

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

DANIELE FERREIRA NEVES CONSANI

Resistência à corrosão de filmes finos de *DLC* (*Diamond-like Carbon*) e de *DLC-N* (*Diamond-like Carbon Nitrogen-Doped*) obtidos pela técnica de *PECVD* depositados em substratos de alumínio AA6061

São Paulo

2021

DANIELE FERREIRA NEVES CONSANI

Resistência à corrosão de filmes finos de *DLC* (*Diamond-like Carbon*) e de *DLC-N* (*Diamond-like Carbon Nitrogen-Doped*) obtidos pela técnica de *PECVD* depositados em substratos de alumínio AA6061

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de graduação em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Carneiro da Silva

São Paulo

12 / 2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E
PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica – EP USP

Consani, Daniele Ferreira Neves

Resistência à corrosão de filmes finos de DLC (Diamond-like Carbon) e de DLC-N (Diamond-like Carbon Nitrogen-Doped) obtidos pela técnica de PECVD depositados em substratos de alumínio AA6061 / D. F. N. Consani -- São Paulo, 2021.

121 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.DLC 2.PEMFC 3.Resistencia a corrosão 4.AA6061 5.Placas Bipolares
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho à memória de meu pai, José Maria Alves Neves, um homem sábio e bondoso que foi uma das vítimas da violência urbana e devido a isso não estará presente na defesa deste trabalho; a minha mãe, Maria Bernardina Ferreira, por todo o carinho e apoio nos momentos difíceis; a meu esposo, Júlio Cesar Ferreira Neves Consani, que com todo amor que sempre me deu propiciou a realização desse trabalho; a minha irmã Adriana Ferreira Neves, pelo apoio e sorrisos nos momentos difíceis e a minha grande amiga Ana Paula Patrone, pois sem seu suporte, conversas e reflexões minha trajetória não seria completa.

AGRADECIMENTOS

Os meus profundos agradecimentos aos professores do ensino fundamental e médio da Escola Estadual Senador Casemiro da Rocha; em especial à professora Marilene Vilela e ao professor Erivanildo Lopes, pois foram fundamentais para que eu buscasse realizar o objetivo de me graduar engenheira pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos meus orientadores: Prof. Dr. Felipe Carneiro da Silva e Prof. Dr. Claudio Geraldo Schön, pela paciência, orientação e inspiração para esse trabalho.

Agradeço especialmente ao Oscar Maurício Prada Ramirez, pelo apoio, tempo e auxílio na condução dos ensaios eletroquímicos e ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo por ceder espaço e equipamentos para execução dos experimentos no Laboratório de Processos Eletroquímicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Nuclear da USP (LPE – PMT – EPUSP); ao Daniel Luiz Rodrigues Junior pelas explicações e produção das imagens de microscopia realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro), da Universidade de São Paulo (LabMicro – PMT – EPUSP);

À Universidade de São Paulo, por todo conhecimento e experiência de vida adquiridos.

A todos os meus familiares que acreditaram no meu sonho.

E, por fim, a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a minha pesquisa e propiciaram que a trajetória acadêmica fosse mais suave.

RESUMO

CONSANI, D.F.N. **Resistência à corrosão de filmes finos de DLC (Diamond-like Carbon) e de DLC-N (Diamond-like Carbon Nitrogen-Doped) obtidos pela técnica de PECVD depositados em substratos de alumínio AA6061.** p. 121. – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Os benefícios ambientais das células combustíveis têm estimulado o seu uso em locais com alta concentração de gases do efeito estufa, como Nova Delhi, Cidade do México, Pequim e São Paulo. O fato de produzirem energia proveniente de uma reação eletroquímica, sem a utilização de combustíveis fósseis, tornam as células combustíveis até 25% mais eficientes que os motores a combustão interna, reduzindo drasticamente a emissão de dióxido de carbono na atmosfera. A *PEMFC* possui vantagens na sua aplicação para baterias elétricas pois possui uma resistência a corrosão maior que os outros tipos, além de possuir um gerenciamento de eletrólitos mais eficiente. Contudo essa célula ainda não é utilizada em larga escala pois seu custo se mantém alto. O peso das células tipo do *PEM* e seu volume também impactam na sua implementação em larga escala. A corrosão das placas bipolares metálicas é um problema sério que afeta o desempenho e a vida útil de uma célula de combustível e a utilização de materiais que possuem os critérios técnicos desejados (entre eles resistência mecânica, baixa densidade combinada com excelente resistência à corrosão) se faz necessário para tornar viável sua produção em larga escala. O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão dos filmes *DLC (Diamond-like Carbon)* e *DLC-N (Diamond-like Carbon – Nitrogen Doped)* obtidos via técnica *PECVD* e depositados no substrato de AA6061, e verificar sua aplicabilidade como revestimento para as placas bipolares metálicas. O método de determinação das taxas de corrosão foi a extrapolação de *Tafel* a partir das curvas de polarização; as micrografias desse trabalho foram obtidas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as composições das amostras foram obtidas pela espectroscopia por energia dispersiva (*EDS*). Os revestimentos de *DLC* e *DLC-N* mostraram ótima resistência a corrosão, comparados com o substrato não revestido. Os dados coletados geraram diagramas de *Nyquist*, *Bode* e curvas de polarização, permitindo evidenciar as melhorias na resistência a corrosão. As imagens de superfícies obtidas mostraram a característica homogênea da deposição, mas também a influência nos resultados de pequenas falhas no processamento de obtenção do revestimento.

Palavras-chave: PEMFC. DLC. Placas bipolares. Resistência a corrosão. AA6061.

ABSTRACT

CONSANI, D.F.N. **Corrosion resistance of thin films of DLC (Diamond-like Carbon) and DLC-N (Diamond-like Carbon Nitrogen-Doped) obtained by the PECVD technique deposited on aluminum substrates AA6061.** 2021. p.121. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

The environmental benefits of fuel cells have encouraged their use in places with a high concentration of greenhouse gases, such as New Delhi, Mexico City, Beijing and São Paulo. The fact that they produce energy from an electrochemical reaction, without the use of fossil fuels, makes fuel cells up to 25% more efficient than internal combustion engines, drastically reducing the emission of carbon dioxide into the atmosphere. PEMFC has advantages in its application for electric batteries as it has a higher corrosion resistance than other types, in addition to having a more efficient electrolyte management. However, this cell is still not used on a large scale because its cost remains high. The weight of PEM cells and their volume also impact their large-scale implementation. Corrosion of metallic bipolar plates is a serious problem that affects the performance and life of a fuel cell and the use of materials that meet the desired technical criteria (among them mechanical strength, low density combined with excellent corrosion resistance) if makes it necessary to make its large-scale production viable. The objective of this work is to evaluate the corrosion resistance of DLC (Diamond-like Carbon) and DLC-N (Diamond-like Carbon - Nitrogen Doped) films obtained via PECVD technique and deposited on AA6061 substrate, and to verify their applicability as a coating for the metallic bipolar plates. The method of determination of the corrosion rates was the Tafel extrapolation from the polarization curves; the micrographs of this work were obtained using scanning electron microscopy (SEM) and the sample compositions were obtained by energy dispersive spectroscopy (EDS). The DLC and DLC-N coatings showed excellent corrosion resistance compared to the uncoated substrate. The collected data generated Nyquist and Bode diagrams and polarization curves, allowing evidence of the improvements in corrosion resistance. The surface images obtained showed the homogeneous characteristic of the deposition, but also the influence on the results of small flaws in the processing to obtain the coating.

Keywords: PEMFC. DLC. Bipolar Plates. Corrosion Resistance. AA6061.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Placa Bipolar.....	1
Figura 2. Modelo para uma célula combustível tipo <i>PEMFC</i>	20
Figura 3. Exemplo de Placa Bipolar – Micro Canais.....	23
Figura 4. a) Diagrama de fases do <i>DLC</i> [17]; b) Delimitação das propriedades do <i>DLC</i> [17]	25
Figura 5. Diagrama-Conceito mostrando métodos <i>CVD</i> e <i>PVD</i>	27
Figura 6. Diagrama mostrando o que ocorre em um processo <i>CVD</i>	28
Figura 7. Princípio de funcionamento do processo <i>PECVD</i>	29
Figura 8. Diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento de filmes a-C:H [23]	30
Figura 9. Esquema para a densificação por subimplantação.....	31
Figura 10. Desenho esquemático de um arranjo experimental para realizar as medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos.....	33
Figura 11. Busca realizada no <i>Web of Science</i> - <i>DLC</i> e <i>alloys Al</i>	36
Figura 12. Pesquisa no <i>Web of Science</i> – Bipolar Plates <i>DLC</i>	37
Figura 13. Pesquisa no <i>Web of Science</i> – AA6061 Bipolar – 8 resultados.....	37
Figura 14. Sistema de tratamento de superfície <i>PECVD</i> [46]	39
Figura 15. Diagrama Esquemático do Reator à plasma.....	40
Figura 16. Célula de Corrosão, desmontada, vista de cima.....	44
Figura 17. Célula de Corrosão, desmontada, vista frontal.....	44
Figura 18. Célula de Corrosão, montada, vista de cima.....	45
Figura 19. Célula de Corrosão, montada, vista frontal.....	45
Figura 20. Micrografia I do substrato AA6061. Magnitude: 250X.....	51
Figura 21. Micrografia II do substrato AA6061. Magnitude: 1000X.....	52
Figura 22. Micrografia III do substrato AA6061. Magnitude: 2500X.....	52
Figura 23. Micrografia I do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	53
Figura 24. Micrografia II do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X.....	54
Figura 25. Micrografia III do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	54
Figura 26. Micrografia I do substrato AA6061, centro da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	55
Figura 27. Micrografia II do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X.....	56

Figura 28. Micrografia III do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	56
Figura 29. Micrografia I da amostra recoberta com <i>DLC</i> , antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X.....	57
Figura 30. Micrografia II da amostra recoberta com <i>DLC</i> , antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	58
Figura 31. Micrografia I da amostra recoberta com <i>DLC</i> , após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X.....	58
Figura 32. Micrografia II da amostra recoberta com <i>DLC</i> , após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	59
Figura 33. Micrografia III da amostra recoberta com <i>DLC</i> , após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X.....	59
Figura 34. Micrografia IV da amostra recoberta com <i>DLC</i> , após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X.....	60
Figura 35. Micrografia V da amostra recoberta com <i>DLC</i> , após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	61
Figura 36. Micrografia VI da amostra recoberta com <i>DLC</i> , após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	61
Figura 37. Micrografia I da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X.....	62
Figura 38. Micrografia II da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X.....	63
Figura 39. Micrografia III da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	63
Figura 40. Micrografia IV da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X.....	64
Figura 41. Micrografia I da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X.....	65
Figura 42. Micrografia II da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	65
Figura 43. Micrografia III da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X.....	66
Figura 44. Micrografia IV da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	66
Figura 45. Micrografia V da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X.....	67

