

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Elaboração e caracterização de revestimentos de carbono eletrodepositado a partir de dimetilformamida (DMF)

Ribeiro P. C. Henrique^a, Maria Rita Ortega Vega^b, Falcade Tiago^c, Kunst R. Sandra^d, Malfatti F. Célia^e

Abstract

In order to improve the surface proprieties of ferritic stainless steel, the use of protective carbon coatings becomes an interesting alternative. The electrodeposition technique has attracted attention and interest compared to traditional techniques used to obtain these films, such as CVD or PVD, because it uses room temperature and atmospheric pressure. In this study, a carbon layer was deposited on AISI 430 stainless steel by electrodeposition. However, the deposition on stainless steel is not evident, requiring a surface modification, in order to facilitate the anchoring of the film. The aim of this work is to evaluate the effect of pretreatment during the obtention of carbon films on stainless steel AISI430, using dimethylformamide (DMF) as electrolyte. The morphological, physical, chemical, mechanical and electrochemical properties of the obtained films were evaluated. The results showed a better performance in electrochemical tests compared to the uncoated substrate. The samples coated with carbon film showed a much more regular roughness. In addition, the scratch test results indicate the good film adhesion to the substrate.

Keywords: Electrodeposition, Carbon Films, Corrosion, DMF

Resumo

Com a finalidade de melhorar as propriedades superficiais do aço inoxidável ferrítico, o uso de filmes protetores de carbono obtidos por eletrodeposição torna-se como uma alternativa promissora e de fácil transferência tecnológica. Esta técnica tem atraído interesse em comparação às técnicas tradicionais, como CVD e PVD por trabalharem à temperatura e pressão ambiente. Neste contexto, filmes de carbono foram eletrodepositados sobre a liga de aço inoxidável AISI430. Entretanto, o processo de eletrodeposição utilizando esse tipo de substrato é complexo, exigindo um processo de pré-tratamento, visando à modificação da superfície do substrato, com o intuito de promover a adesão do filme. O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito do pré-tratamento na obtenção de filmes de carbono sobre aço inoxidável AISI430, usando dimetilformamida (DMF) como eletrólito. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento morfológico, físico-químico, mecânico e eletroquímico. Os resultados obtidos mostraram um melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos comparado com o substrato sem revestimento. As amostras revestidas com filme de carbono apresentaram uma maior regularidade quanto à rugosidade. Além disso, os resultados de scratch test indicam uma boa aderência do filme ao substrato.

^aMestrando-Eng. Metalúrgico - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMET/LAPEC

^bMestranda-Eng. Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMET/LAPEC

^cDoutorando-Eng. Metalúrgico - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMET/LAPEC

^dDoutoranda-Eng. Químico - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMET/LAPEC

^eProfessora Doutora-Eng. Metalúrgico - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMET/LAPEC

Palavras-chave: Eletrodeposição, Filmes de Carbono, Corrosão, DMF

Introdução

O carbono pode formar diversos tipos de estrutura como C60, nanotubos, diamante, grafita, carbono amorfo, entre outros. Os filmes de carbonos do tipo amorfo metaestável 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(1).

Para a obtenção de filmes de carbono diversos métodos podem ser empregados. Os métodos com um grau de desenvolvimento bastante alto são: *chemical vapor deposition* (CVD) (2; 3), *plasma assisted chemical vapor deposition* (PACVD) (4; 5) , *pulsed laser deposition* (PLD) (6; 7; 8), *sputtering* (9; 10), *physical vapor deposition* (PVD) (11; 12), *ion beam deposition* (IBD) (13; 14).

A eletrodeposição de filmes de carbono amorfo é uma alternativa de processo bastante viável, pois possibilita 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 e transferência tecnológica. Além de possibilitar a produção do filme em grandes superfícies e de forma mais complexa (15; 16; 17).

Os eletrólitos utilizados atualmente são os de maior momento de dipolo e constante dielétrica, por depositarem carbono com maior quantidade de ligações C-C sp^3 sobre o substrato. Ou seja, ligações que favorecem propriedades semelhantes àquelas do diamante. 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) (18).

Metodologia

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

Inicialmente as amostras foram lixadas com lixas de SiC até #1200, utilizando-se detergente neutro para auxiliar na lubrificação durante o processo. Seguido de um polimento mecânico manual com alumina de 1 μm , sendo a lubrificação feita por água deionizada.

Diversos estudos sugerem uma difícil adesão do filme de carbono sobre o substrato de aço inoxidável, o que justifica estudar modificações na superfície visando a melhor ancoragem dos filmes de carbono. Com o objetivo de melhorar o ancoramento do filme ao substrato, empregou-se um pré-tratamento eletroquímico (19; 20).

Para o processo de pré-tratamento eletroquímico foi utilizado uma solução ácida em processo de patente. A tensão aplicação entre a amostra de aço e um contra-eletrodo de platina foi de 150 V e o tempo utilizado foi de 10 min.

