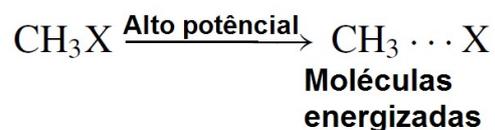


Figura 14: Modelo esquemático de célula utilizada em eletrodeposição.

Adaptado de Yan et al. [32]

De acordo com Calandra [49], o mecanismo de deposição do filme DLC por eletrodeposição segue um mecanismo de uma reação-polarização. Nota-se que as soluções propostas possuem radicais metila como ponto em comum, estes radicais são polarizados quando estão sob efeito de alto campo elétrico e migram para a superfície do eletrodo [46].

Os centros de carga negativa e positiva não coincidem na fonte de carbono polar, o grupo mais eletronegativo detém uma carga parcial negativa. Sob altos potenciais, moléculas polares são induzidas a polarizarem mais, a distribuição eletrônica se modifica e a distância dos centros se torna maior e as moléculas se tornam mais energizadas conforme a seguinte reação:

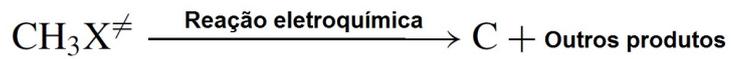


Quando a tensão elétrica é aplicada na superfície do eletrodo, a superfície é ativada e se torna um sítio ativo para a reação. A espécie energizada CH_3X^* se

move para a superfície do eletrodo e são absorvidas nos sítios ativos, tornando-se moléculas ativadas:



A espécie ativada provoca as reações de oxidação e redução no eletrodo, gerando carbono e outros produtos:



A figura 15 representa esquematicamente as reações que acontecem no eletrodo, formando assim a camada de carbono na superfície do substrato.

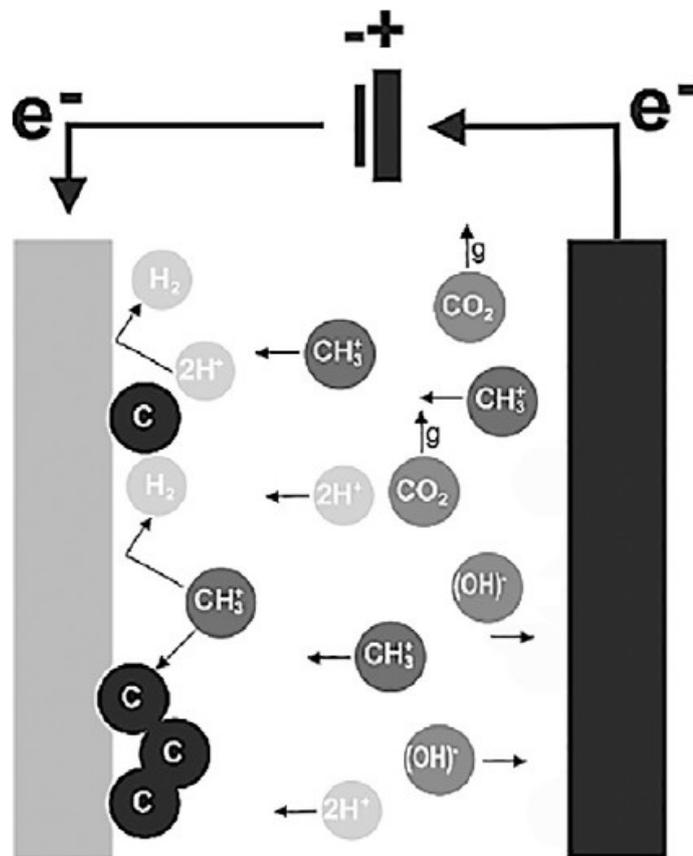


Figura 15: Representação esquemática das reações eletroquímicas gerais durante a eletrodeposição de DLC.

Adaptado de Mayén[52].

O mecanismo é descrito de forma simples em termos de resultados experimentais. No entanto, até agora ainda existem muitos problemas que precisam ser estudados. Tal como o processo de nucleação e crescimento do grupo metil absorvido na superfície do eletrodo e o grupo metil decomposto na formação de carbonos sp^2 ou sp^3 no processo de crescimento, etc. Esses problemas devem ser estudados ainda mais para a deposição de DLC ou filmes de diamante na fase líquida.

O processo de eletrodeposição possui uma série de fatores operacionais que modulam as características e propriedades dos filmes obtidos, tais como: tensão elétrica aplicada, fonte de carbono, adição ou não de um eletrólito suporte, temperatura, tempo de deposição da camada[49].

Destes parâmetros, a fonte de carbono é extremamente importante na qualidade da camada DLC. Em 1992 Namba [10] propôs a utilização de etanol como fonte de carbono e eletrólito. Mais recentemente, Manhabosco e colaboradores[2] obtiveram filmes DLC utilizando N,N-dimetilformamida em um experimento e em outro o eletrólito e a fonte de carbono foi acetonitrila, aplicando uma tensão de 1200V. Zhang e colaboradores [53] propuseram a utilização de uma solução aquosa de ácido cloro acético, sendo este a fonte de carbono e aquele o eletrólito, reduzindo assim a tensão aplicada. Outro trabalho reportado com utilização de solventes aquosos foi feito por Mayén e colaboradores [52], aqui foram utilizadas soluções aquosas de ácido acético obtido de cana-de-açúcar. As tentativas de usar solutos orgânicos em solução aquosa vêm para aumentar a condutividade do meio e assim diminuir a tensão aplicada para a deposição do carbono tipo diamante. Todavia a utilização de solução aquosa com o intuito de aumentar a condutividade do meio deve ser melhor estudada pois a qualidade da camada DLC pode ser drasticamente modificada pois forma-se uma grande quantidade de carbono hibridizado sp^2 .

Ainda no campo das soluções orgânicas, parte dos pesquisadores vem utilizando metanol, acetonitrila e N,N-dimetilformamida (Figura 16), uma vez que são os que desenvolvem as maiores densidades de correntes [46]. A fim de melhorar ainda mais a corrente e, conseqüente a deposição dos filmes DLC, também foram feitos estudos utilizando eletrólitos suporte, como líquidos iônicos [1].

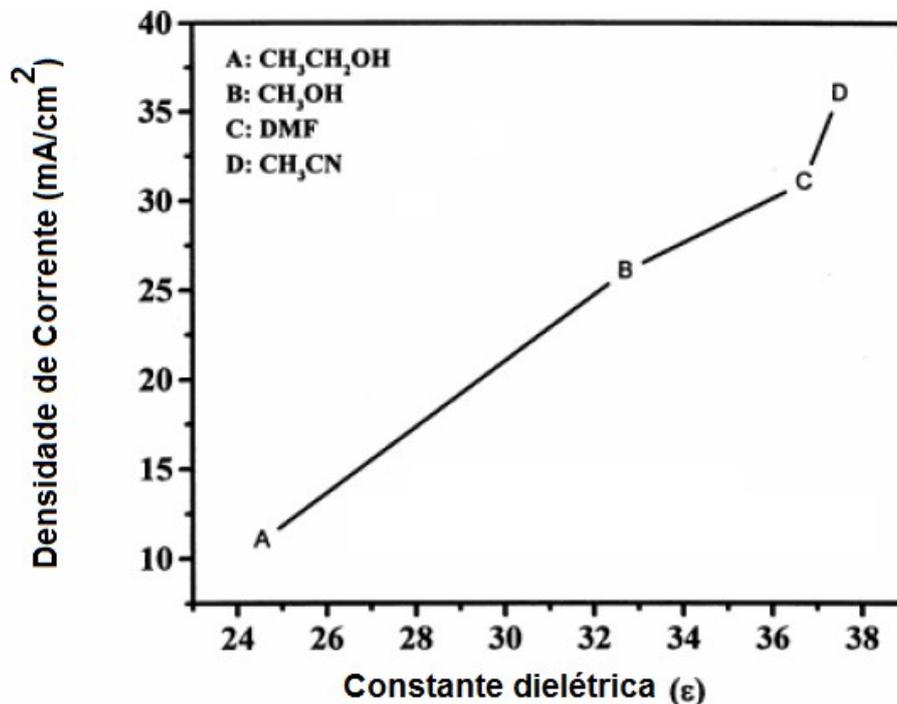


Figura 16: Dependência da densidade de corrente com a constante dielétrica dos líquidos orgânicos a 2000 V[54].

Uma maior densidade de corrente indica que mais moléculas são polarizadas, movem-se e reagem na superfície do eletrodo por unidade de tempo, o que tem efeito na taxa de crescimento do filme. Sabe-se que as propriedades e estrutura do meio afetam a polarização das moléculas, resultando em diferentes taxas de deposição. Avaliando as constantes dielétrica dos líquidos orgânicos da Figura 16, (etanol 24,55ε, metanol 32,70ε, dimetilformamida 36,71ε e acetonitrila 37,55ε) verifica-se que esta propriedade está diretamente ligada à densidade de corrente, pois a constante dielétrica mais baixa, que é do etanol, produz uma menor densidade de corrente dentre os líquidos analisados segundo o gráfico da Figura 16.

Como a formação da camada DLC depende da polarização da fonte de carbono, existem propostas de adição de líquidos iônicos às soluções orgânicas com o intuito de melhorar a condutividade do eletrólito, aumentando a densidade de corrente. Com isso não só acelera a taxa de deposição do DLC mas também aumenta a quantidade de carbono hibridizado sp³[46], [50].

2.2 As ligas de AA2024-T3

As ligas de alumínio 2024-T3 consistem em materiais estruturais de engenharia avançada amplamente utilizada no setor industrial. Trata-se de uma liga que contém cerca de 4% de cobre, 0,5% de magnésio e 0,7% de manganês, onde a simples introdução destes elementos eleva a resistência à tração de 9,1 kg/mm² (alumínio comercialmente puro) para 18 Kg/mm². O tratamento térmico de envelhecimento (endurecimento por precipitação) por tempo e temperatura controlados permite aumentar ainda mais a resistência à tração para cerca de 43 kg/mm²[39]. Sua eficiente resistência mecânica é gerada pela presença de precipitados nanoestruturados como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Distribuição das partículas intermetálicas na liga de AA2024-T3.

Tipo de partícula	Número percentual (%)	Área percentual (%)
Al ₂ Cu Mg	61,3	2,69
Al ₆ (Cu, Fe, Mg)	12,3	0,85
Al ₇ Cu ₂ Fe	5,2	0,17
(Al, Cu) ₆ Mn	4,3	0,11
Indeterminados	16,9	0,37

Adaptado de Bucheit, 1997 [55]

O intermetálico predominante na estrutura da liga de alumínio 2024-T3 corresponde a fase S com a composição Al₂CuMg.

O intermetálico Al₆(Cu, Fe, Mg) compõem a segunda posição de intermetálicos de maior quantidade na liga, enquanto as menores concentrações são relativas a presença de Al₇ Cu₂Fe, (Al, Cu)₆ Mn, Al₂₀Mn₃Cu₂ e Al₂Cu.

As ligas de alumínio 2024-T3 após o tratamento de solubilização seguido de um trabalho a frio (T3) fica muito suscetível a precipitação de CuAl₂ em contorno de grão, o que a tornará suscetível a corrosão intergranular, à esfoliação e à corrosão sob tensão. Uma melhora significativa da sua resistência contra a corrosão é conseguida quando esta é submetida aos seguintes tratamentos [56]:

- Térmico de solubilização seguido de envelhecimento artificial (T6)

- Trabalho a frio seguido de envelhecimento artificial (T8). Uma modificação do tratamento T8, conhecido como T851, proporciona o alívio de tensões o que torna a liga muito resistente à corrosão sob tensão e à esfoliação.

Outra forma de se contornar a corrosão acentuada nestas ligas é a fabricação de chapas bimetálicas obtidas por colaminação. O processo consiste em revestir, por exemplo, chapas de ligas de alumínio da série 2XXX com folhas de alumínio comercialmente puro. A aderência entre os dois metais é conseguida por laminação a quente. O produto obtido apresenta excelente resistência contra a corrosão, garantida pelas folhas de alumínio comercialmente puro e conserva a resistência mecânica das ligas de alumínio 2024-T3 [56].

Além deste procedimento de prevenção contra a corrosão das ligas de alumínio 2024-T3 temos ainda a anodização e a cladização, os quais compõem excelentes métodos de prevenção contra a corrosão em aeronaves e veículos, entretanto a anodização forma uma superfície muito dura e frágil e a cladização gera uma superfície macia e dúctil [57]. Atualmente, a indústria aeroespacial faz uso de rebites sólidos para se unir as folhas de alumínio ao tratamento de superfície como a pele da fuselagem, asa, motor e cauda. Os rebites são compostos da liga de alumínio 2024-T3 e fornecem juntas confiáveis com forte bloqueio mecânico e bom desempenho de fadiga.

O mecanismo de prováveis fraturas por fadiga das ligas de alumínio 2024-T3 tem um papel fundamental sobre o complexo mecanismo de iniciação e propagação de fraturas destes tipos de materiais que geralmente tratam-se de fraturas dúcteis com grandes quantidades de microcavidades.

O mecanismo de fratura envolve a interação das propriedades mecânicas, químicas e microestruturais [58]. O meio também exerce forte influência sobre a vida útil destes materiais, como por exemplo, a presença de vapor de água e de solução contendo cloretos, os quais atuam diminuindo a vida útil em fadiga destes materiais [58].

Neste sentido o estudo da tribologia destes materiais é de suma importância uma vez que estes materiais compõem cerca de 70 % dos aviões (Figura 17).

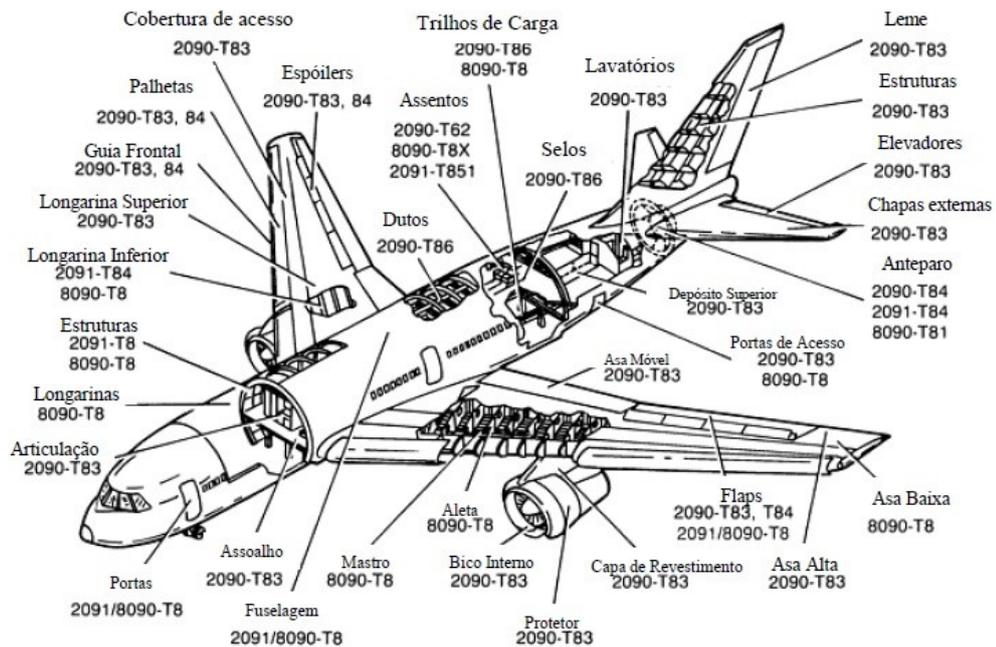


Figura 17: Diagrama esquemático da utilização das ligas de alumínio em aeronaves[59].

Nos diagramas de fases das Figuras 18 - A , B e C é possível observar as importantes transformações eutéticas que se formam nos diagramas binários alumínio- cobre : a $548,2^{\circ}\text{C}$ - fase líquida (33% Cu) \rightarrow fase α + fase θ (CuAl_2) (Figura 18-A), no diagrama de fases binário alumínio-magnésio: a 683°C – fase líquida (37% Mg) \rightarrow fase Fcc Al + $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{69}$, a 705°C fase líquida (69% Mg) \rightarrow fase γ + Mg hcp (Figura 18-B), no diagrama de fases magnésio- cobre a 1008°C – fase líquida (22% cobre) \rightarrow Cu fcc+ MgCu_2 , 823°C – fase líquida (59% Mg) \rightarrow MgCu_2 + Mg_2Cu , a 760°C - fase líquida (84% Mg) \rightarrow Mg hcp + Mg_2Cu (Figura 19-C).

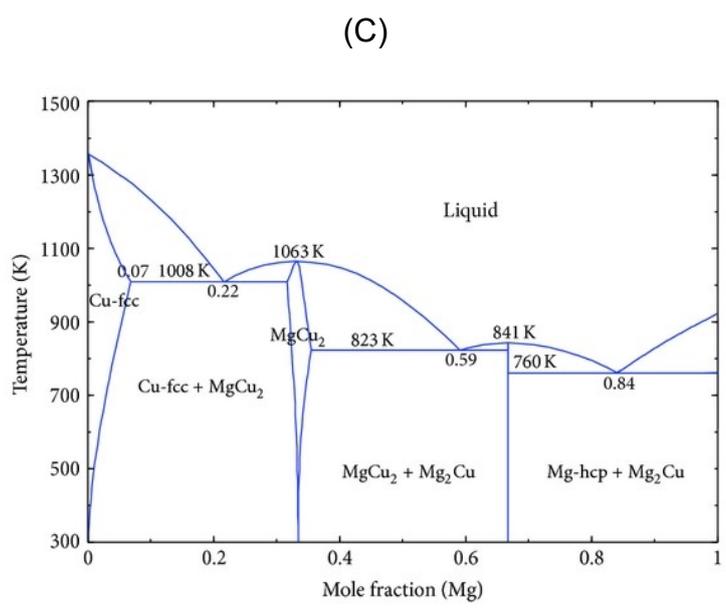
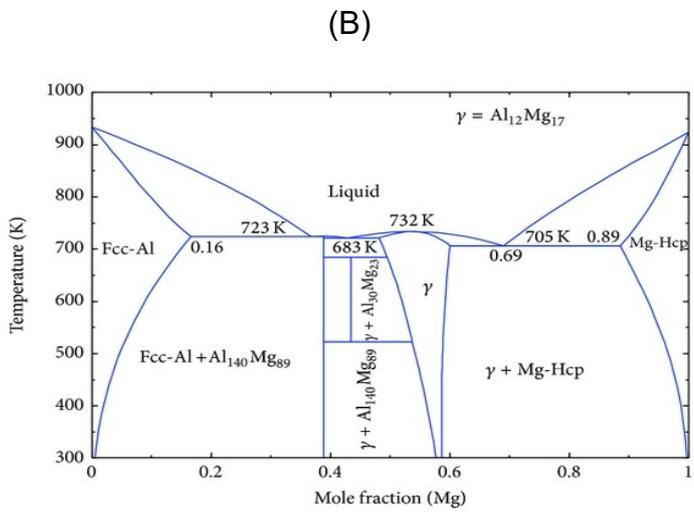
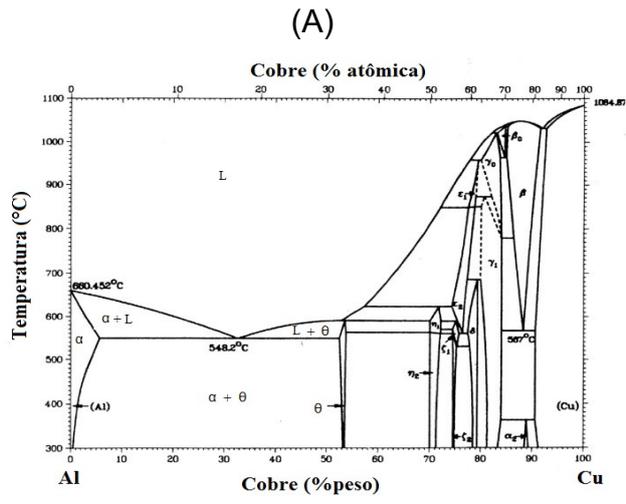


Figura 18: Diagramas de fases binário alumínio – cobre (A), alumínio – magnésio (B) e cobre – magnésio (C)[60].

Desta forma as estruturas intermetálicas que se formam nestes materiais conferem uma excelente propriedade mecânica conforme a Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Propriedades mecânicas das ligas de alumínio 1100 e 2024 e da liga de cobre C11000.

	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Ductilidade [%AL em 50mm(2pol.)]
Liga de alumínio AA 1100	90	35	35-45
Liga de alumínio AA 2024	470	325	20
Cobre eletrolítico tenaz	220	69	45

Adaptado de Callister[39]

2.2.10 mecanismo de corrosão das ligas AA2024-T3

Todos os tipos de intermetálicos, exceto a fase S, são compostas por metais mais nobres que o alumínio, e portanto desta forma mostram um caráter catódico. Entretanto a fase S é composta tanto pelo metal mais nobre, o cobre ($E_{red} = +0,34$ V vs EPH), quanto pelo metal menos nobre, o magnésio ($E_{red} = -2,36$ V vs EPH).

É consenso na literatura que a fase S tem um potencial mais anódico que a fase matriz de alumínio uma vez que a dissolução da fase S ocorre no primeiro estágio do processo de corrosão por pites da liga de AA2024-T3.

Entretanto medidas do potencial Volta comprovam que a fase S, ou seja, as partículas de Al_2CuMg , mostram um potencial catódico em relação a fase matriz [55].

A explicação mais aceita na literatura para tal comportamento foi a proposta por Bucheit e colaboradores [55], [61], [62] que prevê a dissolução preferencial de alumínio e magnésio do intermetálico Al_2CuMg , a qual apresenta potencial mais

nobre que a fase matriz de alumínio proporcionalmente ao enriquecimento de cobre no referido intermetálico.

Desta forma tem-se o potencial da fase S deslocado para valores mais catódicos em relação a fase matriz de alumínio conforme ocorre a dissolução seletiva de magnésio e alumínio do intermetálico, ou em outras palavras conforme o enriquecimento de cobre nesta fase.

Esta estrutura rica em cobre acaba se desestruturando e formando clusteres de cobre metálico que se soltam da fase S e se redepositam com o movimento do fluxo da solução em outras regiões da superfície sobre a fase matriz de alumínio gerando micro cátodos que geram um aumento do processo de corrosão da fase matriz de alumínio. Esta situação forma uma espécie de queijo suíço da superfície da liga de alumínio 2024-T3.

O primeiro modelo simplificado do processo de corrosão destes materiais, levando-se em consideração a simplicidade acerca dos intermetálicos presentes na liga de alumínio 2024-T3 foi feito por Hughes e colaboradores [9, 10] que reportaram no mínimo nove estruturas de intermetálicos incluindo a fase matriz e no mínimo uma zona periférica ao redor da fase S.

Entretanto o mecanismo de corrosão mais aceito é o proposto por Bucheit e colaboradores [55], [61], [63]–[65] que prediz o papel fundamental do intermetálico Al_2CuMg , ou fase S, no processo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3.

A dissolução seletiva de magnésio e alumínio da fase S foi avaliada por Hashimoto e colaboradores [66] através de imagens de 2 e 3 dimensões em alta resolução. Na Figura 20 abaixo fica bem evidente a diferença de porosidade entre as duas regiões: a região que já sofreu o processo de dissolução seletiva, no topo da superfície da liga, e a região que está em processo de dissolução seletiva, mais próxima da fase S.