Figura 46. Micrografia I da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	68
Figura 47. Micrografia II da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X.....	68
Figura 48. Micrografia III da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	69
Figura 49. Micrografia IV da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X.....	69
Figura 50. Micrografia I da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X.....	70
Figura 51. Micrografia II da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), região B, após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	70
Figura 52. Micrografia III da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), região C, após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X.....	71
Figura 53. Micrografia IV da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X.....	71
Figura 54. Micrografia V da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X.....	72
Figura 55. Gráfico do espectro obtido para a composição da Area 1.....	73
Figura 56. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II).....	74
Figura 57. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III).....	74
Figura 58. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (IV).....	75
Figura 59. Espectro obtido para a composição Area 1 (I).....	76
Figura 60. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II).....	76
Figura 61. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III).....	77
Figura 62. Espectro obtido para a composição da Area 1 (I).....	78
Figura 63. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II).....	78
Figura 64. Espectro obtido para a composição do Spot 5 (I).....	79
Figura 65. Espectro obtido para a composição do Spot 4 (II).....	80
Figura 66. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (III).....	80
Figura 67. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (IV).....	81
Figura 68. Espectro obtido para a composição do Spot 6 (V).....	82
Figura 69. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (VI).....	82
Figura 70. Espectro obtido para a composição da Area 1 (I).....	84
Figura 71. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (II).....	84
Figura 72. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (III).....	84
Figura 73. Espectro obtido para a composição Area 1 (I).....	86

Figura 74. Espectro obtido para a composição da Area 2 (II).....	86
Figura 75. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (III).....	87
Figura 76. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (IV).....	87
Figura 77. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (V).....	88
Figura 78. Espectro obtido para a composição da Area 1 (I).....	89
Figura 79. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II).....	90
Figura 80. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III).....	90
Figura 81. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (IV).....	91
Figura 82. Espectro obtido para a composição Area 1 (I).....	92
Figura 83. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II).....	93
Figura 84. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III).....	93
Figura 85. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (IV).....	94
Figura 86. Espectro obtido para a composição da região mostrada na micrografia acima (<i>Sum Spectrum</i>)	95
Figura 87. Espectro obtido para a composição da região mostrada na micrografia acima (<i>Sum Spectrum</i>)	97
Figura 88. Micrografia da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (500V), antes dos ensaios Eletroquímicos.....	101
Figura 89. Micrografia da amostra recoberta com <i>DLC-N</i> (650V), antes dos ensaios eletroquímicos.....	101
Figura 90. Micrografia da amostra do substrato da liga AA6061, sem revestimento, antes dos ensaios eletroquímicos.....	103
Figura 91. Micrografia da amostra <i>DLC</i> , antes dos ensaios eletroquímicos. Revestimento homogêneo.....	104
Figura 92. Micrografia da amostra <i>DLC</i> , após os ensaios eletroquímicos. É possível ver o substrato aparente e alguns pontos onde o revestimento por <i>DLC</i> resistiu.....	104
Figura 93. Micrografia da amostra <i>DLC-N</i> (650V), após os ensaios eletroquímicos.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de diferentes tipos de materiais de placa bipolar [1]	22
Tabela 2. Composição da liga AA6061.....	38
Tabela 3. Características do equipamento utilizado para deposição dos filmes de <i>DLC</i>	40
Tabela 4. Parâmetros de deposição do filme <i>DLC</i> em liga de alumínio 6061.....	42
Tabela 5. Parâmetros de deposição do filme <i>DLC-N</i> em liga de alumínio 6061.....	43
Tabela 6. Parâmetros e valores utilizados nos ensaios eletroquímicos.....	43
Tabela 7. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Area 1)	73
Tabela 8. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 3)	75
Tabela 9. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 1)	77
Tabela 10. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot1)	79
Tabela 11. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot5)	80
Tabela 12. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot3)	81
Tabela 13. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot1)	81
Tabela 14. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot6)	82
Tabela 15. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot2)	83
Tabela 16. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Area 1)	86
Tabela 17. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot1)	87
Tabela 18. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)	88
Tabela 19. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)	88
Tabela 20. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)	90

Tabela 21. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 3)	91
Tabela 22. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 1)	93
Tabela 23. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)	94
Tabela 24. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 3)	94
Tabela 25. Porcentagem em massa e detalhamento das cores utilizadas na análise.....	96
Tabela 26. Porcentagem em massa e detalhamento das cores utilizadas na análise.....	98
Tabela 27. Valores obtidos nos ensaios eletroquímicos.....	100

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Milhões de Toneladas de gás carbônico (CO ₂) emitidos para a atmosfera, no Brasil, por ano [1]	17
Gráfico 2. Gráfico de <i>Bode</i> , que relaciona o módulo da impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) com a frequência e o ângulo de fase com a frequência (Hz). O ângulo de fase está variando entre +20 e -80 graus. Impedância e frequência estão em escala logarítmica.....	48
Gráfico 3. Gráfico de <i>Nyquist</i> , relacionando a parte imaginária da impedância com a parte real, comparando as amostras de DLC com o substrato.....	48
Gráfico 4. Gráfico de <i>Nyquist</i> , relacionando a parte imaginária da impedância com a parte real, comparando as amostras de <i>DLC-N</i> (500V) com o substrato	49
Gráfico 5. Gráfico de <i>Nyquist</i> , relacionando a parte imaginária da impedância com a parte real, comparando as amostras de <i>DLC-N</i> (650V) com o substrato.....	49
Gráfico 6. Curvas de polarização. A extrapolação da parte catódica ao se encontrar com a reta horizontal que indica o potencial de corrosão (E_{corr}) leva a ao valor da densidade de corrente de corrosão, conforme indicado no gráfico.....	50

LISTA DE SIGLAS

AA	Aluminium Association
AA6061	Aluminium Alloy 6061
AFC	Alcaline Fuel Cell
Al	Alumínio
Al⁺³	Cátion alumínio
Al₂O₃	Alumina
Ar	Argônio
AC	Alternating Current
C	Carbono
CDG	Camada de Difusão de Gás
CE	Contra Eletrodo
C₂H₂	Acetileno
CH₄	Metano
CO₃²⁻	Carbonato
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposição Química a Vapor)
DC	Direct Current
DDP	Diferença de Potencial
DLC	Diamond Like Carbon
DLC-N	Diamond-like Carbon Nitrogen-Doped
DRX	Difração de Raios-X
E_{corr}	Potencial de Corrosão
ECR-PECVD	Electron Cyclotron Resonance Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EIS	Eletrochemical Impedance Spectroscopy
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
ETD	Everhart-Thornley Detector
F⁻	Anión Fluoreto
H₂	Gás Hidrogênio
HCO₃⁻	Anión Bicarbonato
HMDSO	Hexametildisiloxano
HV	High Vacuum
i_{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão
LabTES	Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície Feixe de Íons Focalizados
MEMS	Micro Eletromecânica de Sistemas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg₂Si	Siliceto de Magnésio
MW-PECVD	Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition
N	Nitrogênio
O₂	Gás Oxigênio
N₂	Gás Nitrogênio
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEM	Próton Membrane Exchange
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
pH	Potencial de Hidrogênio

PIG	Penning Ionization Gas
PMT-USP	Departamento de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Nuclear da Universidade de São Paulo
PVD	Physical Vapor Deposition
RCI	Resistencia de Contato Interfacial
RF	Radiofrequencia
Si₃N₄	Nitreto de Silício
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissões de Gases do Efeito Estufa
SiC	Carbeto de Silicio
HSO₄⁻	Anión Hidrogenossulfato
SiO₂	Dióxido de Silício
SO₄²⁻	Ion Sulfato
vCD	Low Voltage High Contrast Detector

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus Celsius
A	Ampere
cm²	centímetros-quadrado
kHz	quilohertz
kV	quilovolt
m	metro
mbar	milibar
M	molar
MHz	megaHertz
min	minutos
mm	milímetro
mV	milivolt
Pa	Pascal
S	Siemens
s	segundos
ton	tonelada
torr	torricelli
µm	micrômetro
Ω	Ohm
V	Volts