A obtenção dos filmes de carbono foi feita a partir da técnica de eletrodeposição com uma fonte de tensão de 2 kV/1 A. 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 foi utilizado líquidos orgânicos a base de N,N-dimetilformamida (DMF). Neste estudo foram usadas soluções de DMF com sal orgânico de Brønsted, com o intuito de viabilizar a deposição dos filmes (18; 21).

A tensão utilizada no experimento foi de 1200 V e o tempo de 24h. A temperatura do sistema foi mantida constante a 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 ensaio.

Caracterização

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

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) (22).

Para a análise da morfologia das amostras com e sem revestimento, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV – JEOL 6060, 20 kV), microscopia de força atômica (AFM – Shimadzu SPM-9500J3, modo contato), perfilometria de contato (CETR-PRO5003D) e interferômetro ótico (Zigo New View). O objetivo dessas análises foi caracterizar as amostras quanto: homogeneidade, porosidade, rugosidade superficial, além de avaliar a dimensão da trilha após os ensaios de fricção e morfologia após os ensaios de eletroquímicos.

As análises da superfície por AFM foram R_a e R_z (Figura 1). 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). Já R_z é a distância média entre os vales e picos.

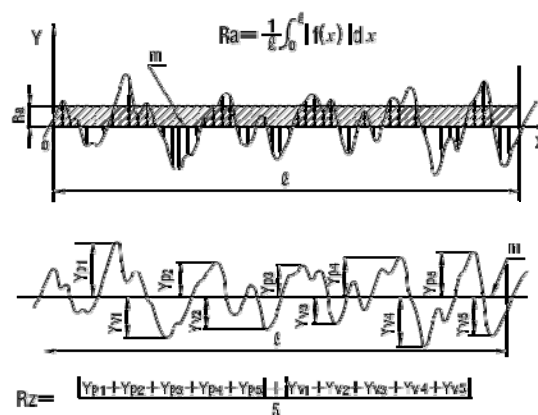


Figura 1 - Ilustrativa dos parâmetros de rugosidade R_a e R_z (23; 24).

Foi utilizada espectroscopia Raman (Renishaw inVia Raman, laser 514 nm), com o intuito de avaliar estruturalmente os filmes formados, bem como, o tipo de carbono e as proporções relativas I_D/I_G . O I_G é a intensidade banda em 1592 nm e representa a presença de ligações sp^2 . Já o I_D é a intensidade da banda em 1350 nm e representa a desordem das ligações sp^2 induzidas pelas ligações sp^3 e hidrogênio.

A análise do comportamento tribológico dos sistemas estudados foi executada por meio de testes de fricção, em tribômetro (CETR) do tipo *ball-on-plate*, seguindo os seguintes parâmetros: amplitude de trilha de 1,5 mm; frequência de 1 Hz; força de 0,1 N e contra face esférica de alumina com diâmetro de 7,75 mm em ambiente controlado de temperatura de 24°C e umidade de 37%. A velocidade linear de atrito foi de 3 mm/s e o contato de Hertz equivalente média foi de 270,13 Mpa.

A análise de scratch test foi realizada no CSM nanoscratch tester e teve como parâmetros 3-500 mN de força, velocidade de 0,2 mm/min, uma trilha de 1mm e indentador de cone de diamante.

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 1 M de etanol (Fmaia) e 0,5 M de ácido sulfúrico (Fmaia), pH=0.

Testes de molhabilidade foram realizados 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. E os resultados auxiliam a mapear as propriedades de superfície dos sistemas estudados.

Resultados e discussão

Caracterização do substrato

A análise química realizada por espectrometria de massa por centelhamento do material confirmou tratar-se 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 1.

Tabela 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 2) 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 qualquer crescimento de grão desordenado.

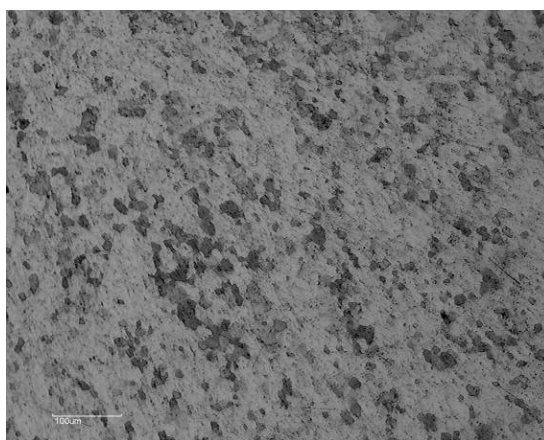


Figura 2 - Microscopia óptica do aço revelada após ataque químico com glicerégia com aumento de 100X.

Tentativas iniciais de deposição do filme diretamente sobre o substrato polido mecanicamente mostraram-se infrutíferas. Trabalhos anteriores e pesquisas paralelas sugerem que os filmes de carbono têm preferência em crescer sobre superfícies de óxido, resultado de uma maior afinidade química(19). 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, os resultados não foram positivos na obtenção de filme de carbono sobre esta superfície.