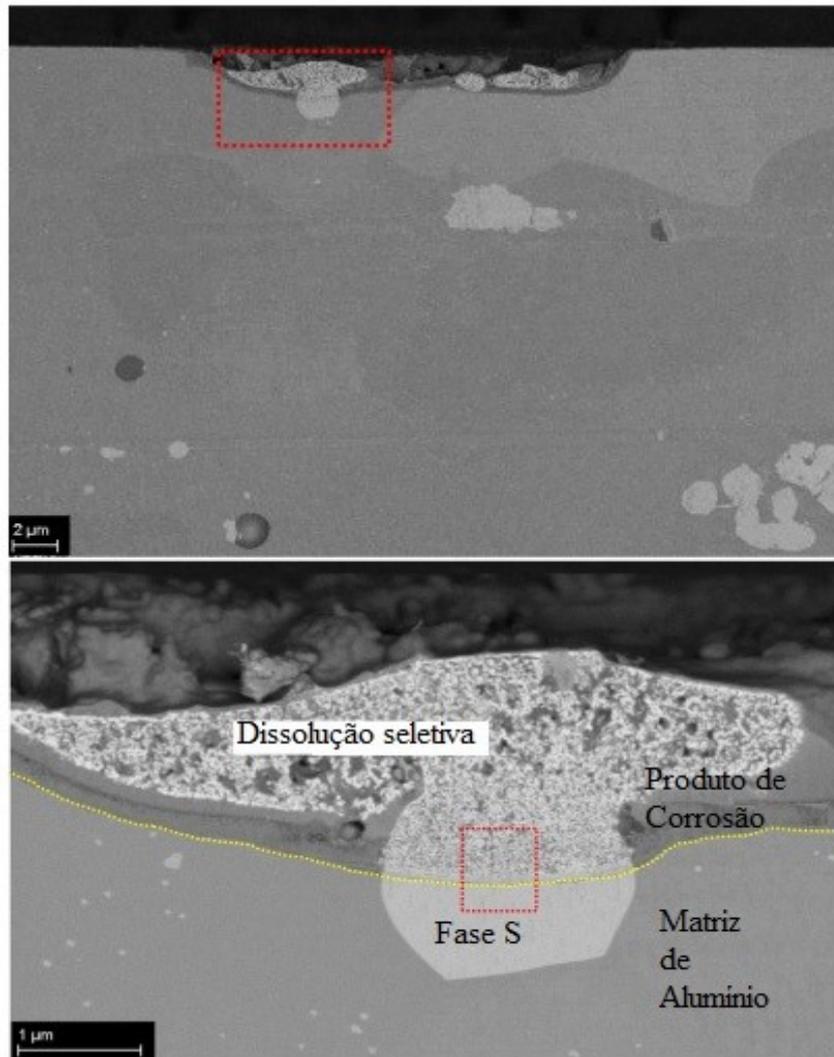


Figura 19: Imagem de elétrons retroespalhados de uma seção transversal da liga após imersão em solução de NaCl $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) região de perfil e (b) região de dissolução seletiva da fase S ampliada.

Adaptado de Hashimoto e col. [66]

Em concordância com Bucheit[55], Hashimoto [66] mostrou a distribuição do tamanho das partículas de cobre que se soltam da fase S (Figura 20 – a e b) além do diagrama esquemático que explica a relação entre as diferentes porosidades, geradas pelas formações de vacâncias na fase S, a qual atua como ambiente de nucleação de cristais de cobre (Figura 20- c).

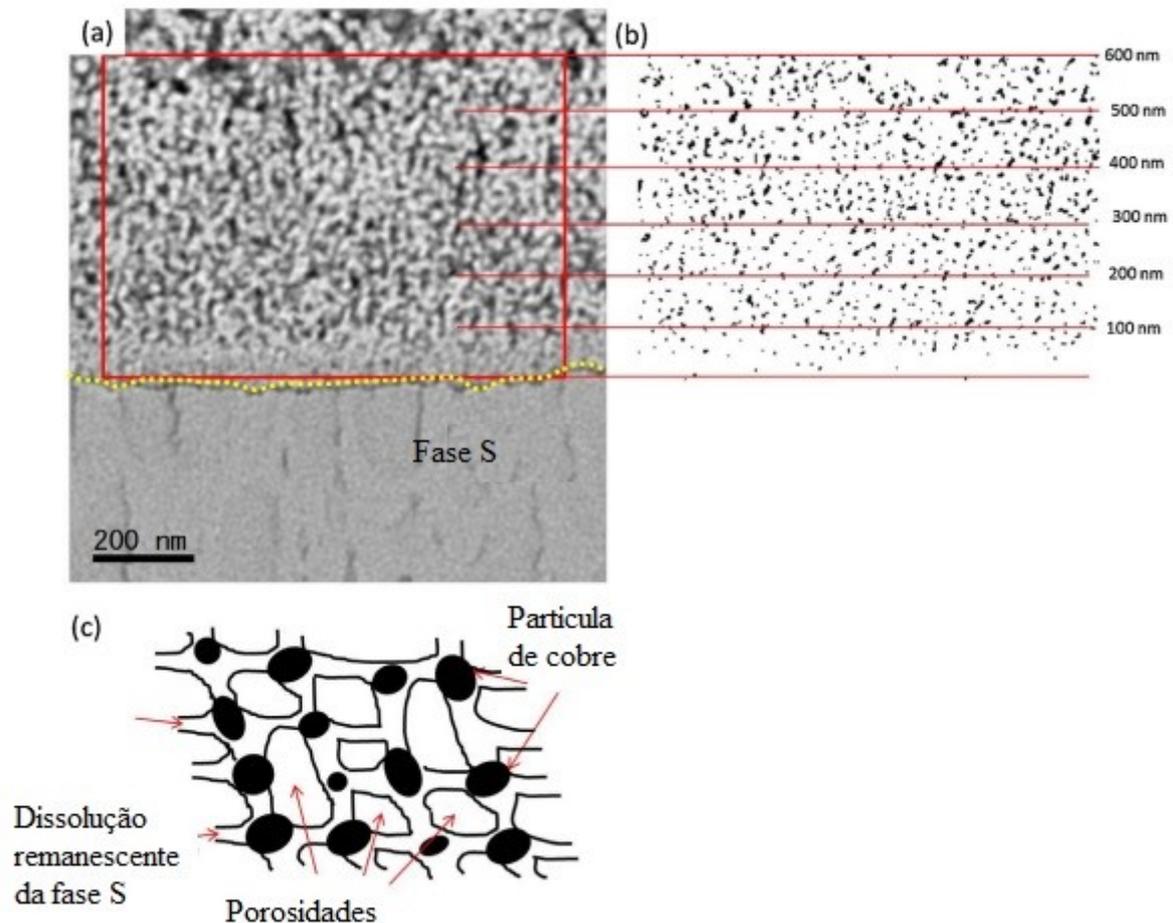


Figura 20: Imagens de elétrons retroespalhados (a) da região de dissolução seletiva; (b) distribuição das partículas de cobre (pontos pretos) e (c) diagrama esquemático dos constituintes remanescentes da fase S.

Adaptado de Hashimoto e col. [66]

A estrutura da liga após ataque por íons cloretos denominada tipo “esponja” pelo autor [66] pode ser bem visualizada na Figura 21 através de uma reconstrução em 3 dimensões uma vez que o contato das nanopartículas de cobre sobre a fase matriz de alumínio geram novos pontos de oxidação aumentando a susceptibilidade à corrosão destes materiais.

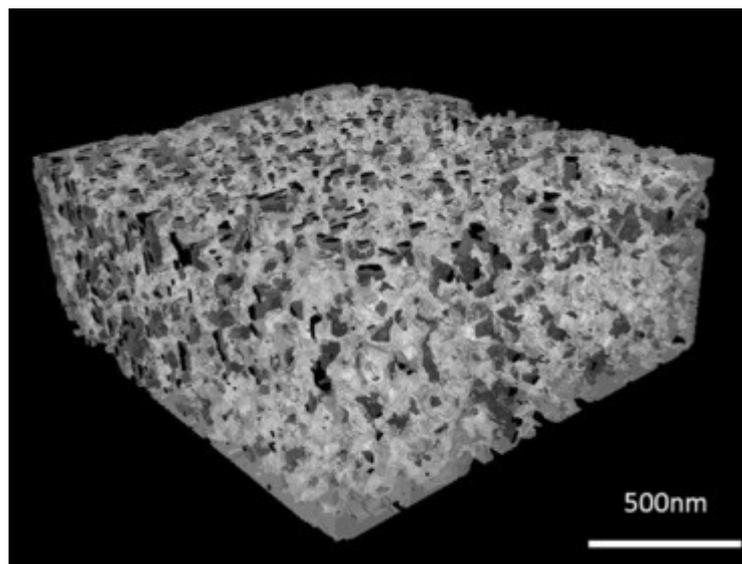


Figura 21: Reconstrução volumétrica em 3 dimensões da liga de AA2024-T3 após imersão em $\text{NaCl } 1,5 \text{ molL}^{-1}$ da fase S remanescente e das partículas de cobre.

Adaptado de Hashimoto [66]

2.2.2. Processos de tratamentos superficiais contra corrosão para a liga AA2024-T3.

Dos métodos anticorrosivos industrialmente mais utilizados para as ligas de alumínio 2024-T3 encontram-se [56], [57]:

- A anodização;
- A cladização;
- A colaminação;
- cromatização.

Processos como a anodização são comumente utilizados para o alumínio e suas ligas, pois formam filmes finos (10 – 100 nm) e bem aderentes compostos por alumina. Filmes de anodização feitos em ácido sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico são os mais comuns, entretanto geralmente formam estruturas com diversos tamanhos de poros (25 nm- 0,3 μm de diâmetro com até no máximo 100 μm) e suscetíveis a incorporação de ânions contaminantes como o sulfato [67], [68].

O ácido crômico mostra excelentes resultados e ainda é bastante utilizado apesar de existirem inúmeros esforços para substituição, considerando seu elevado potencial carcinogênico [67].

Um processo de selagem dos poros após a anodização é necessário e bastante promissor a fim de minimizar a entrada de agentes deletérios para a corrosão no interior do filme. Neste sentido um tratamento à base de acetato de níquel a quente tem apresentado excelentes resultados como tratamento de selagem de poros em filmes anodizados sobre a liga de alumínio 1100 [68].

A cladização do tipo Alclad também tem sido objeto de pesquisas e melhoramentos, como por exemplo, a utilização de sais de elementos terras raras como Ce^{+4} entre as chapas da liga de alumínio 2024 e 1050 [69].

A cladização através da extrusão de chapas de alumínio 99,9 % puro sobre ligas de alumínio AA2024-T3 mostrou após 20 anos de exposição em ambientes externos baixa perda de massa sob ação da corrosão atmosférica em ambiente urbano ($0,348 \text{ g/m}^2$ somente a liga 2024 e chapa Alclad $0,129 \text{ g/m}^2$). Enquanto que em atmosfera marítima e após 20 anos de exposição a liga de alumínio 2024-T3 mostrou perdas de massas significativas de $4,293 \text{ g/m}^2$ comparada a chapa Alclad $0,367 \text{ g/m}^2$. Além disso, em atmosfera marítima após 20 anos de exposição a liga Alclad não apresentou perdas nas propriedades mecânicas enquanto que a liga de alumínio 2024-T3 apresentou uma perda de 98% sobre o limite de resistência a tração [70].

Entre os processos de laminação ocorrem as seguintes propostas: filmes finos ($0,13 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura) de polímero reforçado com fibra de carbono sobre a liga de alumínio 2024-T3 [71].

Laminação de finas chapas da liga de alumínio 2024-T3 e laminas de fibra de vidro (Figura 22) [72].

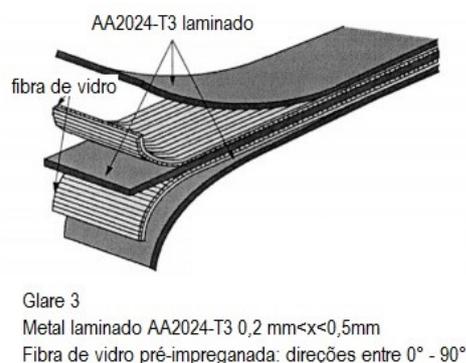


Figura 22: Processos de colaminação de ligas de alumínio 2024-T3 com fibra de vidro [72].

As excelentes propriedades de camadas cromadas sobre a liga de alumínio 2024-T3 tem uma forte dependência do pré-tratamento da superfície. Neste sentido o pré-tratamento alcalino diminui a rugosidade da superfície minimizando a aderência e a eficiência de proteção das camadas de cromatos. Melhores performances foram obtidas com o pré-tratamento à base de HNO₃:HF uma vez que aumenta significativamente a rugosidade superficial melhorando a aderência [73].

Além destes melhoramentos aos tratamentos convencionais na área industrial, temos na literatura propostas bastante inovadoras ainda em etapa de aprimoramento para uma possível inserção ao segmento industrial como: camadas de silanos [74]–[77], filmes de exo-esqueleto de algas dopado com nitrato de cério [78], Copolímero da polianilina [79], etc.

2.2.3 Tribologia das ligas de AA2024-T3

Segundo Landolt a tribocorrosão pode ser definida como a transformação irreversível de um material resultante da simultânea interação físico-química e mecânica ocorrendo em um contato tribológico[54]. Enquanto que contato tribológico consiste em um desgaste, ou seja, a remoção de material de uma superfície sólida como resultado de uma superfície movendo-se sobre outra. Assim, fricção e desgaste são resultados do mesmo processo tribológico que ocorre entre duas superfícies em contato deslizante.

Basicamente, o desgaste pode ser dividido em quatro tipos:

- **Adesivo:** Ocorre quando as asperezas de um corpo entram em contato com as asperezas da contraparte e estas aderem fortemente umas às outras, formando junções microligadas como as apresentadas na Figura 23. Com movimento tangencial entre as superfícies, as asperezas do material mais macio, com menor tensão de cisalhamento (τ_2), são arrancadas e o material é removido. Com o subsequente deslizamento, os fragmentos podem se soltar e novamente aderirem na superfície original ou formarem partículas de desgaste. As propriedades superficiais dos materiais, assim como filmes superficiais ou contaminantes, têm grande influência sobre este mecanismo de desgaste.



Figura 23: Representação esquemática do desgaste adesivo[80].

- Abrasivo e deformação de asperezas: O desgaste abrasivo ocorre em contatos tribológicos nos quais uma superfície é mais dura que outra, ou quando partículas duras são introduzidas no contato (Figura 24). As asperezas da superfície mais dura são pressionadas na superfície mais macia e ocorre a deformação plástica da superfície mais macia. Quando a superfície mais dura se move tangencialmente, lavramento (*ploughing*) e remoção do material mais macio ocorrem com formação de goivas e riscos na superfície resultante. Dependendo da geometria e do grau de penetração da superfície mais dura, o mecanismo de desgaste abrasivo pode ser dividido em: desgaste por dois corpos e por três corpos, sendo que no último caso, partículas duras são introduzidas entre as superfícies em movimento.

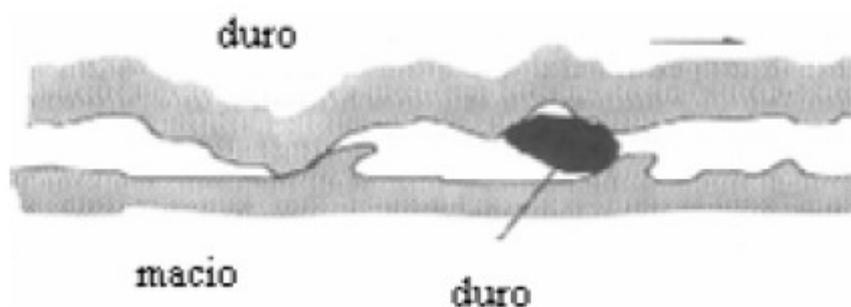


Figura 24: Representação esquemática de um desgaste abrasivo [80]

- Fadiga: O desgaste por fadiga ocorre em um material sujeito a esforços cíclicos na superfície a um nível de tensão abaixo do limite de escoamento. As tensões são produzidas por asperezas ou partículas livres, levando à formação de trincas superficiais e formação de fragmentos. Quando os fragmentos são removidos, ocorre a formação de crateras na superfície (Figura 25).

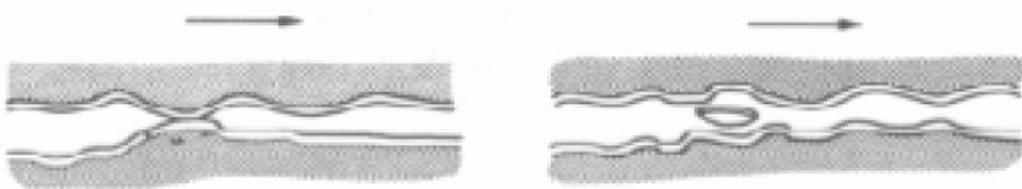


Figura 25: Representação esquemática de desgaste por fadiga [80].

- Desgaste químico: No desgaste químico o processo é dominado pelas nocivas reações químicas que ocorrem no contato, iniciadas pela influência do meio, em combinação com os mecanismos de contatos mecânicos. Os desgastes combinados com reações químicas resultam na remoção de material e formação de particulados. O desgaste por oxidação é o mais comum. A fina camada de óxido que protege o material é removida e possibilita o ataque corrosivo do meio sobre o material resultando em dissolução e/ou difusão de elementos de um material no outro, quando existe o contato entre diferentes materiais não inertes (Figura 26).



Figura 26: Representação esquemática de desgaste corrosivo[80].

A degradação de materiais pelo desgaste pode ocorrer em diferentes contatos tribológicos como apresentado na Figura 27, que consistem em:

- Deslizamento recíproco: ocorre quando duas superfícies estão em contato e experimentam um movimento oscilatório e repetitivo de alta amplitude. Como resultado, a região de contato é danificada. O movimento pode ser em uma direção (unidirecional) ou recíproco (movimentos de vai-e-vem);
- Fretagem: Na fretagem (do inglês, *fretting*) ocorre o movimento oscilatório de pequena amplitude entre duas superfícies em contato. Tanto na fretagem quanto no deslocamento recíproco, o contato entre as duas superfícies pode ocorrer entre dois ou três corpos (partículas de terceiro corpo provenientes do desgaste), e como resultado pode haver a iniciação de trincas devido à tensão cíclica;
- Rolamento: O rolamento ocorre quando um objeto cilíndrico ou esférico faz movimentos de rotação em uma superfície plana com dureza suficiente para suportá-lo. Como exemplo deste tipo de contato pode-se citar as estradas de alta rodagem.
- Colisão de partículas: A colisão de partículas, ou impingimento (do inglês, *impingement*), na superfície de um material é também um contato tribológico que pode resultar em ataque mecânico e químico combinados, como no caso de corrosão-erosão muito comum em bombas.

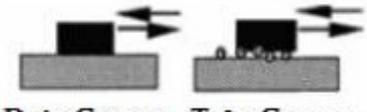
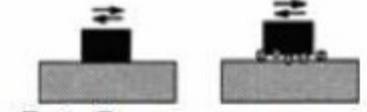
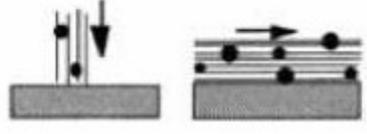
Modo de contato	Representação esquemática
Deslizamento - Unidirecional - Recíproco	 Dois Corpos Três Corpos
Fretagem	 Dois Corpos Três Corpos
Rolamento	
Impingimento	

Figura 27: Tipos de contatos tribológicos[54].

A liga de alumínio AA2024-T3 possui baixa densidade (2780 kg/m^3) e resistência mecânica relativamente elevada devido à possibilidade de endurecimento pela precipitação das fases CuAl_2 e CuMgAl_2 . A resistência mecânica da liga Al-Cu endurecida por precipitação pode superar a do aço estrutural de médio teor de carbono[54], [58].

2.4 A técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica como monitoramento de processos corrosivos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica configura uma eficiente técnica eletroquímica de caráter transiente para o monitoramento dos possíveis processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito [81][82].

A interface eletrodo/eletrólito envolve processos inter-relacionados de transferência de carga e massa com diferentes velocidades, pois nesta interface podem ocorrer os mais diversos processos elétricos, químicos ou eletroquímicos.

Após a imersão da superfície metálica ou condutor eletrônico em meio aquoso proporciona a formação da dupla camada elétrica de acordo com o modelo de Bockris em conformidade com os perfis de variação de concentração dos íons do metal em função da distância do eletrodo como mostrado na figura 28 tanto na presença dos íons do metal ou mesmo na ausência dos íons do metal se o meio for corrosivo [83].

O eletrodo compõe o equilíbrio metaestável ou estável do metal com os íons do metal em meio aquoso, desde que os íons do metal já estejam presentes ou mesmo que os íons do metal se formem com o aumento do tempo de imersão.

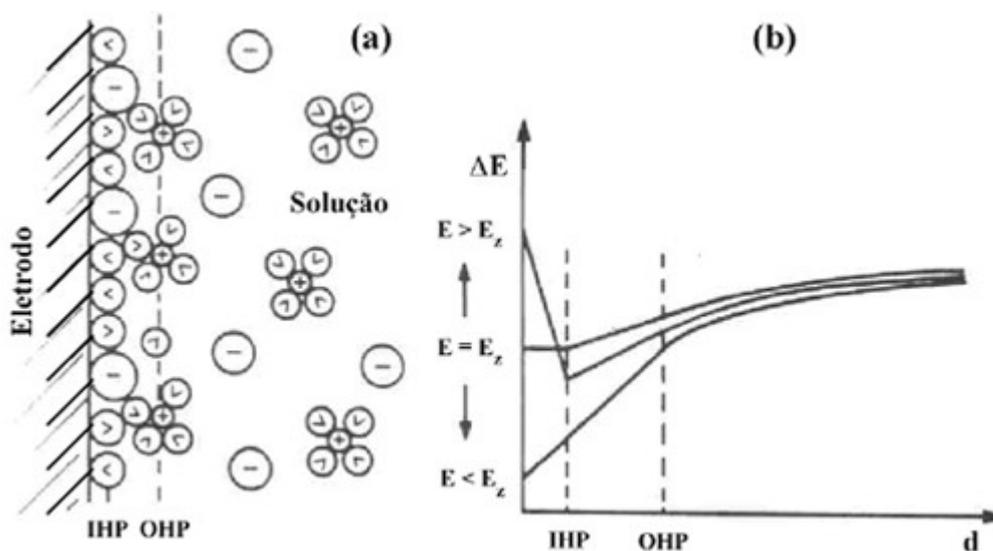


Figura 28: Modelo da dupla camada elétrica de Bockris (a) e perfis de potenciais versus distância do eletrodo (b) [83].

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste basicamente na aplicação de uma pequena variação de potencial na forma de uma onda senoidal no eletrodo de trabalho. Esta variação de potencial possui determinada amplitude de potencial (ΔE) geralmente de ± 5 a ± 10 mV em uma ampla faixa de frequência geralmente de 100KHz até 5 mHz.

A variação de potencial aplicado pode ser expresso através da equação 1[84]:

$$E(t) = \Delta E \sin \omega t = E_{m\acute{a}x} \cdot \sin(2\pi f t) \quad \text{Equação 1}$$

A resposta do sistema é analisada através da corrente resultante desta pequena perturbação de potencial e pode ser expressa conforme a equação 2 abaixo.

$$I(t) = \Delta E \sin(\omega t + \phi) = I_{m\acute{a}x} \sin(2\pi f t) + \phi \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 2}$$

Onde Φ representa a defasagem entre corrente e potencial e é conhecido como ângulo de fase.

Representando a perturbação de potencial aplicado e a corrente alternada de resposta na forma de fasores podemos visualizar com clareza que Φ representa o ângulo de fase entre o sinal aplicado e o sinal de resposta (Figura 29).