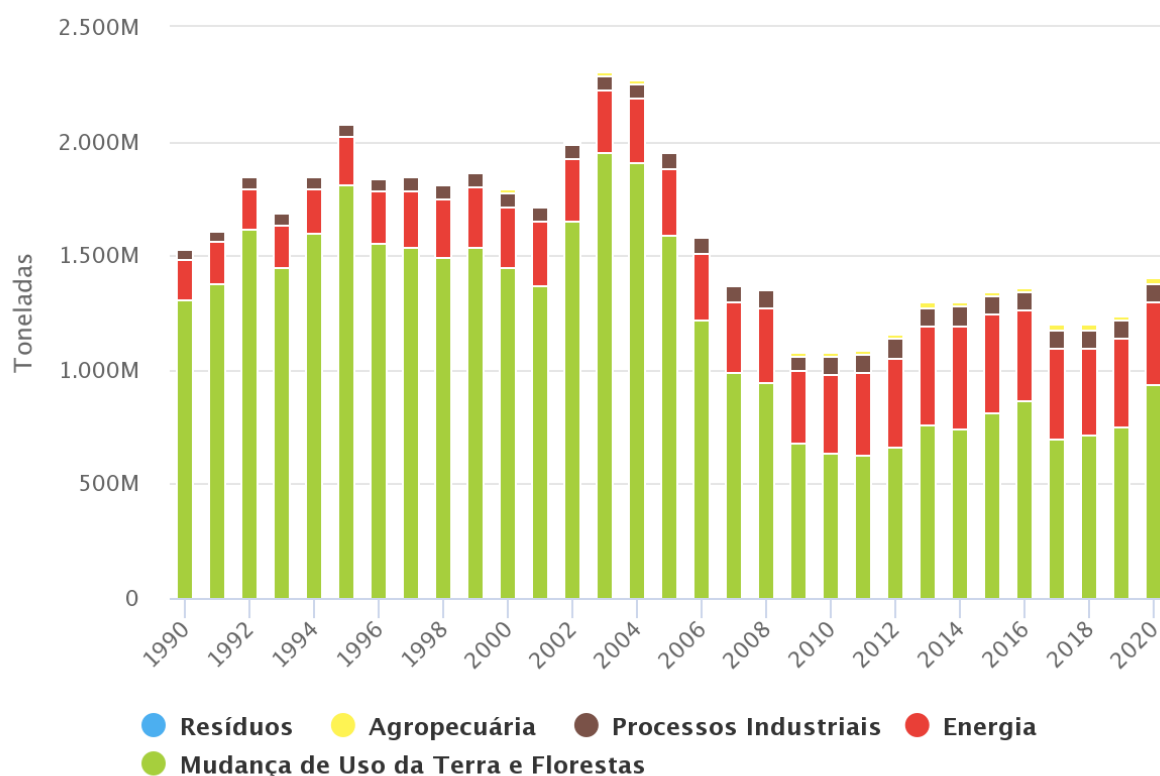
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivos	20
1.2	Célula Combustível “Próton Exchange Membrane - PEMFC”	21
1.3	Placas Bipolares	23
1.4	Filme fino de Diamond-Like Carbon (DLC)	25
1.5	Filme fino de Diamond-Like Carbon Nitrogen-Doped (DLC-N)	27
1.6	Deposição Química de Vapor Forçada por Plasma (PECVD: Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition).....	27
1.6.1	Mecanismos de deposição	31
1.6.2	Mecanismo de subimplantação iônica.....	32
1.6.3	Mecanismo de camada adsorvida.....	33
1.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	33
2	MATERIAIS UTILIZADOS	36
2.1	Materiais utilizados	38
2.2	Preparação dos substratos.....	38
2.3	Deposição do filme de DLC.....	39
2.3.1	Deposição	42
2.4	Caracterização dos filmes finos de DLC e DLC-N	43
2.4.1	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	43
2.4.2	Ensaio de Impedância Eletroquímica (<i>EIS</i>).....	44
2.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
3	RESULTADOS	47
3.1	Caracterização Eletroquímica.....	47
3.1.1	Resultados da análise microestrutural	51
3.1.2	Resultados obtidos via EDS (Espectroscopia por energia dispersiva) para a composição das amostras.	73
3.1.3	Resultados obtidos via Mapeamento Atômico por <i>EDS</i> (Espectroscopia por energia dispersiva)	95
4	DISCUSSÃO.....	99
4.1	Discussão sobre os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica e ensaio eletroquímico de impedância;	99
4.2	Discussão dos resultados obtidos com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	100
5	CONCLUSÃO	106
6	Sugestões para trabalhos futuros	107
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

O setor de energia é a principal fonte de gases de efeito estufa entre os municípios com as maiores emissões Brasil, principalmente na região sudeste, conhecida pelo adensamento populacional e pela concentração dos parques industriais [1]. O país liberou, conforme pode ser visto no gráfico abaixo, em torno de 1250 milhões de toneladas brutas de gás carbônico equivalente (CO₂) na atmosfera em 2020, segundo o relatório do Sistema de Estimativa de Emissões de Gases do Efeito Estufa (SEEG), realizado pelo Observatório do Clima. O uso e a produção de energia respondem por 37% desse total [1]

Gráfico 1. Milhões de Toneladas de gás carbônico (CO₂) emitidos para a atmosfera, no Brasil, por ano [1]



Diminuir a emissão de CO₂ é importante e uma meta de muitos acordos internacionais. Buscar alternativas sustentáveis e uma matriz energética limpa é uma solução que pode ser aplicada. As células combustíveis podem ser usadas para produção de energia elétrica, sem emissão de gases do efeito estufa, e sua aplicação nas baterias de carros elétricos é bastante frequente, apesar de não ser uma tecnologia popular.

As células combustíveis do tipo Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane*) surgiram em 1960, junto com a tecnologia AFC (*Alcaline Fuel Cell*) [2]. Contudo, essa última se adaptou melhor nas aplicações aeroespaciais da época, então a célula combustível de membrana trocadora de prótons (*PEMFC*) entraria em evidência no início da década de 90 somente, pois houve um aumento da densidade de corrente nessa célula devido a evolução da tecnologia das membranas de troca de prótons, o que implicou no aumento de sua expectativa de vida (*FUKUROZAKI, 2006*).

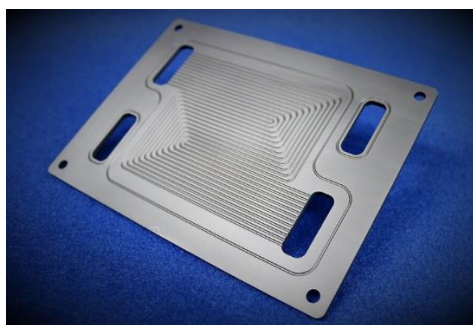
Segundo *Fukurozaki et al.*, a substituição dos sistemas de geração de eletricidade por sistemas que utilizem *PEMFC* pode melhorar a qualidade do ar e reduzir o consumo de energia derivada de combustíveis fósseis e a emissão de efluentes devido aos seus processos de obtenção. As emissões geradas por uma célula combustível são pequenas, considerando-se que ela não gera gás carbônico (CO_2), um dos principais gases do efeito estufa. Como a produção de energia utilizando esse tipo de célula combustível não emite ruídos derivados de seu próprio funcionamento, como um motor a combustão ou um sistema a vapor, por exemplo, a poluição sonora é bastante reduzida (*FUKUROZAKI, 2006*).

Os custos de produção são o principal gargalo para comercialização de células a combustível [2]. Segundo *Lee et al.*, utilizando as formas de manufatura atuais, as placas bipolares correspondem a 63% do volume da célula de combustível. Já segundo *Awin e Dunkhan, 2019*, as placas bipolares representam aproximadamente 40-80% do peso de uma célula combustível e 70%-90% do volume.

Assim, existem muitos estudos buscando reduzir o volume e o custo dos materiais componentes das placas bipolares, pois isso representará uma diminuição no custo da célula de combustível.

A Figura 1 exemplifica uma placa bipolar, que possui como principais funções separar os gases reagentes catódicos e anódicos, e coletar e transmitir corrente elétrica [3]. Assim, para cumprir as metas de redução de custo do *PEMFC*, atendendo às características exigidas, como alta condutividade elétrica e estabilidade mecânica e química, os materiais da placa bipolar devem ser, idealmente, baratos e leves e implicar em processos de fabricação não muito complexos.

Figura 1. Placa Bipolar



Fonte: FJ Composite Co., Ltd. – Hokkaido – Japan [2]

Anteriormente, os materiais mais utilizados para manufatura de uma placa bipolar foram o grafite e os compósitos de grafite, e isso se deveu a sua pequena superfície de resistência de contato e a alta resistência à corrosão [3]. No entanto, grafite e os compósitos de grafite são quebradiços e possuem baixo custo-benefício para produção em massa dessas peças. De acordo com *Lee et al.* (2003), embora houvesse um esforço contínuo para melhorar as propriedades e reduzir o custo das placas de grafite, o material e o custo de fabricação ainda estavam altos.[3]

De acordo com *Bolouri et al.*, as ligas de alumínio e os aços inoxidáveis são as principais alternativas práticas para fabricação de placas bipolares. Isso se deve a dificuldades de fabricação relacionadas a outros metais, por exemplo, a aplicação de ligas de titânio envolve custos mais altos e ligas de magnésio possuem menor conformabilidade em comparação com o alumínio e o aço inoxidável. Ainda, comparando com os aços inoxidáveis, placas bipolares de ligas de alumínio são mais leves [5] e podem levar a uma redução considerável do peso da *PEMFC*, considerando que cada pilha de uma célula de combustível contém 740 placas bipolares [5]. Isso se torna uma vantagem competitiva no desenvolvimento de tecnologias menos poluentes para os veículos automotores.

No entanto, o principal problema na utilização desses metais como placas bipolares é a perda da eficiência da célula combustível causada pela corrosão das placas devido à exposição de suas superfícies ao meio ácido, sendo que essa corrosão leva a um aumento na resistência de contato interfacial (RCI) entre as placas bipolares e a camada de difusão de gás (CDG) [4]. Além disso, os íons metálicos (considerando uma placa bipolar de alumínio como exemplificado na Figura 1, o íon produzido será majoritariamente o cátion de alumínio Al^{+3}), serão produzidos pela corrosão e irão migrar para a membrana, sendo que a mais utilizada é a Nafion®, um filme polimérico condutor de prótons, também conhecido como eletrólito ou ionômero, que permite que apenas os prótons passem através dela. Nafion® é uma marca

registrada de um copolímero-fluoropolímero à base de tetrafluoroetileno sulfonado descoberto no final dos anos 1960 por Walther Grot da DuPont®.[4]

1.1 Objetivos

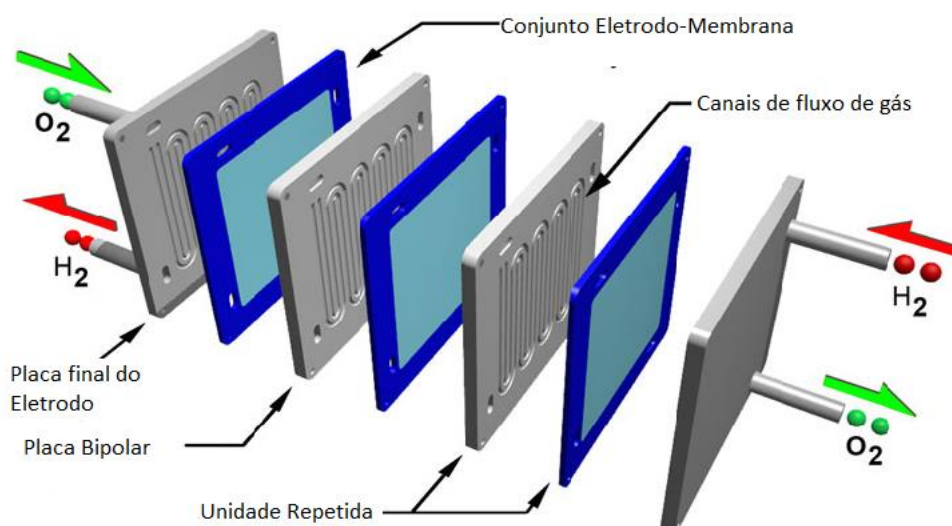
Estudar, comparativamente, a resistência à corrosão de filmes finos de *DLC* e *DLC-N* depositados via *PECVD* sobre substratos de *AA6061* simulando o ambiente catódico de uma pilha do tipo *PEMFC*.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2 Célula Combustível “*Próton Exchange Membrane - PEMFC*”

