

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO OBTIDOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO A PARTIR DE LÍQUIDOS ORGÂNICOS SOBRE SUBSTRATO
DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO

Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso

Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof^ª. Dra. Célia de Fraga Malfatti
Co-orientador: Prof. MSc. Tiago Falcade

Porto Alegre
2012

Dedico esta dissertação a meu pai, minha mãe, meu irmão,
minha namorada e sua família.

AGRADECIMENTO

A professora Célia Malfatti, pela orientação e por acreditar até o fim na obtenção de bons resultados.

Ao Tiago Falcade, co-orientador e amigo, pela sua ajuda e empenho empregado para realização desse trabalho.

Aos colegas de laboratório pelo clima cordial e auxílios.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO	5
3.2 REVESTIMENTOS PROTETORES	6
3.2.1 <i>Filmes de Carbono</i>	6
3.2.2 <i>Eletrodeposição de filmes de carbono</i>	8
3.3 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO.....	9
3.3.1 <i>Tribologia</i>	9
3.3.2 <i>Corrosão</i>	13
4 EXPERIMENTAL	17
4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	17
4.2 ANCORAMENTO DO FILME	17
4.3 OBTENÇÃO DOS FILMES	18
4.4 CARACTERIZAÇÕES	19
4.4.1 <i>Química</i>	19
4.4.2 <i>Morfológica e Microestrutural</i>	19
4.4.3 <i>Tribológica</i>	20
4.4.4 <i>Eletroquímica</i>	20
4.4.5 <i>Molhabilidade</i>	21

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	ANÁLISE QUÍMICA.....	22
5.2	ANCORAGEM, NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FILMES	23
5.3	ANÁLISE MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL.....	25
5.4	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	28
5.5	RESISTÊNCIA AO DESGASTE	30
5.6	MOLHABILIDADE.....	32
6	CONCLUSÕES.....	33
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	34
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO (ADAPTADO DE ANDREADIS; TSIAKARAS, 2006).....	4
FIGURA 3.2 GRÁFICO DA VARIAÇÃO DO PREÇO DO NI NO MERCADO (HTTP://WWW.INFOMINE.COM/ NO DIA 30 DE MARÇO DE 2012) (“CHART BUILDER CHARTS & DATAMINE”, 2012).....	6
FIGURA 3.3 DIAGRAMA TERNÁRIO DAS ESTRUTURAS DE CARBONO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE LIGAÇÕES $sp^2:sp^3:H$ (ROBERTSON, 2002).	7
FIGURA 3.4 GRÁFICO DA DUREZA DOS REVESTIMENTOS (DONNET; ERDEMIR, 2008).	10
FIGURA 3.5 DECOMPOSIÇÃO DA FORÇA TANGENCIAL (DONNET; ERDEMIR, 2008).	10
FIGURA 3.6 TIPOS DE DESGASTE (RADI <i>ET AL.</i> , 2007).....	12
FIGURA 3.7 DIFERENCIAÇÃO DA CORROSÃO POR PITES E CORROSÃO ALVEOLAR (GENTIL, 1996).....	14
FIGURA 4.1 IMAGEM DA AMOSTRA LIXADA.	17
FIGURA 4.2 DESENHO ESQUEMÁTICO DA ANODIZAÇÃO.	18
FIGURA 4.3 DESENHO ESQUEMÁTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO.	19
FIGURA 4.4 IMAGEM ILUSTRATIVA DOS PARÂMETROS DE RUGOSIDADE R_A , R_Y E R_Z (ADAPTADO DE JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS, 1994A, B).....	20
FIGURA 5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DO AÇO REVELADA APÓS ATAQUE QUÍMICO COM GLICERÉIA.	23
FIGURA 5.2 VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA TENSÃO PELO TEMPO DURANTE O PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL.	24
FIGURA 5.3 VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE PELO TEMPO DURANTE O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DO FILME DE CARBONO.	24
FIGURA 5.4 MORFOLOGIA DA AMOSTRA POLIDA MECANICAMENTE: MEV (A); AFM (B).	25
FIGURA 5.5 MORFOLOGIA DA AMOSTRA ANODIZADA POR 10 MINUTOS: MEV (A); AFM (B). 26	
FIGURA 5.6 MORFOLOGIA DA AMOSTRA ANODIZADA POR 10 MINUTOS E REVESTIDA COM FILME DE CARBONO: MEV (A); AFM (B).....	26

FIGURA 5.7 ESPECTROS RAMAN DOS FILMES OBTIDOS A PARTIR DE DMF E DMF + SAL ORGÂNICO, SOBRE SUBSTRATOS DE AÇO INOXIDÁVEL E LIGA DE TITÂNIO.....	27
FIGURA 5.8 MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO COM O TEMPO EM SOLUÇÃO 1M ETANOL E 0,5M DE ÁCIDO SULFÚRICOS.	28
FIGURA 5.9 CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO DE 1M DE ETANOL E 0,5M DE ÁCIDO SULFÚRICO, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 1MV/S.	29
FIGURA 5.10 IMAGEM OBTIDA POR MEV DA AMOSTRA POLIDA APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.	30
FIGURA 5.11 VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO COM O TEMPO COM OS PARÂMETROS: TRILHA DE 1,5MM; 1 HZ; FORÇA DE 0,1 N E ESFERA DE ALUMINA DE DIÂMETRO IGUAL A 7,75 MM.	31
FIGURA 5.12 FOTO DO MEV COMPARANDO AS TRILHAS DE DESGASTE APÓS O ENSAIO NO TRIBÔMETRO: AMOSTRA POLIDA (A) E AMOSTRA ANODIZADA REVESTIDA COM FILME DE CARBONO (B).	31
FIGURA 5.13 FOTO NO PERFILÔMETRO COMPARANDO AS TRILHAS DE DESGASTE APÓS O ENSAIO NO TRIBÔMETRO: AMOSTRA POLIDA(A), DEPOSITADA(B) E ANODIZADA COM FILME DE CARBONO(C).....	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 TABELA COM AS PROPRIEDADES DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI430.	5
TABELA 3.2 TABELA COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ESTRUTURAS DE CARBONO (SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011).....	7
TABELA 3.3 TABELA COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FILMES DE CARBONO (DONNET; ERDEMIR, 2008).	7
TABELA 5.1 PORCENTAGEM DE CADA ELEMENTO NA AMOSTRA DE AÇO INOXIDÁVEL.....	22
TABELA 5.2 COMPARAÇÃO DO R_A , R_Y E R_Z EM CADA ETAPA DA OBTENÇÃO DO FILME.	27
TABELA 5.3 TABELA COM E_{CORR} , I_{CORR} E R_P DAS AMOSTRAS POLIDAS, ANODIZADAS E DEPOSITADAS.....	30
TABELA 5.4 MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS POLIDAS, ANODIZADAS E DEPOSITADAS.	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C - graus Celsius	OCP – <i>open circuit potencial</i>
A - ampère	PACVD - <i>plasma assisted chemical vapor deposition</i>
ACN - acetonitrila	pH – potencial de hidrogênio
AFM - <i>atomic force microscopy</i>	PLD - <i>pulsed laser deposition</i>
CH ₃ CN - acetonitrila	PVD – <i>physical vapor deposition</i>
CVD – <i>chemical vapor deposition</i>	R _p – resistência a polarização
DLC – diamond-like carbon	SCE – <i>saturated calomel electrode</i>
(CH ₃) ₂ NC(O)H - N,N – dimetilformamida	Sp ² – ligação sigma
DMF - N,N - dimetilformamida	Sp ³ - ligação PI
g/cm ³ - grama por centímetro cúbico	V- volt
GPa - giga Pascal	a-C - Carbono amorfo
IBD - <i>ion beam deposition</i>	a-C:H - Carbono amorfo hidrogenado
i _{corr} - corrente de corrosão	ta-C - Carbono amorfo tetraédrico
kgf/mm ² - kilo grama força por milímetro quadrado	ta-C:H - analógico hidrogenado
CH ₃ OH - Metanol	
MEV - microscopia eletrônica eletrônico de varredura	

RESUMO

Por utilizar temperatura ambiente e pressão atmosférica, a técnica de eletrodeposição de filmes de carbono tem atraído grande interesse. Ao aplicar altos potenciais catódicos em determinadas soluções orgânicas, é possível a deposição de filmes carbono sobre diversos substratos. Entretanto, a deposição de filmes carbono em substratos de aço ainda representa um desafio tecnológico, principalmente relacionado à ancoragem do filme ao substrato. O aço inoxidável ferrítico, em função do baixo custo e da facilidade de conformação mecânica, tem sido proposto para aplicação em interconectores de células a combustível e outros dispositivos coletores de corrente. No entanto, a baixa resistência à corrosão do aço inoxidável quando exposto a misturas como ácido sulfúrico e etanol (combustível da célula de etanol direto) compromete o emprego desse substrato sem a presença de um revestimento protetor, que no caso específico, precisa ser condutor eletrônico. Nesse contexto, o presente trabalho visa obter pelo processo de eletrodeposição filmes de carbono sobre aço inoxidável ferrítico e caracterizá-los quanto à morfologia, resistência à corrosão e resistência ao desgaste. A caracterização quanto à resistência ao desgaste foi realizada a partir de ensaios de desgaste a seco no tribômetro, e à resistência à corrosão foi avaliada por monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica em uma solução de 1M etanol e 0,5M de ácido sulfúrico. Esta solução simula o combustível de uma célula de etanol direto. Os resultados indicaram a formação de filme de carbono com boa resistência à corrosão no meio estudado, no entanto com um baixo desempenho relacionado às propriedades tribológicas.

ABSTRACT

The electrodeposition technique has attracted attention and interest because it uses room temperature and atmospheric pressure. By applying high cathodic potential to some organic solutions, it is possible to deposit carbon film on several substrates. But, the deposition on stainless steel is not simple, because it is necessary to modify the surface to facilitate the anchoring of the film. The interconnector of ferritic stainless steel is the substrate of this paper because it is low cost and easy mechanical forming. However, this metal in contact with sulfuric acid and ethanol has low corrosion resistance. In this context, the steel needs a protective coating, and this coating also needs to be conducive to electricity. This paper presents an investigation about anchoring processes and characterizations of the carbon film on ferritic stainless steel by electro-deposition. The characterizations include morphology, corrosion resistance and wear resistance. The wear resistance characterization was made from conducting dry wear tests in a tribometer, while the corrosion characterization was evaluated by monitoring the open circuit potential (OCP) and polarization potentiodynamic on 1M ethanol and 0,5M sulfuric acid solution. This solution simulates a direct ethanol fuel cell. The results indicate that the obtained carbon films have high corrosion resistance but low tribological proprieties.

1 INTRODUÇÃO

Células a combustível de etanol direto (DEFCs) apresentam um grande potencial como tecnologia para produzir energia limpa, especialmente por fornecer uma eficiente conversão do combustível com baixa emissão de poluentes. Esses tipos de células a combustível operam em baixas temperaturas e convertem diretamente energia química em eletricidade. O etanol apresenta uma grande vantagem com relação ao seu uso, visto que o Brasil pode produzir etanol a partir da cana de açúcar a preços extremamente competitivos.