Considerando a notação de fasor como $\dot{E} = \dot{I} \cdot Z$

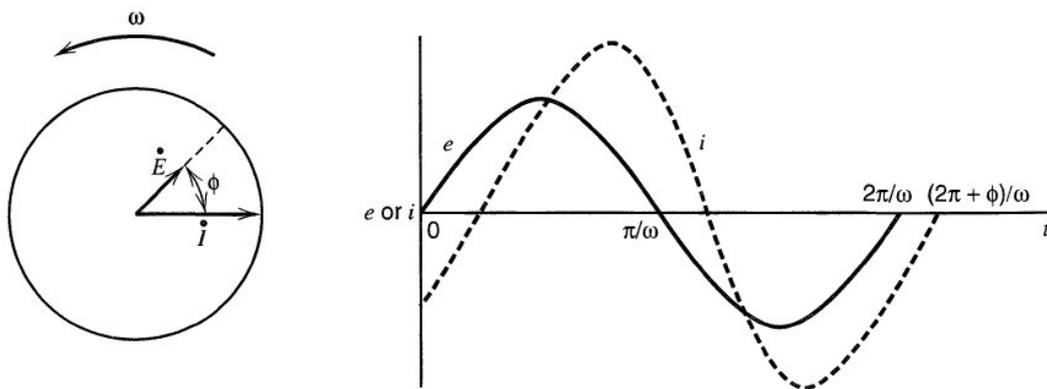


Figura 29: Diagrama de fasores para uma voltagem alternada $E(t) = \Delta E \sin \omega t$ [84]

Em relação aos valores de Φ podemos considerar 3 situações bem distintas:

- Se Φ for igual a zero $E(t)$ e $I(t)$ estão em fase e neste caso o sistema eletroquímico que se comporta como uma resistência pura (R) quando fazemos um análogo aos sistema elétricos. Como o sinal aplicado e o sinal de resposta são alternados em vez de resistência R a Lei de Ohm considera a impedância do sistema Z, ou seja:

Sistema contínuo $E = RI$

Sistema alternado $E = ZI$

E considerando a notação de fasor

$$E(t) = \Delta E \sin \omega t \quad \text{Equação 1}$$

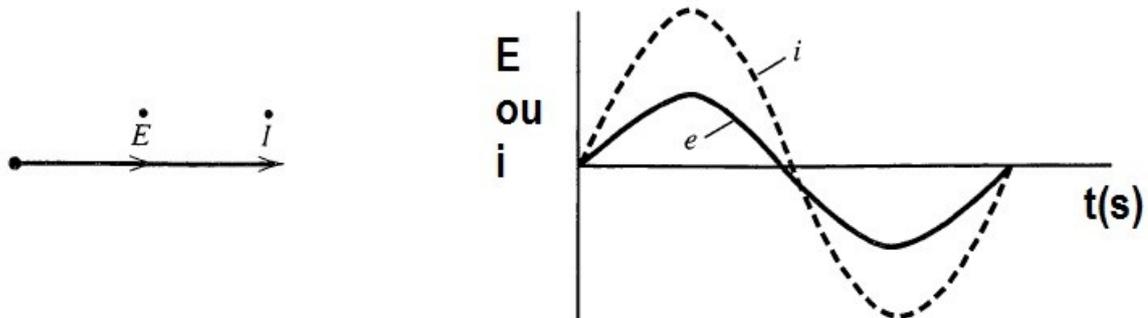


Figura 30: Diagrama do fasor mostrando a relação entre o sinal de voltagem aplicado e corrente alternada a uma frequência ω [84]

- Se Φ for -90° ou seja $i(t)$ estiver defasado 90° em relação a $E(t)$ neste caso o sistema eletroquímico se comporta como um capacitor puro (C) como mostrado na Figura.

Considerando que $q = Ce$ ou $i = C (de/dt)$ podemos representar a expressão $I(t)$ como na equação 2 e equação 3. O ângulo de fase é $\pi/2$, e a corrente e a voltagem estão relacionadas conforme a equação 3. Para que o vetor do diagrama possa ser expandido num plano, é conveniente representar o fasor em termos de notação complexa. Os componentes da ordenada podem ser representados como números imaginários e são multiplicados por $j = \sqrt{-1}$.

$$I(t) = \omega CE \cos \omega t \quad \text{Equação 2}$$

$$I(t) = \frac{E}{X_c} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad \text{Equação 3}$$

Onde X_c representa a reatância capacitiva, $1/\omega C$.

Os componentes ao longo da abscissa são reais. Introduzindo a notação complexa é possível representar matematicamente as componentes reais e imaginárias, entretanto os dois tipos de medidas no eixo das ordenadas são reais no sentido físico, pois se tratam de medidas do ângulo de fase.

Desta forma é vantajoso plotar o fasor de corrente ao longo da abscissa conforme a expressão da equação 3, embora o ângulo de fase da corrente seja medido experimentalmente em relação à tensão. Assim temos a relação da equação 4 bem definida

$$\dot{E} = -j X_c \dot{I} \text{Equação 4}$$

É claro que essa relação deve ser realizada independentemente de onde é plotado em relação à abscissa, uma vez que apenas a relação entre \dot{E} e \dot{I} é significativa. Uma comparação de equações 1 e 7 mostram que X_c deve transportar dimensões de resistência, mas, ao contrário de R , sua magnitude cai com o aumento da frequência (ω).

Se uma resistência, R , e uma capacitância, C , em série recebem uma tensão \dot{E} aplicada em todos eles, em todos os momentos a soma da tensão individual no resistor e no capacitor deve-se igualar a tensão total aplicada; portanto

$$\dot{E} = \dot{E}_R + \dot{E}_C \quad \text{Equação 5}$$

$$\dot{E} = \dot{I} \cdot (R - jX_c) \quad \text{Equação 6}$$

Concordando com a equação 1 $\dot{E} = \dot{I} \cdot Z$.

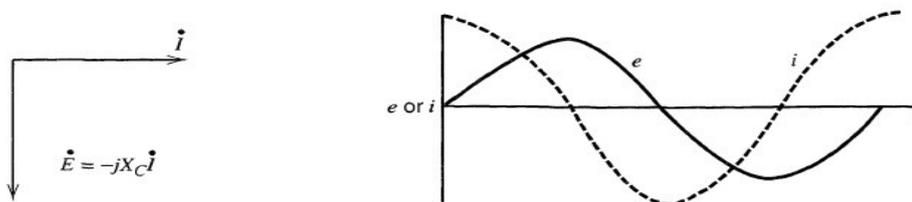


Figura 31: Diagrama do fasor mostrando a relação entre a corrente alternada e o potencial em um capacitor puro[84].

Desta forma, observa-se que a tensão está relacionada com a corrente através da equação 6. O que proporciona a representação da impedância com uma parte real e outra imaginária, ou seja composta por uma componente real e outra imaginária conforme as equações 7 e 8

$$Z_{\omega} = Z_{Real} + -j Z_{Imaginário} \quad \text{Equação 7}$$

Portanto $Z_{Real} = R$, e $Z_{Imaginário} = \frac{1}{\omega C} = X_C$

E

$$|Z|^2 = R^2 + X_C^2 = (Z_{Real})^2 + (Z_{Imaginário})^2 \quad \text{Equação 8}$$

O ângulo de fase Φ é dado por

$$\tan \varphi = \frac{Z_{Imaginário}}{Z_{Real}} = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad \text{Equação 9}$$

Em eletroquímica, a impedância imaginária é sempre capacitiva e portanto negativa como pode ser observado na Figura 32.

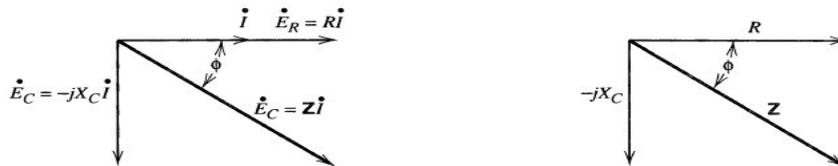


Figura 32: (A) Diagrama do fasor mostrando a relação entre a corrente e a voltagem para um circuito em série do tipo RC. (B) Diagrama do vetor de impedância derivado do diagrama do fasor em (A)

O ângulo de fase expressa o equilíbrio entre componentes capacitivos e resistivos em um circuito em série (RC). Desta forma para uma resistência pura, $\Phi = 0$; para uma capacitância pura, $\Phi = \pi / 2$; e para circuitos compostos de misturas RC, são observados ângulos de fase intermediários.

Desta forma é possível representar a impedância imaginária versus impedância real, denominado como Diagrama de Nyquist de uma resistência pura, de um capacitor puro e de uma mistura de resistência e capacitor em paralelo. O perfil de um Diagrama de Nyquist de uma resistência em paralelo com um capacitor pode ser visualizado na Figura 33.

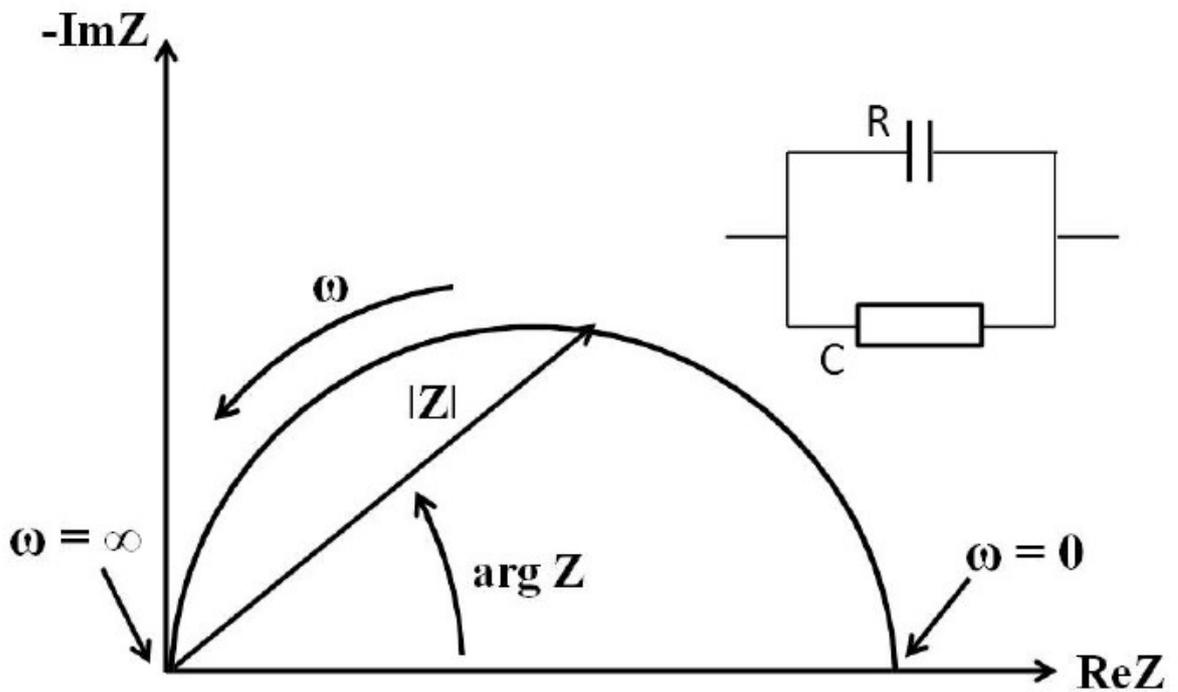


Figura 33: Diagramas de Nyquist perfil de uma resistência em série com uma capacitância em paralelo [83].

A variação da impedância com a frequência é de grande interesse e pode ser exibida de maneiras diferentes. Em um gráfico Bode, $\log |Z|$ e Φ são ambos plotados contra $\log \Phi$. As Figuras 34 e 35 abaixo mostram os diagramas de Bode para um circuito RC em série e em paralelo, respectivamente.

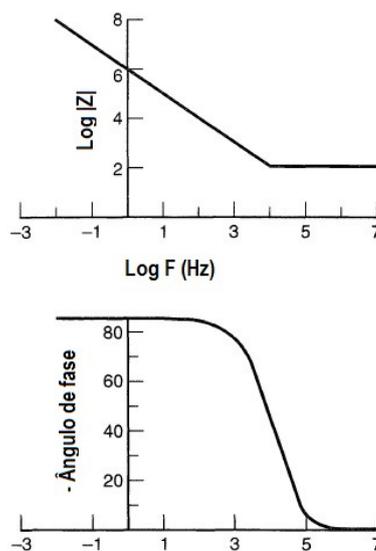


Figura 34: Diagrama de Bode de um circuito RC em série [84].

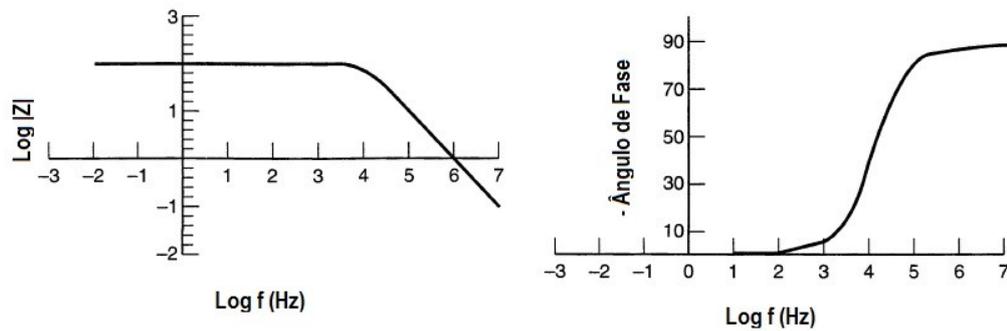


Figura 35: Diagrama de Bode de um circuito RC em paralelo [84].

Para impedâncias em série, a impedância total é a soma dos valores individuais (expressos como vetores complexos). Para impedâncias em paralelo, o inverso da impedância total é a soma dos recíprocos dos indivíduos vetores. A Figura 36 mostra uma aplicação simples de resistências em paralelo e em série, ou seja:

$$Z_{total} = \frac{Z_2 \cdot Z_3}{Z_2 + Z_3} Z_{total} = Z_1 + \frac{Z_2 \cdot Z_3}{Z_2 + Z_3}$$

$$Z_{total} = Z_1 + Z_p$$

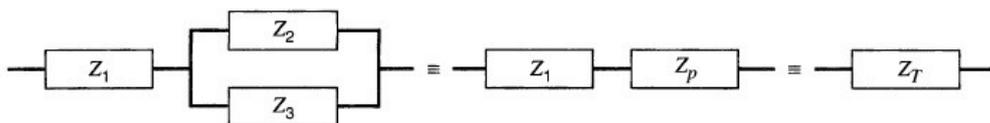


Figura 36: Demonstração de impedâncias em paralelo e em série [71].

Desta forma podemos associar um circuito equivalente para a interface eletrodo / eletrólito conforme mostra a Figura.

Onde temos na interface metal/óxido metálico uma impedância Z_2 e na interface óxido metálico / eletrólito uma impedância Z_1 além de R_e que representa a resistência do eletrólito.

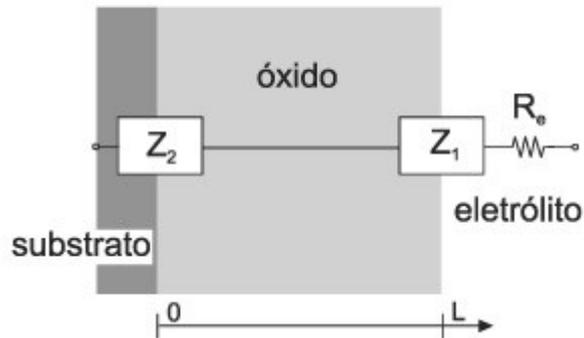


Figura 37: Modelo de série simples que descreve uma célula eletroquímica, formada por uma resistência R_e , uma impedância Z_1 e uma impedância Z_2 que contém vários sub-elementos[85].

Processos faradaicos são processos onde as interfaces estão associadas a reações eletroquímicas, enquanto que processos capacitivos não envolvem reações eletroquímicas somente carregamento de cargas na interface em questão.

Desta forma caracteriza-se impedância faradaica toda e qualquer forma de resistência aos processos de transformação química. A impedância faradaica pode ser representada por uma combinação de resistências em série, R_s , e a pseudocapacitância, C_s , a qual se aproxima de um elemento de circuito ideal.

Uma alternativa bastante plausível é separar a resistência pura, R_{ct} do inglês *charge-transferresistance*, a resistência à transferência de carga, dos outros termos de impedância geral, Z_w do inglês *Warburgimpedance*, a qual representa um tipo de resistência à transferência de massa conforme mostra a Figura 38. Em contraste os componentes R_Ω e C_d , os quais se aproximam de elementos de circuito ideais, os componentes faradaicos não são ideais, porque eles sofrem modificações com a frequência ω .

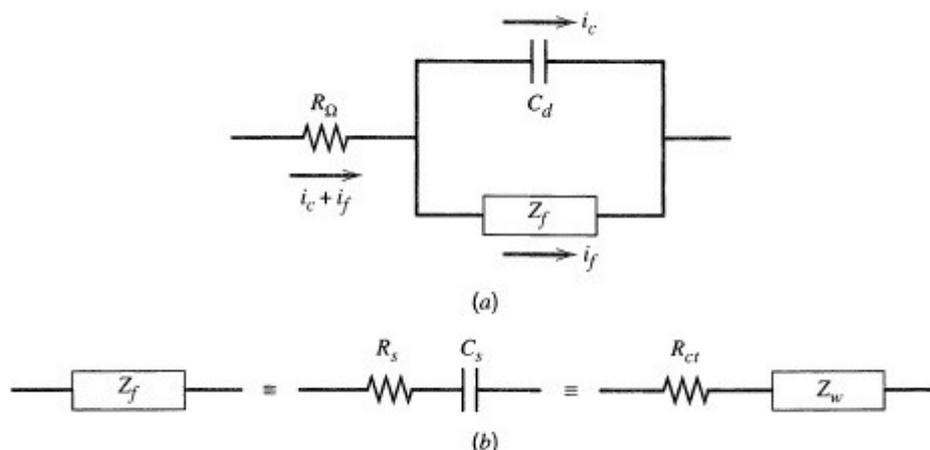


Figura 38: Circuito de Randles associado ao processo eletrodico mais simples, onde R_{Ω} representa a resistência do eletrólito, C_d representa a capacitância da dupla camada elétrica e Z_f representa a impedância de faradaica (a), R_s a resistência em série com a pseudocapacitância C_s , R_{ct} a resistência a transferência de carga e Z_w a impedância de Warburg[84].

O grande propósito de experimentos que monitoram a impedância faradaica é descobrir o quanto os termos R_s e C_s são dependentes da frequência. Teoricamente este monitoramento deve ser relacionado às transformações químicas da interface analisada.

Ciente que a voltagem total no circuito é composta de

$$E = i R_s + \frac{q}{C_s} \quad \text{Equação 10}$$

Então

$$\frac{dE}{dt} = R_s \cdot \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s} \quad \text{Equação 11}$$

Uma vez que a corrente é

$$i = I \sin \omega t \quad \text{Equação 12}$$

Então

$$\frac{dE}{dt} = (R_s I \omega) \cos \omega t + \left(\frac{I}{C_s}\right) \omega t \quad \text{Equação 13}$$

Levando-se em consideração o sistema químico $O + n e \leftrightarrow R$ sendo O a espécie oxidada e R a espécie reduzida e ambas solúveis temos que

$$E = E (i, C_0(0, t), C_R(0, t)) \quad \text{Equação 14}$$

Ou seja,

$$\frac{dE}{dt} = R_{ct} \frac{di}{dt} + \beta_0 \frac{dC_0(0,t)}{dt} + \beta_R \frac{dC_R(0,t)}{dt} \quad \text{Equação 15}$$

Onde

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_0(0,t), C_R(0,t)} \quad \text{Equação 16}$$

$$\beta_0 = \left[\frac{\partial E}{\partial C_0(0,t)} \right]_{i, C_R(0,t)} \quad \text{Equação 17}$$

$$\beta_R = \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0,t)} \right]_{i, C_0(0,t)} \quad \text{Equação 18}$$

Onde os fatores R_{ct} , β_0 e β_R dependem especificamente das propriedades cinéticas das reações do eletrodo.

Como a cinética é traduzida em corrente para os processos eletroquímicos em geral temos que

$$\frac{di}{dt} = I \omega \cos \omega t$$

Assumindo um modelo linear semi-infinito de difusão com concentração inicial

$$C_0(x, 0) = C_0^* \quad e \quad C_R(x, 0) = C_R^*$$

Podem ser reescritos da forma

$$\bar{C}_0(0, s) = \frac{C_0^*}{s} + \frac{\bar{i}(s)}{nfAD_0^{1/2}s^{1/2}} \quad \text{Equação 19}$$

$$\bar{C}_R(0, s) = \frac{C_R^*}{s} - \frac{\bar{i}(s)}{nfAD_R^{1/2}s^{1/2}} \quad \text{Equação 20}$$

As quais derivando em função da superfície de concentração e do tempo nos fornece:

$$\frac{dC_0(0,t)}{dt} = \frac{I}{nfA} \left(\frac{w}{2D_0} \right)^{1/2} (\sen wt + \cos wt) \quad \text{Equação 21}$$

$$\frac{dC_R(0,t)}{dt} = \frac{I}{nfA} \left(\frac{w}{2D_R} \right)^{1/2} (\sen wt + \cos wt) \quad \text{Equação 22}$$

Unindo todas as expressões acima

$$\frac{dE}{dt} = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right) I \omega \cos \omega t + I \sigma \omega^{1/2} \sin \omega t \quad \text{Equação 23}$$

Onde

$$\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}} \left(\frac{\beta_O}{D_O^{1/2}} - \frac{\beta_R}{D_R^{1/2}} \right) \quad \text{Equação 24}$$

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad \text{Equação 25}$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}} \quad \text{Equação 26}$$

Desta forma podemos definir a impedância faradaica, denominada como Z_f como

$$Z_f = R_{ct} + R_W - \frac{j}{(\omega C_W)} = R_{ct} + \left[\sigma \omega^{-1/2} - j \left(\sigma \omega^{-1/2} \right) \right] \quad \text{Equação 27}$$

E a Impedância de Warburg associada a processos de transporte de massa como

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{Equação 28}$$

Onde observa-se que a impedância de Warburg (Z_W) é altamente dependente da frequência uma vez que $R_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$ e $C_W = C_s = 1/\sigma \omega^{1/2}$

A ampla faixa de frequência das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica é que possibilitam o acompanhamento dos elementos de circuito não ideais bem como a cinética envolvida nos processos faradaicos.

Neste sentido:

- Quando $\omega \rightarrow 0$ $Z_{\omega \rightarrow 0}$, até porque nas altas frequências a escala de tempo é tão pequena que a difusão não se manifesta como fator influenciador da corrente.

- Quando $\omega \rightarrow \alpha$ $Z_{\omega \rightarrow 0}$, até porque a resistência à transferência de carga influencia quase que completamente a corrente.

2.5 Espectroscopia Raman – Princípio da técnica

Na década de 1920, o físico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970) estudou a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Em 1929 publicou os resultados fundamentais sobre o efeito do espalhamento da radiação pela matéria, sendo laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1930. Assim como a espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular [86]. Seus estudos mostraram que quando a radiação eletromagnética monocromática interage com a matéria, uma pequena parte dessa radiação é espalhada pela matéria com valores de frequência diferentes da radiação original (de cada 10^5 fótons que chocam com material e são espalhados, apenas um terá o valor de comprimento de onda divergente do original), efeito conhecido como espalhamento inelástico [87]. Na década de 1940 os químicos já usavam a espectroscopia Raman para obter informações sobre simetria molecular e ligações químicas [88].

No efeito Raman, um feixe de luz monocromática de frequência ω_0 é utilizado para excitar o sistema (para isso usa-se lasers). Então a energia do fóton que incide é dada por $h\omega_0$. Inicialmente o sistema molécula mais fóton é levado a um estado virtual e depois temos a emissão de um outro fóton com energia $h(\omega_0 - \omega')$, onde ω' corresponde a uma frequência vibracional molécula. Como está mostrado na figura 39, podem ocorrer espalhamento elástico (Espalhamento Rayleigh) ou inelástico (espalhamento Stokes ou anti-Stokes).