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

A Figura 3 demonstra a variação de densidade de corrente monitorada durante os 10min de pré-tratamento do substrato por processo eletroquímico. Pode-se observar que no primeiro minuto há um aumento de densidade de corrente fenômeno relacionado à dissolução do substrato. Porém logo em seguida o corrente diminui e se estabiliza fenômeno relacionado à formação de óxido.

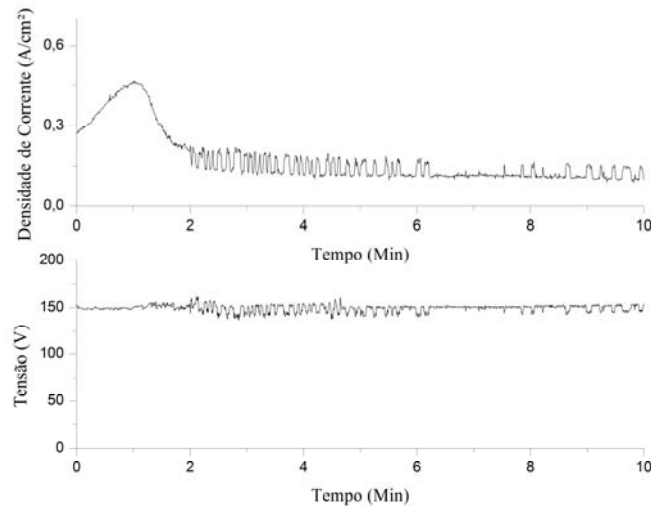


Figura 3 - Variação da densidade de corrente e da tensão pelo tempo durante o processo de pré-tratamento do aço inoxidável.

O gráfico apresentado na Figura 4 mostra a variação da corrente de deposição com o tempo. Pode-se observar que o filme de carbono obtido sobre a superfície pré-tratada 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 de carbono.

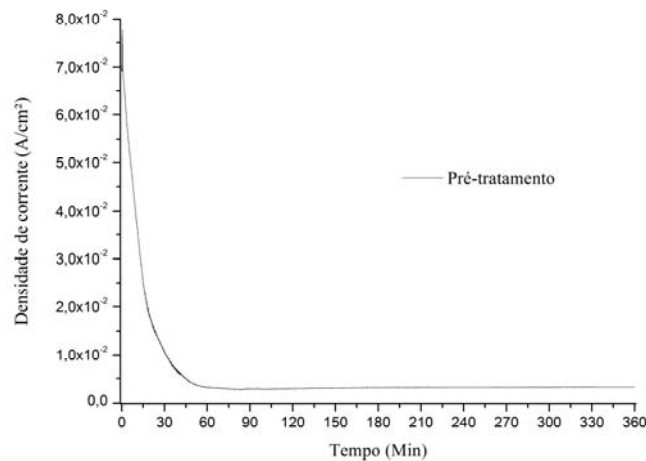


Figura 4 - Variação da densidade de corrente pelo tempo durante o processo de eletrodeposição do filme de carbono.

Análise Morfológica e Estrutural do filme de carbono obtido

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 e o filme. 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 5a) e comprovado pela imagem em AFM (Figura 5b) é possível verificar a baixa rugosidade, que atinge valores médios de 21,8 nm (Tabela 2).

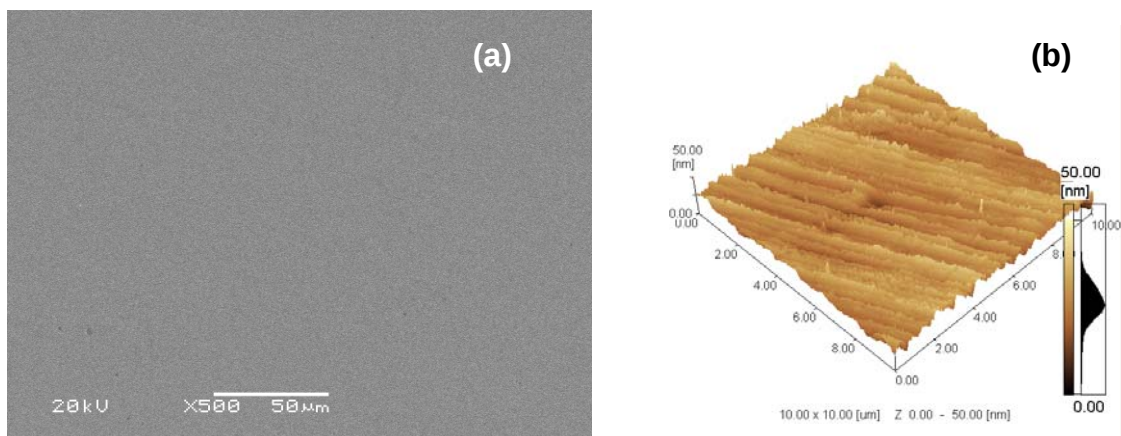


Figura 5 - Morfologia da amostra polida mecanicamente: MEV (a); AFM (b).