As células de combustível *PEM* (Figura 2) são formadas de conjuntos de eletrodos de membrana empilhados em série elétrica, sendo separados um do outro por um elemento de contato eletricamente condutor impermeável conhecido como placa bipolar. A placa bipolar tem duas faces de trabalho, uma voltada para o ânodo de uma célula e a outra voltada para o cátodo na próxima célula adjacente na pilha, e a placa bipolar conduz eletricamente a corrente entre as células adjacentes.[8]

Figura 2. Modelo para uma célula combustível tipo *PEMFC*



Fonte: Adaptada de Wilberforce et al. (2017) [7]

O conjunto eletrodo-membrana é colocado entre um par de elementos de contato eletricamente condutores. Esses elementos servem como coletores de corrente para o ânodo e cátodo, e podem conter micro canais e aberturas apropriadas para distribuir os reagentes gasosos da célula de combustível (ou seja, gás hidrogênio - H_2 e gás oxigênio - O_2 /ar) sobre as superfícies dos respectivos ânodo e cátodo.[8]

O ambiente da célula de combustível $H_2 - O_2$ /ar é bastante ácido. As placas bipolares e outros elementos de contato (por exemplo, as placas finais) estão em contato constante com as soluções altamente ácidas (pH 3 a 5), que contém íons F^- , SO_4^- , SO_3^- , HSO_4^- , HCO_3^- , entre outros. O cátodo opera em um ambiente altamente oxidante, sendo polarizado a um máximo de +1 V (em comparação com o eletrodo de hidrogênio) enquanto é exposto ao ar pressurizado. O ânodo é exposto a uma atmosfera rica em gás hidrogênio, consequentemente, os elementos de

contato feitos de metal devem ser, o máximo possível, resistentes a ácidos, oxidação e a fragilização por hidrogênio. Os primeiros elementos de contato eram produzidos em grafite, contudo, como é um material frágil e bastante poroso, buscou-se alternativas para ele, como compósitos poliméricos e metais que se adaptassem e trouxessem um bom custo-benefício para a produção em massa.[8]

A passivação forma uma camada superficial de óxido de metal, por exemplo o óxido de alumínio. Essa camada é significativamente menos reativa eletroquimicamente do que o metal de base, nesse exemplo o alumínio metálico.[8] Assim, anodizar o metal o torna muito mais resistente à corrosão. Essa camada de óxido de alumínio, de acordo com *Lee et al. (2005)*, facilita uma melhor adesão ao revestimento, minimizando possíveis falhas como orifícios que expõem áreas de metal não revestidas. Esses orifícios surgem como pequenas regiões desprotegidas da superfície metálica e têm o potencial de se tornarem locais de crescimento para corrosão. Tais locais podem se expandir ainda mais na superfície, sendo assim a camada de passivação na superfície minimiza a ocorrência de tais defeitos, aumentando a adesão da camada de revestimento.[8]

O desenvolvimento e as melhorias aplicadas a uma célula a combustível do tipo membrana de troca de prótons (*PEMFC*) deve possuir as principais características e/ou propriedades [1]:

- (a) condutividade elétrica;
- (b) corrosão;
- (c) estabilidade química;
- (d) condutividade térmica;
- (e) permeabilidade do gás;
- (f) força mecânica;
- (g) peso, volume;
- (h) características de fabricação.

Atualmente, existem três categorias de materiais usados para fabricação de placas bipolares que atendem a esses requisitos: (I) compósitos carbono-carbono (grafite), (II) compósitos de polímero de carbono e (III) material metálico[1]. A Tabela 1 apresenta algumas comparações entre esses três tipos de materiais para a placa bipolar.

Tabela 1. Comparação de diferentes tipos de materiais de placa bipolar [1]

Material	Condutividade (S/cm)	Vantagens	Desvantagens
Grafite	200-300 (Oak Ridge National Laboratory)	(1) Imune a corrosão (2) Condutividade Elétrica Satisfatória	(1) Pesado (2) Caro
Carbono-Polímero	50-100 (SGL Carbon Group)	(1) Moldagem por injeção	(1) Frágil (2) Baixa Condutividade
Material Metálico	$\approx 5.5 \times 10^5$	(1) Alta Resistência (2) Fácil de Manufaturar (3) Volume pequeno	(1) Corrosão (2) Peso

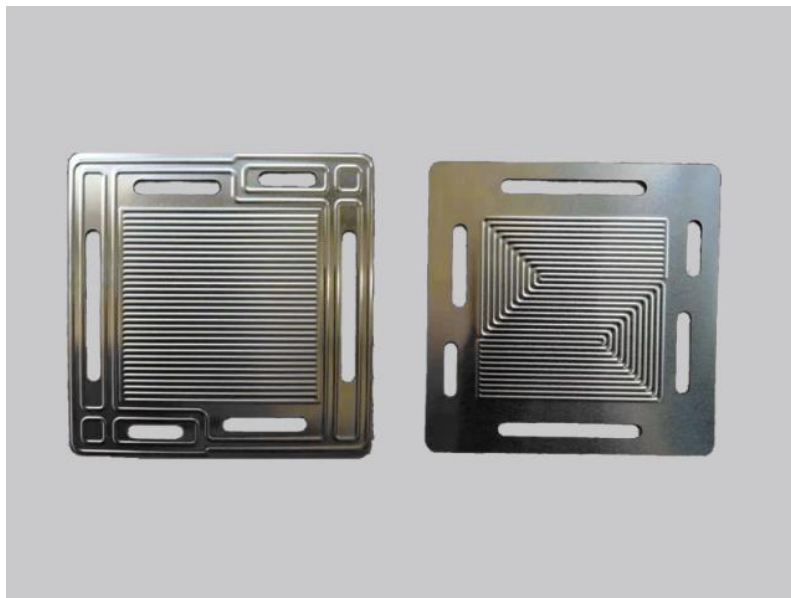
Minimizar a impedância da condutividade elétrica em uma placa bipolar é importante para manter a potência e a eficiência da célula de combustível. Para melhorar a condutividade, a camada de passivação é removida das superfícies de contato elétrico da placa bipolar.[7]

As partículas condutoras podem ser selecionadas entre o seguinte grupo: ouro, platina, grafite, carbono, níquel, boretos de metal condutores, nitretos e carbonetos (por exemplo, nitreto de titânio, carboneto de titânio, diboreto de titânio), ligas de titânio contendo cromo e/ou níquel, paládio, nióbio, ródio, metais de terras raras e outros metais nobres. Mas, no caso abordado nesta pesquisa, as partículas serão de carbono-amorfo do tipo *DLC* (isto é, carbono amorfo com propriedades equivalentes as do diamante). [7]

1.3 Placas Bipolares

Segundo estudos realizados por *Bolouri et al.*, as placas bipolares como as apresentadas na Figura 3 possuem micro canais em ambas suas superfícies, criando um campo de fluxo para o gás O_2 e H_2 e um fluido de resfriamento.[5] Esses micro canais são fabricados por usinagem eletroquímica, por estampagem, ou por hidro conformação de folhas metálicas. No entanto, a usinagem resulta em uma qualidade de superfície ruim e torna este processo ineficiente para a fabricação de placas bipolares.[5]

Figura 3. Exemplo de Placa Bipolar – micro canais



Fonte: Hunan Zenpon Hydrogen Energy Technology Co., Ltd – China [8]

O processo de estampagem e hidroconformação para gerar os micro-canais nas folhas de metal fino oferecem um grande potencial para a produção em massa de placas metálicas bipolares [5]. No entanto, estudos abrangentes, mencionados por *Bolouri et al.*(2014), mostram que existem erros dimensionais e de forma durante os processos de estampagem e de hidroconformação de placas bipolares. Foi identificado por estudos que esses processos geram uma alta variação de ~ 4% na altura dos micro canais em uma única placa bipolar [5]. Esse fato implica em separação de duas fases e uma má distribuição do fluxo de gás. Erros dimensionais e de forma geram uma distribuição desigual de tensão ao realizar a montagem da célula combustível, o que influencia seu desempenho [5]. Assim, justifica-se os estudos e a busca por uma nova técnica de micromanufatura em série para a fabricação de placas bipolares metálicas. Durante a pesquisa foi possível identificar que o processo de tixoforjamento, ou forjamento semi-sólido, é uma tecnologia que permite fabricar peças (nesse caso as placas bipolares) com dimensões próximas à do produto final, usando apenas um golpe e empregando pequenas forças, gerando peças com propriedades mecânicas elevadas.[5]

1.4 Filme fino de *Diamond-Like Carbon (DLC)*

Filmes finos são definidos como uma camada de material, com espessura entre nanômetros e micrômetros, que é depositada sobre um substrato com o objetivo de alterar suas propriedades superficiais. Segundo *Abegunde et al.* (2019) [16], o termo filme fino é geralmente utilizado quando se refere a camadas de deposição que são bidimensionais e sua espessura está abaixo de $1\text{ }\mu\text{m}$ (10^{-6} m). Já camadas mais espessas, com espessura acima de $1\text{ }\mu\text{m}$, são chamadas de revestimento ou às vezes chamadas de filme espesso [16]. Os filmes finos podem fornecer diferentes propriedades ópticas, químicas, elétricas, mecânicas, magnéticas e térmicas para a superfície do substrato [16].