O diamante tem uma ótima imagem frente à sociedade, pois tem uma beleza única e rara, assim como para a comunidade científica por suas ótimas propriedades físico-químicas. Os menos famosos filmes de carbono amorfo têm uma oportunidade muito boa para o desenvolvimento. Alguns desses filmes podem ter propriedades próximas ao seu irmão, diamante, porém com uma significativa facilidade de síntese em relação ao diamante. Isso o torna muito importante economicamente, sendo usado em garrafas PET, lamina de barbear, HD para computadores entre outros. (DONNET; ERDEMIR, 2008)

Filmes do tipo DLC têm a possibilidade de revestir objetos e componentes, de modo a melhorar as propriedades da superfície, deixando-as próximas às do diamante como alta dureza, resistência ao desgaste e abrasão, dentre outras excelentes propriedades que esses filmes proporcionam. (MALHEIRO; CAMARGO, 2011)

O aço inoxidável ferrítico será o substrato nesse trabalho devido as suas propriedades físicas e químicas como condutividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo custo. (“ISSF: Current ISSF Publications”, 2012).

2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo obter um revestimento de carbono sobre aço inoxidável ferrítico a fim de torná-lo resistente à corrosão em meios agressivos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Células a combustível têm surgido como uma forma mais eficiente de obtenção de energia elétrica. No ganho de eficiência em relação ao motor a combustão, torna-o uma alternativa ambientalmente correta. Além desse aspecto, há estudos de célula a combustível por oxidação direta de metanol e etanol (GARCÍA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2009; SCIBIOH *et al.*, 2008). As vantagens do etanol sobre os outros combustíveis com hidrogênio e metanol são: fácil transporte, fácil estocagem, possibilidade de ser produzido em grandes quantidades a partir de produtos agrícolas e de ser não ser tóxico. O etanol entrará em evidência principalmente no Brasil por existir uma produção estabilizada.

As DEFCs (células a combustível de etanol direto) operam a baixa temperatura, transformando energia química em energia elétrica, através de reações de oxirredução.

As células a combustível são classificadas em duas grandes categorias: de baixa e alta temperatura. A utilização das células de baixa e alta temperaturas são, geralmente, distintas. Geração de energia em estação móvel (como um carro) é relacionada á célula de baixa temperatura. Já as estações estacionárias são relacionadas com células de alta temperatura. (GIDDEY *et al.*, 2012; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009)

Os principais tipos de células a combustível de baixa temperatura (de 50 °C até 250 °C) são:

- Células a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ou *PEMFC*
- Células a Combustível de Metanol Direto (*Direct Methanol Fuel Cell*) ou *DMFC*
- Células a Combustível de Etanol Direto (*Direct Ethanol Fuel Cell*) ou *DEFC*
- Células a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell*) ou *AFC*
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid fuel cell*) ou *PAFC*

Os principais tipos de células a combustível de alta temperatura de operação (de 600 °C até 1000 °C) são:

- Células a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*) ou *MCFC*
- Células a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*) ou *SOFC*

O princípio de funcionamento de uma DEFC está sendo mostrado na Figura 3.1. O etanol que entra no anodo é oxidado e se transforma em dióxido de carbono e libera elétrons e prótons (H^+) para o interconector e a camada de difusão, respectivamente. Os prótons e os elétrons, ao chegar no cátodo, reagem com o oxigênio do ar, produzindo água.

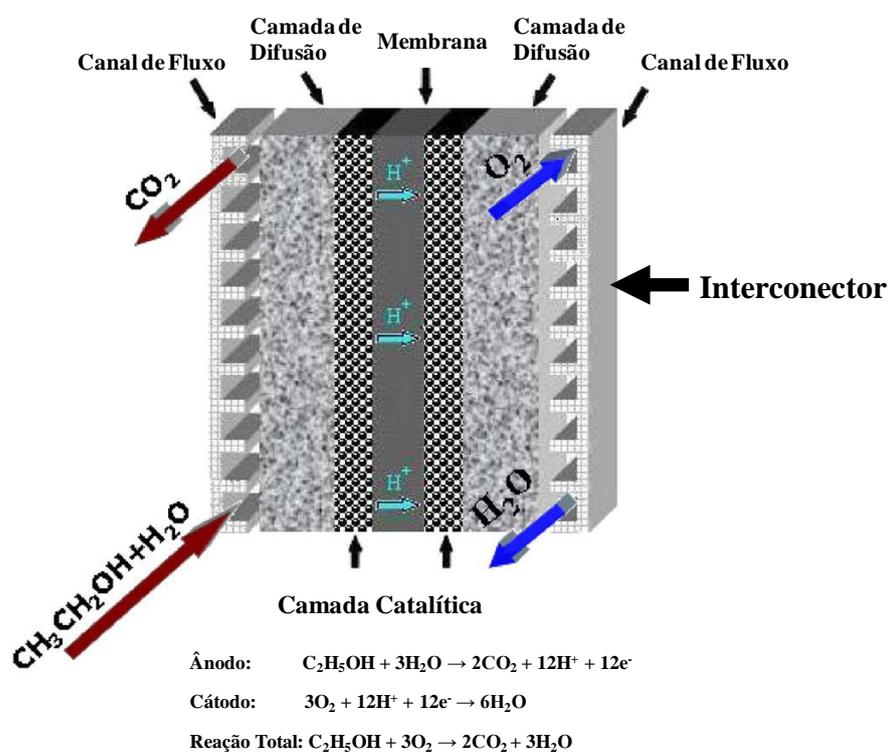


Figura 3.1. Princípio de operação de uma célula a combustível de etanol direto (Adaptado de ANDREADIS; TSIKARAS, 2006).

As DEFCs apresentam com grande desafio a conversão total de etanol. As reações catalíticas, vida útil do catalizador e interconectores resistentes a corrosão são as barreiras tecnológicas para o seu desenvolvimento na indústria.

Aço inoxidável ferrítico tem sido proposto em função do baixo custo e da facilidade de conformação mecânica para uso como interconector de células a combustível de alta e

baixa temperatura (GENG; ZHU; LU, 2006). No entanto, é necessário que o interconector resista ao contato com o combustível da célula, sem sofrer corrosão. Nesse caso, para evitar a corrosão desse componente, revestimentos protetores condutores elétricos devem ser empregados para evitar que a vida útil do componente seja prejudicada com o tempo de uso. Dessa forma a proteção dos interconectores com filmes de carbono apresenta-se com uma alternativa .

3.1 Aço inoxidável ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos têm ótimas propriedades mecânicas e físico-químicas, como visto na Tabela 3.1(ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1990). Entre elas, está à presença de uma excelente resistência à oxidação em alta temperatura, baixo coeficiente de expansão térmica e uma alta condutividade térmica.

Essas características são adequadas para aplicação de interconectores de célula a combustível de temperatura intermediária (temperatura de operação entre 650 °C e 800 °C), por exemplo. (“ISSF: Current ISSF Publications”, 2012; KORB; MALFATTI; SOUSA, 2011)

Tabela 3.1 Tabela com as propriedades do aço inoxidável ferrítico AISI430.

Condições	Tensão de última (MPa)	Tensão de escoamento 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)	Especificação ASTM
Recozido	415	205	20	45	A 276

Além disso, ele tem se tornado uma ótima alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos, pois elimina o uso de Ni. O Ni, que está presente em praticamente todas as classes de aços inoxidáveis austeníticos, tem sofrido, nos últimos anos, uma grande variação de preço de mercado (Figura 3.2), limitando a utilização de ligas austeníticas em longo prazo. (“Chart Builder | Charts & DataMine”, 2012, “ISSF: Current ISSF Publications”)



Figura 3.2 Gráfico da variação do preço do Ni no mercado (<http://www.infomine.com/> no dia 30 de março de 2012) (“Chart Builder | Charts & DataMine”, 2012).

3.2 Revestimentos Protetores

Difícilmente um material de engenharia tem todos os requisitos dos quais o engenheiro ou a aplicação necessitam. Um ponto muito importante para as propriedades mecânicas é a superfície do material. Para contornar superfícies indesejadas do metal base, engenheiros utilizam revestimentos sobre os componentes. Esses revestimentos têm objetivos: decorativos, de aumento da resistência ao atrito/desgaste, endurecimento superficial e de inibição da corrosão. (GENTIL, 1996)

Exemplos desses processos podem ser facilmente encontrados no nosso cotidiano como prego galvanizado, telhas de zinco, pinturas, texturização com verniz, entre muitos outros.

3.2.1 Filmes de Carbono

O carbono pode formar diversos tipos de estrutura como C60, nanotubos, diamante, grafita, carbono amorfo (do tipo DLC ou não), entre outros. Os filmes de carbonos do tipo amorfo metaestável que contém uma significativa fração de ligações C-C do tipo sp^3 e sp^2 . Entretanto, existem diversos tipos de carbono amorfo metaestável, e as diferenças entre eles dependem da relação das ligações sp^2 e sp^3 ou da quantidade de hidrogênio ou ainda a

dopagem com algum outro material. A Figura 3.3 apresenta um diagrama ternário mostrando os diferentes tipos de filme em relação à quantidade de ligações $sp^2:sp^3$ e hidrogênio. Essas mudanças acarretam em diferentes propriedades físicas e químicas para cada composição (PANG *et al.*, 2010; TAKENO *et al.*, 2009).

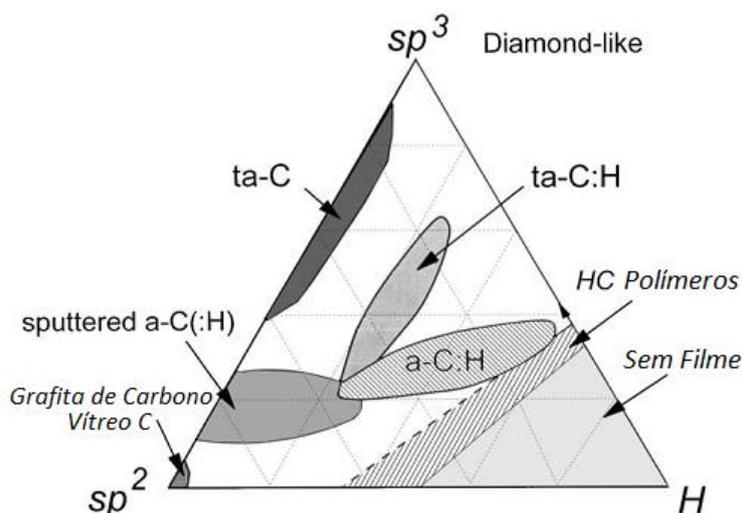


Figura 3.3 Diagrama ternário das estruturas de carbono em função da quantidade de ligações $sp^2:sp^3:H$ (ROBERTSON, 2002).

Para fim de comparação, na Tabela 3.2, a seguir, podemos observar a proximidade das propriedades físicas e químicas do filme DLC com o diamante. (ROBERTSON, 2002)

Tabela 3.2 Tabela comparativa das propriedades físico-químicas das estruturas de carbono (SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011).

Propriedade	Diamante	DLC	Grafita
Densidade (g/cm^3)	3,51	1,8 – 3,6	2,26
Densidade Atômica ($Mole/cm^3$)	0,3	0,2 – 0,3	0,2
Dureza (kgf/mm^2)	10000	2000 – 8000	500
Coefficiente de Fricção	0,05	0,03 – 0,2	0,1
Índice de Refração	2,42	1,8 – 2,6	2,15 – 1,8
Transparência	UV-VIS-IR	VIS-IR	Opaco
Resistividade (W cm)	>1016	1010 - 1013	0,2 – 0,4

Tabela 3.3 Tabela comparativa das propriedades físico-químicas dos filmes de carbono (DONNET; ERDEMIR, 2008).

	a-C	a-C:H	ta-C	ta-C:H
Dureza	12–18	7–30	28–65	28–60
Módulo de Elasticidade (GPa)	160–190	60–210	210–650	175–290
Razão H/E	0,08–0,1	0,1–0,16	0,1–0,2	0,16–0,21

Para a obtenção desses filmes existem diversos métodos. Os métodos com um grau de desenvolvimento bastante alto são chemical vapor deposition (CVD) (BARANAUSKAS *et al.*, 2001; ZHANG, D.; SHEN; SUN, 2010), plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) (MARTINEZ-MARTINEZ *et al.*, 2011; ROY *et al.*, 2009), pulsed laser deposition (PLD) (DE BONIS *et al.*, 2011; ESKUSSON; JAANISO; LUST, 2009; NAKAZAWA *et al.*, 2011), sputtering (PASKVALE *et al.*, 2011; PU *et al.*, 2010), physical vapor deposition (PVD) (LAU *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2009), ion beam deposition (IBD) (KANDA *et al.*, 2009; KOMETANI; WARISAWA; ISHIHARA, 2010).