Após a pré-tratamento eletroquímico fica clara a texturização da amostra (Figura 6). Observa-se o aumento da rugosidade superficial em relação à amostra simplesmente polida, com rugosidade

média de 199 nm, a distância entre pico e vale aumentando de 221 nm (amostra polida) para 3592,3 nm (amostra pré-tratada eletroquimicamente), como pode ser observado na Tabela 2.

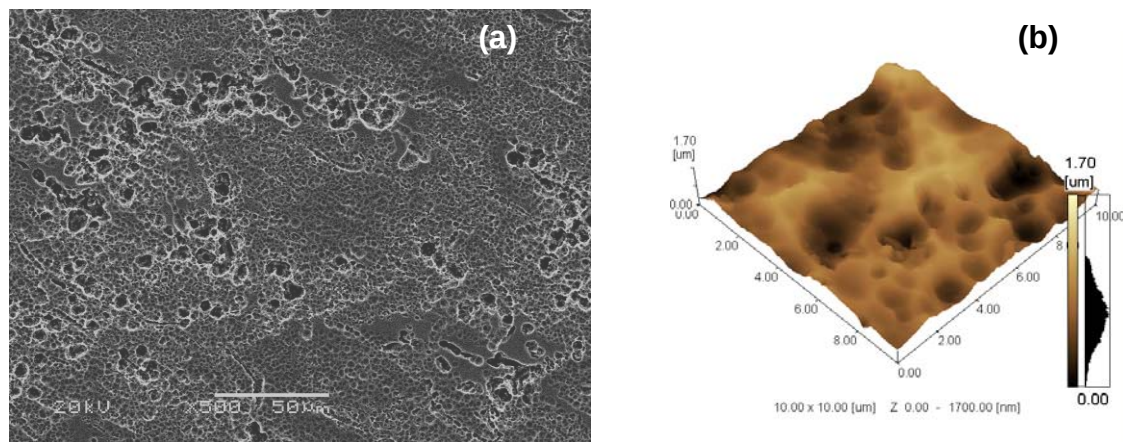


Figura 6 - Morfologia da amostra pré-tratada eletroquimicamente por 10 minutos: MEV (a); AFM (b).

Observamos na Figura 7 a morfologia do filme eletrodepositado sobre a superfície pré-tratada eletroquimicamente. A imagem em MEV (Figura 7a) não apresenta diferenças significativas na morfologia da superfície, quando comparada com a obtida na amostra pré-tratada eletroquimicamente. No entanto, a imagem em AFM mostra uma diminuição de 300 nm na distância entre pico e vale. Essa diminuição pode estar relacionada à deposição preferencial do filme na superfície dos vales em relação à superfície dos picos do substrato, devido ao efeito de deposição e crescimento nodular, característico do processo de eletrodeposição (25).

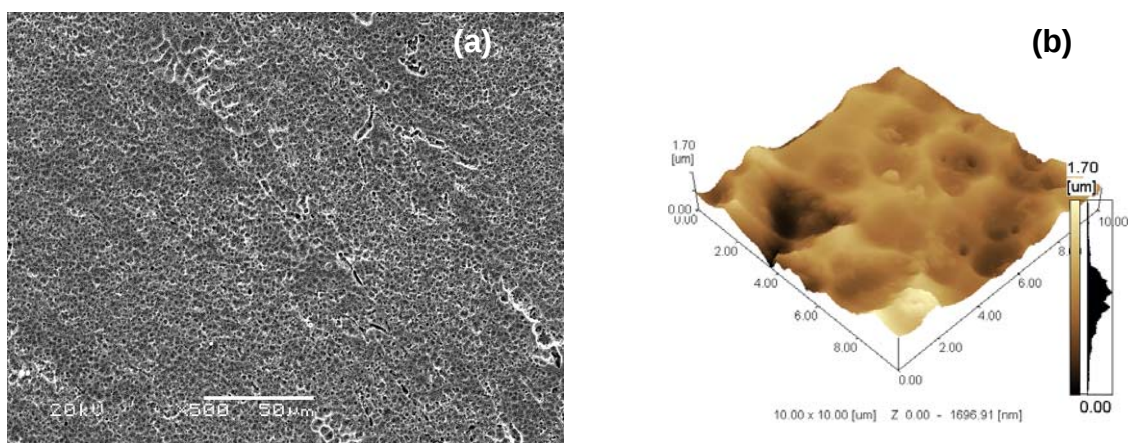


Figura 7 - Morfologia da amostra pré-tratada eletroquimicamente por 10 minutos e revestida com filme de carbono: MEV (a); AFM (b).

A Tabela 2 faz um comparativo entre as rugosidades médias e máximas R_a e R_z de cada sistema estudado.

Tabela 2 - Comparação dos valores de rugosidade R_a e R_z em cada etapa da obtenção do filme.