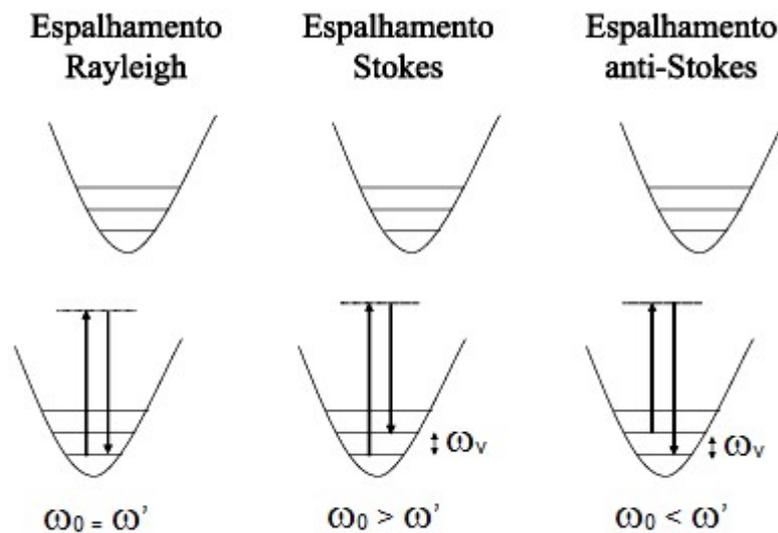


Figura 39: Esquema do mecanismo de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes). ω_0 , ω' e ω_v são as frequências das radiações excitantes, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente [86].

A espectroscopia Raman é o melhor modo para se obter das estruturas de ligações químicas do DLC. Esta técnica espectroscópica é amplamente usada para caracterizar a qualidade estrutural de diamante, grafite, DLC e nanotubos de carbono pois sendo uma técnica não destrutiva sendo utilizada rotineiramente.

O diamante possui um único modo ativo no Raman em 1332cm^{-1} e o monocristal de grafite possui atividade em 1580cm^{-1} , o modo do grafite é denominado G, já o carbono desordenado possui um segundo modo (além do modo G) em 1350cm^{-1} . O espectro Raman para a maior parte de materiais feitos de carbono desordenado permanecem sob os modos D e G, mesmo quando não existe uma disposição ordenada do grafite existente no carbono amorfo. A figura 40 mostra a região do espectro em que os diferentes materiais baseados em carbono emitem sinal no Raman e a forma mais frequente que possuem os seus sinais.

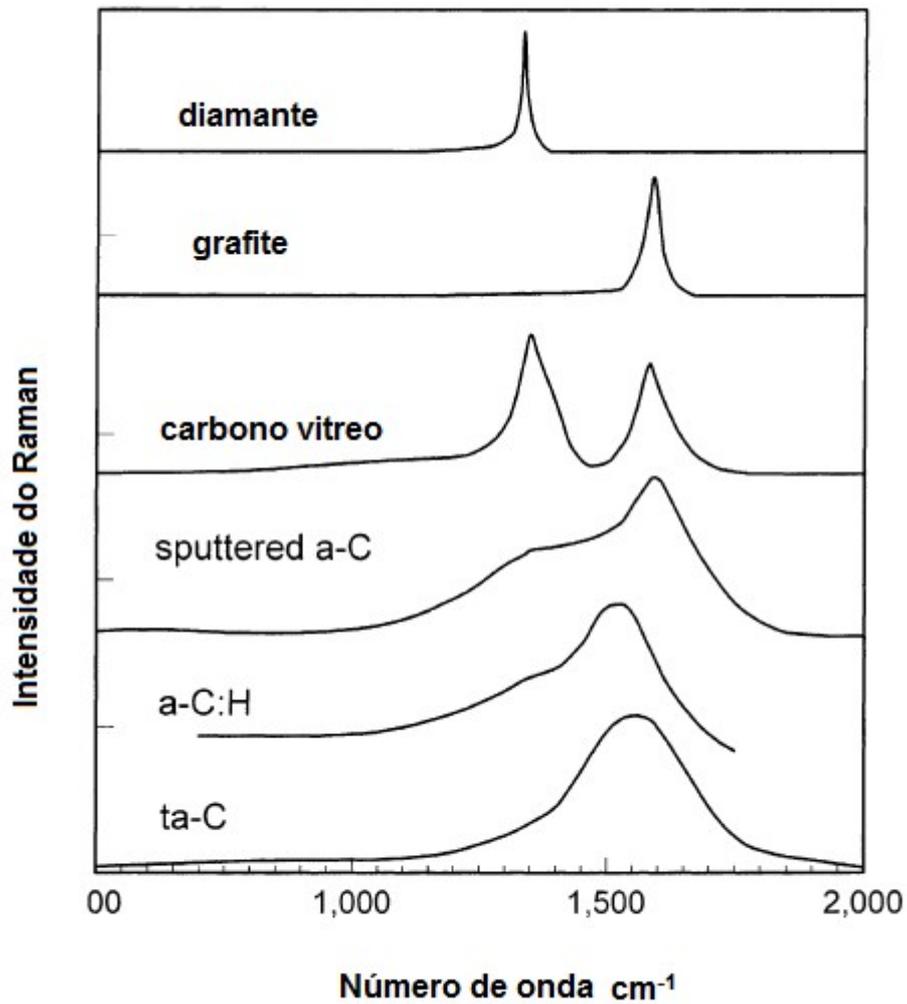


Figura 40: Comparação dos espectros Raman típicos para diferentes materiais a base de carbono[40].

A espectroscopia Raman pode ser usada para indicar a fração de carbonos hibridizados sp^3 no DLC. A figura 41 ilustra um espectro usual do DLC, dado um foco na região de interesse. A banda G, ligada ao monocristal do grafite e por consequência ao domínio sp^2 , é característica de materiais do tipo grafite (*graphit-like*) enquanto que, no DLC, a banda D pode ser associada a desordem angulares nas ligações sp^2 induzidas por átomos de carbonos ligados com hibridização sp^3 [46]. A relação das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é um parâmetro que indica a proporção de carbonos hibridizados sp^3 em relação aos híbridos sp^2 .

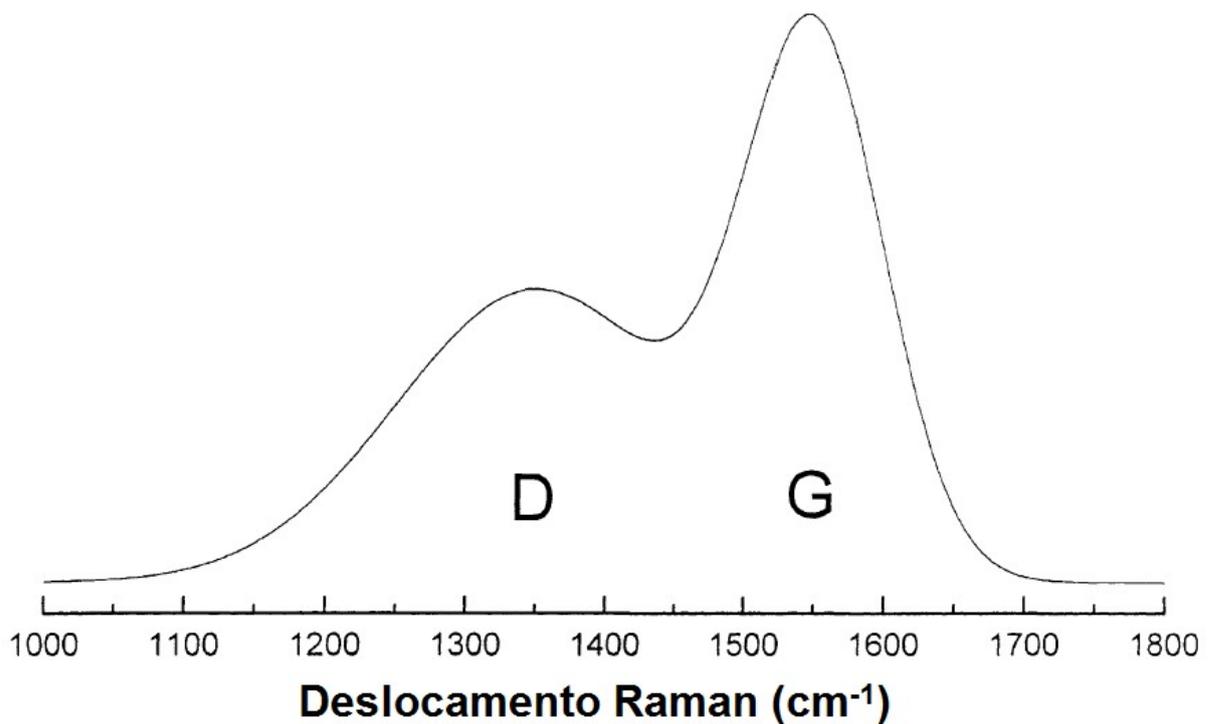


Figura 41: Bandas de deslocamento Raman do C hibridizado sp³, banda D, e do C hibridizado sp², banda G [40].

Outras informações qualitativas podem ser obtidas através do espectro Raman. Rengan e colaboradores (1992, apud Falcade 2015[50]) perceberam que um deslocamento para baixo da banda D é proporcional ao aumento da relação C sp³/sp² nos filmes. Já deslocamentos da banda G para menores números de onda estão associados à diminuição do tamanho de grafite cristalino [1].

2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) – Princípio da técnica

Na superfície dos sólidos podem ocorrer diversos fenômenos que são de extrema importância para o estudo dos materiais. Catálise, corrosão, desgaste, propriedades ópticas e tribológicas, crescimento de filmes finos, estão ligados à composição química e propriedades físicas dos materiais. Uma das técnicas utilizadas no estudo da superfície de sólidos é a XPS[89].

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (ou XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*), também conhecida como espectroscopia de elétrons para análise química (com sigla ESCA, derivada do inglês *electron spectroscopy for chemical analysis*). Esta técnica foi desenvolvida no meio dos anos 1960, em 1981 Siegbahn foi laureado com o Nobel de Física por seus trabalhos em XPS [89].

A análise por XPS é realizada irradiando a amostra com um feixe de raios-x de baixa energia e depois a energia dos elétrons ejetados é analisada [90]. A técnica se baseia no efeito fotoelétrico, descoberto em 1887 pelo físico Heinrich Hertz (1857-1894) e explicado por Albert Einstein (1879-1955). Durante o efeito, cada fóton atinge um elétron, transferindo sua energia.

A interação dos átomos na superfície com a radiação, faz com que os elétrons sejam emitidos pelo efeito fotoelétrico. A energia cinética dos elétrons emitidos é dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton, BE é a energia de ligação do orbital atômico do qual o elétron é originário e ϕ_s é a função de trabalho do espectrômetro. A energia de ligação (BE) pode ser considerada como a diferença de energia entre o estado inicial e final do processo de fotoemissão. Como cada elemento possui um conjunto único de energias de ligação, a XPS pode identificar e determinar a concentração de elementos na superfície de um sólido.

Para o carbono, existe um pequeno deslocamento, da ordem de 0,9eV, entre o grafite e carbono. Isto é devido à diferença de comprimento da ligação sp^2 em relação à ligação sp^3 . O sinal do carbono pode ser usado para detectar o elemento na camada como para determinar a fração de carbonos sp^3/sp^2 . Todavia, esta separação entre as hibridizações do carbono pode não existir, gerando um pico que na verdade é a sobreposição dos sinais das hibridizações, tornando impossível a determinação da razão sp^3/sp^2 impossível.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas ligas de alumínio 2024-T3 de aproximadamente 1cm de diâmetro, da marca Aeromot cuja composição informada pelo fabricante segue mostrada na Tabela 3.

Tabela 3: Composição da liga de alumínio

Elemento	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
% (massa)	Restante	3,8-4,9	1,2-1,8	0,5	0,5	0,3 -0,9	0,1	0,15	0,15	0,15

Os reagentes utilizados no processo de eletrodeposição foram: etanol absoluto (99,5% marca Dinâmica).

O processo de eletrodeposição é composto de: uma fonte de alto potencial (marca Faísca), uma célula termostática de vidro com tampa feita de teflon, um banho termostático (marca Haake) um termômetro, um suporte de teflon para a amostra da liga de alumínio 2024-T3 e uma barra de grafite de dimensões 15cmx 1,5cm x 0,5cm. O reagente utilizado no preparo de soluções para os ensaios de corrosão foram: cloreto de sódio P.A., da marca Merck, para as soluções contendo $0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$.

3.2 Pré-Tratamento das amostras

As ligas de alumínio 2024-T3 foram polidas com lixas d'água com granulometrias de 280, 400, 500, 600, 800, 1200 e 2000 seguido de lavagem com água destilada e álcool etílico comercial da marca Zeppelin. Após foi feito o polimento em politriz a 300 rpm com um pano específico da empresa Akasel marca Akanapal 0,05 micra 200 mm na presença de suspensão de sílica.

Cada chapa foi seca em fluxo de ar quente. A seguir, a superfície das amostras foi delimitada e isolada com cola de polietileno marca Araldite, deixando uma área exposta de aproximadamente $0,22 \text{ cm}^2$.

3.3 Eletrodeposição

A amostras, após o pré-tratamento, foram colocada em etanol sob diferentes tensões elétricas e em diferentes tempos de deposição. O esquema abaixo ilustra a disposição da eletrodeposição.

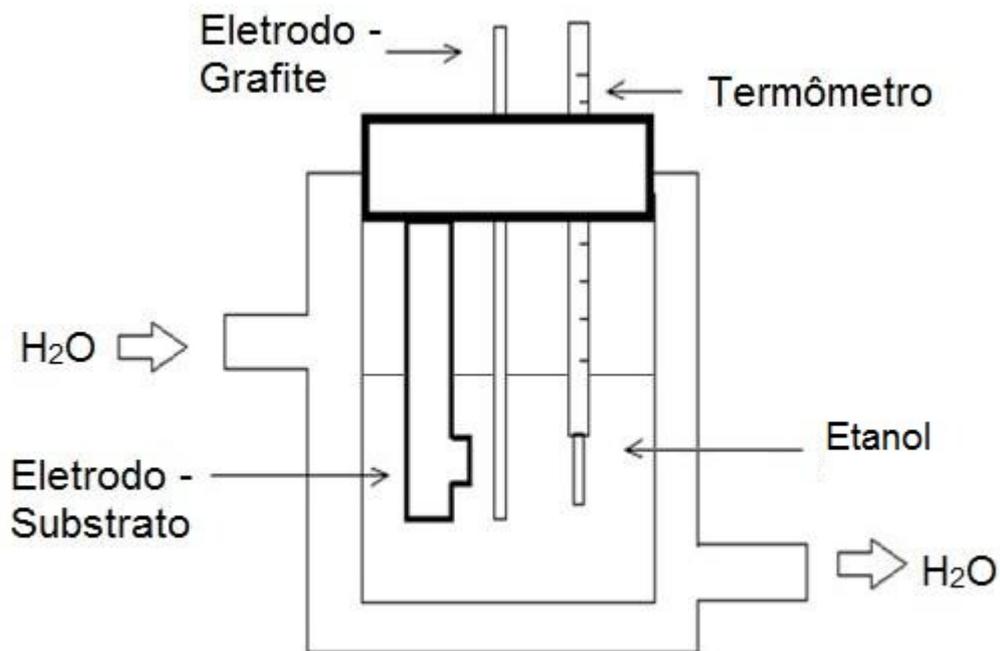


Figura 42: Modelo esquemático de célula utilizada na eletrodeposição.

A célula fica sob um banho termostático para que a temperatura do sistema se mantenha constante, em 25°C.

3.4 Ensaios Eletroquímicos

As chapas foram imersas em solução de NaCl 0,05 molL⁻¹ e foi monitorado o comportamento eletroquímico para até 30 dias de imersão.

Todos os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, servindo de referência o eletrodo de calomelano saturado, o

eletrodo de trabalho chapas da liga de alumínio 2024-T3 com 0,22 cm² de área exposta e como eletrodo auxiliar uma rede de Platina.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um equipamento μ AutolabIII/FRA2 da marca Metrohm.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas sob controle potencioestático em uma faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10mV. Todas as medidas EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto do sistema.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFRGS (CME) em um equipamento JEOL modelo JSM 6060 a 15kV.

3.6 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman na faixa de comprimento de onda de 532 nanômetros foi feita em um equipamento da marcaRenishaw inVia Spectrometer System for Raman spectral analysis.

3.7 Ensaios tribológicos

Ensaios tribológicos foram realizados num tribômetro CETR localizado no laboratório de Processos Corrosivos (LAPEC) da UFRGS. Os ensaios foram realizados com 0,5N de carga aplicada, 1Hz e 2mm de caminho de trilha percorrida.

4 RESULTADOS

4.1 Comportamento corrente *versus* tempo

A variação da corrente com o tempo, durante a eletrodeposição do filme de DLC traz informações importante do processo de deposição do filme de DLC. Como o etanol é um eletrólito resistivo comparado aos outros solventes orgânicos comumente utilizados em eletrodeposição, as correntes de deposição são baixas, como mostra a figura 43.

A figura 43 representa a variação da corrente elétrica em módulo com o tempo, para as tensões elétricas aplicadas de 800V(A) e 1200V(B).

É perceptível na voltagem de 1200 V a formação de um patamar relativamente estável entre 3 e 8 horas de deposição, entretanto a 800 V neste mesmo intervalo de tempo, o patamar é mais estável possivelmente devido a menor polarização dos intermetálicos presentes na liga.

O tempo de 24 horas de eletrodeposição a 1200V foi considerado o mais efetivo comparado a estudos anteriores de eletrodeposição de DLC, os quais mostram 3 regiões bem compatíveis com o crescimento destes filmes de DLC[46]:

- Região I: Até 3 horas crescimento do filme sobre a liga de alumínio;
- Região II: De 3 horas a 8 h espessamento da camada de DLC;
- Região III: A partir de 8h regiões descobertas são muito menores que as regiões cobertas ocasionando um decaimento abrupto da corrente, onde a partir de 16 horas considera-se que a camada está devidamente depositada.

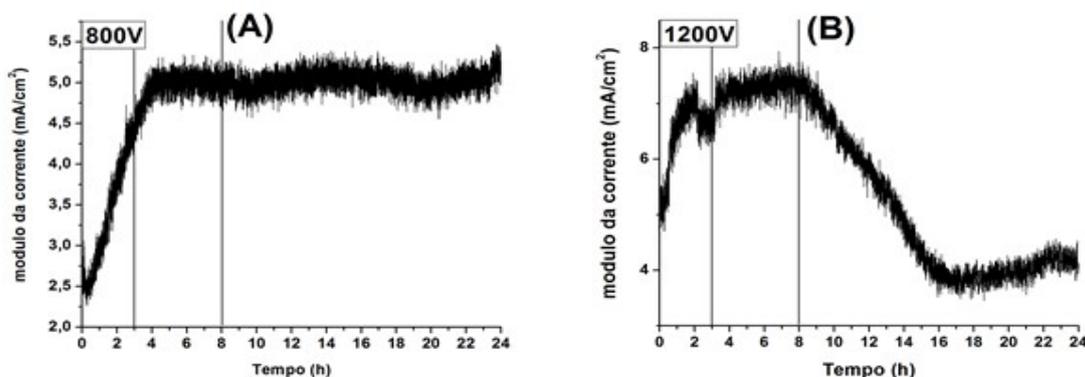


Figura 43: Transiente de corrente durante a deposição dos filmes de carbono obtidos sob tensão de 800V e 1200V usando etanol como eletrólito.

Para o filme depositado em 800V, a corrente varia, em modulo, de 2,25 mA/cm² a 5,25 mA/cm². Já no filme depositado em 1200V, a corrente varia, em modulo, de 2 mA/cm² a 8 mA/cm², aproximadamente.

Para as deposições nos dois casos, a corrente começa a se elevar e alcança o patamar mais alto, sendo essa a fase de ativação e polarização das moléculas de etanol, e também o início da formação do filme na superfície. O ápice da corrente é menor quando a tensão aplicada é de 800V que quando se aplica 1200V. Após o crescimento linear da corrente, o filme entra no estado de coalescência, onde o filme cresce. O estado de coalescência começa antes nos filmes produzidos a 1200V.

No filme que foi produzido sob tensão elétrica de 800V, a corrente para de crescer linearmente após 4h. Isso nos leva a crer que, para o processo de 3h e 800V, o processo não teve tempo de entrar no estado de crescimento efetivo do filme. Esta primeira suposição será atestada ou não a partir da análise da composição do substrato após as eletrodeposições.

Para as duas tensões diferentes, a corrente se mantém no patamar onde ocorre a formação do filme, no estágio de coalescência. Esse estágio se mantém até o final do processo de deposição sob a tensão de 800V.

Já no filme produzido a 1200V, após 9h, a corrente cai. Como a camada de carbono amorfo possui baixa condutividade elétrica, essa queda da corrente se deve à cobertura do substrato de alumínio com a camada de carbono. A partir deste momento o filme começa a se espessar sob o metal.

4.2XPS

A espectroscopia de fotoelétrons é uma das técnicas mais comuns de espectroscopia eletrônica para análise química (do inglês *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* – ESCA) dos componentes de um filme. Segundo Nawwohng ela tem sido proposta para análise em filmes de DLC especificamente do conteúdo de carbono hibridizado sp³ a partir da deconvolução sobre a área total do pico correspondente ao C 1S [91]. O pico C 1S consiste em três picos principais: C-C/C-H em 284,8 eV, C-OH/ C-O-C em 286,4 eV e O – C=O em 288,7 eV[92].

Os gráficos obtidos da espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas de DLC eletrodepositadas sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200V por 3

horas apresentam picos referentes aos componentes da superfície da liga, como por exemplo, Al_2O_3 74,5 eV, CuO 933,6 eV e CuAl_2 933,4 eV, muito menos intensos que o do carbono C 1S e o do oxigênio O 1S em cerca de 286,14 eV e 533,1 eV, respectivamente (Figura 44). Desta forma é plausível supor que a superfície da liga possui pontos recobertos por uma camada de carbono, entretanto grande parte deste carbono encontra-se oxidado (Figura 45). Além disso, convém lembrar que a superfície da liga antes da eletrodeposição de DLC encontra-se recoberta por uma camada de óxidos dos metais que compõem a liga o que auxilia da deposição do DLC.

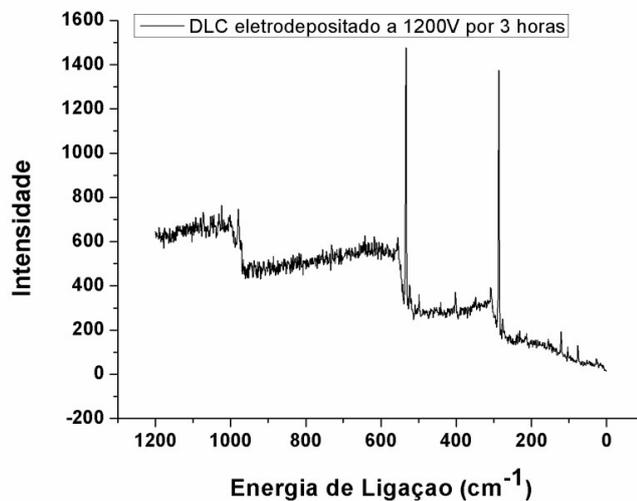


Figura 44: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 3h.

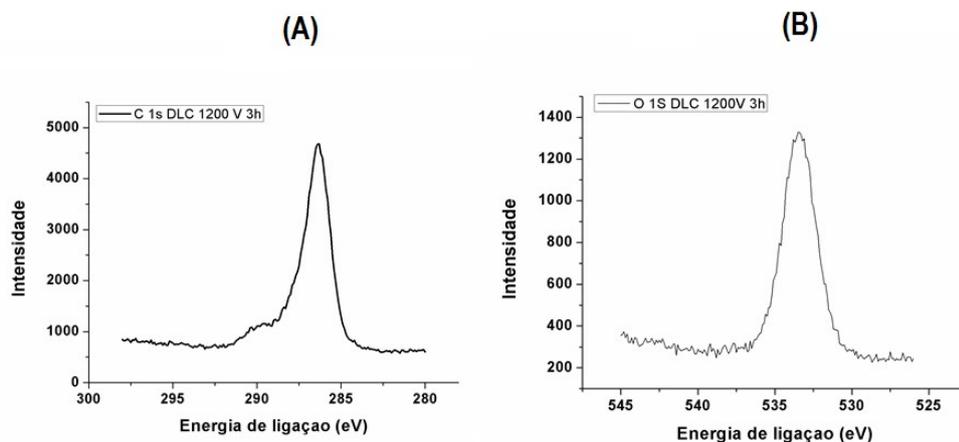


Figura 45: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 3h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.