A eletrodeposição de filmes de carbono amorfo é uma alternativa de processo bastante viável, pois é possível depositar carbono em diversos tipos de substrato. Ao não utilizar altas temperaturas e câmeras a vácuo, normalmente utilizado nos processos tradicionais de deposição, o processo se mostra muito interessante, em especial no que diz respeito aos custos envolvidos. Além de possibilitar a produção do filme em grandes superfícies e de forma mais complexa. (ROBERTSON, 2002; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011; YAN *et al.*, 2004)

3.2.2 Eletrodeposição de filmes de carbono

Desde Namba, em 1992, a pesquisa na obtenção de filme de carbono a partir da eletrodeposição vem crescendo. Namba utilizou etanol como eletrólito (NAMBA, 1992). Anos mais tarde, em 1995, Suzuki obteve filmes a partir de etileno-glicol (SUZUKI *et al.*, 1995) e um ano depois Wang realizou experimento com metanol. (WANG *et al.*, 1996)

Os eletrólitos utilizados atualmente são os de maior momento dipolo e constante dielétrica por depositarem carbono com maior quantidade de ligações C-C sp^3 sobre o substrato. Ou seja, ligações que favorecem o aparecimento de um filme DLC. E ainda, é preferível utilizar eletrólitos que contenham o grupo metil ou invés do etil por proporcionar um crescimento do filme mais rápido. Os eletrólitos que são favoráveis a esse processo são, por exemplo, acetonitrila (CH_3CN), DMF ($HCON(CH_3)_2$), nitrometano (CH_3NO_2), metanol (CH_3OH), nitroetanol (CH_3CH_2OH) e etanol (CH_3CH_2OH). (FU *et al.*, 2000)

Mecanismo

A deposição do filme de carbono em eletrólitos orgânicos é dificultada pela baixa condutividade do meio. Altas tensões elétricas geram uma distorção nas moléculas de DMF tornando-as energizadas. (ZHU *et al.*, 2003)



As moléculas ativas chegam aos sítios ativos pela alta tensão na superfície do substrato e ocorre a absorção da molécula.



Há uma reação de oxi-redução com o carbono, formando assim um filme.



Por serem soluções pouco condutoras, a cinética das reações é pouco favorecida, em vias de aumentar a taxa de deposição. Alguns autores preveem a utilização de dopantes nos eletrólitos orgânicos. Esses dopantes devem ser adequados a facilitar a deposição, sem inserir agentes que modifiquem negativamente as propriedades dos filmes obtidos (ZHANG, J. *et al.*, 2008; FALCADE, em processo de patente)

3.3 Técnicas empregadas para a caracterização de filmes de carbono

3.3.1 Tribologia

Tribologia é a ciência que observa os fenômenos existentes no contato entre superfícies em movimento relativo. Uma ciência muito complexa que mescla conhecimentos de física, de química e dos materiais que constituem as superfícies. (WINER, 1990)

Frequentemente são utilizados revestimentos para melhorar as propriedades tribológicas de substratos metálicos. Os revestimentos tradicionais podem ser divididos em dois grandes grupos os *soft coating* (revestimento macio) e os *hard coatings* (revestimentos duros). São denominados revestimentos macios àqueles que têm boas propriedades lubrificantes e baixo coeficiente de atrito. Já os revestimentos duros são aqueles que têm alta durabilidade e boa proteção contra o desgaste.

Exemplos de revestimentos macios são polímeros, metais moles (por exemplo, o chumbo, o índio, prata e ouro) ou sólidos lamelares (por exemplo, grafita, MoS₂), que são facilmente cortados. Os cerâmicos duros como nitretos, carbonetos, boretos ou óxidos são considerados revestimentos duros.

As propriedades dos dois tipos de revestimento não são excludentes, porém somente raros revestimentos têm as duas propriedades, é o caso de filmes DLC (Figura 3.4). (DONNET; ERDEMIR, 2008)

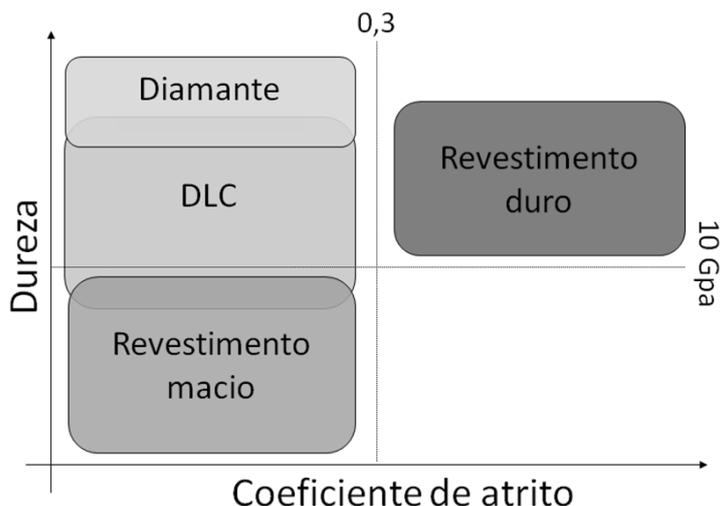


Figura 3.4 Gráfico da dureza dos revestimentos (DONNET; ERDEMIR, 2008).

As forças de atuação em um contato com movimento relativo são de abrasão, cisalhamento e adesão, a Figura 3.5 apresenta um modelo para cada tipo de força de contato num processo tribológico.

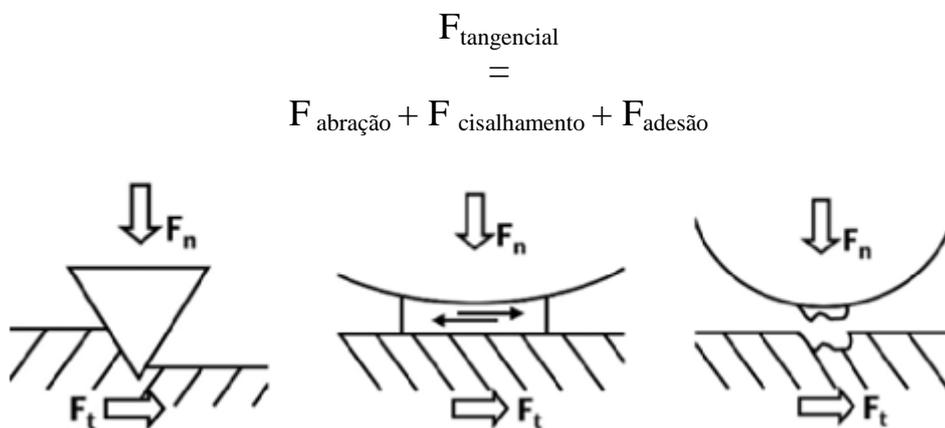


Figura 3.5 Decomposição da força tangencial (DONNET; ERDEMIR, 2008).

Abrasão

Raramente ocorrerá esse tipo de desgaste nos filmes de carbono por terem alta dureza superficial. As únicas possibilidades são no contato desse filme com cerâmicos ou metais muito especiais que tenham alta rugosidade e dureza. Mesmo o mais fraco filme de

carbono, a-C:H, tem propriedades curativas ao ser riscado por algo macio.(DONNET; ERDEMIR, 2008)

Cisalhamento

Mais uma vez os filmes de carbono se saem bem nesse quesito. Uma vez que esse desgaste é a deformação plástica no interior da zona de contato do corpo, e que o filme tem alta dureza, tornado-se um bom revestimento por minimizar os efeitos desse tipo de desgaste. Entretanto, há uma formação de filme muito fino (aproximadamente 100 nm) causado para dissipação da energia do deslizamento. Na sua composição há mais ligações sp^2 do que o filme de carbono original. A menos que as forças adesivas com o corpo desse novo filme, chamado tribofilme, sejam fortes, não haverá problemas de desgaste. (DONNET; ERDEMIR, 2008)

Adesão

Este é o desgaste mais importante em superfícies com baixa rugosidade. Um fator importante para essa adesão é a formação de um filme na contra parte atritante, causada pela passagem de carbono dos filmes. Este filme pode sofrer interações diversas dependendo do ambiente (vácuo, gás inerte puro, vapor d'água, etc.). Ou seja, no início o desgaste depende das composições químicas das superfícies e posteriormente dependente do ambiente e dos produtos formados a partir da interação. (DONNET; ERDEMIR, 2008)

Para o estudo da tribologia, utilizam-se, tradicionalmente, quatro tipos de modelo de desgaste. A Figura 3.6 representa esquematicamente os quatro tipos típicos de desgaste.

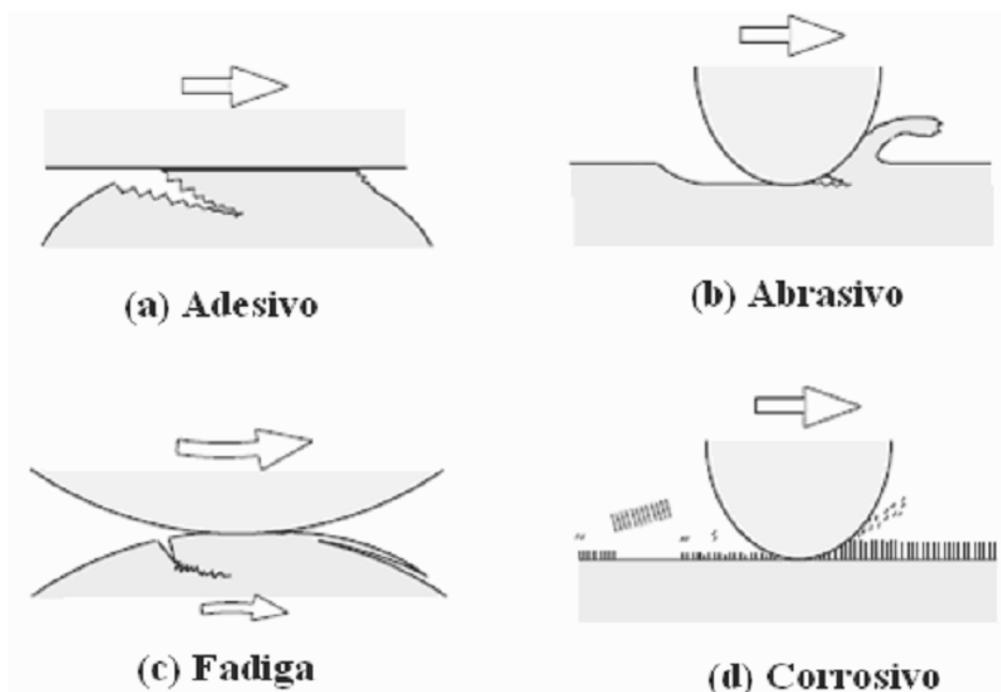


Figura 3.6 Tipos de desgaste (RADI *et al.*, 2007).