Amostra/Rugosidade	R_a [nm]	R_z [nm]
Polida	$21,8 \pm 3,5$	$221,1 \pm 38,1$
Pré-tratamento	$199,0 \pm 14,7$	$3592,3 \pm 452,9$
Pré-tratamento + Filme	$72,3 \pm 25,6$	$3290,34 \pm 778,7$

A Figura 8 apresenta o espectro Raman obtido a partir do filme eletrodepositado. O espectro não apresenta as bandas características das ligações D e G, 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 (26).

Uma hipótese do filme não ser detectado na análise Raman é do filme ser extremamente fino, e está abaixo das condições ótimas para a resolução do equipamento.

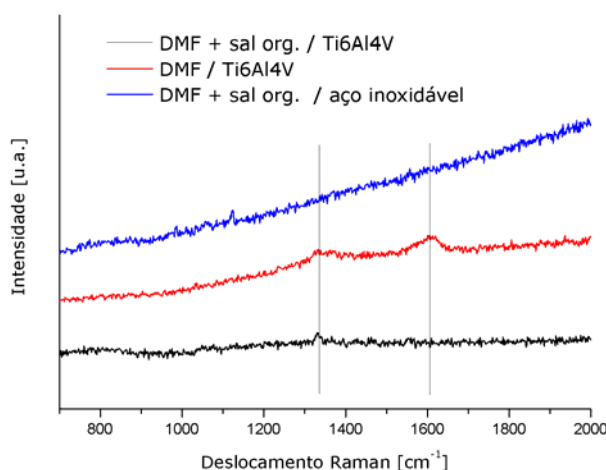


Figura 8 - Espectros Raman dos filmes obtidos a partir de DMF e DMF + sal orgânico, sobre substratos de aço inoxidável e liga de titânio.

Molhabilidade

A Tabela 3 mostra que os valores dos ângulos de contato obtidos para amostra pré-tratada eletroquimicamente são diferentes daqueles observados para amostra pré-tratada eletroquimicamente 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 pré-tratada eletroquimicamente indica que o óxido formado confere à superfície o aumento do caráter hidrofílico, enquanto a formação do filme de carbono aumenta a hidrofobicidade.

Tabela 3 - Molhabilidade das amostras polidas, pré-tratadas e depositadas.

Amostra/Rugosidade	Ângulo de contato
Polida	$29^\circ \pm 4^\circ$

Pré-tratamento	Espalhamento da gota
Pré-tratamento + Filme	$43^\circ \pm 4^\circ$

Resistência à corrosão

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo, demonstrada na Figura 9, mostra um aumento do OCP da amostra revestida com filme de carbono durante os primeiros minutos de monitoramento, seguido de uma região de estabilização em aproximadamente 150 mV. O comportamento mais nobre do sistema revestido dá indícios do excelente desempenho desse tipo de filme frente à corrosão, atuando como barreira, em especial se comparado com o substrato sem revestimento, que apresenta OCP muito mais ativo, por volta de -500 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

É interessante observar também o comportamento do sistema pré-tratado eletroquimicamente. Inicialmente o valor de OCP é maior daquele obtido pelo sistema revestido, no entanto, ao longo do monitoramento, o valor de OCP começa a diminuir, estabilizando por volta de 30 mV. Isso indica que a camada do pré-tratamento 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.

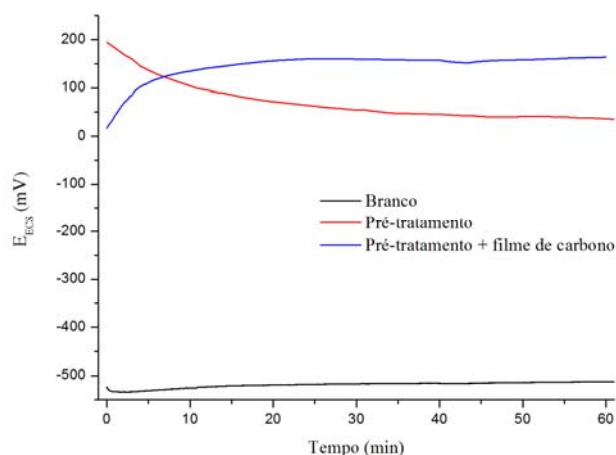


Figura 9 - Monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo em solução 1M etanol e 0,5M de ácido sulfúrico.

Outra análise de grande importância para conhecer o comportamento dos sistemas no âmbito da corrosão é a polarização potenciodinâmica (Figura 10). É possível observar uma zona ativa na amostra de aço inoxidável, até o potencial de Flade, por volta de -400 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado, 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 pré-tratadas, quanto as revestidas com filme de carbono apresentaram comportamento superior em termos de resistência à corrosão, quando avaliada por polarização (Figura 10). 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.