As camadas de DLC eletrodepositadas sobre a liga de AA2024-T3 por 3 horas tanto a 1200 V (Figs. A e B) quanto a 800 V (Figs. 46 e 47) mostram um perfil no diagrama de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X muito semelhante indicando que para 3 horas de imersão não ocorrem alterações significativas no DLC independente da voltagem aplicada.

Os fotoelétrons retroespalhados de C 1S e de O 1S apresentam picos em 286,3 eV e 533,7 eV indicando também um filme de carbono homogêneo porém altamente oxigenado. Desta forma, não só a partir dos espectros de fotoelétrons de raios -X, mas também a partir da espectroscopia de Raman e das curvas corrente *versus* tempo analisadas anteriormente podemos concluir parcialmente que 3 horas de imersão não se trata de um período satisfatório para a eletrodeposição.

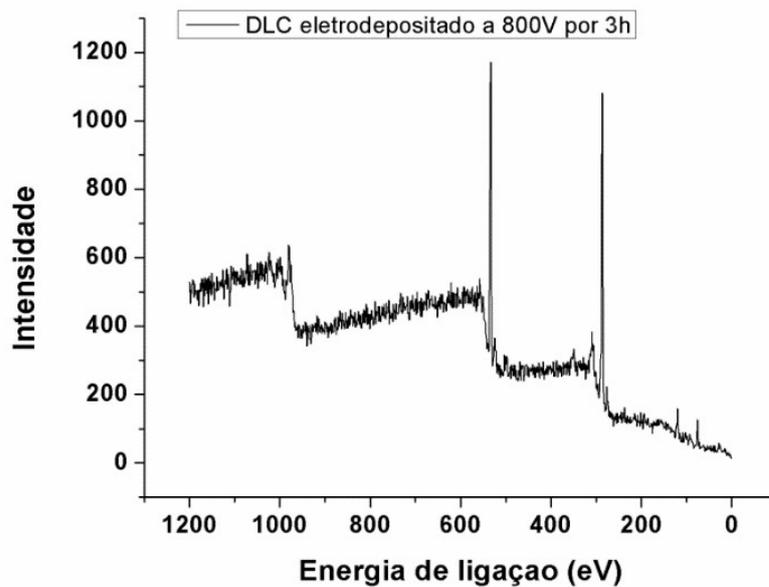


Figura 46: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800V por 3h.

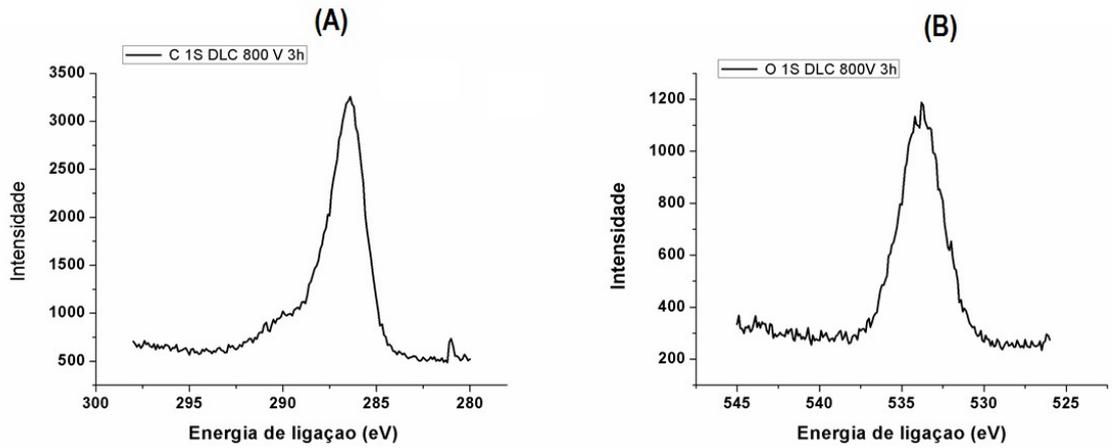


Figura 47: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800V por 3h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O 1S.

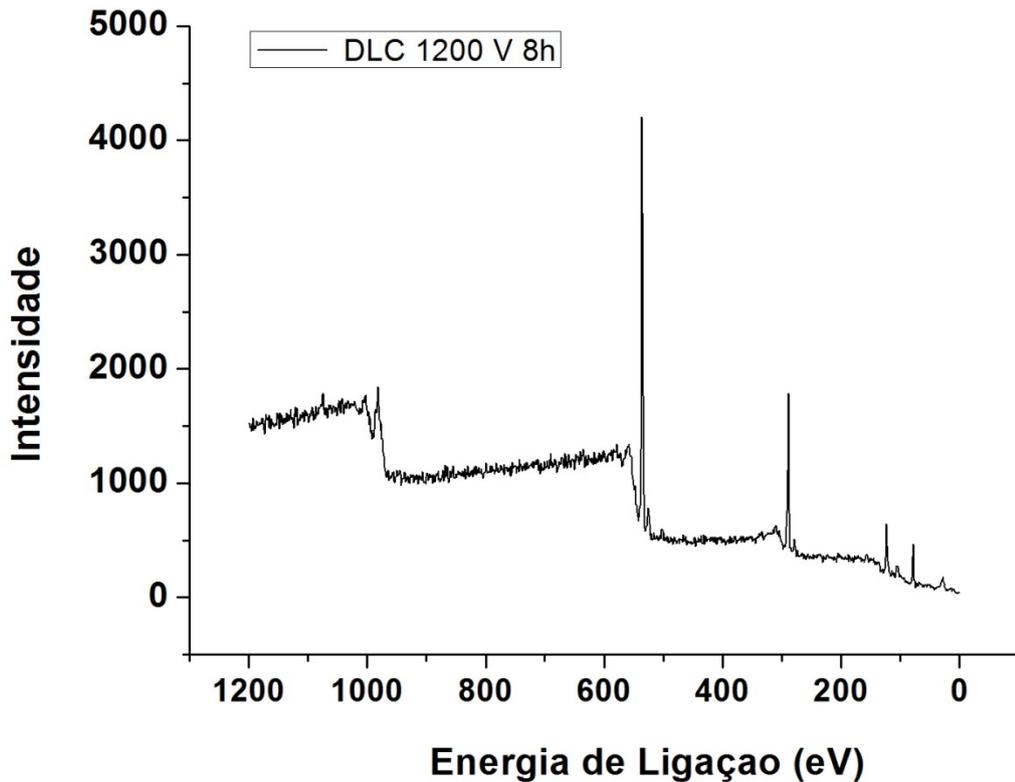


Figura 48: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 8h.

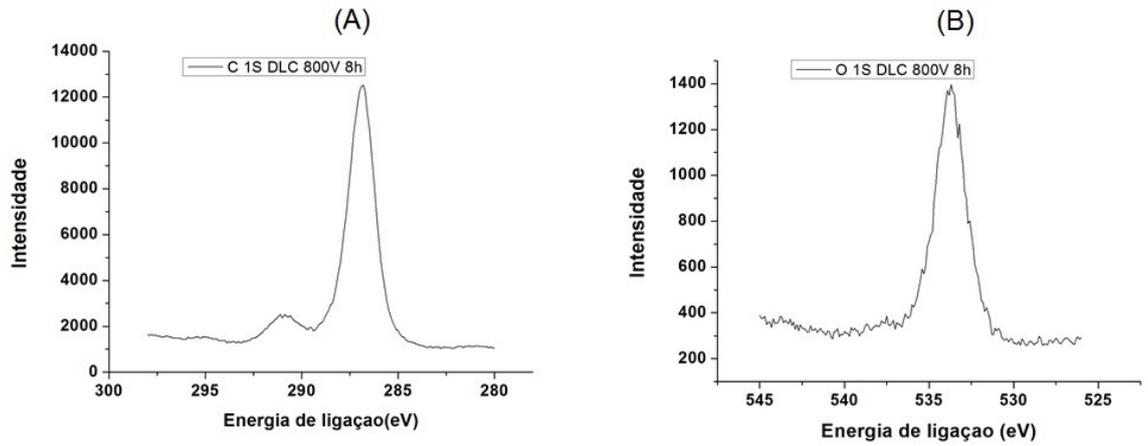


Figura 49: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 8h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O 1S

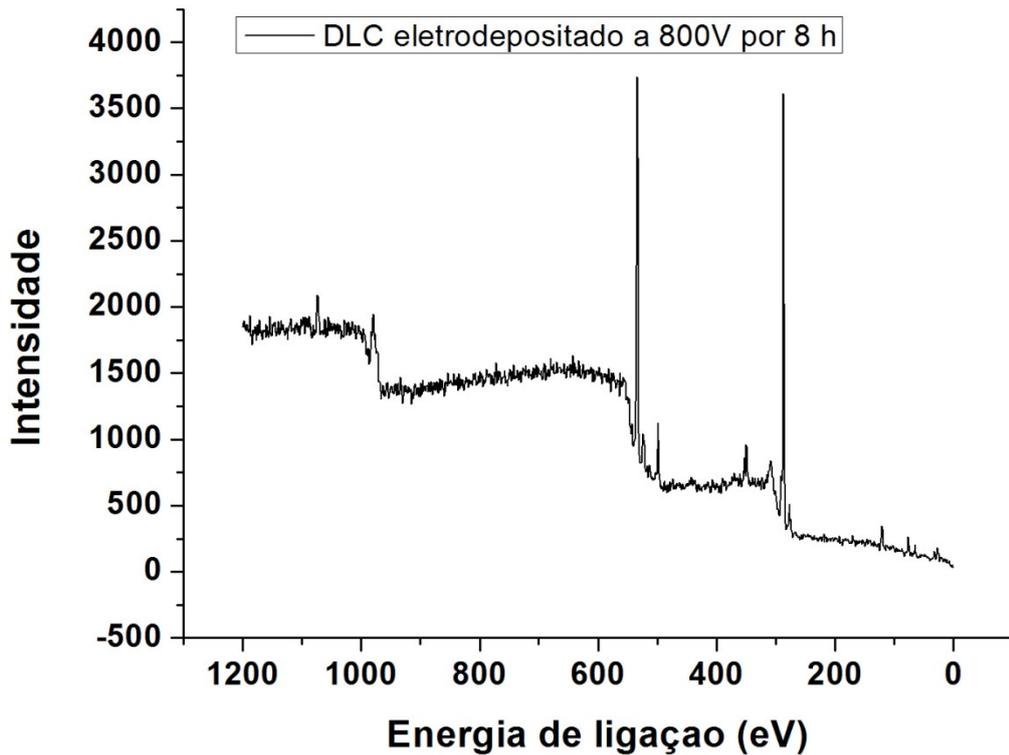


Figura 50: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 8h.

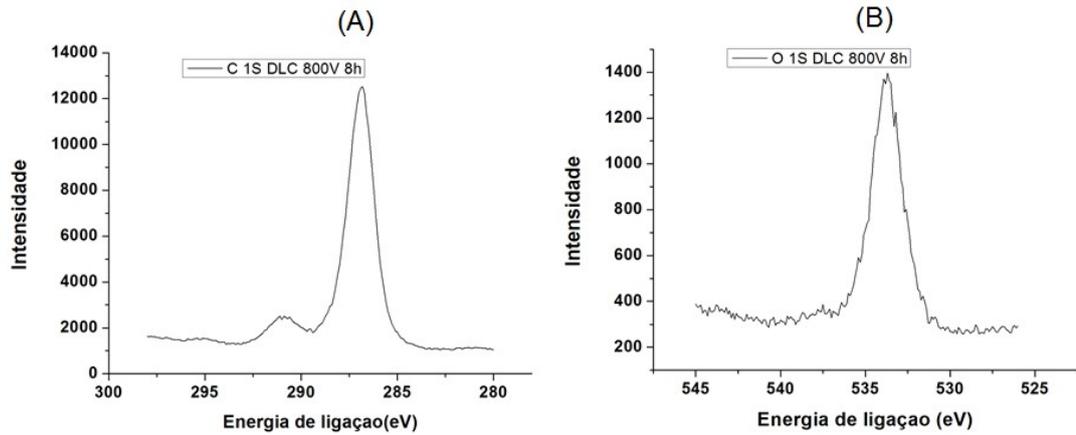


Figura 51: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 8h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O 1S

O perfil da espectroscopia de fotoelétrons de raios-X para as camadas de DLC eletrodepositadas por 24 horas a 1200V apresenta uma nítida diferença em relação aos picos do C1S e de O1S quando comparado a todos os outros tempos e voltagens de eletrodeposição (ver Figuras 52 e 53). O pico do C1S em alta resolução mostra dois picos nas regiões de 285,6 eV e 285,9 eV o que é compatível com os filmes de DLC que permitem a deconvolução de dois picos o primeiro a 285,6 e, referente as ligações de Csp^2 , e o segundo a 285,9 eV, referente as ligações de $C sp^3$. É perceptível também que a oxigenação do filme diminui conforme aumenta simultaneamente a voltagem, 1200V, e o tempo de eletrodeposição, 24 horas. A comparação na Figura 52 ilustra bem nitidamente este efeito benéfico de aumento de voltagem e aumento de tempo de eletrodeposição.

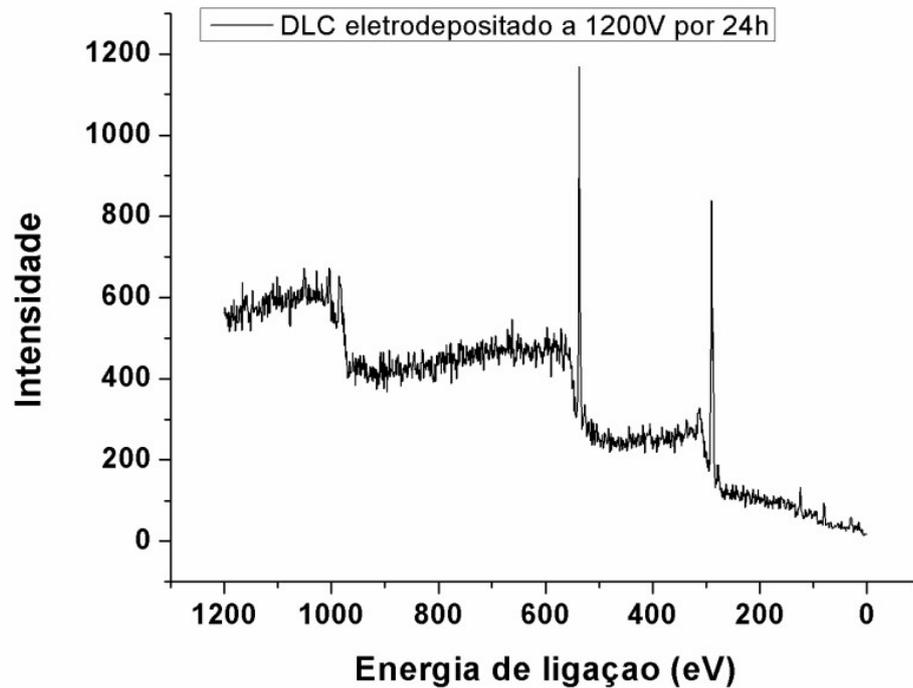


Figura 52: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 24h.

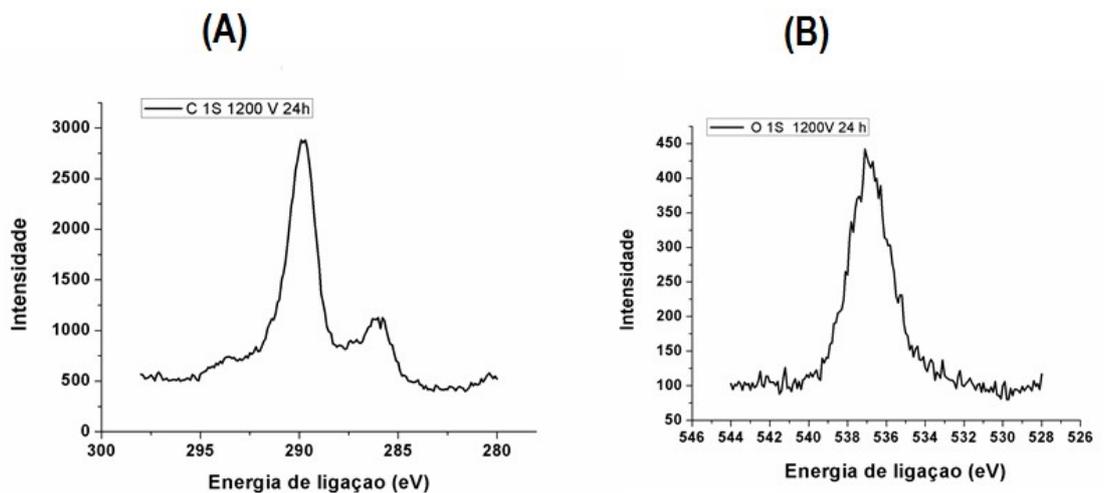


Figura 53: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 1200 V por 24 h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.

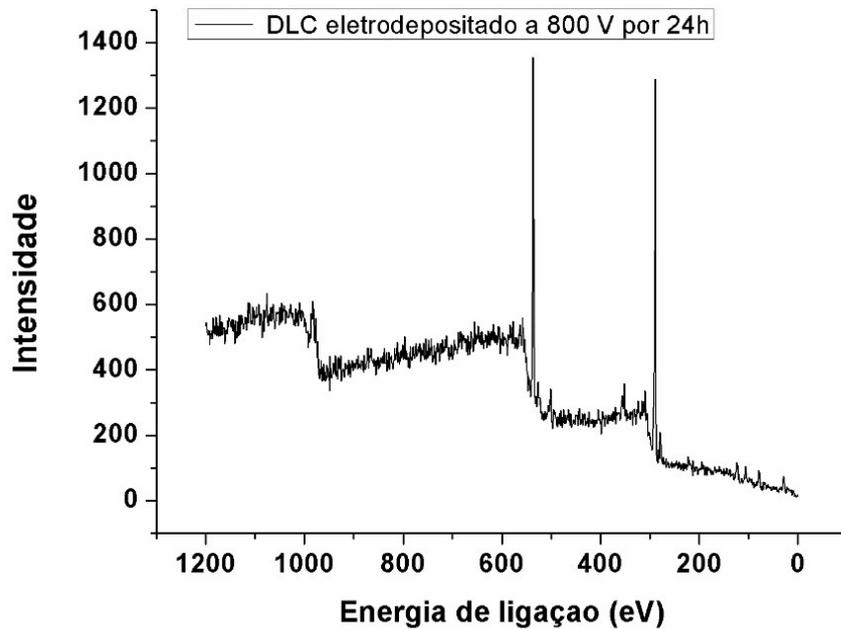


Figura 54: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de 0 a 1200 eV das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 24h.

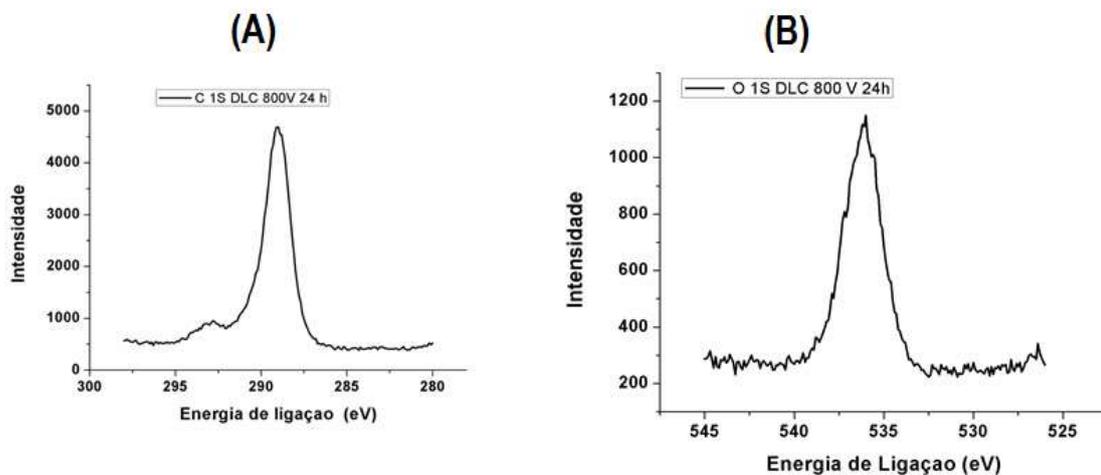


Figura 55: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X das camadas DLC eletrodepositadas em etanol sobre a liga de alumínio 2024-T3 a 800 V por 24 h em diferentes regiões: (A) 280 a 295,5 eV C 1S e (B) 525 a 545 eV O1S.

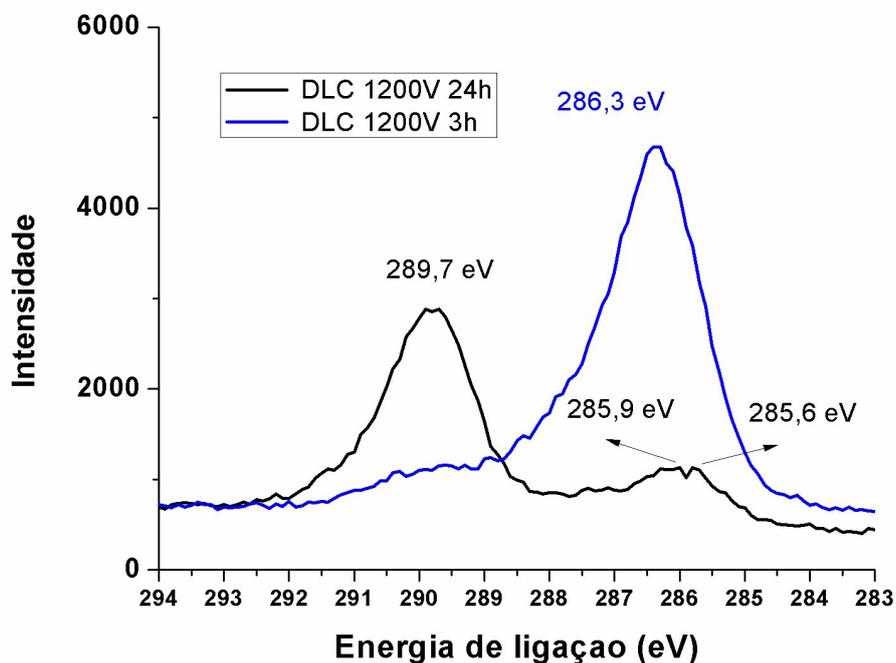


Figura 56: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (C 1S) das camadas de DLC eletrodepositadas em etanol a 1200 V por 3h (curva em azul) e a 1200 V por 24 h (curva em preto).

4.3 Espectroscopia Raman

Os sinais relativos às bandas G e D foram detectados com êxito para as camadas de DLC eletrodepositadas a 1200 V e 24 horas (Figura 57). Todas as demais camadas, com menores tempos de eletrodeposição e menor tensão elétrica, não permitiram a detecção deste sinal, possivelmente devido a espessura do filme que deveria ser muito fino uma vez que a espectroscopia Raman só detecta filmes mais espessos.