Desgaste adesivo é causado quando o contato entre as superfícies cria uma resistência, dificultando o deslizamento entre os corpos. O resultado da ligação de adesão dos corpos é uma deformação plástica dos materiais, criando assim, descontinuidade na superfície. Em caso de adesão mais forte, há a possibilidade da criação de uma fissura na peça. (RADI *et al.*, 2007; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011)

O desgaste abrasivo ocorre no deslizamento de um corpo duro na superfície do material. Ao ocorrer o deslizamento, a peça é riscada. Esses riscos são concentradores de tensão podendo servir como nucleadores de trincas no revestimento. Durante o desgaste há uma remoção de material da superfície e isso é função direta do formato e da dureza dos dois corpos em contato. (RADI *et al.*, 2007; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011)

Por último, existe o desgaste corrosivo, que acontece quando há presença de meio corrosivo. A interação dos corpos com o meio cria um ambiente favorável à aceleração do processo de desgaste. Este desgaste tem um comportamento diferente da soma dos comportamentos separados (corrosão e contato). As reações que ocorrem nesse ambiente são chamadas triboquímicas. (RADI *et al.*, 2007; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011)

Um dos objetivos da aplicação e revestimentos é tornar o substrato mais resistente ao desgaste. Os fatores que influenciam na proteção são: espessura, rugosidade do substrato e relação dureza do substrato e revestimento.

Uma discussão mais aprofundada sobre tribologia pode ser obtida em “Modern Tribology Handbook”(BHUSHAN, 2001). E para tribologia aplicada a filmes de carbono em “Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects”(ERDEMIR; DONNET, 2006) e em “Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications”(DONNET; ERDEMIR, 2008).

3.3.2 Corrosão

Com apenas 150 anos de estudo, a corrosão é um dos mais recentes campos da ciência. Apesar disso, estima-se que o custo anual decorrente de corrosão é de 3% do PIB mundial. Entretanto, dificilmente os gastos com corrosão serão totalmente eliminados. Porém há estudos que indicam que é possível economizar entre 25 e 30% do custo apenas aplicando conhecimento de corrosão. (MANIVASAGAM *et al.*, 2009)

Condições

A velocidade da corrosão pode ser favorecida por vários fatores. Entre eles está o pH, a temperatura, a velocidade do fluxo, variação seco/úmido, a concentração da solução ou até mesmos a presença de alguns íons específicos presentes na solução em contato com o metal. (GENTIL, 1996)

Tipos de Corrosão

Entre os diversos tipos de corrosão possíveis em aço inoxidável, os principais são:

- Corrosão uniforme. Só é possível essa corrosão em aços inoxidáveis se o aço for exposto a um meio que seja capaz de desfazer a camada passiva. Tirando os casos de meios extremamente agressivos, só ocorre essa corrosão quando há uma má escolha do material. Um exemplo é a exposição de aço inoxidável ferrítico de baixo cromo em moderada concentração de ácido sulfúrico quente. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)
- Corrosão galvânica. Esse tipo de corrosão é causado pelo contato de dois metais diferentes em uma solução. Caso esteja conectado a metais mais nobres, há duas possibilidades: que esteja na condição passiva do aço inoxidável, e não ocorrerá corrosão

significativa, ou que esteja na região ativa ou passiva apenas marginalmente, e trará sérios problemas com corrosão. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

- Corrosão por pites. Um dos tipos mais comuns de corrosão nos metais que tem formação de filme passivo, o pite é o resultado de corrosão localizada com perdas quase insignificantes de massa, porém com altas profundidades. Esse tipo de corrosão é causado por imperfeições no filme passivo como defeitos mecânicos, danos na superfície ou ainda por falta de uniformidade local da composição química. Nos aços inoxidáveis, os elementos responsáveis por melhorar a resistência à corrosão por pites é o Cr e o Mo. Porém as mínimas quantidades de inclusões podem servir de sítios de nucleação. Uma característica importante para essa corrosão é a existência de uma faixa de temperatura favorável à ocorrência de pitting. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987; GENTIL, 1996)

- Corrosão alveolar. Este tipo de corrosão se processa na superfície metálica e produz sulcos semelhantes a alvéolos. Ela se diferencia da corrosão por pites por produzir corrosões com profundidade inferior à largura (Figura 3.7). Alguns autores usam o termo pite arredondado, pites anguloso ou puntiforme. (GENTIL, 1996)

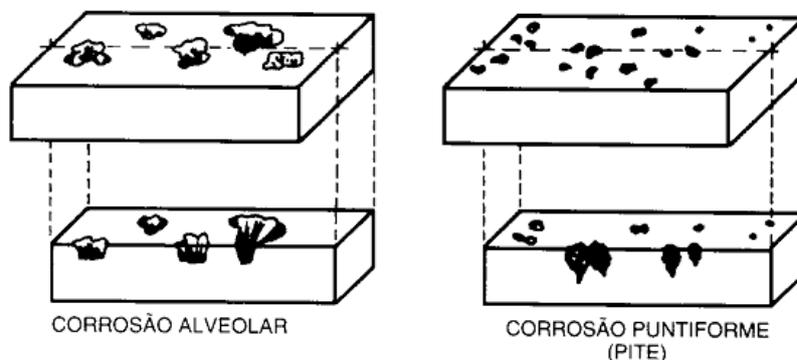


Figura 3.7 Diferenciação da corrosão por pites e corrosão alveolar (GENTIL, 1996).

- Corrosão em fresta. Pode-se dizer que é uma forma grave de corrosão por pites. Em qualquer fenda presente entre metais, há uma tendência de restringir o acesso de oxigênio, proporcionando assim o início do processo corrosivo. Como para a corrosão por pites, tanto o Cr quanto o Mo são elementos de liga resistentes à corrosão por fresta. E do mesmo modo, há uma temperatura ideal para que a corrosão por fresta seja importante. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

- Corrosão intergranular. Corrosão que ataca preferencialmente os contornos de grão. Nos aços inoxidáveis geralmente é o resultado da sensitização. Ou seja, após o

serviço em altas temperaturas, ocorre a precipitação de carboneto de cromo, nitreto de cromo ou intermetálicos nos contornos de grão. Por ocorrer a migração do cromo, o aço fica empobrecido em cromo no contorno de grão, formando-se um par galvânico e proporcionando a corrosão intergranular. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

- Corrosão sob tensão. A combinação de meio agressivo com esforços mecânicos na peça cria um ambiente favorável a um determinado tipo de corrosão, a corrosão sob tensão. Este tipo de corrosão associada a esforços mecânicos é mais intensa em aços inoxidáveis austeníticos, ocorre de maneira pouco importante para a maioria dos aços inoxidáveis ferríticos e aços inoxidáveis duplex. Essa corrosão é de difícil detecção e pode causar falhas catastróficas. Níveis muito baixos de cloretos são o suficiente para a ocorrência desse tipo de corrosão. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

- Erosão. Processo corrosivo desencadeado pela remoção abrasiva da camada de óxido protetora. No caso do aço inoxidável ferrítico, se o abrasivo for capaz de retirar a camada passiva proporcionará uma rápida corrosão localizada. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

- Corrosão em alta temperatura. A reação de oxidação é exotérmica, ou seja, o aumento de temperatura diminui o decréscimo de energia livre. Porém, o aumento da temperatura favorece a velocidade da reação, tornando a corrosão mais evidente em altas temperaturas. (GENTIL, 1996)

Proteção contra Corrosão

A corrosão pode ser evitada por diversos métodos: (GENTIL, 1996)

- Modificação do processo. A simples mudança no projeto da estrutura pode mudar drasticamente as condições (esforços, evitar par galvânico e etc.) sob as quais o metal será exposto. Um exemplo de mudança no processo é em tubulações metálicas, o aumento da velocidade do fluxo pode diminuir a corrosão interna (pitting).

- Modificação do meio corrosivo. A troca da solução (desaeração da água, solução neutra, purificação, diminuição da umidade, adição de inibidores de corrosão e etc.) que está em contato com o metal diminui a corrosão por deixar o meio menos agressivo.

- Modificação do metal. O aumento da pureza do metal ou a adição de elementos de liga ou ainda a aplicação de tratamentos térmicos, podem aumentar a resistência à corrosão. Esta modificação está, muitas vezes, atrelada ao aumento do custo do material.

- Revestimentos protetores. Os revestimentos têm a função de isolar o metal do meio agressivo, formando uma barreira física entre o metal e o eletrólito e ainda devem ter resistência ao meio agressivo em questão. Estes podem ser orgânicos, inorgânico, metálico, temporários ou ainda produtos da reação com o meio.

Este trabalho visa à obtenção de revestimentos protetores, com o intuito de reduzir a corrosão em meio contendo ácido sulfúrico.

A aplicação de aços inoxidáveis como interconectores não beneficiam apenas células de alta temperatura, mas também as de baixa temperatura. O uso de aços inoxidáveis reduz custos de produção e usinagem dos interconectores (GENG; ZHU; LU, 2006).

4 EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no LAPEC (laboratório de pesquisa em corrosão) na UFRGS.

O substrato utilizado no presente estudo foi o aço inoxidável ferrítico ABNT 430 no formato de disco com um diâmetro igual a 15,00 mm e espessura igual a 0,95 mm.

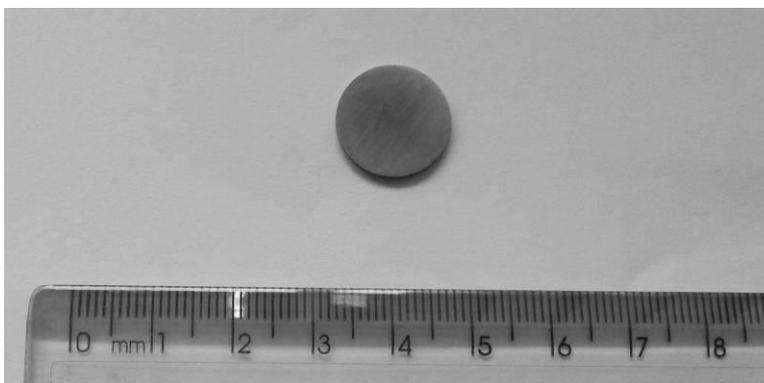


Figura 4.1 Imagem da amostra lixada.

4.1 Preparação do substrato

Inicialmente todas as amostras foram lixadas com lixas de SiC de #320, #400, #600 e #1200, utilizando-se detergente neutro para auxiliar na lubrificação durante o processo.

Depois, as amostras foram submetidas a um polimento mecânico manual com alumina de 1 μm , sendo a lubrificação feita por água deionizada.

4.2 Ancoramento do filme

Foram utilizadas três formas diferentes de deposição: sem tratamento superficial, tratamento térmico e anodização. Isso porque há diversos estudos que sugerem uma difícil adesão do filme de carbono sobre este substrato, o que justifica estudar modificações na superfície visando a melhor ancoragem dos filmes de carbono. (SILVA *et al.*, 2009; TAKENO *et al.*, 2009)

Para a oxidação das amostras, realizou-se um tratamento térmico com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 300 °C ao ar. As amostras foram mantidas 1h nessa temperatura e resfriadas no forno.

Para o processo de anodização foi utilizada uma solução ácida, e aplicação de potencial elétrico entre a amostra de aço e um contra-eletródo de platina, conforme sistema representado pela Figura 4.2. Foram testados três tempos de anodização: 2,5 min, 5min e 10 min.

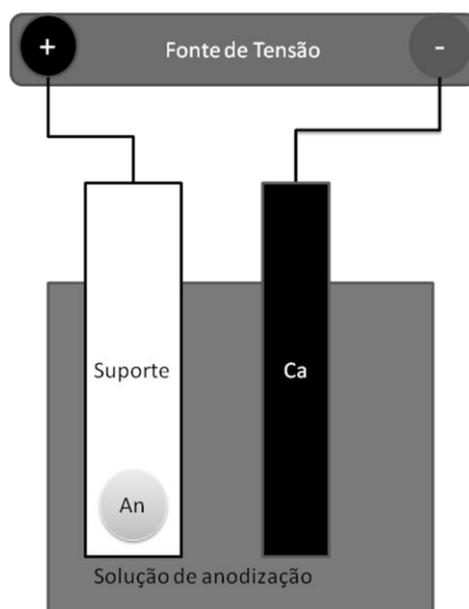


Figura 4.2 Desenho esquemático da anodização.