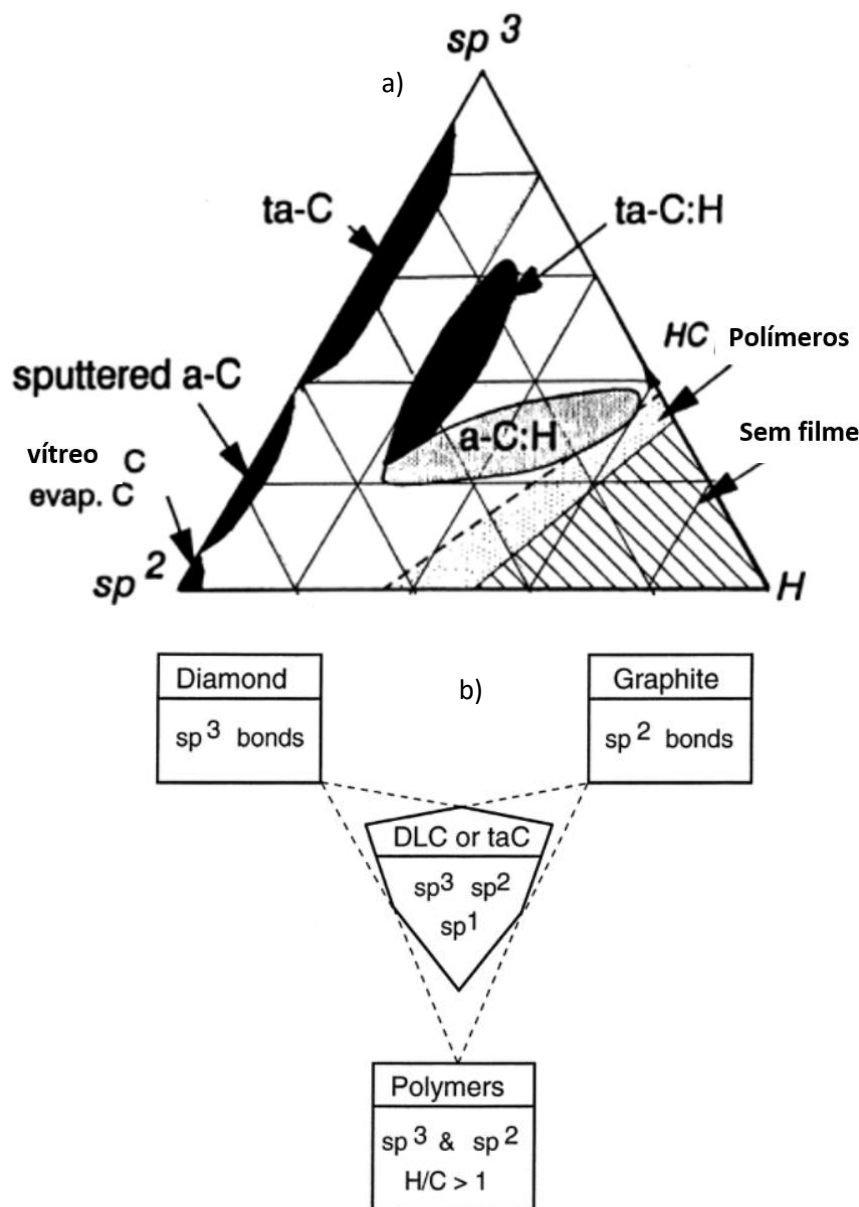
As aplicações desses filmes são diversas, devido às suas propriedades multifuncionais. Esses revestimentos são muito utilizados na indústria automotiva, no setor de energia, setor biomédico, dispositivos ópticos, componentes elétricos, lâminas, rolamentos, ferramentas de corte e punções e componentes mecânicos [10]. Dispositivos médicos, alto-falantes e componentes eletrônicos são mercados emergentes desses revestimentos [10]. Ainda, a aplicação desses filmes em substratos metálicos, como as ligas de alumínio, aumenta a sua dureza, diminui o coeficiente de atrito e aumenta a resistência à corrosão.[10]

A origem da aplicação de filmes finos de carbono remontem à época de descobrimento dos filmes de carbono por *Schmellenmeier*, em 1953 [32]. Na época, evidenciou-se que a deposição de filme de carbono aumentou a proteção do substrato, melhorando sua dureza e resistência a riscos. Os filmes finos de carbono se mantiveram atraentes entre 1950 e 1970, e suas abordagens de fabricação e suas aplicações nas áreas nuclear e biomédica foram continuamente estudados. Esses filmes são divididos em dois grupos: os filmes de carbono semelhantes a diamante (*DLC*) e os filmes de grafite baseados em suas frações de carbono sp^2 e sp^3 [9].

Os experimentos de *Eisenberg et al.* [33] em 1970 mostraram a existência de uma maior fração de carbono sp^3 em filmes de carbono que foram depositados em substratos de metal polarizados. Investigações realizadas nos revestimentos *DLC* revelam que a presença das ligações de carbono sp^3 desempenham um papel fundamental na formação da camada passiva. Ainda, foram realizados diversos estudos para desenvolver filmes *DLC* através de diferentes métodos de deposição, como pulverização catódica, fonte de arco, técnicas de feixe de íons - fase gasosa ou evaporação sólida, entre outras condições experimentais, como tensão de polarização, pressão de deposição, energia iônica e temperatura [28]. Nos últimos 10 anos, os pesquisadores se concentraram em métodos para preparação de filmes *DLC*, sua

industrialização e melhoria na qualidade e durabilidade.[9] Abaixo, na Figura 4, encontra-se o diagrama de fases e um esquema delimitando as propriedades do *DLC*, de acordo com *Grill (1999)*, em seu artigo “*Diamond-like carbon: state of the art*” publicado na revista “*Diamond and Related Materials*” [17]

Figura 4. a) Diagrama de fases do *DLC* [17]; b) Delimitação das propriedades do *DLC* [17]



Na busca de encontrar materiais que possam substituir os normalmente utilizados, como grafite e titânio, que são mais caros, podemos pensar em ligas mais leves, como as de alumínio. Contudo, suas propriedades de resistência à corrosão e condutividade térmica e elétrica precisam ser melhoradas, por isso o revestimento pode ser uma boa solução[17]. A

aplicação desses filmes de *DLC* em substratos metálicos, como as ligas de alumínio, aumenta a sua dureza, diminui o coeficiente de atrito e aumenta a resistência à corrosão. São normalmente usados na indústria automobilística (pistões, pinos etc.), válvulas e dutos para indústria química e petrolífera, entre outros.[10]

1.5 Filme fino de *Diamond-Like Carbon Nitrogen-Doped (DLC-N)*

O revestimento de *DLC* é conhecido por sua alta dureza e resistência ao desgaste, contudo não apresenta uma boa adesão aos substratos de dureza menor, como as ligas de alumínio [18].

Existem algumas abordagens potenciais buscando resolver a baixa adesão de revestimentos *DLC*, sendo a primeira a redução da dureza do revestimento, com o objetivo de diminuir seu estresse interno; no entanto, essa ideia leva à diminuição da resistência ao desgaste do revestimento [18]. Uma outra opção seria escolher um método de deposição adequado e selecionar parâmetros, como a tensão, a temperatura e o tipo de gases, e realizar uma dopagem por nitrogênio (N), pois esse tipo de processo pode mudar a estrutura do revestimento e, consequentemente, melhorar sua adesão ao substrato [18].

Uma terceira abordagem seria criar camadas entre o revestimento e o substrato, reduzindo a disparidade das propriedades mecânicas, físicas e químicas entre as camadas [18]. Nesse trabalho foi feita a dopagem de nitrogênio no filme fino de *DLC*, buscando reduzir o estresse interno e alcançar a adesão adequada do filme. Entre o substrato e a camada de *DLC* foi inserida uma subcamada de filme fino de silício amorfo hidrogenado, para melhorar a adesão [18].

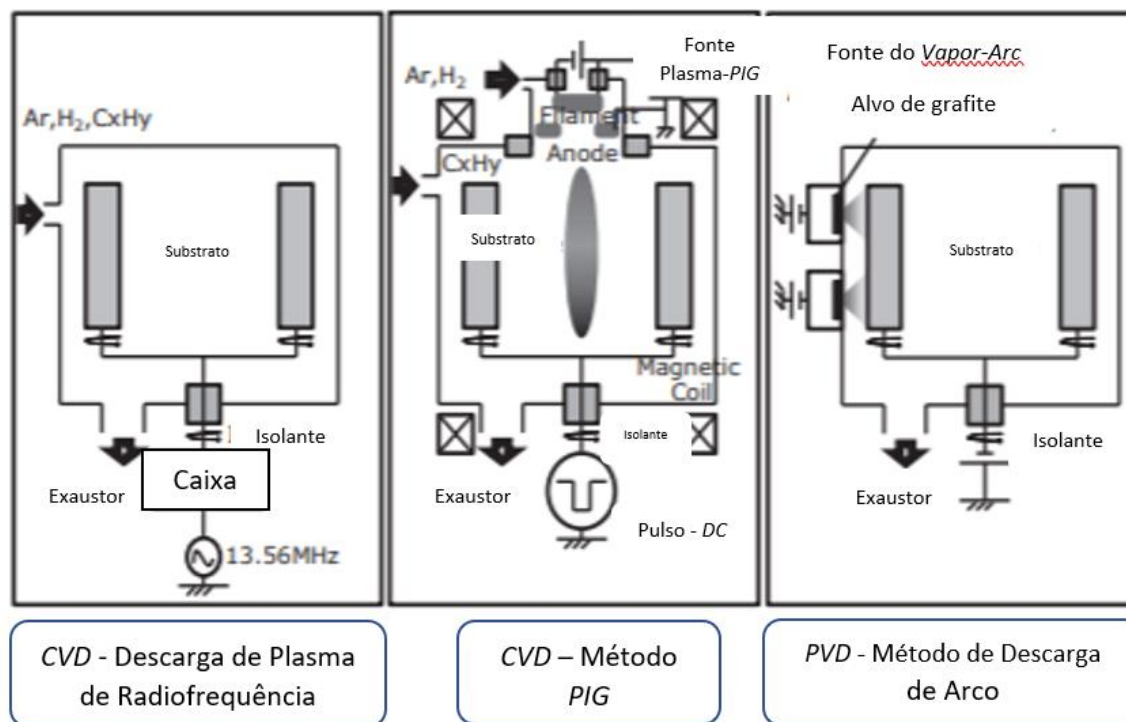
1.6 Deposição Química de Vapor Forçada por Plasma (*PECVD: Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition*)

As técnicas para realizar a deposição para produção de filmes *DLC* são normalmente divididas em dois tipos: Deposição de Vapor Físico (*PVD – Physical Vapor Deposition*) e Deposição Química de Vapor (*CVD – Chemical Vapor Deposition*). A técnica de *PVD* utiliza um sólido (grafite) como fonte de carbono e a técnica *CVD* utiliza um gás (um hidrocarboneto tal como o metano) [11]. Ainda, os métodos *PVD* são divididos em: deposição de arco, pulverização catódica e vapor de laser.[11]

Os métodos para *CVD* incluem radiofrequência (RF), descarga de corrente direta (*DC – Direct Current*), medidor de ionização *Penning* (*PIG – Penning Ionization Gas*), e métodos de autodescarga. A Figura 5 é um diagrama de conceito mostrando um esquema para o método de

CVD de descarga de plasma de RF (Radiofrequência), *CVD* pelo método *PIG*-plasma e arco *PVD*. [11]

Figura 5. Diagrama-Conceito mostrando métodos *CVD* e *PVD*.