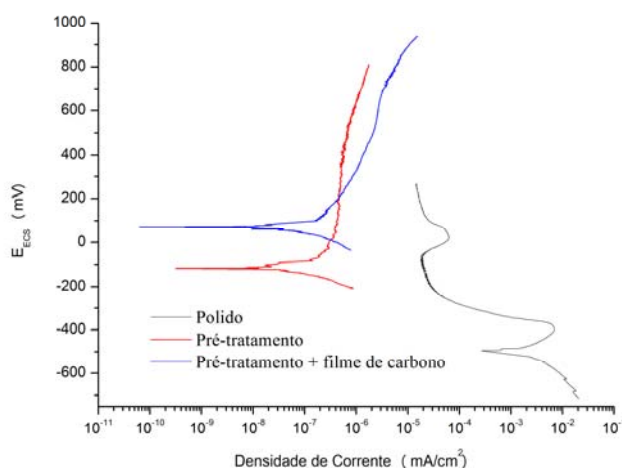


Figura 10 - Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 1M de etanol e 0,5M de ácido sulfúrico, velocidade de varredura de 1mV/s.

Para melhor visualizar os resultados obtidos nas polarizações (Figura 10), a Tabela 4 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 pré-tratadas e revestidas com filme de carbono. Isso mostra que tanto o filme do pré-tratamento quanto o filme de carbono formam barreiras efetivas contra a corrosão. Entre a pré-tratada e a depositada as diferenças não são representativas, pois a ordem de grandeza da densidade de corrente e da resistência de polarização não se modifica.

Tabela 4 - Tabela com E_{corr} , i_{corr} e R_p das amostras estudadas.

Amostra	E_{corr} [mV]	i_{corr} [mA/cm ²]	R_p [Ohm/cm ²]
Polido	-498	1,6E-03	1,6E+04
Pré-tratamento	-116	7,2E-08	3,6E+08
Pré-tratamento + Filme	69,5	9,0E-08	2,9E+08

A Figura 11 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 5a). Mesmo a formação de uma camada passiva não inibiu completamente o ataque corrosivo, como evidenciado pela formação de ilhas

de corrosão localizada. As amostras pré-tratadas eletroquimicamente e revestidas não apresentaram mudanças visíveis na superfície após os ensaios de polarização-

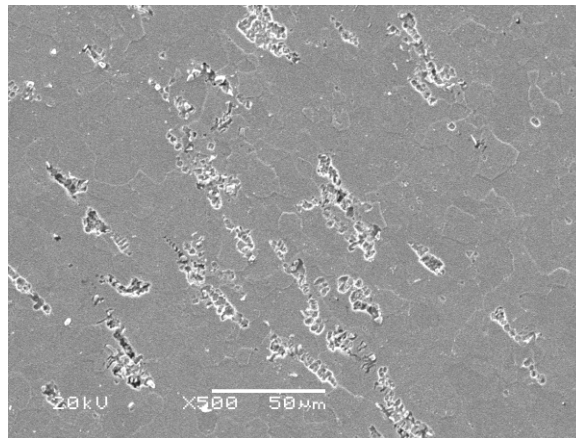


Figura 11 - Imagem obtida por MEV da amostra polida após ensaio de polarização potenciodinâmica.

Resistência ao desgaste

Na interpretação do gráfico da Figura 12, o coeficiente de atrito da amostra polida é de aproximadamente 0,7. Este valor está de acordo com a literatura para o aço inoxidável ferrítico (27). Em adição, o coeficiente de atrito é levemente inferior ao de 0,8 apresentado pelas amostras pré-tratadas eletroquimicamente também em concordância com a literatura (27). Levando a crer que a camada de oxido obtida durante o pré-tratamento apresenta um papel importante no comportamento frente ao atrito dos sistemas estudados. Quanto ao sistema revestido, para os primeiros ciclos de atrito, o valor do coeficiente de atrito é levemente inferior ao do substrato, evidenciando certas características lubrificantes dos revestimentos de carbono, entretanto, em poucos minutos o coeficiente de atrito do revestimento atinge os valores do coeficiente de atrito da amostra pré-tratada eletroquimicamente, o que indica a ruptura do filme.

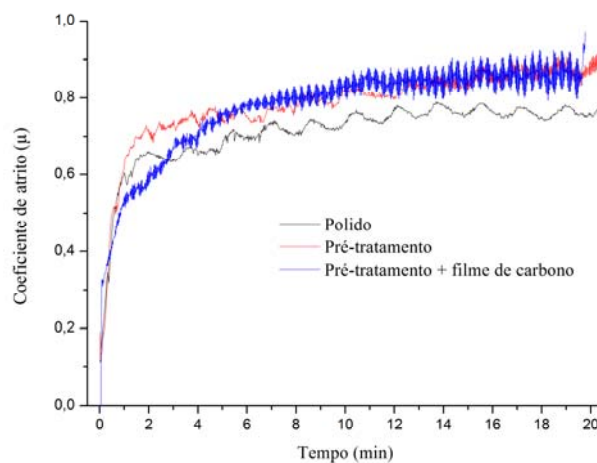


Figura 12 - Variação do coeficiente de atrito com o tempo com os parâmetros:

trilha de 1,5mm; 1 Hz; força de 0,1 N e esfera de alumina de diâmetro igual a 7,75 mm.