4.3 Obtenção dos filmes

A obtenção dos filmes de carbono foi feita a partir da técnica de eletrodeposição com uma fonte de tensão de 2 kV. Foi utilizada uma célula padrão de dois eletrodos, a amostra foi colocada em um suporte de teflon e foi utilizado grafita como contra-eletródo. A distância entre catodo e anodo foi de 7 mm.

Como eletrólito e fonte de carbono foram utilizados líquidos orgânicos, dentre os mais citados na literatura, destacam-se a acetonitrila (ACN) e a N,N-dimetilformamida (FU *et al.*, 2000; GUO *et al.*, 2002). Neste estudo foram testados os dois eletrólitos orgânicos e ainda misturas de DMF com um sal orgânico de bronsted, com o intuito de aumentar a taxa de deposição dos filmes.

A tensão utilizada no experimento foi de 1200 V e o tempo variando de 3h à 24h. A temperatura do sistema foi mantida em 20 °C através de um banho termostático com

circulação de água. Entre o contra-eletródo e a fonte, há um multímetro (Minipa ET-2231), para registrar a variação da corrente durante o tempo de ensaio (Figura 4.3).

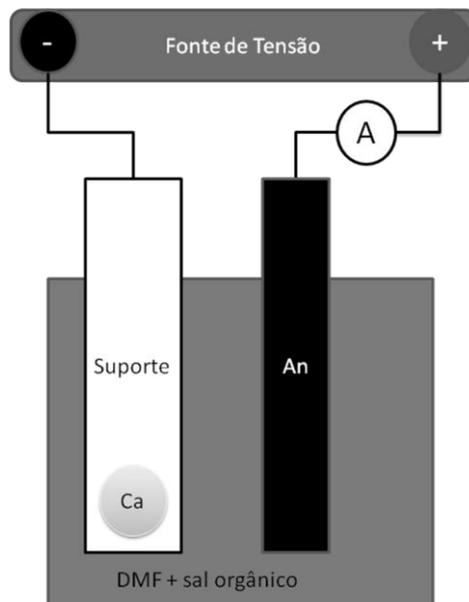


Figura 4.3 Desenho esquemático da eletrodeposição.

Após a deposição, as amostras foram limpas com água deionizada e guardadas para análises posteriores.

4.4 Caracterizações

4.4.1 Química

Para o controle da composição química do substrato, foram feitas análises de espectrometria de massa por centelhamento (SPECTRO – SPECTROLAB LAVFA18B).

4.4.2 Morfológica e Microestrutural

A análise da microestrutura do substrato foi obtida por imagem óptica (microscópio Olympus CX31) após ataque metalográfico com glicerégia (10 mL de ácido nítrico - MERCK, 20 mL de ácido clorídrico - SYNTH e 30 mL de glicerina - SYNTH). (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1985)

Para a análise da morfologia das amostras com e sem revestimento, utilizamos técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV – JEOL 6060, 20 kV), microscopia de força atômica (AFM – Shimadzo SPM-9500J3, modo contato) e perfilometria (CETR-PRO5003D). O objetivo dessas análises foi caracterizar as amostras quanto: homogeneidade, porosidade, rugosidade superficial, além de avaliar a dimensão da trilha após ensaio de desgaste e morfologia após ensaio de corrosão.

As análises da superfície no AFM foram R_a , R_y e R_z (Figura 4.4). R_a é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média dentro do comprimento l . O R_y é o maior valor entre o vale e o pico no comprimento l analisado. Já o R_z é a distância média entre os vales e picos.

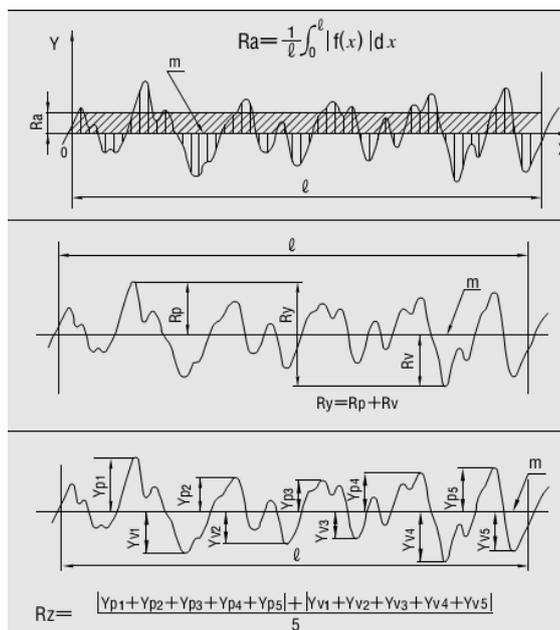


Figura 4.4 Imagem ilustrativa dos parâmetros de rugosidade R_a , R_y e R_z (Adaptado de JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS, 1994a, b).

Foi utilizada espectroscopia Raman (Renishaw inVia Raman, laser 514 nm), para a obtenção da proporção de ligações C-C sp^2 e sp^3 .

4.4.3 Tribológica

A análise do comportamento tribológico dos sistemas estudados foi executada por meio de desgaste abrasivo a seco, em tribômetro (CERT) do tipo ball-on-plate, seguindo os seguintes parâmetros: trilha de 1,5mm; 1 Hz; força de 0,1 N e esfera de alumina de diâmetro igual a 7,75 mm.

4.4.4 Eletroquímica

As análises eletroquímicas de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica foram realizadas no potenciostato (Omnimetra Instrumentos PG-3901), utilizando uma célula de três eletrodos, tendo platina como contra-eletródo e calomelano saturado como referência. O potencial de circuito aberto foi monitorado por uma hora e as amostras foram polarizadas a partir de 250 mV abaixo de OCP até valores anódicos de 800 mV em relação à OCP, a uma velocidade de varredura de

1 mV/s. O eletrólito utilizado foi 1M de etanol (Fmaia) e 0,5M de ácido sulfúrico (Fmaia), com o pH=0. Esta solução simula o combustível de uma célula de etanol direto.

4.4.5 Molhabilidade

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Química

A análise química realizada confirmou a informação do fabricante, o material fornecido consiste de um aço inoxidável ferrítico ABNT 430. A amostra está dentro dos limites admissíveis de quantidade de cada elemento, como pode ser observado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Porcentagem de cada elemento na amostra de aço inoxidável.

Elemento	%	Elemento	%
C	0,104	Nb	0,0219
Si	0,330	Ti	0,0116
Mn	0,455	V	0,0936
P	0,0124	W	0,0111
S	<0,00100	Pb	<0,00200
Cr	16,08	Sn	<0,00100
Mo	0,0484	Mg	-
Ni	0,175	Ca	-
Al	0,0635	Zr	-
Co	0,0320	B	<0,00010
Cu	0,0412	Fe	<82,5

A microscopia óptica (Figura 5.1) permite identificar as possíveis fases da microestrutura do substrato, além da presença de inclusões e defeitos, bem como sua distribuição. Como previsto pela composição química, o substrato é composto por grãos de ferrita equiaxiais, não apresentando defeitos ou inclusões.

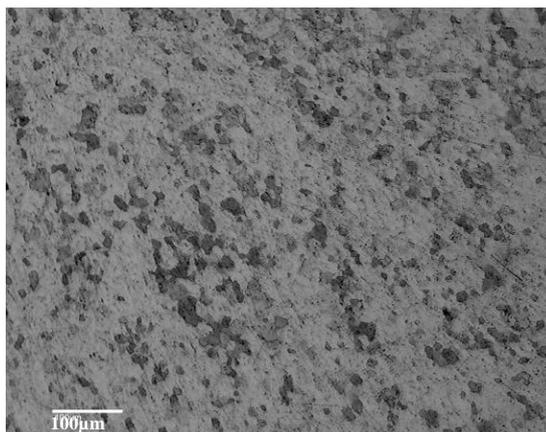


Figura 5.1 Microscopia óptica do aço revelada após ataque químico com glicerégia.

5.2 Ancoragem, Nucleação e Crescimento dos Filmes

As tentativas de obtenção direta do filme de carbono sobre o substrato polido mecanicamente fracassaram. Trabalhos anteriores e pesquisas paralelas sugerem que os filmes de carbono têm preferência em crescerem sobre superfícies de óxido, resultado de uma maior afinidade química (SILVA *et al.*, 2009). Deste modo, o filme de carbono tem pouca ou nenhuma afinidade à superfície metálica dos aços inoxidáveis.

Inicialmente foi testada a eletrodeposição sobre amostras de aço inoxidável que passaram por um tratamento térmico em atmosfera oxidante, realizado com o intuito de forçar o crescimento de uma camada de óxido na superfície. No entanto, também não se obteve resultados positivos na obtenção de filme de carbono sobre esta superfície.

Posteriormente as amostras para deposição passaram por um processo de anodização eletroquímica, visando formar sobre a superfície do aço inoxidável uma camada de óxido. Do mesmo modo que na superfície obtida a partir do tratamento térmico, a camada de óxido obtida para tempos de anodização de 2,5 e 5 min não foram adequadas para a deposição de filmes de carbono. Contudo, as amostras anodizadas por 10 min apresentaram uma superfície que favoreceu a eletrodeposição dos filmes de carbono, tornando este o sistema escolhido para os testes posteriores.

A Figura 5.2 demonstra a variação de densidade de corrente na anodização de 10min. Pode-se observar que no primeiro minuto há um aumento de densidade de corrente fenômeno relacionado à eletropolimento. Porém logo em seguida o corrente diminui e se estabiliza fenômeno relacionado à anodização.

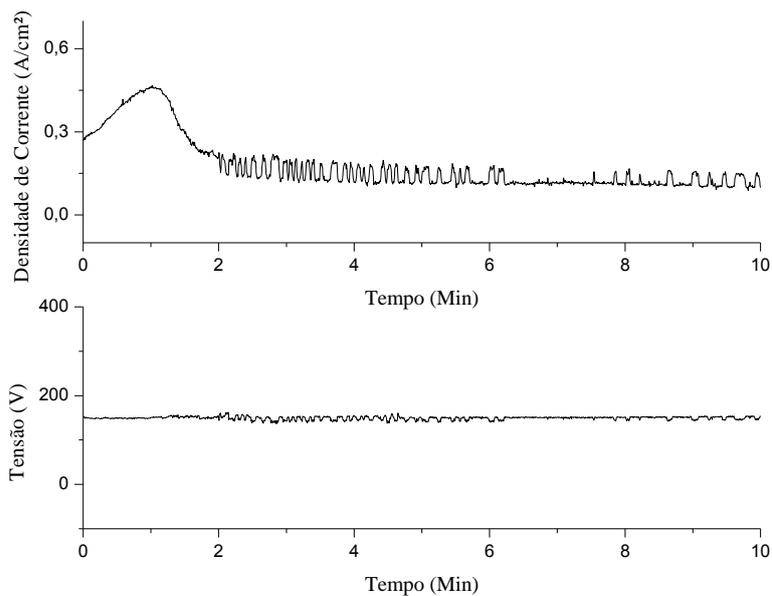


Figura 5.2 Variação da densidade de corrente e da tensão pelo tempo durante o processo de anodização do aço inoxidável.