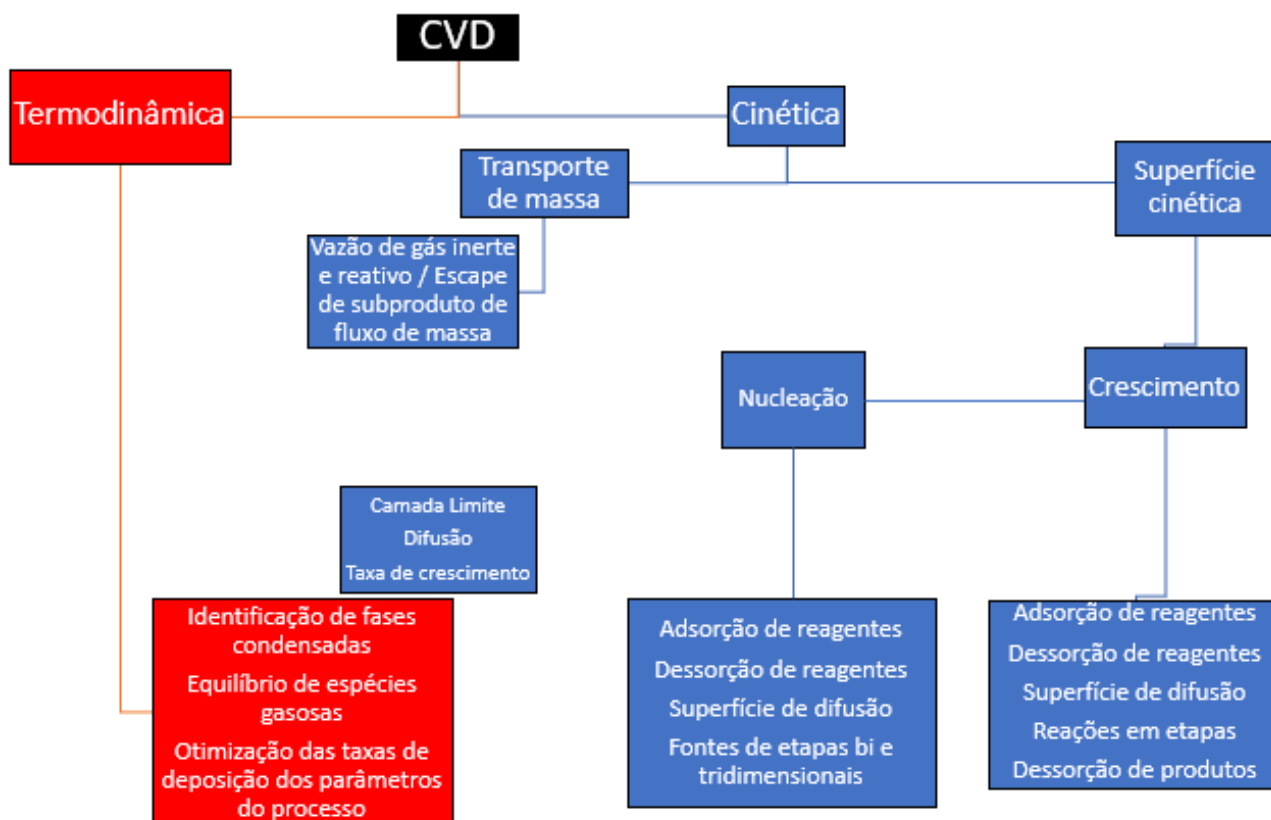
Fonte: Adaptado de Moriguchi et al (2016). [11]

A técnica de deposição utilizada nesse trabalho é a *PECVD* (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*). A deposição química a vapor intensificada por plasma (*PECVD*) é um processo de deposição química a vapor usado para depositar filmes finos de um estado gasoso (vapor) para um estado sólido em um substrato [11]. Reações químicas estão envolvidas no processo, que ocorrem após a criação de plasma dos gases reagentes. O plasma é geralmente criado por descarga de frequência de rádio (RF) (corrente alternada (*AC – Alternating Current*) ou corrente contínua (*DC – Direct Current*)) entre dois eletrodos [11], contudo nesse trabalho foi usado para geração e alimentação do plasma uma fonte DC pulsada (ADL, modelo GX100/800), com capacidade máxima de 10 KW de potência, tensão máxima de 800 V e 25 A de corrente limite [40]. A fonte está conectada a um gerador de pulso, da ADL, modelo SD 150, com potência máxima de 15 kW, 800V de tensão e 38 A de corrente máxima (frequência de pulso de 20kHz, com 48 μs on e 2 μs off)[41].

Os métodos para produzir *DLC* expondo um substrato à descarga de plasma de um gás de hidrocarboneto foram estudados na última metade da década de 1970 [11]. Os principais

métodos para gerar descarga em gás descomprimido incluem o método de descarga por corrente contínua (*DC*), método de descarga de radiofrequência e o método de descarga por corrente contínua pulsada [11]. Aplica-se uma potência de alta frequência ou uma diferença de potencial negativa no cátodo e o ânodo é mantido no potencial de base. Acetileno (C_2H_2) ou metano (CH_4) podem ser utilizados como gás. Um filme de *DLC* contendo hidrogênio é obtido pela emissão de uma espécie ativa, como íons e radicais, em plasma de gás na superfície do substrato, que é mantido em baixa temperatura [11]. Na Figura 6 é apresentado um diagrama mostrando, de forma geral, as etapas cinética e termodinâmica do processo *CVD*.

Figura 6. Diagrama mostrando o que ocorre em um processo *CVD*.

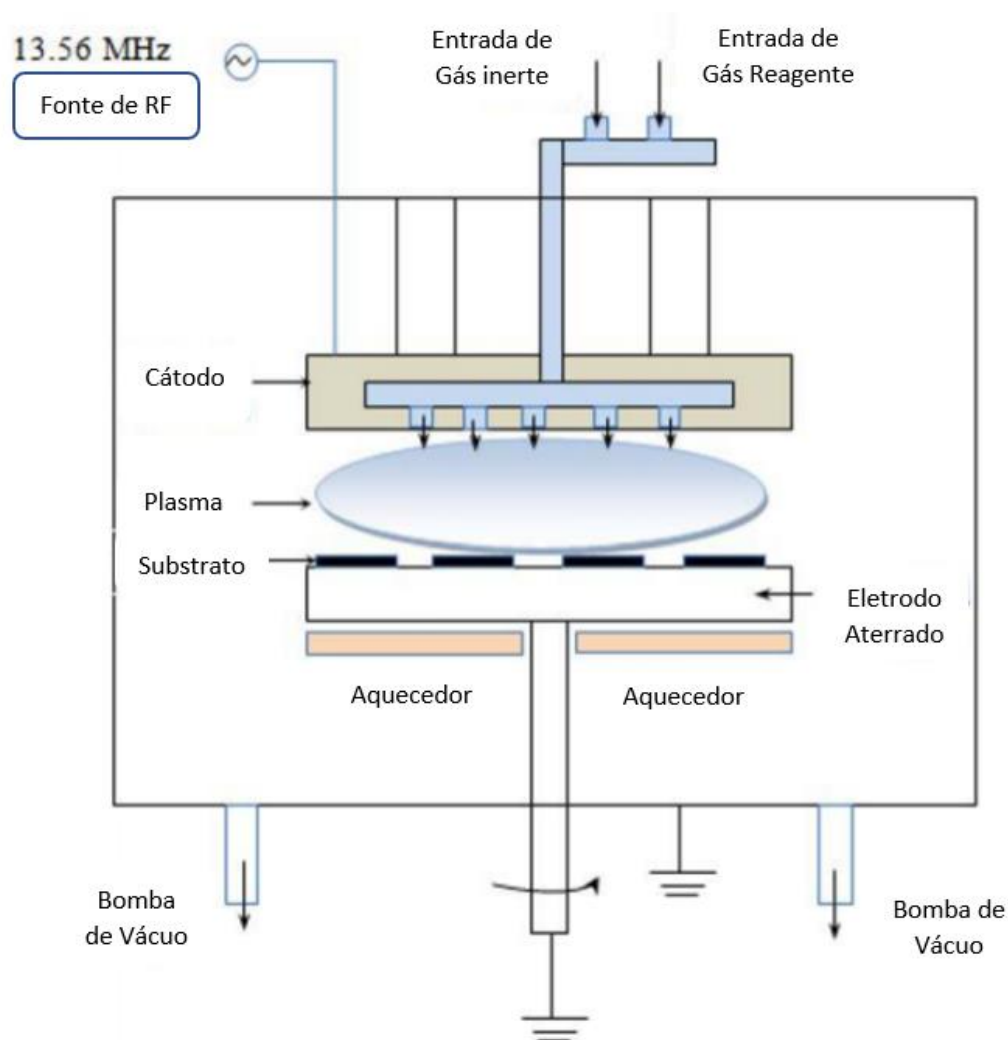


Adaptado de *Jain et al.* [8]

A Figura 6 descreve o princípio de funcionamento do *CVD* intensificado por plasma, processo no qual uma mistura de um gás inerte e gases reagentes é injetado entre o substrato base e o cátodo. Nesse momento, o gás inerte ioniza-se para formar um acoplamento capacitivo entre o substrato e o cátodo. Para isso, usou-se um gerador de pulso, da ADL, modelo SD 150, com potência máxima de 15 kW, 800V de tensão e 38 A de corrente máxima (frequência de pulso de 20kHz, com 48 μ s on e 2 μ s off)[40]. A ionização da molécula de gás inerte propicia

a dissociação do gás, que reagirá posteriormente com outras moléculas de gás ou com o material do substrato para formar um novo composto em sua superfície [12]. De acordo com *Jain et al.*, em pesquisa realizada em 2017, nenhum calor subsequente é gerado durante o processo. A temperatura durante o processo geralmente está na faixa de 250°C a 350°C, o que é bastante baixo em comparação com o processo *CVD* convencional [12]. Outra vantagem do *PECVD* é a formação de íons através do gás inerte que pode ser injetado no revestimento de filme fino. Esta questão se mostrou importante na cinética de crescimento, nucleação, tensão, estrutura e propriedades do material depositado [12].

Figura 7. Princípio de funcionamento do processo *PECVD*.