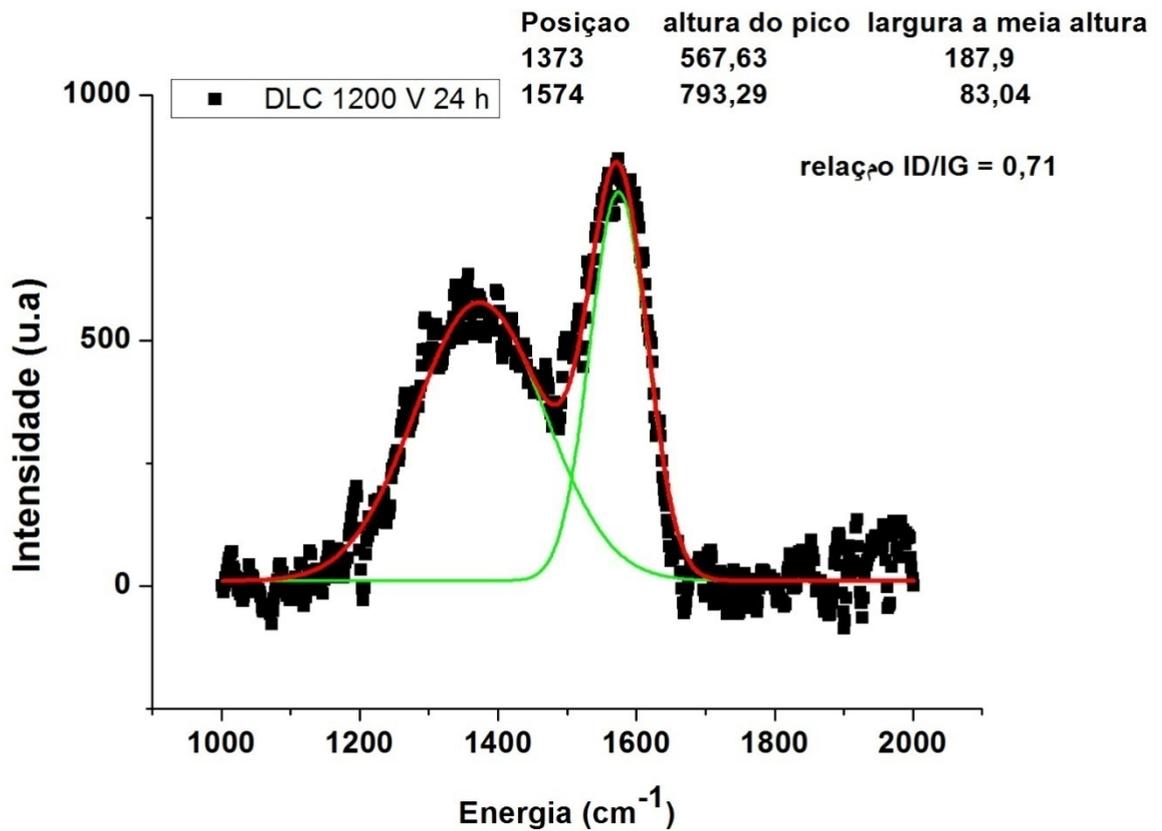


Figura 57: Espectro de Raman da superfície da liga de AA2024-T3 com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24 h.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram uma imagem com maior recobrimento de DLC para as camadas eletrodepositadas a 1200V por 24 horas apesar das mesmas apresentarem heterogeneidades parecidas com cavidades superficiais (Figura 58- g). As camadas eletrodepositadas a 1200V por 8 horas apresentam uma superfície com muitas microtrincas (Figura 58-h) enquanto que as demais superfícies eletrodepositadas mostram uma superfície característica da camada de óxido que recobre a liga indicando que não são tão eficientes no recobrimento da camada de óxido que recobre a liga.

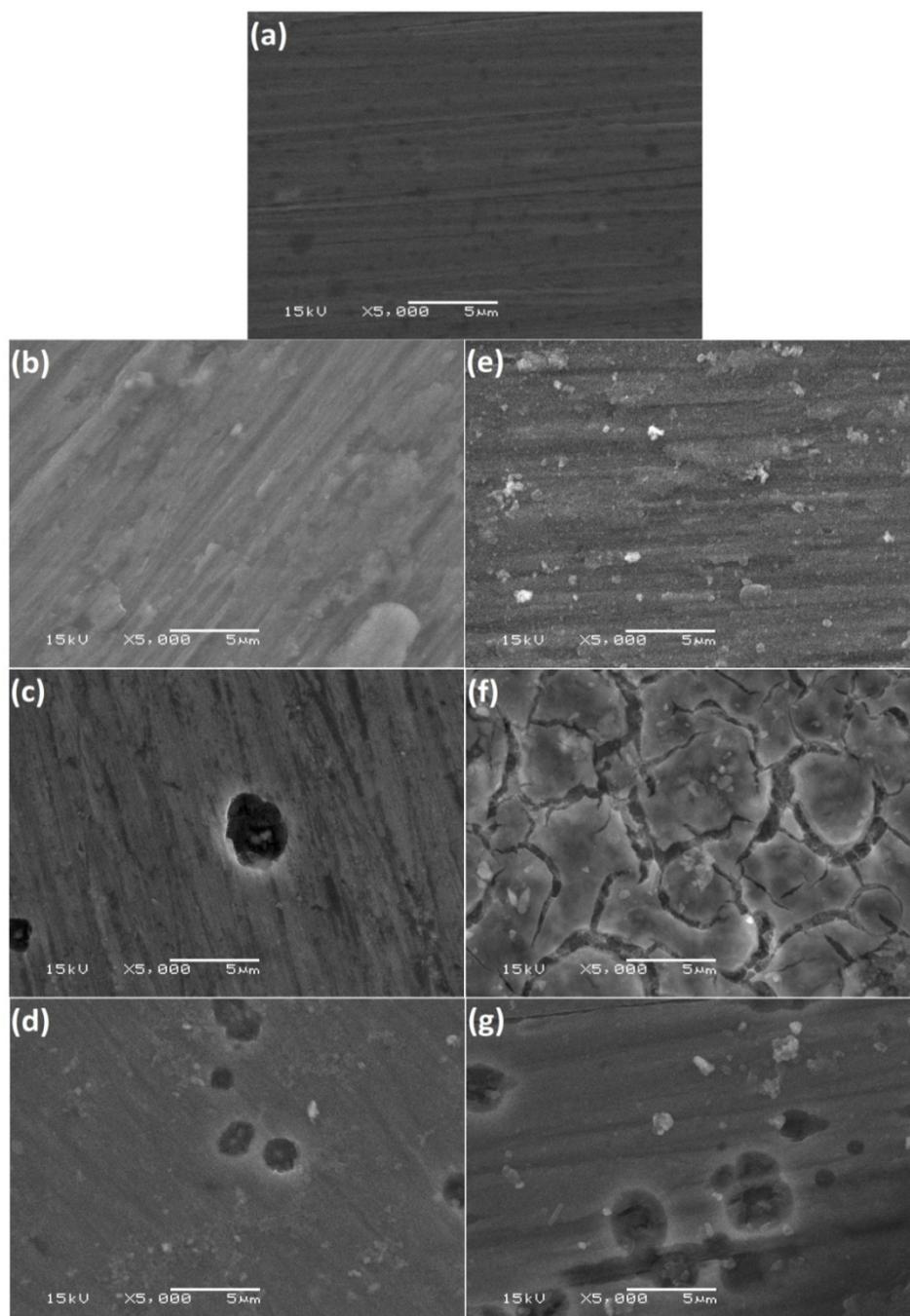


Figura 58: Microscopia eletrônica de varredura da:

(a) Liga de alumínio AA2024-T3 polida;

(b) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 800V durante 3h;

(c) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 800V durante 8 h;

(d) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 800V durante 24 h;

(e) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 1200V durante 3 h;

(f) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 1200V durante 8h;

(g) Liga de alumínio AA2024-T3 coberta com DLC depositada em 1200V durante 24 h.

4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

4.5.1 Efeito do tempo de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹

Os diagramas de Nyquist (Figura 59-a) apresentam semi-arcos com perfis achatados, o que é característico de revestimentos com heterogeneidades como, por exemplo, poros e/ou microtrincas[93]. Os valores de potencial de corrosão deslocados para valores mais positivos indicam uma menor atividade eletroquímica associada às ligas revestidas com DLC (E_{corr} liga revestida com DLC 1200V 24h = - 539 mV e E_{corr} liga revestida com DLC 800 V 24h = - 542 mV e E_{corr} liga nua = - 729 mV).

Além disso, os semi-arcos para as ligas com camadas DLC eletrodepositadas apresentam maiores resistências contra a corrosão considerando os valores de resistência a 10 mHz ($R_{10 \text{ mHz}}$) 47,86 kOhm.cm² (DLC 800 V 24h), 10,23 kOhm.cm² (DLC 1200 V 24h) quando comparada a liga nua 3,16 kOhm.cm² (Figura 57-b).

Os valores de frequências relativos aos valores de máximos de ângulo de fase ($f_{\text{máx}}$) também comprovam a existência de heterogeneidades superficiais no filme de DLC uma vez que os valores de frequências para liga nua ($f_{\text{máx}} = 0,01$ Hz), para a liga com DLC eletrodepositado a 1200V por 24 horas ($f_{\text{máx}} = 0,02$ Hz) e para a liga com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 horas ($f_{\text{máx}} = 0,02$ Hz) ocorrem na região das médias frequências e são compatíveis com capacitâncias de dupla camada elétrica na ordem de 5,03mF/cm² (Liga nua), 0,77 mF/cm² (DLC 1220V 24h) e 0,16 mF/cm² (DLC 800V 24h).

As capacitâncias da dupla camada elétrica foram calculadas através da equação $C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\text{máx}} R_{10\text{mHz}}}$ a partir dos diagramas de Nyquist da Figura 59-a considerando os valores relativos as frequências no máximo do ângulo de fase ($f_{\text{máx}}$) e os valores de R_p , derivado da equação 9 [93].

Ocorrem duas constantes de tempo bem definidas observadas na Figura 59-c para a liga revestida com DLC a 1200 V por 24 h a cerca de 10 Hz, relacionada à camada de óxidos metálicos que recobrem a superfície da liga com constante de tempo $\tau_1 = 0,1$, e a 0,03Hz, relacionada à camada de DLC eletrodepositada com constante de tempo $\tau_2 = 33,3$.

Como τ_2 é maior que τ_1 cerca de 333 vezes é plausível a ocorrência de dois mecanismos bem diferenciados de relaxação elétrica sobre a superfície do óxido metálico e sobre a superfície do revestimento de DLC [84] configurando uma boa separação das constantes de tempo.

A dispersão de pontos que a liga nua apresenta na região das baixas frequências é característico da corrosão por pites do alumínio e suas ligas em meio contendo cloretos [82]. Muitas pesquisas atribuem esta dispersão de pontos nas baixas frequências a relaxação das espécies na superfície na camada de óxido metálico proporcionando sítios de dissolução ativa levando-se em consideração as áreas danificadas do filme [82], [94].

Os íons cloretos quimioadsorvem sobre a superfície do óxido metálico que recobre a liga e atuam sobre a dissolução do alumínio via formação de complexos oxiclорados [94].

Desta forma é plausível supor que o filme de DLC diminui consideravelmente a exposição do óxido metálico no meio, conforme dados de potencial de corrosão e resistências encontradas entretanto possíveis heterogeneidades no filme de DLC onde o óxido metálico encontra-se exposto ocorre a quimioadsorção de íons cloretos diretamente sobre o óxido metálico.

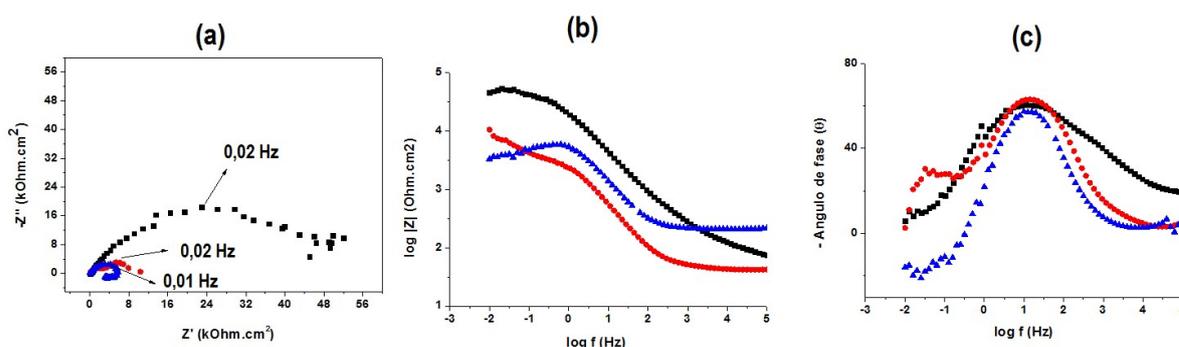


Figura 59: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (B e C) da liga de alumínio 2024-T3nua (\blacktriangle), com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h (\bullet) e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h (\blacksquare) após imersão por 1 hora em NaCl 0,05 molL⁻¹.

Com o aumento do tempo de imersão para 10, 16, 23 e 30 dias observa-se que a liga nua sofre corrosão por pites uma vez que ocorre dispersão de pontos na região das baixas frequências e também porque os mesmos encontram-se na região de indução ($-Z'' < 0$) em todos os tempos de imersão (Figuras 60 até 64).

Todas as ligas com camada de DLC eletrodepositadas impediram o processo de corrosão por pites para até 30 dias de imersão, considerando que em nenhum dos tempos testados as ligas com camadas de DLC apresentaram uma dispersão de pontos na região das mais baixas frequências com valores de $-Z''$ (impedância imaginária) $<$ zero e/ou valores de $-\text{ângulo de fase} <$ zero. Não existe um consenso na literatura sobre a ocorrência dos pontos indutivos no espectro de espectroscopia de impedância eletroquímica. O consenso conforme Tribollet e Orazen é que este processo está relacionado a adsorção das espécies do eletrólito na superfície metálica [81]. Desta forma, é plausível supor que as camadas de DLC atuam como barreira contra a adsorção de espécies do eletrólito na superfície da liga.

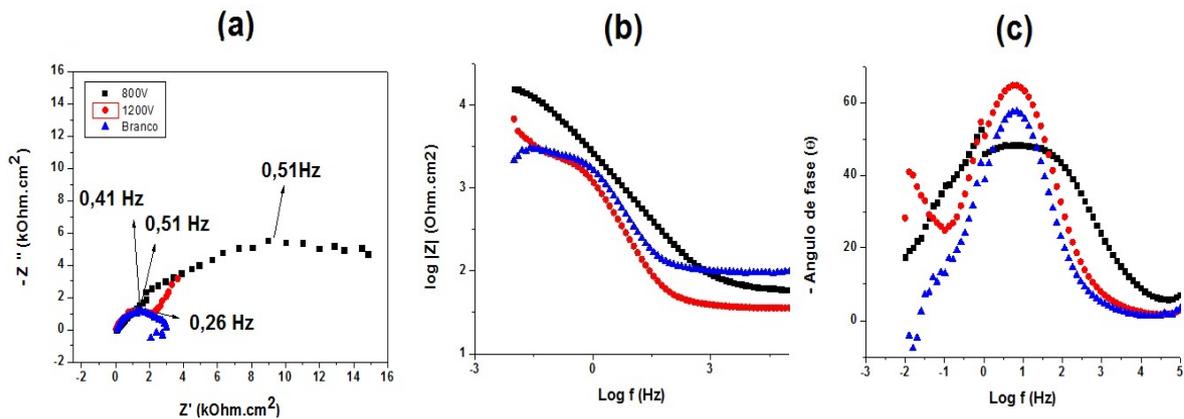


Figura 60: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b e c) da liga de alumínio 2024-T3nua (\blacktriangle), com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h (\bullet) e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h (\blacksquare) após imersão por 10 dias em NaCl 0,05 molL⁻¹.

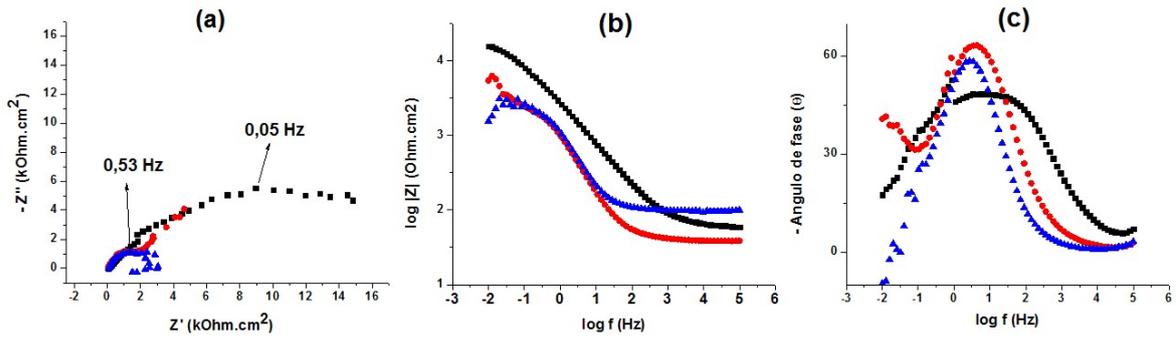


Figura 61: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b e c) da liga de alumínio 2024-T3nua (▲), com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h (●) e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h (■) após imersão por 16 dias em NaCl 0,05 molL⁻¹.

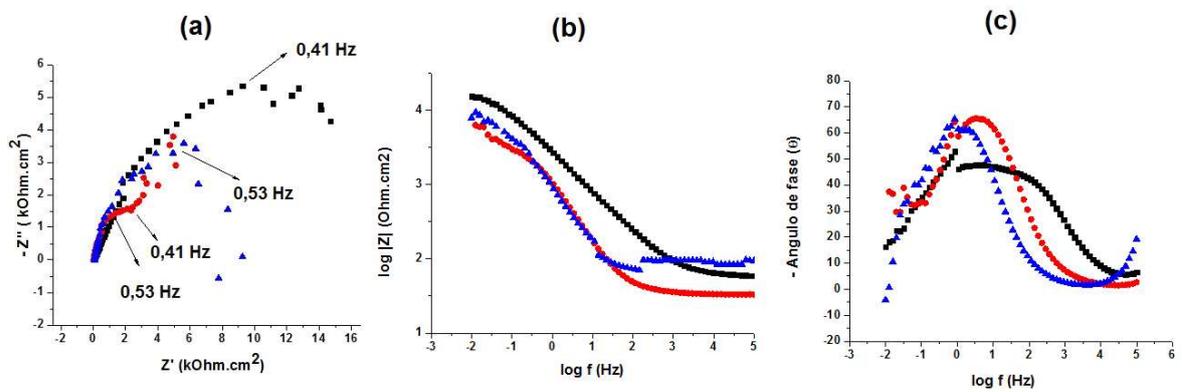


Figura 62: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b e c) da liga de alumínio 2024-T3nua (▲), com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h (●) e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h (■) após imersão por 23 dias em NaCl 0,05 molL⁻¹.

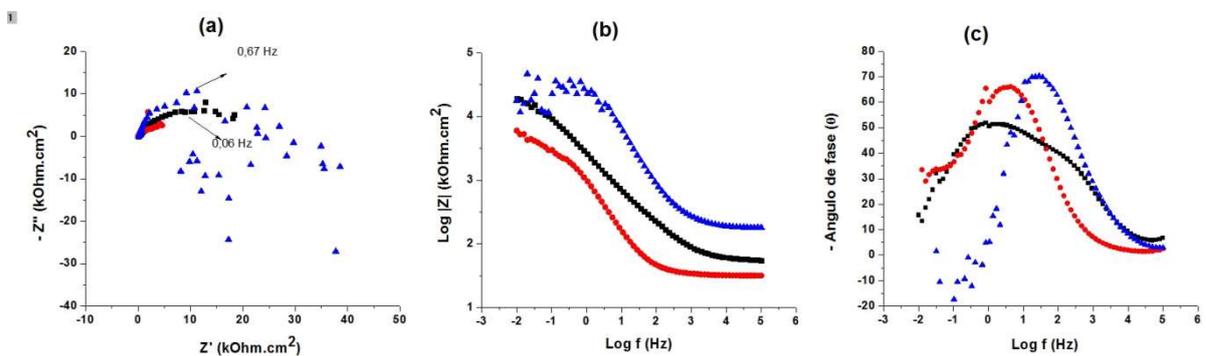


Figura 63: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b e c) da liga de alumínio 2024-T3nua (▲), com DLC eletrodepositado a 1200 V por 24h (●) e com DLC eletrodepositado a 800 V por 24 h (■) após imersão por 30 dias em NaCl 0,05 molL⁻¹.

Uma ferramenta útil para monitorar as modificações ocorridas na camada de DLC e/ou no óxido que recobre a liga com o aumento do tempo de imersão consiste na analogia do sistema eletroquímico aos elementos de um circuito elétrico [93].

Como a camada de DLC eletrodepositada em 1200V por 24 horas foi a que mostrou um sinal característico de DLC nos espectros de Raman com um ID/IG satisfatório, foi esta a camada selecionada para as simulações de circuito realizadas em todos os tempos de imersão.

A Tabela 5 apresenta todos os elementos de circuito elétrico compatíveis com uma simulação de circuito equivalente com erros de no máximo 5% para cada caso.

Os circuitos equivalentes utilizados para a simulação de circuito equivalente foram selecionados levando-se em consideração a simplicidade de explanação dos processos físico-químicos ocorrentes na superfície da liga. Nestes circuitos equivalentes simulados temos que:

- R1, representa a resistência do eletrólito em Ωcm^2 ;
- CPE1 representa um elemento constante de fase expresso em Fcm^{-2} ;
- R2 representa a resistência na região das mais altas frequências geralmente associada a camada mais barreira na superfície da liga, ou seja o DLC nas ligas recobertas com camadas de DLC, ou a camadas de óxidos metálicos na superfície da liga nua;
- W representa a impedância de Warburg a qual está associada aos processos difusionais na superfície do eletrodo;
- CPE2, representa um elemento constante de fase na região das mais baixas frequências que está geralmente relacionado a pites na superfície da liga nua, ou a poros, heterogeneidades e/ou microtrincas na superfície da camada de DLC;
- R3 representa a resistência na região das mais baixas frequências que está geralmente associada a resistência do eletrólito nos poros, microtrincas ou heterogeneidades do revestimento ou a resistência do produto de corrosão inicialmente formado nos poros ou heterogeneidades da camada de óxido metálico na superfície da liga nua.

A interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físico-químicos que estão ocorrendo no sistema em investigação.

Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Na tabela em seguida, temos a relação entre alguns processos físico-químicos e o elemento de circuito equivalente a este processo. Tabela 4: Correlação entre os processos físico-químicos e os elementos de circuito elétrico [95].

Processo físico-químico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores R_e e R_p
Dupla camada elétrica	Capacitor, C_{dl}
Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor, C
Adsorção	Pseudocapacitor C_w e resistor, R
Transporte de massa	Pseudocapacitor C_w e pseudoresistor R_w

A camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 24 horas configura um circuito equivalente do tipo $R_1(CPE_1[R_2(CPE_2R_3)])$ pois mostra um perfil com duas constantes de tempo bem distintas para 1 hora e 10 dias de imersão. Este circuito equivalente é comumente utilizado para ligas de alumínio em geral].

Ocorre um deslocamento da constante de tempo 1 (denominada como $\tau_1 = R_2CPE_1 = 4,90$), de 1 hora de imersão para 10 dias de imersão ($\tau_2 = R_3.CPE_2 = 14,24$) o qual está associado a um deslocamento para a esquerda no gráfico - ângulo de fase *versus* Log f já que $\omega = 1/RC$ de cerca de 0,03 Hz para 2,26 Hz ($f = 1/\tau_1$). O deslocamento para a direita da constante de tempo (τ_1) está associado ao encharcamento de eletrólito nos poros, microtrincas e/ou regiões de heterogeneidades no filme de DLC [96].

Corroborando com estes dados é possível observar o aumento considerável da capacitância da camada de DLC (CPE2) de $9,2 \cdot 10^{-4}$ para $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$ o que

comprova esta entrada de eletrólito nos poros e/ou heterogeneidades do revestimento. Como este aumento de capacitância está associado a um aumento de resistência de $5330 \Omega\text{cm}^2$ para $7120 \Omega\text{cm}^2$ possivelmente ocorre a existência de uma pseudoresistência devido ao produto de corrosão formado nas microtrincas e/ou poros do DLC região, ou seja, na região que propicia o contato direto com a superfície da liga nua.

A partir de 16 dias de imersão a constante de tempo na região das baixas frequências passa a um ajuste das curvas experimentais simulado por uma impedância de Warburg (W). A impedância de Warburg pode ser considerada como uma combinação em série de um Pseudocapacitor Cw com uma pseudoresistência Rw uma vez que dá origem a um ângulo de fase constante de $\pi/2$ entre a corrente e o potencial. Assim, um processo corrosivo envolvendo transporte de massa, nas condições estabelecidas por Warburg de difusão linear semi-infinita, pode ser representado pelo circuito equivalente R1 (CPE1 [R2 W]).