O gráfico apresentado na Figura 5.3 mostra a variação da corrente de deposição com o tempo. Pode-se observar que o filme é formado na superfície durante a primeira hora de deposição, como evidenciado pela redução da corrente de deposição, indicando uma modificação na superfície da amostra. Quando a densidade de corrente passa a ficar constante, depois da primeira hora, acredita-se que começa a fase de crescimento do filme.

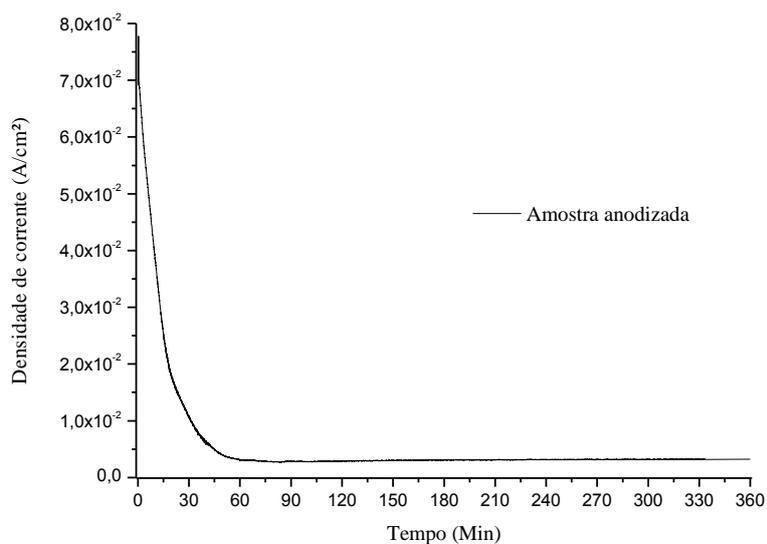


Figura 5.3 Variação da densidade de corrente pelo tempo durante o processo de eletrodeposição do filme de carbono.

5.3 Análise Morfológica e Estrutural

A análise da morfologia, através de imagens obtidas por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura dos diversos sistemas estudados, nos permite avaliar tanto o substrato quanto o filme, além do estágio intermediário, de anodização. As análises obtidas por AFM permitem, ainda, avaliar a rugosidade e a textura de cada superfície.

A amostra polida mecanicamente é visivelmente homogênea, sem nenhum defeito na superfície. Isso pode ser observado na imagem em MEV (Figura 5.4a) e comprovado pela imagem em AFM (Figura 5.4b) é possível verificar a baixa rugosidade, que atinge valores médios de 4,5 nm (Tabela 5.2).

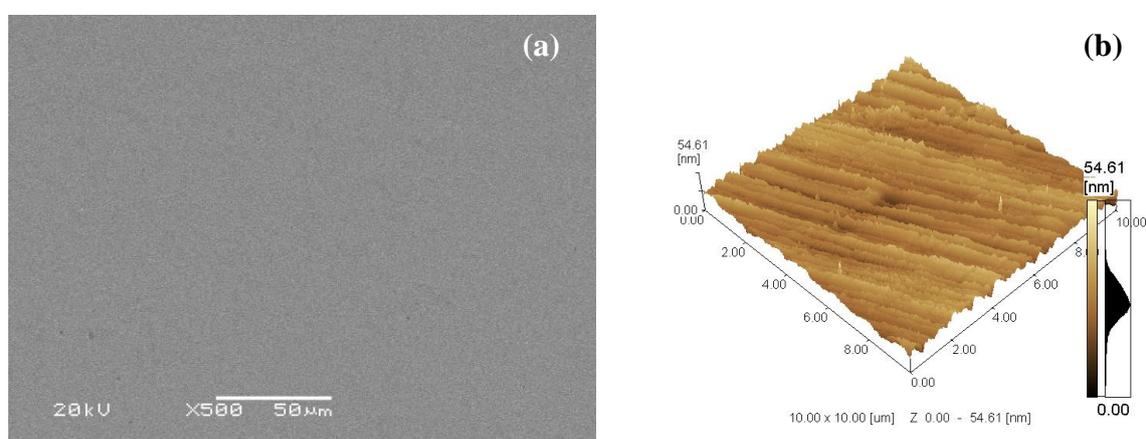


Figura 5.4 Morfologia da amostra polida mecanicamente: MEV (a); AFM (b).

Após a anodização, fica clara a texturização da amostra. Observa-se o aumento da rugosidade superficial em relação à amostra simplesmente polida, com rugosidade média de 180 nm, a distância entre pico e vale aumentando de 29 nm (amostra polida) para 189 nm (amostra anodizada), como pode ser observado na Tabela 5.2.

(b)

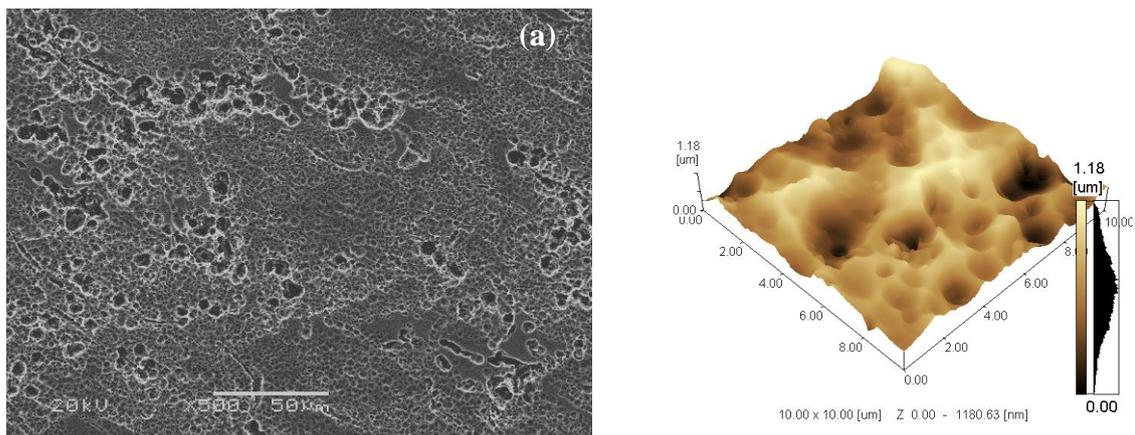


Figura 5.5 Morfologia da amostra anodizada por 10 minutos: MEV (a); AFM (b).

Observamos na Figura 5.6 a morfologia do filme eletrodepositado sobre a superfície anodizada. A imagem em MEV (Figura 5.6a) não apresenta diferenças significativas na morfologia da superfície, quando comparada com a obtida na amostra anodizada. No entanto, a imagem em AFM mostra um aumento de 300 nm na distância entre pico e vale. Esse aumento pode estar relacionado à deposição preferencial do filme na superfície dos picos em relação a superfície dos vales, devido ao efeito de polarização, que característico do processo de eletrodeposição.

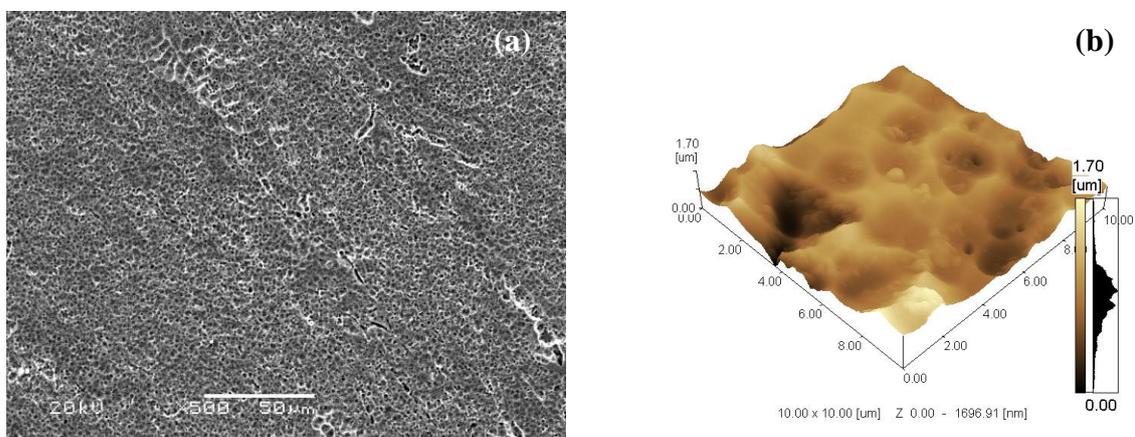


Figura 5.6 Morfologia da amostra anodizada por 10 minutos e revestida com filme de carbono: MEV (a); AFM (b).

A Tabela 5.2 faz um comparativo entre as rugosidades médias e máximas R_a , R_y e R_z de cada sistema estudado.

Tabela 5.2 Comparação do R_a , R_y e R_z em cada etapa da obtenção do filme.

	Polida	Anodizada	Revestida
R_a [nm]	4,5	180,7	183,5
R_y [nm]	89,2	1180	2002
R_z [nm]	29,4	581,5	808,3

A Figura 5.7 apresenta o espectro Raman obtido a partir do filme eletrodepositado. O espectro não apresenta as bandas características das ligações $sp^2:sp^3$, típicas de filmes do tipo DLC, como as encontradas no espectro de filmes de carbono obtidos pela mesma técnica, a partir de DMF, sobre substrato de liga de titânio (FALCADE *et al.*, em artigo submetido para publicação).

Duas hipóteses foram levantadas quanto às análises Raman dos filmes: a primeira delas é a de limitação experimental, pois a espessura estimada do filme é extremamente pequena, e está abaixo das condições ótimas para a resolução do equipamento. A segunda hipótese é a formação de um filme de carbono amorfo, sem estruturação típica $sp^2:sp^3$, ou seja, a formação de um filme que não apresenta características DLC. Esta suposição pode ser corroborada por outro estudo paralelo, que mostra que a inserção de sais orgânicos no eletrólito inibe a formação de ligações $sp^2:sp^3$ nos filmes de carbono, apresentando espectro Raman típico de filmes de carbono amorfo não estruturados, (FALCADE *et al.*, em processo de patente).

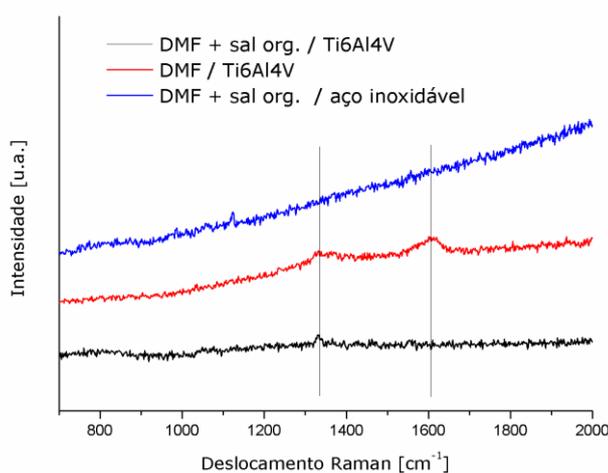


Figura 5.7 Espectros Raman dos filmes obtidos a partir de DMF e DMF + sal orgânico, sobre substratos de aço inoxidável e liga de titânio.

5.4 Resistência à corrosão

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo, demonstrada na Figura 5.8, mostra um aumento do OCP da amostra revestida com filme de carbono durante os primeiros minutos de monitoramento, após o qual se estabiliza em aproximadamente 150 mV. O comportamento mais nobre do sistema revestido dá indícios do excelente desempenho desse tipo de filme frente à corrosão, em especial se comparado com o substrato sem revestimento, que apresenta OCP muito mais ativo, por volta de -500 mV.