Fonte: Adaptado de *Jain et al.* [12]

Além das vantagens evidenciadas anteriormente, o *PECVD* possui relativa baixa temperatura de trabalho, deposição uniforme, boa deposição nos cantos, menor porosidade, boa

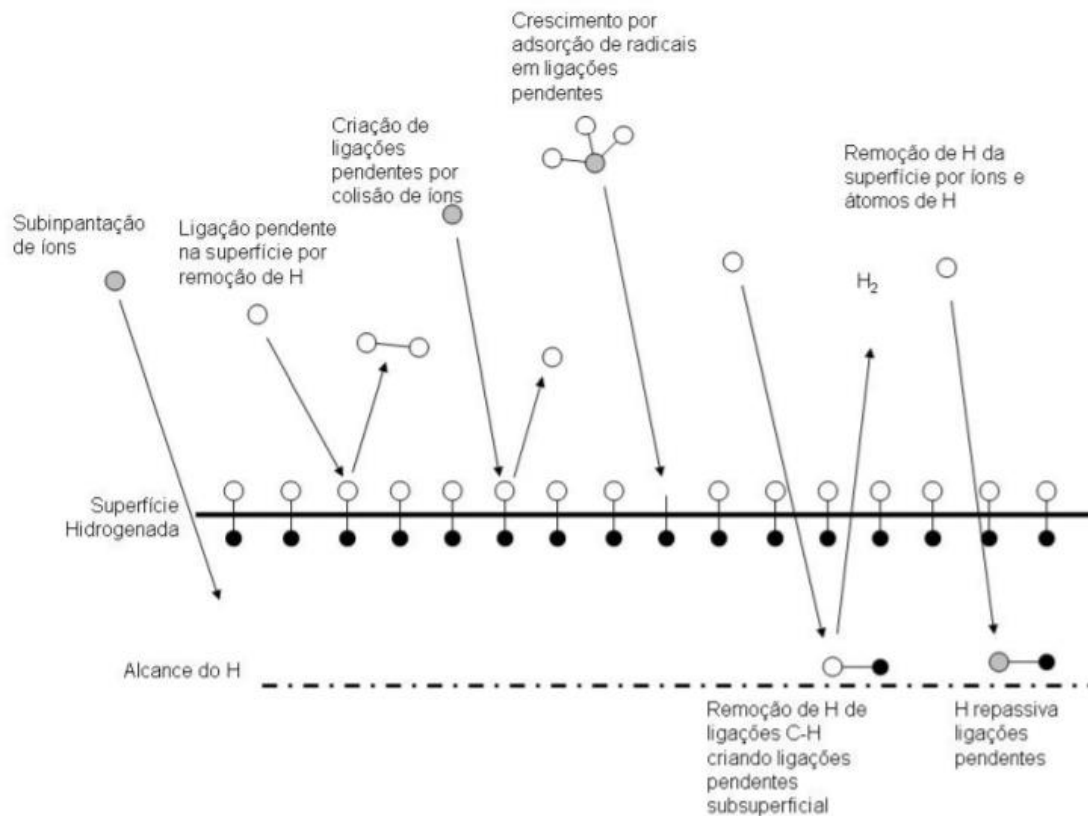
adesão ao substrato e maior flexibilidade para se trabalhar com diferentes materiais de deposição. Ainda, é possível notar uma melhora no controle dos parâmetros do processo *PECVD*, o que permite que o material depositado tenha uma melhor qualidade mecânica, química, elétrica, propriedades ópticas, estequiométricas e de tensões residuais [12]. Entre as desvantagens encontram-se a geração de subprodutos tóxicos, problemas ao tentar realizar a deposição de metais puros e equipamento de processo caro [12].

Os materiais normalmente depositados por esse método são: carboneto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4), dióxido de silício (SiO_2) e silício amorfo, sendo que o nitreto de silício (Si_3N_4) e o dióxido de silício (SiO_2) são comumente utilizados como materiais isolantes na fabricação de dispositivos eletrônicos [12]. O método de *PECVD* encontra várias aplicações em diferentes campos, como na micro eletromecânica de sistemas (MEMS) para melhorar as propriedades ópticas e mecânicas; para depositar materiais supercondutores, como nióbio-germânio (Nb_3Ge) e (CuMo_6S_8); para a deposição de semicondutores; para a deposição de filme de carbono semelhante a diamante (*DLC*), utilizado como revestimento antirreflexo, e para a deposição de filme fino de silicone microcristalino, utilizado em células solares.[12]

1.6.1 Mecanismos de deposição

Na deposição por *PECVD* existe uma dependência bastante clara entre a energia de bombardeio dos íons e a mistura da atmosfera precursora [23]. Para o melhor entendimento do processo de crescimento de filmes de a-C:H deve-se entender dois mecanismos: o de camada adsorvida e o de subimplantação iônica. Ambos estão presentes e ocorrem simultaneamente na deposição por *PECVD*.

Figura 8. Diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento de filmes a-C:H [23]



1.6.2 Mecanismo de subimplantação iônica

Nesse mecanismo, os íons colidem com a superfície do filme transferindo momento. Após essa colisão podem ocorrer novas colisões binárias entre os átomos do filme, desencadeando um rearranjo estrutural ou provocando um processo de erosão (*sputtering*) da superfície [23]. O processo de erosão propicia a formação de “ligações pendentes” (*dangling bonds*), que auxiliam na adsorção de radicais neutros.

Ocorrem então mudanças estruturais nos filmes devido a penetração dos íons até umas poucas camadas atômicas abaixo da superfície. Isso gera uma região de alta pressão localizada, favorecendo a formação de ligações sp³ [23].

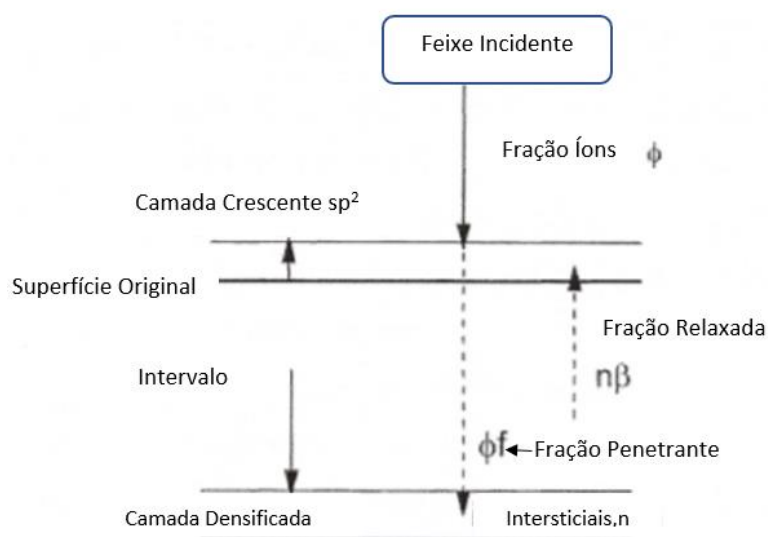
O aumento da densidade subsuperficial é importante para a formação das ligações sp³, como ocorre na formação de diamantes. Na Figura XX encontra-se um esquema para o processo de densificação por subimplantação iônica [23].

Os íons que atingem a superfície e possuem energia superior ao limiar de penetração podem penetrar diretamente ou forçar uma penetração indireta. Essa penetração ocorre pela colisão com os átomos da superfície nos espaços intersticiais, provocando um aumento localizado da densidade atômica e favorecendo a criação de ligações sp³. Os íons com energia

inferior ao limiar de penetração podem se incorporar ao filme mediante um processo de relaxação [23].

A energia dos íons é crítica e caso eles não possuam energia suficiente para penetrar na estrutura não ocorrerá a densificação e consequentemente uma menor quantidade de átomos de carbono com hibridização sp^3 se formará, resultando numa menor densidade. [23]

Figura 9. Esquema para a densificação por subimplantação.



Fonte: Adaptado de Costa (2005) [23]

1.6.3 Mecanismo de camada adsorvida

Neste mecanismo, segundo COSTA (2005), o radical formado pode ser adsorvido com maior ou menor probabilidade. Essa característica depende do coeficiente de adesão (stick) nas ligações pendentes encontradas na superfície do filme [23]. Essas ligações são criadas pela remoção de um átomo na superfície do filme, que pode ocorrer por erosão química ou pelo processo de bombardeio ao qual o filme se encontra submetido durante a deposição [23].

Os mecanismos de deposição ocorrem simultaneamente, e no caso do mecanismo de camada adsorvida, o bombardeio iônico, também responsável pela subimplantação, provoca o aparecimento de ligações pendentes [23].

1.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecida como *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), é baseada na aplicação de pequeno potencial de corrente alternada, frequentemente entre 5 mV à 20 mV, num intervalo de frequência de

aproximadamente 10 mHz à 100 kHz [29]. O equipamento mede a corrente de resposta como uma função da frequência.

O campo de interação entre o metal e o revestimento apresenta o comportamento resistivo de um capacitor, sendo representada por “C” e apresentando uma resistência elétrica elevada, R. Dessa forma, a impedância (Z) corresponde a:[29]

$$Z(w) = \frac{E_0 \text{sen}(wt)}{I_0 \text{sen}(wt + \phi)}$$

Sendo E_0 = amplitude do sinal;

w = frequência angular do sistema;

t = tempo;

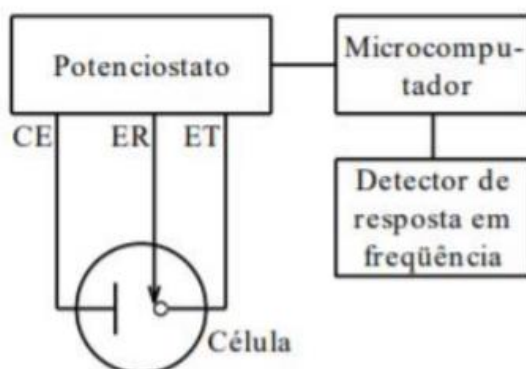
I_0 = resposta do sistema;

ϕ = ângulo de fase;

Segundo Wolynech (2003), a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica se caracteriza por ser bastante viável pois apresenta as seguintes vantagens: a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e a possibilidade de medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.[30]

O processo de espectroscopia de impedância eletroquímica é realizado através de aparelhos eletrônicos que são chamados de potenciostato/galvanostato [30]. Abaixo é mostrado o princípio básico de funcionamento.

Figura 10. Desenho esquemático de um arranjo experimental para realizar as medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos.