Na Figura 13 e Figura 14 fica clara a diferença da trilha causada pelo atrito 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/substrato pré-tratado eletroquimicamente absorve parte da carga aplicada, o que resulta num desgaste menos acentuado.

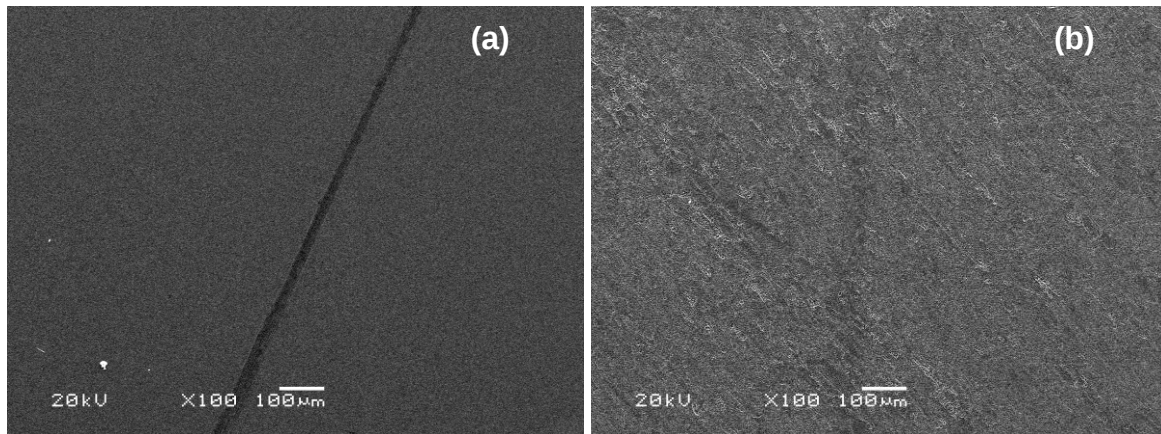


Figura 13 - Foto do MEV comparando as trilhas de desgaste após o ensaio no tribômetro: amostra polida (a) e amostra pré-tratada eletroquimicamente e revestida com filme de carbono (b).

Entretanto, nas imagens, obtidas por perfilometria de contato, das trilhas (Figura 14) pode ser observada a quebra do filme (Figura 14c) e o desgaste ocorre praticamente todo na camada de óxido obtida no pré-tratamento eletroquímico, não sendo observadas diferenças significativas entre as trilhas com e sem revestimento de carbono quando comparadas às do sistema apenas pré-tratado eletroquimicamente (Figura 14b).

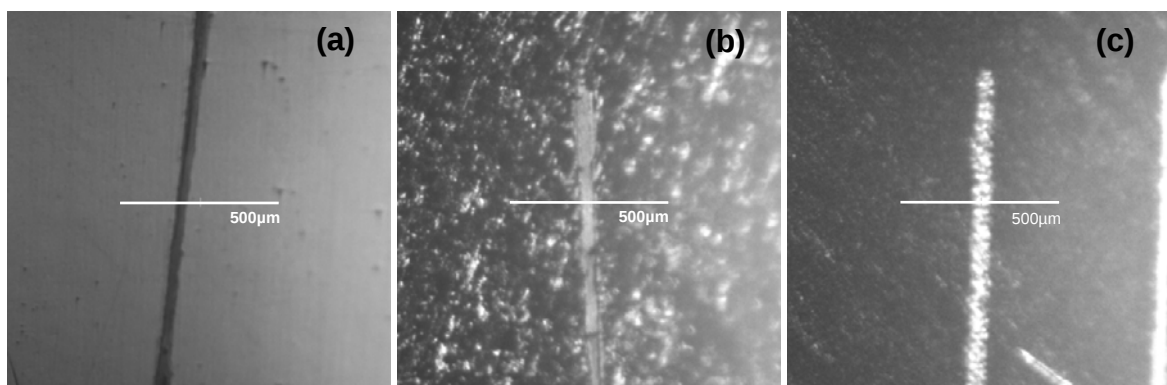


Figura 14 - Foto no perfilômetro comparando as trilhas de desgaste após o ensaio no tribômetro: amostra polida(a), pré-tratada eletroquimicamente (b) e pré-tratada eletroquimicamente e com eletrodeposição do filme de carbono(c).

Os resultados do scratch test mostraram que o filme sofre deformação plástica logo no início do experimento em 3 mN e um deslocamento lateral de material em 10 mN. Porém o revestimento apresenta boa adesão ao substrato, pois não sofreu nenhum deslocamento até o fim do experimento.



Figura 15 – Foto do ensaio de scratch test. A marca verde representa o local do deslocamento lateral de material e a marca vermelha o inicia da deformação plástica.