É interessante observar também o comportamento do sistema anodizado. Inicialmente o valor de OCP é maior daquele obtido pelo sistema revestido, no entanto ao longo do monitoramento, o OCP começa a cair, se estabilizando por volta de 30 mV. Isso indica que a camada anodizada é porosa e que a deposição do filme de carbono auxilia no preenchimento destes poros, formando uma barreira mais efetiva contra a chegada do eletrólito ao substrato.

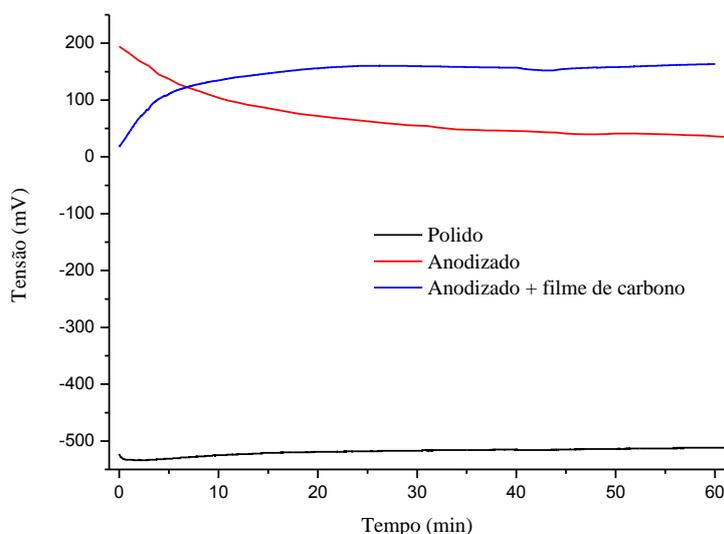


Figura 5.8 Monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo em solução 1M etanol e 0,5M de ácido sulfúricos.

Outra análise de grande importância para conhecer o comportamento dos sistemas no âmbito da corrosão é a polarização potenciodinâmica (Figura 5.9). É possível observar uma zona ativa na amostra de aço inoxidável, até o potencial de Flade, por volta de -400 mV, quando ocorre a passivação da superfície. A passivação é bastante eficiente, com densidade de corrente passiva na ordem de 10^{-4} mA/cm².

Tanto as amostras anodizadas, quanto as revestidas com filme de carbono apresentaram comportamento superior em termos de resistência à corrosão, quando avaliada por polarização (Figura 5.9). Mesmo apresentando uma zona ativa desde o início da polarização anódica, as densidades de corrente anódica foram inferiores até mesmo da densidade de corrente passiva do aço inoxidável, ficando na ordem de 10^{-6} mA/cm².

Além disso, é possível observar um deslocamento para valores mais nobres do potencial de corrosão da amostra revestida quando em comparação aos outros sistemas, mostrando que novamente a amostra revestida apresentou um desempenho muito superior em relação à corrosão.

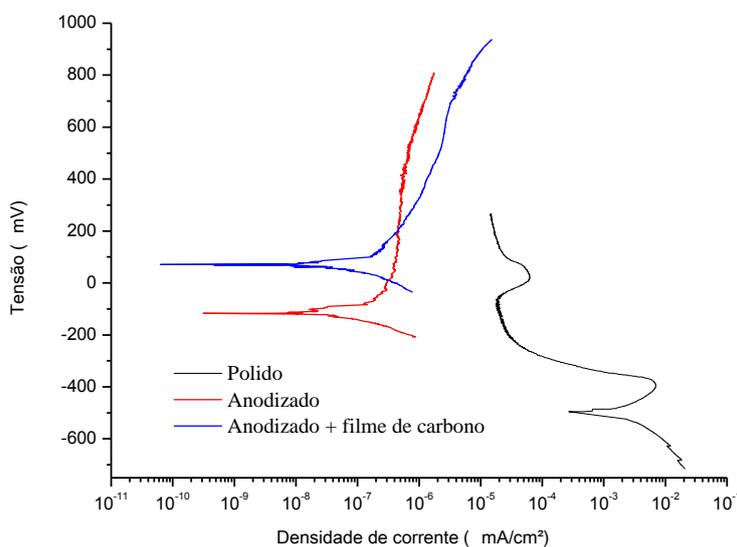


Figura 5.9 Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 1M de etanol e 0,5M de ácido sulfúrico, velocidade de varredura de 1mV/s.

Para melhor visualizar os resultados obtidos nas polarizações (Figura 5.9), a Tabela 5.3 apresenta um comparativo do potencial de corrosão, da densidade de corrente de corrosão e da resistência de polarização entre os sistemas estudados. O E_{corr} da amostra depositada nos mostra que ela é a mais nobre entre os sistemas. Há uma grande diminuição dos valores de i_{corr} e um aumento significativo da R_p para as amostras anodizada e revestida com filme de carbono. Isso mostra que tanto o filme de óxido quanto o filme de carbono formam barreiras efetivas contra a corrosão. Entre o anodizado e o depositado as diferenças não são representativas, pois a ordem de grandeza da densidade de corrente e da resistência de polarização não se modifica.

Tabela 5.3 Tabela com E_{corr} , i_{corr} e R_p das amostras polidas, anodizadas e depositadas.

	Polido	Anodizado	Depositado
E_{corr} [mV]	-498	-116	69,5
i_{corr} [mA/cm ²]	1,63E-03	7,17E-08	8,99E-08
R_p [Ohm/cm ²]	1,60E+04	3,64E+08	2,90E+08

A Figura 5.10 mostra a morfologia da amostra polida após o ensaio de polarização potenciodinâmica. É possível observar mudanças significativas no aspecto da superfície, quando comparado com a amostra antes do ensaio (Figura 5.4a). Mesmo com a formação de uma camada passiva, não inibiu completamente o ataque corrosivo como evidenciado pela formação de ilhas de corrosão localizada. As amostras anodizadas e revestidas não apresentaram mudanças visíveis na superfície após os ensaios de polarização e por isso a imagem de MEV das mesmas, após ensaio de corrosão não são apresentadas.

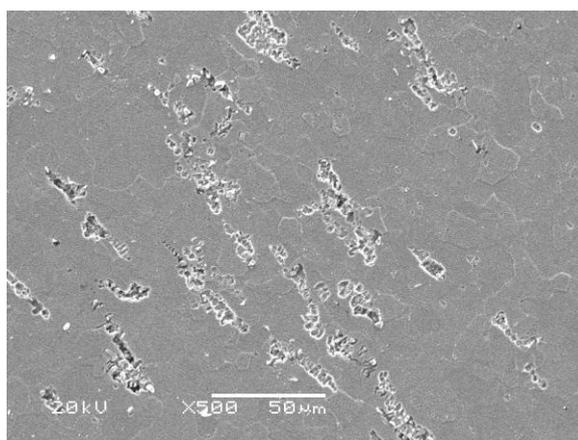


Figura 5.10 Imagem obtida por MEV da amostra polida após ensaio de polarização potenciodinâmica.

5.5 Resistência ao desgaste

Na interpretação do gráfico da Figura 5.11, o coeficiente de atrito da amostra polida é de 0,7, valor relativamente inferior ao de 0,8 apresentado pelas amostras anodizadas e revestidas. Em poucos minutos o coeficiente de atrito do revestimento atinge o anodizado, o que indica a ruptura do filme. Podemos propor duas hipóteses: filme muito fino ou filme frágil. Como visto nos resultados anteriores, o filme é muito fino, não permitindo descobrir se a fragilidade do filme é ocasionada pela reduzida espessura do filme ou pelas características mecânicas do filme.

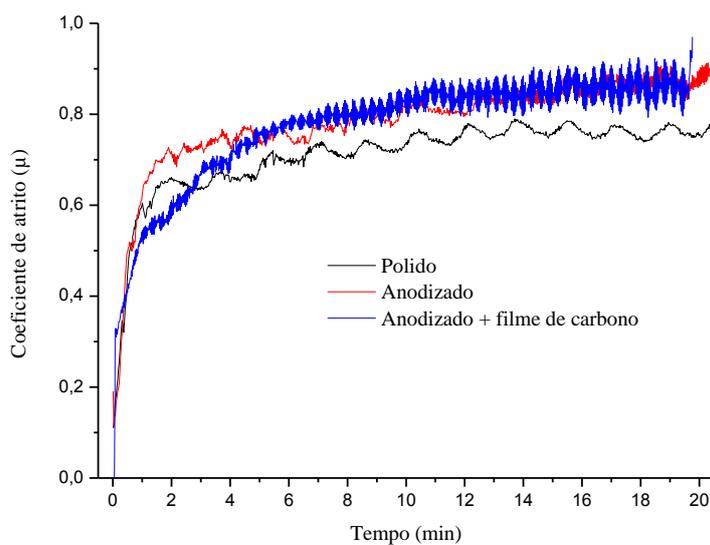


Figura 5.11 Variação do coeficiente de atrito com o tempo com os parâmetros: trilha de 1,5mm; 1 Hz; força de 0,1 N e esfera de alumina de diâmetro igual a 7,75 mm.

Na Figura 5.12 e Figura 5.13 fica clara a diferença da trilha causada pelo desgaste com a contra-parte de alumina na amostra polida e depositada, indicando que mesmo os valores do coeficiente de atrito sendo muito próximos, o revestimento absorve parte da carga aplicada, o que resulta num desgaste menos acentuado.

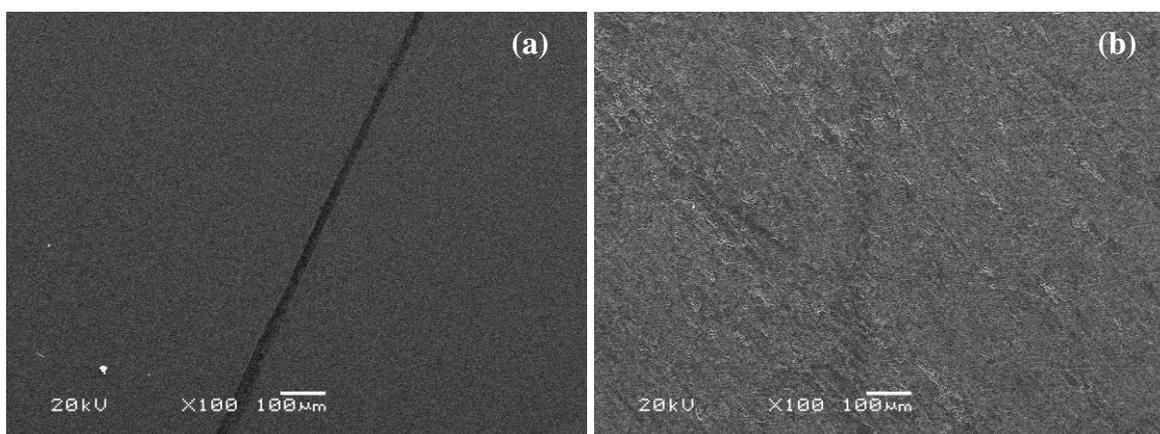


Figura 5.12 Foto do MEV comparando as trilhas de desgaste após o ensaio no tribômetro: amostra polida (a) e amostra anodizada revestida com filme de carbono (b).

Entretanto, nas imagens no perfilômetro da trilha (Figura 5.13) observamos a quebra do filme (Figura 5.13c) e o desgaste ocorre praticamente todo na camada anodizada, ou seja inevitavelmente as trilhas são praticamente iguais a trilha anodizada (Figura 5.13b).