Os valores praticamente inalterados da impedância de Warburg em 16, 23 e 30 dias de imersão indica possivelmente a saturação dos poros e microtrincas do revestimento com produto de corrosão.

Tabela 5: Elementos de circuito equivalente da liga de alumínio 2024-T3 com camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 24 horas após diferentes tempos de imersão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

Tempo de imersão	R1 (Ωcm^2)	CPE1 (Fcm^{-1})	R2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	W ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE2 (Fcm^{-1})
1 hora	42,9	$6,32 \cdot 10^{-5}$ n=0,81	3,83	-	5,33	$9,20 \cdot 10^{-4}$ n=0,80
10 dias	36,7	$1,50 \cdot 10^{-4}$ n=0,83	2,77	-	7,12	$2,0 \cdot 10^{-3}$ n=0,10
16 dias	39,8	$1,8 \cdot 10^{-4}$ n=0,81	1,98	1,16	-	-
23 dias	34,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$ n=0,81	2,81	1,25	-	-
30 dias	32,6	$1,98 \cdot 10^{-4}$ n=0,81	2,64	1,13	-	-

A partir do monitoramento dos elementos de circuito equivalentes simulados é possível prever um provável mecanismo de corrosão para estes materiais. Assim como proposto por Mansfeld[96]na Figura 64 podemos observar um mecanismo de corrosão associado ao circuito equivalente proposto composto por uma camada de óxido de alumínio porosa sobre uma liga de alumínio 7056.

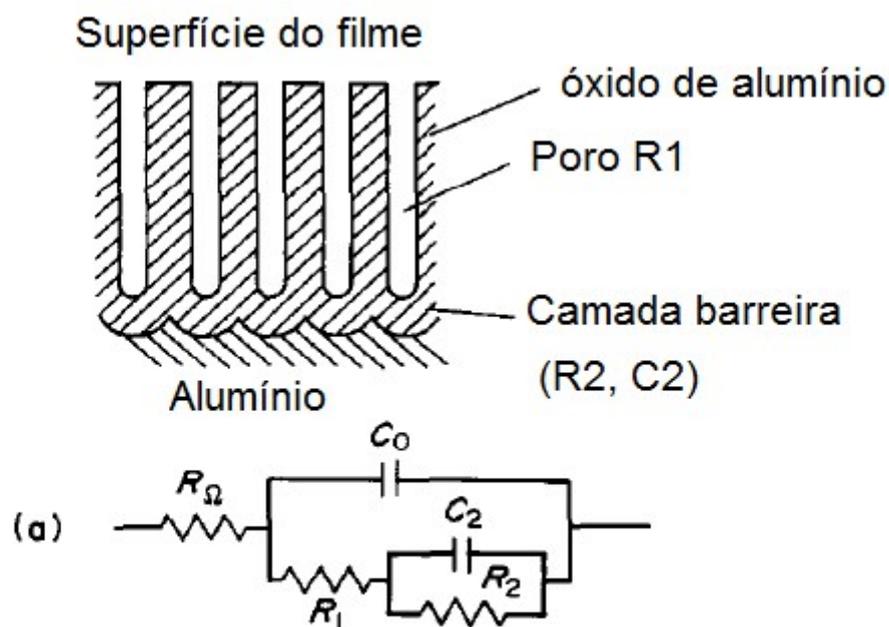


Figura 64: Esquema do mecanismo de corrosão da liga de alumínio 7056 proposto por Mansfeld [96].

De forma análoga o mecanismo de corrosão sugerido para a camada de DLC eletrodepositada sobre a liga de alumínio 2024-T3 consiste de uma série de microtrincas na superfície da camada de DLC as quais podem ou não comunicar à superfície da liga nua (Figura 65). É plausível supor pelas análises de XPS, Raman e MEV que com o aumento do tempo de eletrodeposição deve ocorrer o espessamento destas camadas, entretanto mais estudos devem ser feitos a fim de verificar a eficiência de eletrodeposição de DLC sobre os intermetálicos presentes na liga.

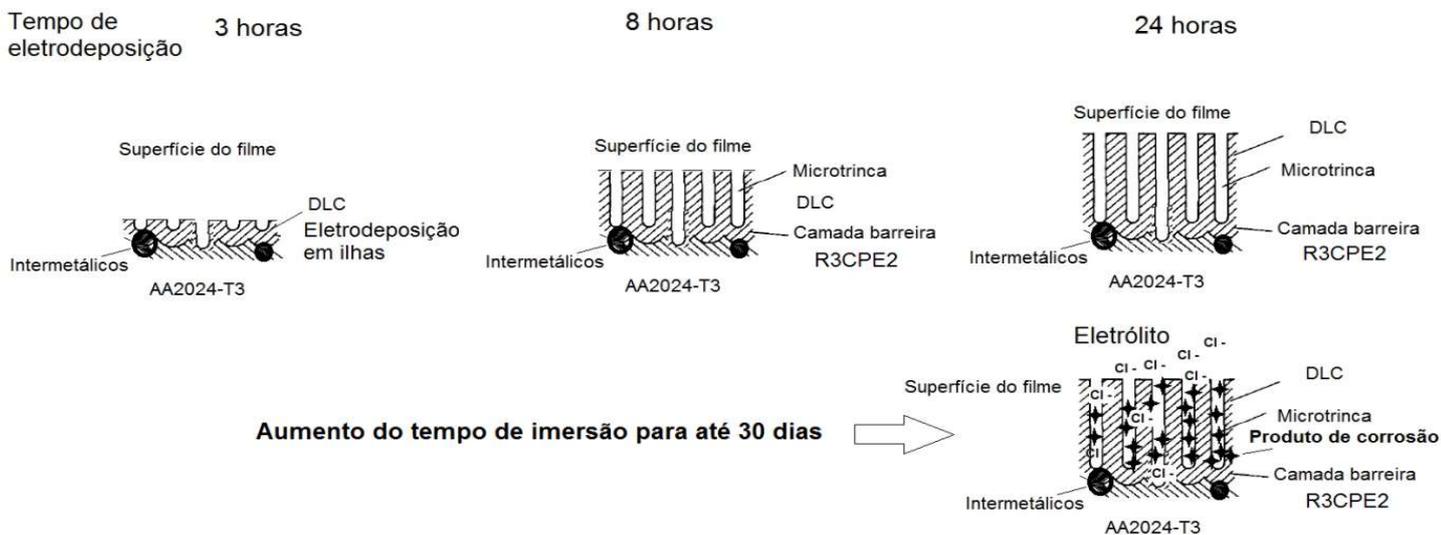


Figura 65: Mecanismo proposto do processo de eletrodeposição das camadas de DLC eletrodepositadas sobre a liga de alumínio 2024-T3 por 3, 8 e 24 horas e mecanismo de corrosão das camadas de DLC eletrodepositadas a 1200V por 24 horas imersas em NaCl 0,05 molL⁻¹.

4.5.2 Efeito da rotação do eletrodo

Os mecanismos de transferência de massa fundamentais na situação de potencial de circuito aberto em sistema estático e para espécies eletroativas consistem basicamente em: difusão, que é a transferência de massa no sentido contrário a um diferencial de concentração e a migração que consiste na transferência de massa conforme uma variação de potencial [84].

A cinética de transferência de massa das espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo ou da superfície do eletrodo para o seio da solução ocorrem conforme a mobilidade intrínseca de cada uma destas espécies.

Como os processos faradaicos tendem a formar novas espécies que possivelmente se adsorvem sobre a superfície do eletrodo, é plausível supor que os poros e/ou as microtrincas da camada de DLC encontram-se obstruídas pelo produto de corrosão inicialmente formado em tempo recentes de imersão e completamente obstruídas para tempos mais longos de imersão. Neste sentido foi realizada uma espectroscopia de impedância eletroquímica em um meio mais

agressivo contendo $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para intensificar a formação de produtos de corrosão por 8 dias em sistema estático com e sem rotação do eletrodo (sistema dinâmico $w=600 \text{ rpm}$) por 30 minutos antes da medida de impedância.

O ponto máximo de impedância imaginária e o início do comportamento difusional iniciam em frequências similares, ou seja, $0,53 \text{ Hz}$ e $0,08 \text{ Hz}$, respectivamente independente da rotação prévia do eletrodo. Tal efeito ocorre possivelmente porque não ocorrem mudanças no mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 (Figura 66).

A modificação que ocorre pelo efeito de rotação do eletrodo é a diminuição na resistência associada aos processos faradaicos devido a expulsão de eletrólito e produto de corrosão nos poros e microtrincas do revestimento.

Tal comportamento se deve principalmente porque a camada de DLC consiste em um revestimento e não em uma camada de conversão e portanto atua somente como uma camada barreira não modificando a camada de óxido que recobre a liga.

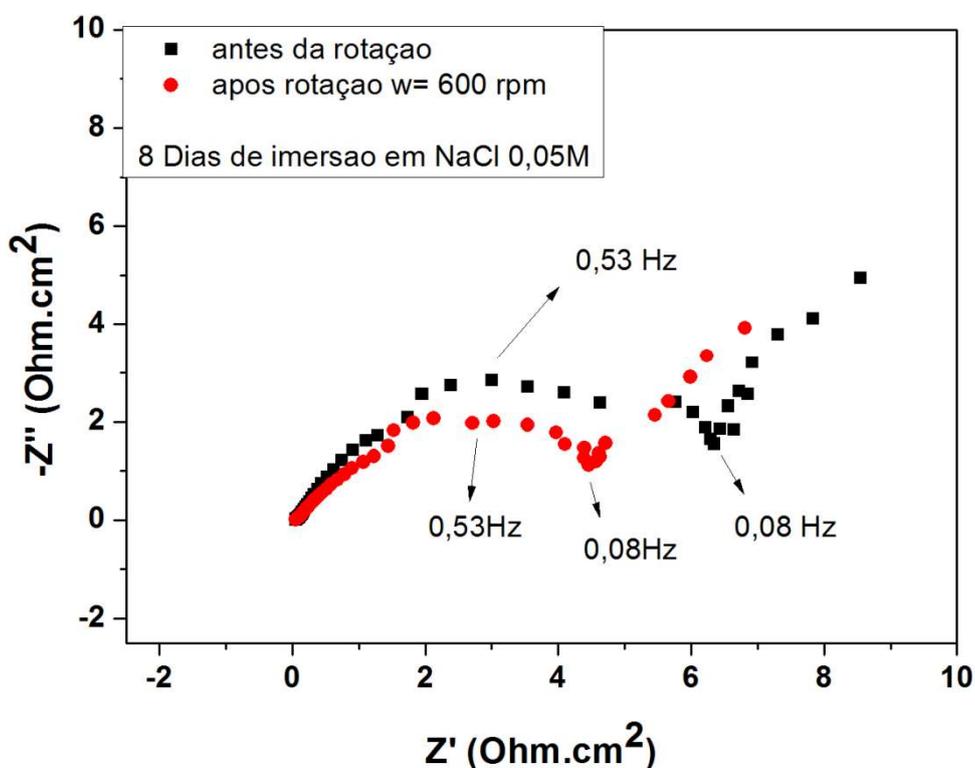


Figura 66: Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em $\text{NaCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$ por 8 dias sistema estático (curva em preto) e após agitação do eletrodo a 600 rpm (curva em vermelho).

4.6 Testes complementares :Tribologia

Ensaio tribológico preliminar sobre a liga de alumínio 2024-T3 polida foram realizados em duplicata e as amostras apresentaram uma variação do coeficiente de atrito de 0,5 até no máximo 0,75 (Figura 67).

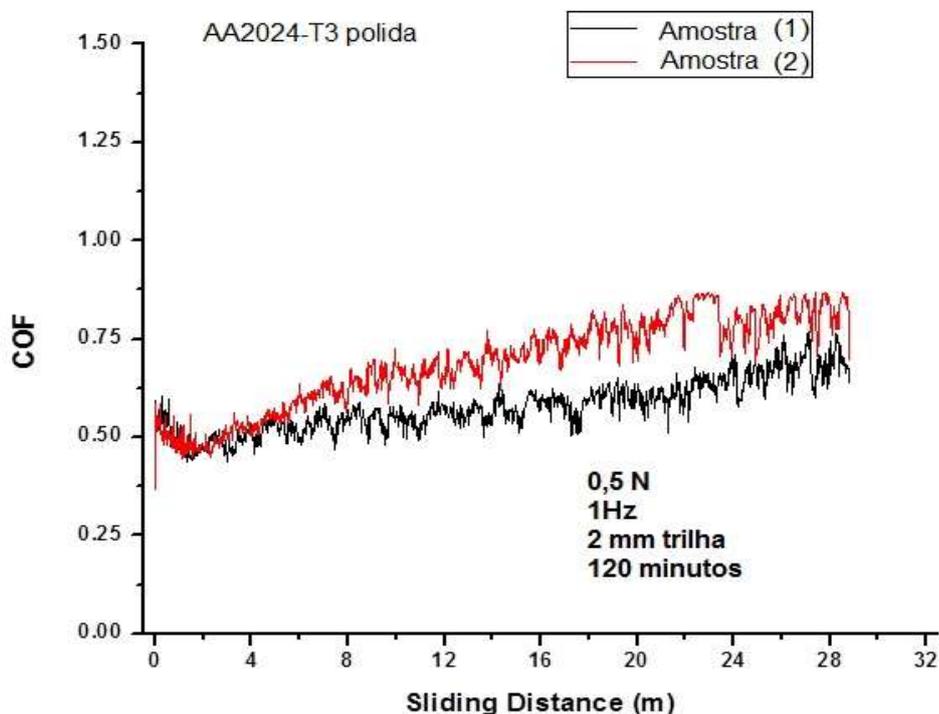


Figura 67: Coeficiente de atrito versus caminho de trilha.

As imagens do desgaste da liga nua na amostra 1 em 2 dimensões (Figura 68) e 3 dimensões (Figura 69) são coerentes com os resultados da Figura 67.

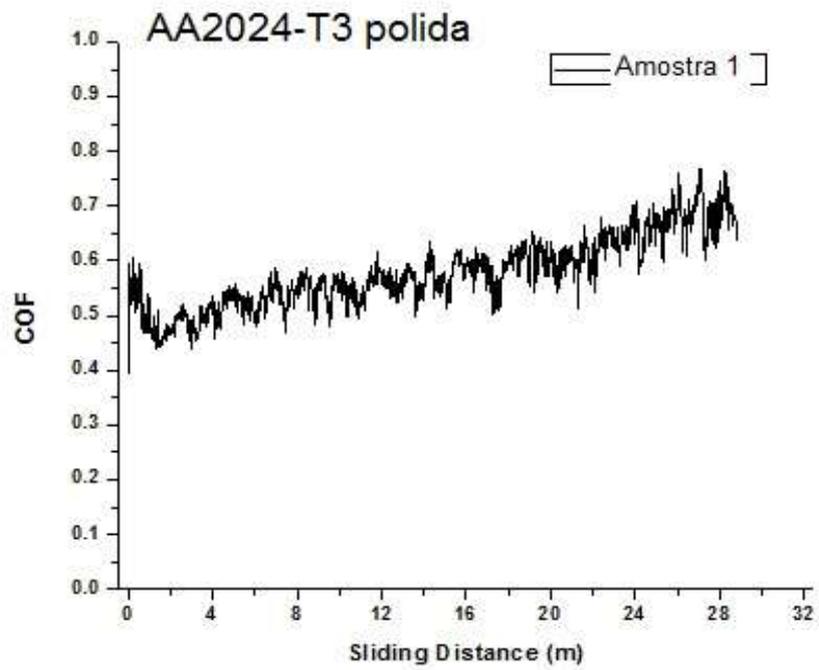


Figura 68: imagem 2 dimensões da superfície da liga de alumínio 2024-T3 após desgaste tribológico.

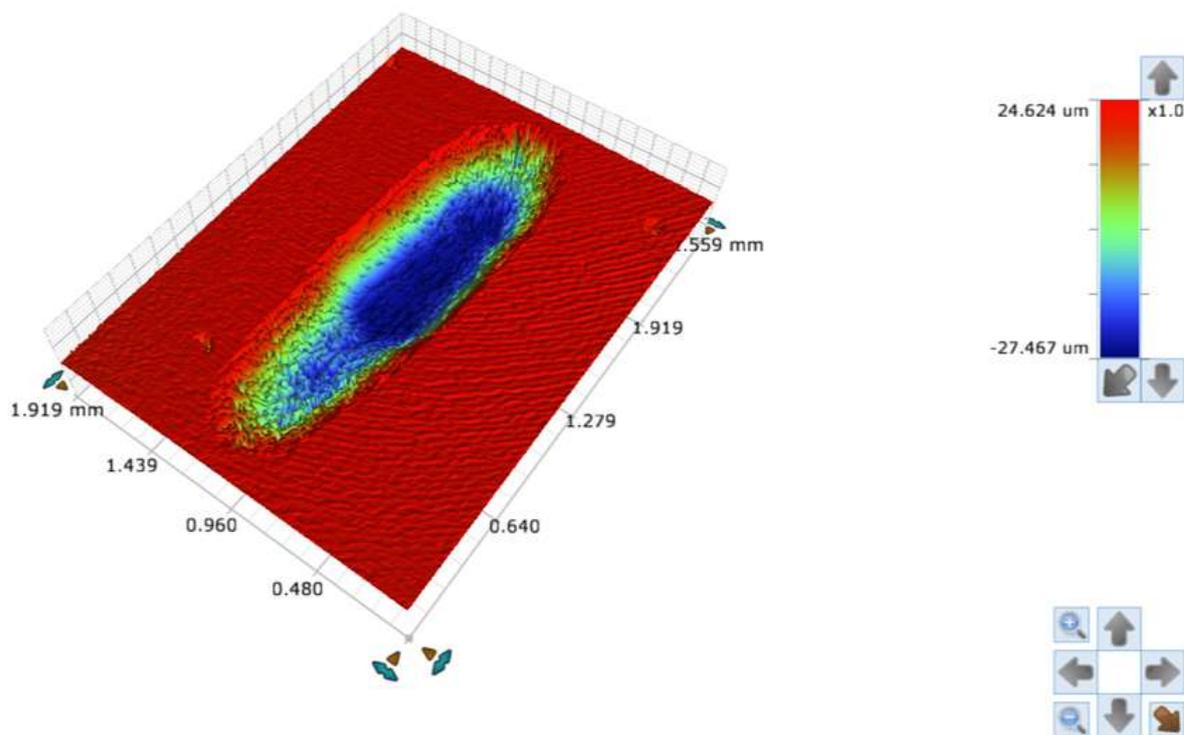


Figura 69: Perfil em 3 dimensões da superfície da liga de alumínio 2024-T3 após desgaste tribológico.

As amostras com camadas de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas apresentam um aumento de reprodutibilidade quando comparada a liga nua e com uma variação do coeficiente de atrito de 0,5 até 0,8 (Figura 70). A análise dos perfis de desgaste em conjunto com a imagem da superfície da liga e da esfera do tribômetro permitem concluir a presença de estrias de desgaste abrasivo, transferência de material do substrato para a contra face através de um mecanismo misto de desgaste do tipo abrasivo-adesivo (Figura 71).

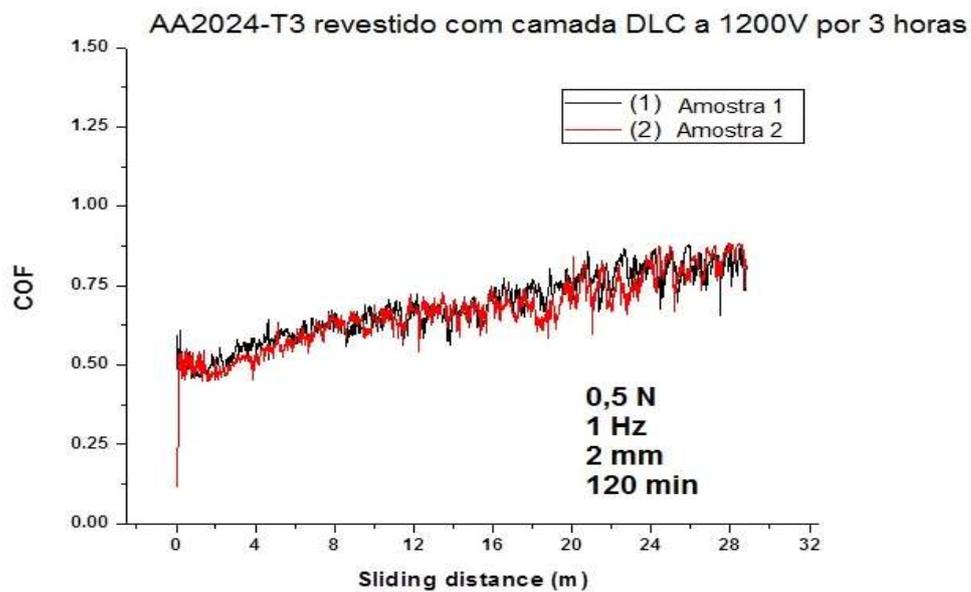


Figura 70: Perfil de desgaste tribológico da camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas sobre a liga de alumínio 2024-T3 coeficiente de atrito versus caminho da trilha

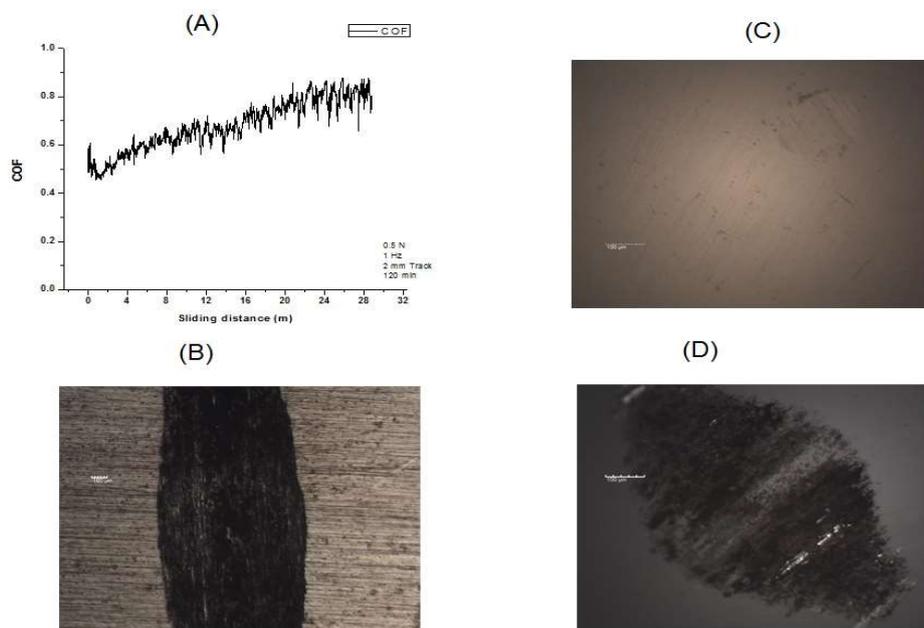


Figura 71: Perfil de desgaste tribológico da camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas sobre a liga de alumínio 2024-T3 (A) coeficiente de atrito versus caminho da trilha, (B) imagem da superfície após desgaste, (C) imagem da superfície da esfera antes do desgaste e (D) imagem da superfície da esfera após desgaste.

A imagem em 3 dimensões da liga de alumínio 2024-T3 com camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas permite calcular aproximadamente o volume do desgaste que foi de $1,2 \times 10^{-2}$ mm (Figura 72). Este resultado quando comparado a liga nua nos permite afirmar que apesar do coeficiente de atrito ser muito próximo para a liga de alumínio 2024-T3 sem e com camada de DLC o desgaste foi menor.