Conclusões

As principais conclusões deste trabalho estão listadas a seguir:

- É possível obter a partir de um pré-tratamento eletroquímico, uma camada de óxido capaz de permitir a eletrodeposição de filmes de carbono aderentes ao substrato de aço inoxidável.
- O filme de carbono obtido por esse processo apresentou elevada resistência à corrosão comparativamente aos demais sistemas estudados. Isso é evidenciado pela diminuição da corrente anódica em duas ordens de grandeza (de 10^{-4} para 10^{-6}) e pelo aumento do potencial de corrosão e OCP (de -500 mV para 70 mV e de -510 mV para 150 mV, respectivamente).
- Observou-se certa melhora da resistência ao desgaste abrasivo do sistema revestido em comparação ao substrato sem revestimento. No entanto, não foram observadas mudanças significativas entre o sistema revestido e o sistema pré-tratado, indicando que o pré-tratamento desempenha papel fundamental no aumento da resistência ao desgaste.
- Os resultados de scratch test indicam que o revestimento possui boa adesão ao substrato, não apresentando deslocamento do filme, apenas deslocamento lateral de material.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da CAPES, agências brasileiras de fomento a pesquisa.

Referências bibliográficas

- (1) ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4–6, p. 129–281, Maio 2002.
- (2) 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.

- (3) BARANAUSKAS, V.; PETERLEVITZ, A. C.; CERAGIOLI, H. J.; SOUTO, A. L. .; DURRANT, S. F. 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.
- (4) ROY, R. K.; CHOI, H. W.; YI, J. W.; MOON, M.-W.; LEE, K.-R.; HAN, D. K.; SHIN, J. H.; KAMIJO, A.; HASEBE, T. Hemocompatibility of surface-modified, silicon-incorporated, diamond-like carbon films. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 1, p. 249–256, jan. 2009.
- (5) MARTINEZ-MARTINEZ, D.; SCHENKEL, M.; PEI, Y. T.; DE HOSSON, J. T. M. 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.
- (6) NAKAZAWA, H.; OSOZAWA, R.; OKUZAKI, T.; SATO, N.; SUEMITSU, M.; ABE, T. 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.
- (7) DE BONIS, A.; RAU, J. V.; SANTAGATA, A.; TEGHIL, R. 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.
- (8) 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.
- (9) PU, J.-C.; WANG, S.-F.; LIN, C.-L.; SUNG, J. C. 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.
- (10) PASKVALE, S.; KAHN, M.; ČEKADA, M.; PANJAN, P.; WALDHAUSER, W.; PODGORNIK, B. 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.
- (11) LAU, D. W. M.; MOAFI, A.; TAYLOR, M. B.; PARTRIDGE, J. G.; MCCULLOCH, D. G.; POWLES, R. C.; MCKENZIE, D. R. The structural phases of non-crystalline carbon prepared by physical vapour deposition. **Carbon**, v. 47, n. 14, p. 3263–3270, nov. 2009.
- (12) ZHAO, X.; HE, X.; SUN, Y.; YI, J.; XIAO, P. 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.
- (13) KANDA, K.; YAMADA, N.; OKADA, M.; IGAKI, J.; KOMETANI, R.; MATSUI, S. 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.
- (14) 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.
- (15) ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 2002.
- (16) 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**. Laboratório de Pesquisa em Corrosão: UFRGS, 2011.
- (17) YAN, X. B.; XU, T.; YANG, S. R.; LIU, H. W.; XUE, Q. J. 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.

- (18) FU, Q.; JIU, J. T.; CAO, C. B.; WANG, H.; ZHU, H. S. Electrodeposition of carbon films from various organic liquids. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, n. 2, p. 196–200, 2000.
- (19) SILVA, G.; HOSHIDA, L.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R.; MASSI, M. **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
- (20) TAKENO, T.; SUGAWARA, T.; MIKI, H.; TAKAGI, T. 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.
- (21) GUO, D.; CAI, K.; LI, L.-T.; HUANG, Y.; GUI, Z.-L. 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.
- (22) ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. **Metals handbook Volume 09. Metallography and Microstructures**. Estados Unidos da América: ASM International, 1985.
- (23) JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS. **JIS B 0031**Japão, 1994.
- (24) JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS. **JIS B 0061**Japão, 1994.
- (25) GUPTA, S.; PAL CHOWDHURY, M.; PAL, A. K. Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 9, p. 1680–1689, set. 2004.
- (26) FALCADE, T.; SHMITZHAUS, T. E.; DOS REIS, O. G.; VARGAS, A. L. M.; HÜBLER, R.; MÜLLER, I. L.; DE FRAGA MALFATTI, C. Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 18–24, Dezembro 2012.
- (27) WEI, D. B.; HUANG, J. X.; ZHANG, A. W.; JIANG, Z. Y.; TIEU, A. K.; SHI, X.; JIAO, S. H. The effect of oxide scale of stainless steels on friction and surface roughness in hot rolling. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 2417–2425, 29 jul. 2011.