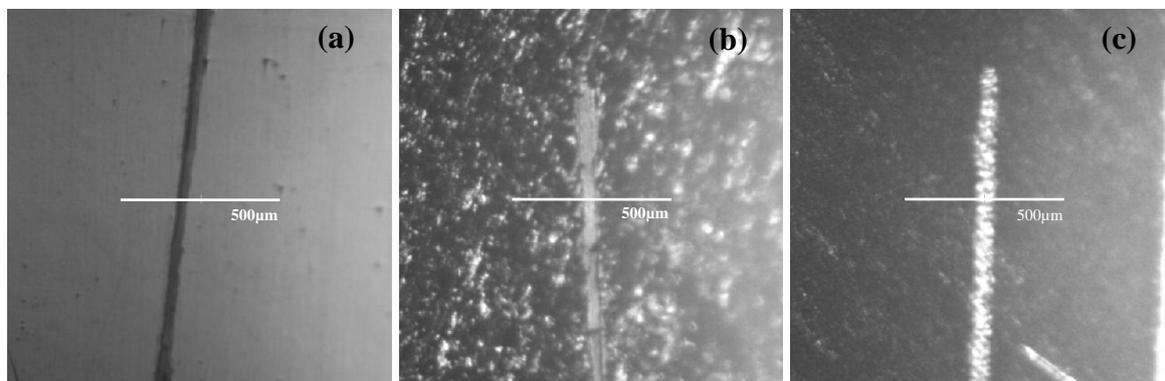


Figura 5.13 Foto no perfilômetro comparando as trilhas de desgaste após o ensaio no tribômetro: amostra polida(a), depositada(b) e anodizada com filme de carbono(c).

5.6 Molhabilidade

A Tabela 5.4 mostra que os valores dos ângulos de contato obtidos para amostra anodizadas são diferentes daqueles observadas para amostra anodizada revestida com o filme de carbono indicando alteração da tensão superficial e do comportamento relacionado à molhabilidade da superfície. O espalhamento da gota na superfície anodizada indica que o óxido formado confere à superfície o aumento do caráter hidrofílico, enquanto a formação do filme de carbono aumenta a hidrofobicidade.

Tabela 5.4 Molhabilidade das amostras polidas, anodizadas e depositadas.

	Polido	Anodizado	Anodizado + filme de carbono
Ângulo de contato	$29^{\circ} \pm 4^{\circ}$	Espalhamento da gota	$43^{\circ} \pm 4^{\circ}$

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho estão listadas a seguir:

- É possível criar uma camada de óxido a partir de anodização sobre o aço inoxidável capaz de permitir a eletrodeposição de filmes de carbono aderentes ao substrato.
- O filme formado a partir dos parâmetros utilizados é muito fino tendo espessura máxima de 900nm (a partir da análise da rugosidade do AFM) deixando as avaliações tribológicas e Raman pouco precisas.
- O filme de carbono obtido por esse processo apresentou elevada resistência à corrosão comparativamente aos demais sistemas no meio estudado. Isso é provado com a diminuição da corrente anódica em duas ordens de grandeza (de 10^{-4} para 10^{-6}) e aumentou o potencial de corrosão e OPC (de -500 mV para 70 mV e de -510 mV para 150 mV, respectivamente). Isso indica que o filme de carbono poderia ser aplicado em interconectores para melhorar a resistência à corrosão. Contudo, ainda que as análises por Raman indiquem que o filme obtido é um filme de carbono e não DLC, seria importante realizar a medida de condutividade elétrica para finalmente poder concluir que esse filme pode ser aplicado em interconectores.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o trabalho realizado, sugerem-se as seguintes pesquisas:

- Aplicar novos métodos e parâmetros que promovam a ancoragem.
- Estudar a adesão dos revestimentos.
- A partir do método de ancoragem já estudado, estudar parâmetros para aumentar a espessura do filme, a fim de avaliar a resistência ao desgaste.
- Determinar a espessura dos filmes de óxido obtidos por anodização.
- Determinar a espessura do filme de carbono obtido.
- Caracterizar os óxidos obtidos por difração de raios-x.
- Realizar ensaios tribológicos com célula eletroquímica (ensaio de tribocorrosão).
- Caracterizar o filme quanto à composição sp^2 , sp^3 e H a fim de identificar o tipo de filme.
- Caracterizar o filme de carbono obtido quanto à condutividade elétrica.
- Estudar os custos do processo em larga escala.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREADIS, G.; TSIAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 22, p. 7497-7508, 20 nov. 2006. Acesso em: 6 jul. 2012.

ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. *Metals handbook Volume 01. Properties and selection irons, steels, and high-performance alloys*. Estados Unidos da América: ASM International, 1990.

ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. *Metals handbook Volume 09. Metallography and Microstructures*. Estados Unidos da América: ASM International, 1985.

ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. *Metals handbook Volume 13. Corrosion*. Estados Unidos da América: ASM International, 1987.

BARANAUSKAS, V. *et al.* Structural properties of diamond and diamond-like carbon grown on stainless-steel blades. *Thin Solid Films*, v. 398–399, n. 0, p. 255-259, nov. 2001. Acesso em: 28 jun. 2012.

BHUSHAN, B. *Modern tribology handbook. volume one, Principles of tribology*. Boca Raton; London; New York (etc.): CRC Press, 2001.

Chart Builder / Charts & DataMine. Disponível em: <<http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=110564.USD.lb&dr=1y&cd=1>>. Acesso em: 30 mar. 2012.

DE BONIS, A. *et al.* Diamond-like carbon thin films produced by femtosecond pulsed laser deposition of fullerite. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 12, p. 3747-3753, 15 mar. 2011. Acesso em: 28 jun. 2012.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*. New York: Springer Verlag, 2008.

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

ESKUSSON, J.; JAANISO, R.; LUST, E. Diamond-like phase formation in an amorphous carbon films prepared by periodic pulsed laser deposition and laser irradiation method. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 15, p. 7104-7108, 15 maio 2009. Acesso em: 28 jun. 2012.

FU, Q. *et al.* Electrodeposition of carbon films from various organic liquids. *Surface and Coatings Technology*, v. 124, n. 2, p. 196–200, 2000.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, S. *et al.* Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn–Pt interaction: Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, n. 1–2, p. 83-91, 7 set. 2009. Acesso em: 6 jul. 2012.

GENG, S. J.; ZHU, J. H.; LU, Z. G. Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application. *Scripta Materialia*, v. 55, n. 3, p. 239-242, ago. 2006. Acesso em: 30 jun. 2012.

GENTIL, V. *Corrosão*. Brasil: LTC, 1996.

GIDDEY, S. *et al.* A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 3, p. 360-399, jun. 2012. Acesso em: 6 jul. 2012.

GUO, D. *et al.* Evaluation of carbon films electrodeposited on different substrates from different organic solvents. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 74, n. 1, p. 69-72, 1 jan. 2002. Acesso em: 28 mar. 2012.

ISSF: *Current ISSF Publications*. Disponível em: <<http://worldstainless.org/About+ISSF/Publications/>>. Acesso em: 1 abr. 2012.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS. *JIS B 0031*. . Japão: [s.n.], 1994a

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS. *JIS B 0061*. . Japão: [s.n.], 1994b

KANDA, K. *et al.* Graphitization of thin films formed by focused-ion-beam chemical-vapor-deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 18, n. 2–3, p. 490-492, fev. 2009.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, dez. 2009. Acesso em: 6 jul. 2012.

KOMETANI, R.; WARISAWA, S.; ISHIHARA, S. The 3D nanostructure growth evaluations by the real-time current monitoring on focused-ion-beam chemical vapor deposition. *Microelectronic Engineering*, v. 87, n. 5–8, p. 1044-1048, maio 2010.

KORB, M.; MALFATTI, C.; SOUSA, V. *Tratamento Superficial do aço inoxidável ferrítico com revestimento $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ para aplicação como interconectores em células a combustível do tipo ITSOFC*. 2011. Mestrado – UFRGS, Laboratório de Pesquisa em Corrosão, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/36370>>.

LAU, D. W. M. *et al.* The structural phases of non-crystalline carbon prepared by physical vapour deposition. *Carbon*, v. 47, n. 14, p. 3263-3270, nov. 2009. Acesso em: 28 jun. 2012.

MALHEIRO, L.; CAMARGO, S. Caracterização de Propriedades Mecânicas de Revestimentos de Carbono Amorfo Tipo Diamante (DLC) sobre Aços. In: PAINEL PEMM, 2011, UFRJ. *Anais... UFRJ*: [s.n.], 2011.

MANIVASAGAM, G. *et al.* NACE Resource Center. maio 2009.

MARTINEZ-MARTINEZ, D. *et al.* Microstructural and frictional control of diamond-like carbon films deposited on acrylic rubber by plasma assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 7, p. 2213-2217, 31 jan. 2011. Acesso em: 28 jun. 2012.

NAKAZAWA, H. *et al.* Effects of hydrogen on the properties of Si-incorporated diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 20, n. 4, p. 485-491, abr. 2011. Acesso em: 28 jun. 2012.

NAMBA, Y. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 10, n. 5, p. 3368, set. 1992. Acesso em: 28 jun. 2012.

PANG, H. *et al.* Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 21, p. 6403–6407, 2010.

PASKVALE, S. *et al.* Tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by anode layer source and magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, Supplement 2, n. 0, p. S99-S102, 25 jul. 2011. Acesso em: 28 jun. 2012.

PU, J.-C. *et al.* Characterization of boron-doped diamond-like carbon prepared by radio frequency sputtering. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 1, p. 521-526, 29 out. 2010. Acesso em: 28 jun. 2012.

RADI, P. A. *et al.* Tribologia, conceitos e aplicações. 2007Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/xiiiencita/FUND18.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2012.

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

ROY, R. K. *et al.* Hemocompatibility of surface-modified, silicon-incorporated, diamond-like carbon films. *Acta Biomaterialia*, v. 5, n. 1, p. 249-256, jan. 2009. Acesso em: 28 jun. 2012.

SCHMITZHAUS, T.; MALFATTI, C.; FALCADE, T. *Obtenção e Caracterização de Filmes de Carbono Obtidos por Eletrodeposição a partir Delíquidos Orgânicos sobre Substrato de Liga de Titânio*. 2011. UFRGS, Laboratório de Pesquisa em Corrosão, 2011.

SCIBIOH, M. A. *et al.* Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, n. 3–4, p. 773-782, 1 dez. 2008. Acesso em: 6 jul. 2012.

SILVA, G. *et al.* Deposição De Filmes De Carbono Tipo Diamante Sobre Aço Inoxidável 304 Empregando Magnetron Sputtering e Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição. In: XXX CBRAVIC, 2009, [S.l: s.n.], 2009.

SUZUKI, T. *et al.* Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution. *Journal of Materials Science*, v. 30, n. 8, p. 2067-2069, 1995. Acesso em: 28 jun. 2012.

TAKENO, T. *et al.* Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties. *Diamond and Related Materials*, v. 18, n. 5-8, p. 1023–1027, 2009.

WANG, H. *et al.* Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. *Applied physics letters*, v. 69, p. 1074, 1996.

WINER, W. O. Future trends in tribology. *Wear*, v. 136, n. 1, p. 19-27, fev. 1990.

YAN, X. B. *et al.* Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 37, n. 17, p. 2416-2424, 2004.

ZHANG, D.; SHEN, B.; SUN, F. Study on tribological behavior and cutting performance of CVD diamond and DLC films on Co-cemented tungsten carbide substrates. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 8, p. 2479-2489, 1 fev. 2010. Acesso em: 28 jun. 2012.

ZHANG, J. *et al.* Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 13, p. 3896-3901, abr. 2008. Acesso em: 1 jul. 2012.

ZHAO, X. *et al.* Superhard and tougher SiC/diamond-like-carbon composite films produced by electron beam physical vapour deposition. *Acta Materialia*, v. 57, n. 3, p. 893-902, fev. 2009. Acesso em: 28 jun. 2012.

ZHU, H.-S. *et al.* Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique. *Journal of Materials Science*, v. 38, n. 1, p. 141-145, 2003.