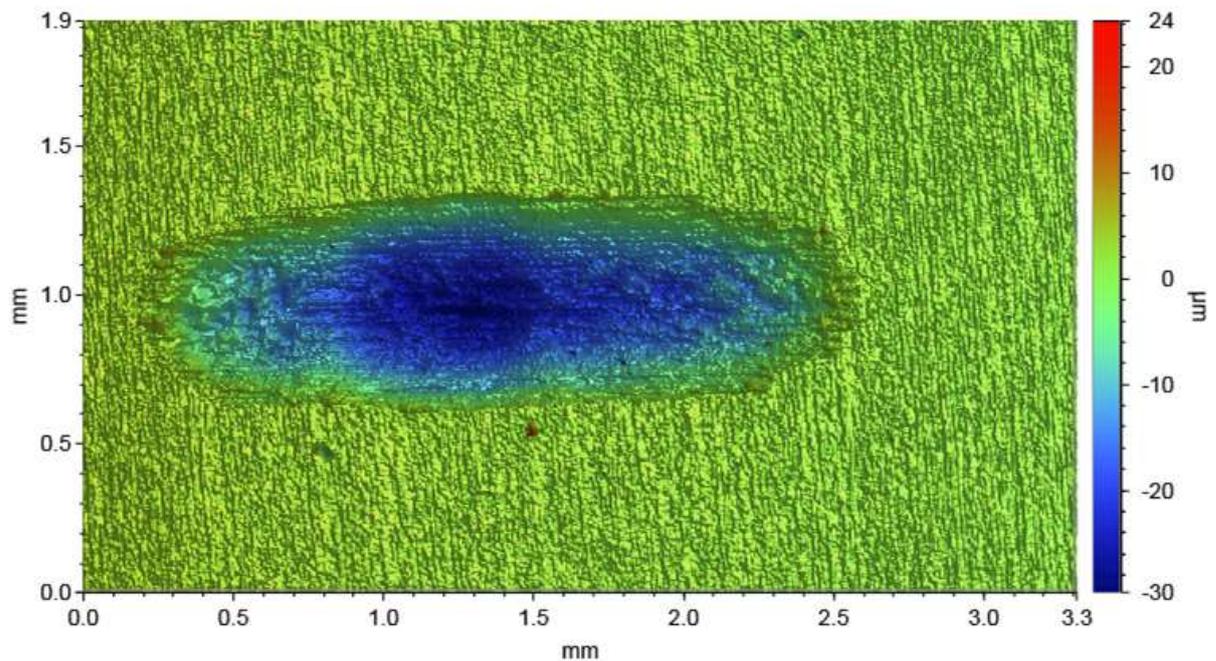


Figura 72: imagem em 3 dimensões da superfície da liga de alumínio 2024-T3 com camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 3 horas após ensaio tribológico.

5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

O grau de eficiência das camadas de DLC variou de acordo com a voltagem e o tempo de eletrodeposição conforme mostraram as caracterizações por: espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica.

No presente trabalho foi considerado como eficiente a camada eletrodepositada a 1200V por 24 horas devido aos seguintes padrões de comportamento:

- Perfil da variação de corrente com o tempo durante o processo de eletrodeposição mostrando as 3 regiões distintas: I) de nucleação, II) de crescimento e III) de espessamento da camada de DLC que recobre o metal conforme mostram estudos anteriores realizados por Falcade e colaboradores e Manhábosco[1], [2], [50];
- Boa definição das bandas D e G na espectroscopia Raman[46], [97];
- Separação dos picos em energia de ligação de 285,3 e 285,9 eV na espectroscopia de fotoelétrons de raios-X;
- Imagem mais homogênea de recobrimento sobre a superfície da liga por microscopia eletrônica de varredura.

Entretanto, se deve considerar as variações destes padrões levando-se em consideração todas as particularidades desta eletrodeposição que consistem na:

- Forte interação galvânica entre os intermetálicos e a fase matriz da liga de AA2024-T3, o que gera uma série de descontinuidades na superfície da liga e promove uma eletrodeposição descontínua.
- A utilização de um solvente com menor constante dielétrica como o etanol, que gera um maior tempo para a eficiente eletrodeposição sobre as ligas.

O monitoramento do comportamento eletroquímico das camadas eletrodepositadas por 24 horas tanto em 800 V quanto 1200 V mostraram uma maior resistência contra a corrosão comparada a liga nua confirmando o efeito barreira destas camadas. O estudo do comportamento eletroquímico das camadas de DLC eletrodepositadas a 1200V por 24 horas com o aumento do tempo de imersão confirmaram que o filme sofre um encharcamento dos poros, microtrincas e/ou

heterogeneidades superficiais com o aumento do tempo de imersão. Entretanto a superioridade na resistência contra a corrosão destas camadas é mantida em todos os tempos de imersão testados quando comparada a liga nua confirmando sua ótima proposta como revestimento anticorrosivo para estas ligas.

Os ensaios tribológicos complementares confirmaram um aumento da resistência ao desgaste apesar deste seguir um comportamento abrasivo-adesivo.

6 CONCLUSÕES

Com base no que foi analisado é possível concluir que:

- As camadas de DLC mostram um processo de nucleação e crescimento de filme para os tempos de 3 e 8 horas, entretanto somente com 24 horas de eletrodeposição é que ocorre um espessamento do filme que contribui para um melhor recobrimento da superfície conforme análises do comportamento da corrente com o tempo de eletrodeposição bem como as imagens de microscopia eletrônica de varredura;
- O aumento da tensão elétrica de 800 V para 1200V favorece o espessamento e recobrimento da camada de DLC para 24 horas de imersão. Tempos de eletrodeposição de 3 e 8h não foram suficientes para se obter uma camada de DLC satisfatória.
- Análise de XPS confirmou a presença de energias de ligação para o C1S e O1S confirmando a oxidação e hidrogenação do carbono presente nos filmes de DLC, além de que o deslocamento das bandas ocorreu pela característica isolante destes filmes.
- O espectro de Raman mostrou as bandas D e G característico dos filmes de DLC.
- O mecanismo de corrosão proposto para a camada de DLC eletrodepositada a 1200V por 24 h sobre a liga de AA2024-T3 sugere a entrada de eletrólito nos poros e microtrincas presentes na camada de DLC com posterior formação de produto de corrosão e provável bloqueamento destes poros com a formação de pseudoresistências pela análise de circuito equivalente realizada e mostradas no Anexo 1 deste presente trabalho.

7 SUGESTÕES

Com base nos estudos realizados sugerimos os seguintes itens a fim de colaborar com maiores conclusões no presente trabalho:

1. Melhoramento do preenchimento das possíveis microtrincas e/ou poros da camada de DLC com um pós-tratamento inibidor da corrosão a fim de selar possíveis focos de corrosão por pites na liga de AA2024-T3;
2. Um estudo mais detalhado da tribologia do filme DLC sobre a liga de alumínio AA2024-T3;
3. Melhorar a condutividade elétrica do meio, a fim de formar uma melhor camada DLC em tensões elétricas menores e com menores tempos de deposição.

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Falcade, V. Turq, J. P. Bonino, and C. de Fraga Malfatti, "Tribological properties of amorphous carbon films obtained by electrodeposition from DMF using 2HEAL protic ionic liquid as dopant," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 71, pp. 30–37, 2017.
- [2] T. M. Manhabosco, L. A. M. Martins, S. M. Tamborim, M. Ilha, M. Q. Vieira, F. C. R. Guma, and I. L. Müller, "Cell response and corrosion behavior of electrodeposited diamond-like carbon films on nanostructured titanium," *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 169–176, 2013.
- [3] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, and A. Long, "Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2192–2207, 2005.
- [4] F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, and D. Landolt, "Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti . 6Al . 4V alloy in neutral NaCl solution," *Science (80-.)*, pp. 121–131, 2001.
- [5] M. Shamsa, W. L. Liu, A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, "Thermal conductivity of diamond-like carbon films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 16, pp. 1–3, 2006.
- [6] F. Piazza, D. Grambole, D. Schneider, C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Protective diamond-like carbon coatings for future optical storage disks," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, no. 3–7, pp. 994–999, 2005.
- [7] E. Staryga and G. W. Bąk, "Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 23–34, 2005.
- [8] J. H. Wu, M. Sanghavi, J. H. Sanders, A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, and D. A. Rigney, "Sliding behavior of multifunctional composite coatings based on diamond-like carbon," *Wear*, vol. 255, no. 7–12, pp. 859–868, 2003.
- [9] P. J. Martin and A. Bendavid, "Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition," *Thin Solid Films*, vol. 394, pp. 1–15, 2001.
- [10] Y. Namba, "Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, pp.

- 3368–3370, 1992.
- [11] T. Suzuki, Y. Manita, T. Yamazaki, S. Wada, and T. Noma, “Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 2067–2069, 1995.
- [12] H. Wang, M. Shen, Z. Ning, C. Ye, C. Cao, H. Dang, H. Zhu, H. Wang, M. Shen, Z. Ning, and C. Ye, “Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 1996, pp. 1074–1076, 1996.
- [13] C. Cao, H. Zhu, and H. Wang, “Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids,” vol. 368, pp. 203–207, 2000.
- [14] Q. Fu, J. T. Jiu, C. B. Cao, H. Wang, and H. S. Zhu, “Electrodeposition of carbon films from various organic liquids,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 124, no. 2–3, pp. 196–200, 2000.
- [15] D. et al. Guo, “Evaluation of diamond-like carbon films electrodeposited on Al substrate from the liquid phase with pulse-modulates power.,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 1395–1398, 2001.
- [16] K. Cai, D. Guo, Y. Huang, and H. Zhu, “Electrodeposition of diamond-like amorphous carbon films on aluminum from acetonitrile,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 71, pp. 227–228, 2000.
- [17] J. Jiu, H. a O. Wang, C. Cao, and H. Zhu, “The effect of annealing temperature on the structure of diamond-like carbon films by electrodeposition technique,” *J. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 5205–5209, 1999.
- [18] A. K. Pal, “Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films.,” *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 3479–3485, 2003.
- [19] S. Gupta, R. K. Roy, B. Deb, S. Kundu, and A. K. Pal, “Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 22–23, pp. 3479–3485, 2003.
- [20] S. Gupta, M. P. Chowdhury, and A. K. Pal, “Field emission characteristics of diamond-like carbon films synthesized by electrodeposition technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1, pp. 426–434, 2004.
- [21] S. Gupta, M. Pal Chowdhury, and A. K. Pal, “Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 1680–1689, 2004.

- [22] K. Sreejith, J. Nuwad, and C. G. S. Pillai, "Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 2, pp. 296–302, 2005.
- [23] M. Roy, A. K. Dua, and A. K. Satpati, "Electro-deposition of adherent films of H₂-free quality diamond-like carbon materials on SS-304 substrates using nanocrystalline SnO₂ interlayer," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 60–67, 2005.
- [24] X. B. Yan, T. Xu, S. R. Yang, H. W. Liu, and Q. J. Xue, "Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 17, pp. 2416–2424, 2004.
- [25] X. Bin Yan, T. Xu, G. Chen, Q. J. Xue, and S. R. Yang, "Synthesis of diamond-like carbon/nanosilica composite films by an electrochemical method," *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 11, pp. 1159–1162, 2004.
- [26] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Xu, and S. Yang, "Field-emission properties of diamond-like-carbon and nitrogen-doped diamond-like-carbon films prepared by electrochemical deposition," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 81, no. 1, pp. 41–46, 2005.
- [27] L. M. Antonini, "Superfícies nanoestruturas de titânio e tratamento superficial com filmes Diamond Like Carbon (DLC)," 2012.
- [28] C. F. Malfatti, A. K. Alves, C. P. Bergmann, M. A. Korb, L. M. Antonini, and M. R. Sampayo, "Obtenção de materiais do tipo perovskita para a elaboração de um cátodo a partir de filmes finos sobre aço inoxidável ferrítico pelo processo de spray pirólise," BR1020130197386, 2013.
- [29] C. A. G. S. Oliveira, M. F. Stein, E. Saito, H. Zanin, L. S. Vieira, L. Raniero, V. J. Trava-Airoldi, A. O. Lobo, and F. R. Marciano, "Effect of gold oxide incorporation on electrochemical corrosion resistance of diamond-like carbon," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 53, pp. 40–44, 2015.
- [30] G. Capote, G. F. Silva, and V. J. Trava-Airoldi, "Effect of hexane precursor diluted with argon on the adherent diamond-like properties of carbon films on steel surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 286–291, 2015.
- [31] "CVD Vale Inovação, Tecnologia e Soluções em Diamante." <<http://www.cvdvale.com.br/>> Acesso em: 300 jan. 2017.

- [32] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, and H. Liu, "Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1, pp. 328–335, 2004.
- [33] M. H. Staia, E. S. Puchi Cabrera, A. Iost, A. Zairi, S. Belayar, and A. Van Gorp, "Tribological response of AA 2024-T3 aluminium alloy coated with a DLC duplex coating," *Tribol. Int.*, vol. 85, pp. 74–87, 2015.
- [34] R. Hauert, "An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications," *Tribol. Int.*, vol. 37, no. 11–12 SPEC.ISS., pp. 991–1003, 2004.
- [35] "Revestimentos de alto desempenho para ferramentas e componentes Oerlikon Balzers." [Online]. Available: <https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/>. [Accessed: 30-Jan-2018].
- [36] "ScienceDirect." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/>. [Accessed: 30-Jan-2018].
- [37] J. Clayden, P. Wothers, S. Warren, and N. Greeves, *Organic Chemistry*. 2001.
- [38] H. Pierson, *Fundamentals of Chemical Vapor Deposition*, no. 2. 1999.
- [39] W. D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.
- [40] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.
- [41] K. Bewilogua and D. Hofmann, "History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, pp. 214–225, 2014.
- [42] G. Sundararajan, S. Joshi, and L. Rama Krishna, "Engineered surfaces for automotive engine and power train components," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 11, pp. 1–6, 2016.
- [43] R. Zahid, H. H. Masjuki, M. Varman, M. A. Kalam, R. A. Mufti, N. W. B. Mohd Zulkifli, M. Gulzar, and S. S. B. Nor Azman, "Influence of intrinsic and extrinsic conditions on the tribological characteristics of diamond-like carbon coatings: A review," *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 13, pp. 1814–1836, 2016.
- [44] M. Timan Idriss Gasab, M. Uchiyama, T. Nakatani, A. Valanezhad, I. Watanabe, and H. Fujiyama, "Advanced DLC coating technique on silicone-

- based tubular medical devices,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 1084–1087, 2016.
- [45] G. Gotzmann, J. Beckmann, C. Wetzel, B. Scholz, U. Herrmann, and J. Neunzehn, “Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 311, pp. 248–256, 2017.
- [46] T. Falcade, “Eletrodeposição De Filmes De Carbono Sobre A Liga De Titânio Ti6Al4V: Influência Da Adição Do Líquido Iônico Prótico Lactato De 2 Hidroxietanolamina ao Eletrólito de N,N-Dimetilformamida,” p. 181, Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.
- [47] J. H. Ouyang and S. Sasaki, “Friction and wear characteristics of a Ti-containing diamond-like carbon coating with an SRV tester at high contact load and elevated temperature,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 195, no. 2–3, pp. 234–244, 2005.
- [48] D. C. Lugo, P. C. Silva, M. A. Ramirez, E. J. D. M. Pillaca, C. L. Rodrigues, N. K. Fukumasu, E. J. Corat, M. H. Tabacniks, and V. J. Trava-Airoldi, “Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 332, no. May, pp. 135–141, 2017.
- [49] D. M. Calandra, D. Di Mauro, F. Cutugno, and S. Di Martino, “Navigating wall-sized displays with the gaze: A proposal for cultural heritage,” *CEUR Workshop Proc.*, vol. 1621, no. August 2015, pp. 36–43, 2016.
- [50] H. Ribeiro, P. Cardoso, T. Falcade, and S. R. Kunst, “Corrosion and Wear Resistance of Carbon Films Obtained by Electrodeposition on Ferritic Stainless Steel,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 2, pp. 292–297, 2015.
- [51] M. C. C. Ribeiro and P. S. Santos, “Espectro Eletrônico de Absorção e Perfil de Excitação Raman. Duas Fazes de uma Mesma Questão. I.,” *Química Nova*, vol. 15, no. 4. pp. 317–22, 1992.
- [52] J. Mayén, A. Abúndez, J. Porcayo-Calderón, I. Pereyra, S. Serna, I. Puente-Lee, V. M. Salinas-Bravo, and Á. Torres-Islas, “Part 1: Design and development of new sustainable coatings applied on aluminium 6061 alloy-RRA heat treated for engineering applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 328, pp. 488–498, 2017.
- [53] Q. Zhang, Y. Wang, W. Wang, N. Mitsuzak, and Z. Chen, “Low voltage and

- ambient temperature electrodeposition of uniform carbon films,” *Electrochem. commun.*, vol. 63, pp. 22–25, 2016.
- [54] D. Landolt, S. Mischler, and M. Stemp, “Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 24–25, pp. 3913–3929, 2001.
- [55] R. G. Buchheit, R. . P. Grant, P. F. Hlava, B. Mckenzie, and G. L. Zender, “Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, pp. 2621 – 2627, 1997.
- [56] Z. Panossian, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamento e estruturas metálicas, volume II*, 1a Edição. São Paulo, 1993.
- [57] P. C. Lin, S. M. Lo, and S. P. Wu, “Fatigue life estimations of alclad AA2024-T3 friction stir clinch joints,” *Int. J. Fatigue*, vol. 107, no. August 2017, pp. 13–26, 2018.
- [58] S. Atlati, A. Moufki, M. Nouari, and B. Haddag, “Interaction between the local tribological conditions at the tool–chip interface and the thermomechanical process in the primary shear zone when dry machining the aluminum alloy AA2024–T351,” *Tribol. Int.*, vol. 105, no. October 2016, pp. 326–333, 2017.
- [59] A. Scheid, “LIGAS DE ALUMÍNIO: MATERIAIS PARA ENGENHARIA.” [Online]. Available: http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM052/Prof.Sheid/Aula_Aluminio.pdf. [Accessed: 30-Jan-2018].
- [60] M. Mezbahul-Islam, A. O. Mostafa, and M. Medraj, “Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data,” *J. Mater.*, vol. 2014, pp. 1–33, 2014.
- [61] J. R. Scully, T. O. Knight, R. G. Buchheit, and D. E. Peebles, “Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 35, no. 1–4, pp. 185–195, 1993.
- [62] J. Li, N. Birbilis, and R. G. Buchheit, “Electrochemical assessment of interfacial characteristics of intermetallic phases present in aluminium alloy 2024-T3,” *Corros. Sci.*, vol. 101, pp. 155–164, 2015.
- [63] A. Boag, A. E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, and D. McCulloch,

- “Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 17–26, 2011.
- [64] M. L. de Bonfils-Lahovary, L. Laffont, and C. Blanc, “Characterization of intergranular corrosion defects in a 2024 T351 aluminium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 119, pp. 60–67, 2017.
- [65] X. Zhang, T. Hashimoto, J. Lindsay, and X. Zhou, “Investigation of the dealloying behaviour of θ -phase (Al_2Cu) in AA2024-T351 aluminium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 108, pp. 85–93, 2016.
- [66] T. Hashimoto, X. Zhang, X. Zhou, P. Skeldon, S. J. Haigh, and G. E. Thompson, “Investigation of dealloying of S phase (Al_2CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging,” vol. 103, pp. 157–164, 2016.
- [67] D. Elabar, A. Němcová, T. Hashimoto, P. Skeldon, and G. E. Thompson, “Effect of sulphate impurity in chromic acid anodizing of aluminium,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 377–385, 2015.
- [68] N. Hu, X. Dong, X. He, J. F. Browning, and D. W. Schaefer, “Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide,” *Corros. Sci.*, vol. 97, pp. 17–24, 2015.
- [69] F. Andreatta, M. E. Druart, E. Marin, D. Cossement, M. G. Olivier, and L. Fedrizzi, “Volta potential of clad AA2024 aluminium after exposure to CeCl_3 solution,” *Corros. Sci.*, vol. 86, pp. 189–201, 2014.
- [70] S. Sun, Q. Zheng, D. Li, and J. Wen, “Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 719–727, 2009.
- [71] S. Palani, T. Hack, J. Deconinck, and H. Lohner, “Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: An application to aluminium 2024-CFRP material combination,” *Corros. Sci.*, vol. 78, pp. 89–100, 2014.
- [72] N. D. Alexopoulos, C. J. Dalakouras, P. Skarvelis, and S. K. Kourkoulis, “Accelerated corrosion exposure in ultra thin sheets of 2024 aircraft aluminium alloy for GLARE applications,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 289–300, 2012.
- [73] A. E. Hughes, J. M. C. Mol, B. R. W. Hinton, and S. Van Der Zwaag, “A morphological study of filiform corrosive attack on cerated AA2024-T351 aluminium alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 107–124, 2005.

- [74] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, and D. Schermann Azambuja, "Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection," *Corros. Sci.*, vol. 60, pp. 173–180, 2012.
- [75] L. M. Palomino, P. H. Suegama, I. V. Aoki, M. Fatima Montemor, and H. G. De Melo, "Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 1258–1266, 2008.
- [76] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, C. Alemán, and D. S. Azambuja, "An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyoxypropyl)trimethoxysilane," *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 200–208, 2015.
- [77] D. J. Carbonell, A. García-Casas, J. Izquierdo, R. M. Souto, J. C. Galván, and A. Jiménez-Morales, "Scanning electrochemical microscopy characterization of sol-gel coatings applied on AA2024-T3 substrate for corrosion protection," *Corros. Sci.*, vol. 111, pp. 625–636, 2016.
- [78] P. J. Denissen and S. J. Garcia, "Cerium-loaded algae exoskeletons for active corrosion protection of coated AA2024-T3," *Corros. Sci.*, vol. 128, no. February, pp. 164–175, 2017.
- [79] T. H. Andrade Xavier, A. S. Liu, and F. F. Camilo, "Corrosion protection of AA2024-T3 by poly (phenylenesulfide-phenyleneamine) (PPSA), a soluble copolymer of polyaniline," *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 528–535, 2016.
- [80] K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology, Volume 28*, 1st Editio. Elsevier Science, 1994.
- [81] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Nova York: John Wiley and Sons, 2008.
- [82] C. M. A. Brett, "On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution," *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 203–210, 1992.
- [83] E. A. Ticianelli and E. R. Gonzales, *Eletroquímica. Princípios e Aplicações*. São Paulo: Editora Edusp, 2013.
- [84] A. J. Bard, L. R. Faulkner, N. York, C. @bullet, W. Brisbane, and S. E. Toronto, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. 1944.
- [85] L. A. De Carvalho, A. R. De Andrade, and P. R. Bueno, "Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estaveis," *Quim. Nova*, vol. 29, no. 4, pp. 796–804,

- 2006.
- [86] R. P. Millen, D. L. A. de Faria, and M. L. A. Temperini, "Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados" *Química Nova*, vol. 28, no. 2, pp. 289–295, 2005.
- [87] L. F. C. De Oliveira, "Espectroscopia molecular," *Cad. Temáticos Química Nova na Esc.*, vol. 4, pp. 24–30, 2001.
- [88] O. SALA, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2a ed. 2008.
- [89] P. A. P. Nascente, "Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons," *Rev. Bras. Apl. vacuo*, vol. 17, pp. 15–22, 1998.
- [90] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," p. 261, 1992.
- [91] N. Paik, "Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2170–2174, 2005.
- [92] F. Wang, Z. Lu, L. Wang, G. Zhang, and Q. Xue, "Effect of tribochemistry on friction behavior of fluorinated amorphous carbon films against aluminum," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 304, pp. 150–159, 2016.
- [93] S. Wolyneć, *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. Editora Edusp, 2003.
- [94] D. ZHU and W. J. V. OOIJ, "Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: Mechanism for Corrosion Protection," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 10, pp. 2177–2197, 2003.
- [95] D. V. . Ribeiro, C. A. C. . SOUZA, and J. C. C. ABRANTES, "Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete," *Rev. Ibracon estruturas e Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 529–546, 2015.
- [96] F. Mansfeld, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1533–1544, 1990.
- [97] T. M. Manhabosco, "Tribocorrosão da liga Ti6Al4V, liga nitretada, Ti6Al4V revestida por filmes Diamond-like carbon (DLC) e obtenção eletroquímica de filmes dlc," Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

ANEXO 1

Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Simulações de circuito AA2024-T3 recoberta com DLC

(1200 V por 24 horas) imersa em NaCl $0,05\text{molL}^{-1}$