Fonte: Wolynech, 2003 [30]

Após a devida verificação do potencial de circuito aberto, uma corrente alternada de frequência conhecida deverá ser aplicada ao eletrodo de trabalho (ET) pelo potenciostato. Em seguida, a resposta dada pelo eletrodo será recebida pelo detector de resposta e será enviada até o microcomputador para que haja o devido processamento. Na figura acima, CE representa o contra eletrodo e ER representa o eletrodo de referência.[30]

2 MATERIAIS UTILIZADOS

Atualmente existem numerosos estudos sobre as aplicações de revestimentos a base de *DLC* em substratos [5][6][20].

Figura 11. Busca realizada no *Web of Science* - *DLC e alloys Al*

The screenshot displays the Web of Science search results for the query "DLC alloys Al". The results are sorted by relevance, showing 144 total results. Two results are visible:

- Result 1:** "Investigation of tribological behaviour of DLC coating on hyper-eutectic Al-Si alloys, a review" by Mallickwarao, RND and Kumar, JN, 2019, with 56 references.
- Result 2:** "Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating" by Wu, GS, Dai, H, Li, J, Wang, AT, Dec 15 2010, with 57 citations and 41 references.

The interface includes filters for publication years (2018-2021) and quick filters like Review Articles, Early Access, and Open Access.

Fonte: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/28d82b6e-9fdd-4a81-960a-2b6dfa19d021-1c5ae337/relevance/1>

É possível encontrar artigos e teses [16] sobre a utilização de técnicas de *PECVD* para a deposição de *DLC*, sendo que a grande parte das citações estão em documentos científicos que estudam a aplicação de filmes de *DLC* depositados via *PECVD* para revestimento protetor em discos, cabeçotes e controles deslizantes [23]. Também são encontradas diversas citações em artigos referentes as melhorias das propriedades do filme de *DLC* no qual é adicionado silício, realizada a dopagem do *DLC* ou feita a deposição em substratos poliméricos e em aço inoxidável [28].

No entanto, foram encontrados poucos trabalhos que exploram a aplicação de *DLC* em ligas metálicas para utilização como placas bipolares em células de combustível do tipo *PEM*, o que evidencia a necessidade de mais estudos nessa área. Usando o Web of Science, foram encontrados 11 resultados para “*Bipolar Plates DLC*”, por exemplo.

Figura 12. Pesquisa no *Web of Science* – *Bipolar Plates DLC*

The screenshot shows the Web of Science interface with the search term 'Bipolar Plates DLC' entered. The results page displays 11 results from the Web of Science Core Collection. The left sidebar includes filters for 'Quick Filters' (Open Access: 4) and 'Publication Years' (2021: 2, 2020: 2, 2019: 1, 2018: 1, 2017: 1). The main results list shows two entries:

- Study on conductivity and corrosion resistance of N-doped and Cr/N co-doped DLC films on bipolar plates for PEMFC**
Dong, HM; He, S; Sun, DE
Dec 2020 | DIAMOND AND RELATED MATERIALS 110
In order to obtain films with good conductivity and high corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) bipolar plate applications, N-doped and Cr/N co-doped diamond-like carbon (DLC) were deposited on stainless steel 316L and silicon wafer with constant nitrogen flow rate (4 sccm) and different Cr target power (0, 60, 90, 120 W). The electrical properties and corrosion resistance of the uncoated stainless steel ... [Show more](#)
12 Citations, 41 References
- Synthesis and Ex-Situ characterizations of diamond-like carbon coatings for metallic bipolar plates in PEM fuel cells**
Alaebour, J; Shahgaldi, S; Li, JG
Mar 16 2021 | INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 46 (19), pp.11059-11070
Metallic bipolar plates can significantly increase the power density of polymer electrolyte membrane fuel cells; however, they require corrosion-protection coatings with desirable physical and chemical properties. In this study, diamond-like carbon (DLC) film coatings are investigated as such coatings
2 Citations, 63 References

Fonte: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/d2b07221-0fa3-4b3c-98dc-c65f9c336bc3-1c5ab1f7/relevance/1>

Especificamente para a liga de alumínio AA6061, que apresenta propriedades muito interessantes e possui diversas aplicações na indústria aeronáutica e automotiva, não foi encontrada diversidade de estudos para sua aplicação em células combustíveis.

Figura 13. Pesquisa no *Web of Science* – *AA6061 Bipolar* – 8 resultados.

The screenshot shows the Web of Science interface with the search term 'AA6061 Bipolar' entered. The results page displays 8 results from the Web of Science Core Collection. The left sidebar includes filters for 'Quick Filters' (Open Access: 3) and 'Publication Years' (2019: 1, 2018: 2, 2017: 1, 2014: 1, 2013: 2). The main results list shows two entries:

- Surface Modification of Aluminum Alloy 6061 for Bipolar Plate Application: Adhesion Characteristics and Corrosion Resistance**
Gutierrez, AGG; Sebastian, P; Baron, A
Apr 2018 | INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE 13 (4), pp.3958-3969
Surface modification studies on aluminum alloy 6061 (AA6061) to improve the surface properties of metallic bipolar plates in fuel cells are presented in this work. The surface of AA6061 was treated first by the electroless process to get a Ni-P coating (AA6061/Ni-P), after that a gold layer was coated by PVD on the modified surface (AA6061/Ni-P/Au). The chemical composition and the roughness variation of the surface during the electroless ... [Show more](#)
8 Citations, 25 References
- Numerical-experimental investigations on the manufacturing of an aluminium bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells by warm hydroforming**
Palumbo, G and Piccinini, A
Oct 2013 | INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED MANUFACTURING TECHNOLOGY 69 (1-4), pp.731-742
18 Citations, 27 References

Fonte: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/3c83bb28-529f-4c61-84ed-faf6aaf0eb90-1c5b1ef1/relevance/1>

2.1 Materiais utilizados

Nesse trabalho foram utilizados substratos de alumínio, especificamente feitos da liga AA6061, que possui a composição dada na Tabela 2:

Tabela 2. Composição nominal da liga AA6061

Elemento	Mg	Fe	Ti	Si	Mn	Zn	Cu	Cr	Al
% (peso)	0.9	0.33	0.02	0.62	0.06	0.02	0.28	0.17	97.6

Fonte: *The Aluminium Association* [34]

A liga de alumínio 6061 (AA6061) é uma liga endurecida por precipitação, contendo magnésio e silício como seus principais elementos de liga. Possui boas propriedades mecânicas e exibe boa soldabilidade. É uma das ligas de alumínio mais comuns para uso geral.[6]

Diferentes tratamentos térmicos para essa liga controlam o tamanho e a dispersão do siliceto de magnésio (Mg_2Si) precipitado no material. Os tamanhos dos contornos de grãos também mudam, mas não têm um impacto tão importante na resistência quanto os precipitados [6]. Os tamanhos dos grãos podem mudar várias ordens de grandeza com base na tensão e podem ter grãos tão pequenos quanto algumas centenas de nanômetros, mas normalmente eles possuem de alguns micrômetros a centenas de micrômetros de diâmetro [6]. As fases secundárias de ferro, manganês e cromo ($Fe_2Si_2Al_9$, $(Fe,Mn,Cr)_3SiAl_{12}$) frequentemente se formam como inclusões no material [4]. É utilizada em aplicações estruturais, como peças de aeronaves, assim como em engrenagens e eixos, partes de mísseis e peças do setor automotivo. [6]

2.2 Preparação dos substratos

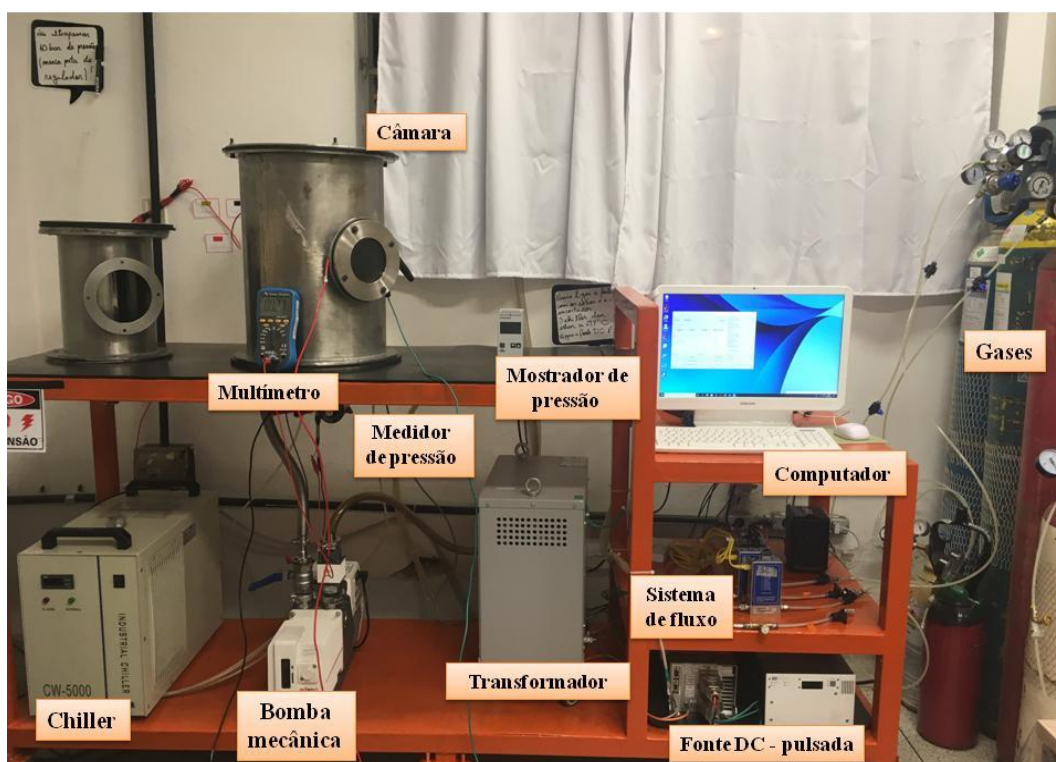
Após a conformação dos substratos, a superfície foi lixada com lixas d'água (#400, #600 e #1200). Em seguida foi realizado o polimento com pasta de diamante de granulometria de 9 μm e 3 μm , e então realizado o polimento com sílica coloidal de granulometria 0,04 μm . Essa preparação foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Nuclear da Universidade de São Paulo (PMT-USP)

2.3 Deposição do filme de DLC

A técnica utilizada para a deposição foi a *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD). A deposição do filme de silício amorfo hidrogenado teve como objetivo formar uma camada intermediária fina que melhora a adesão entre o filme *DLC* e o substrato AA6061. O precursor utilizado foi o hexametildisiloxano (70% de HMDSO).

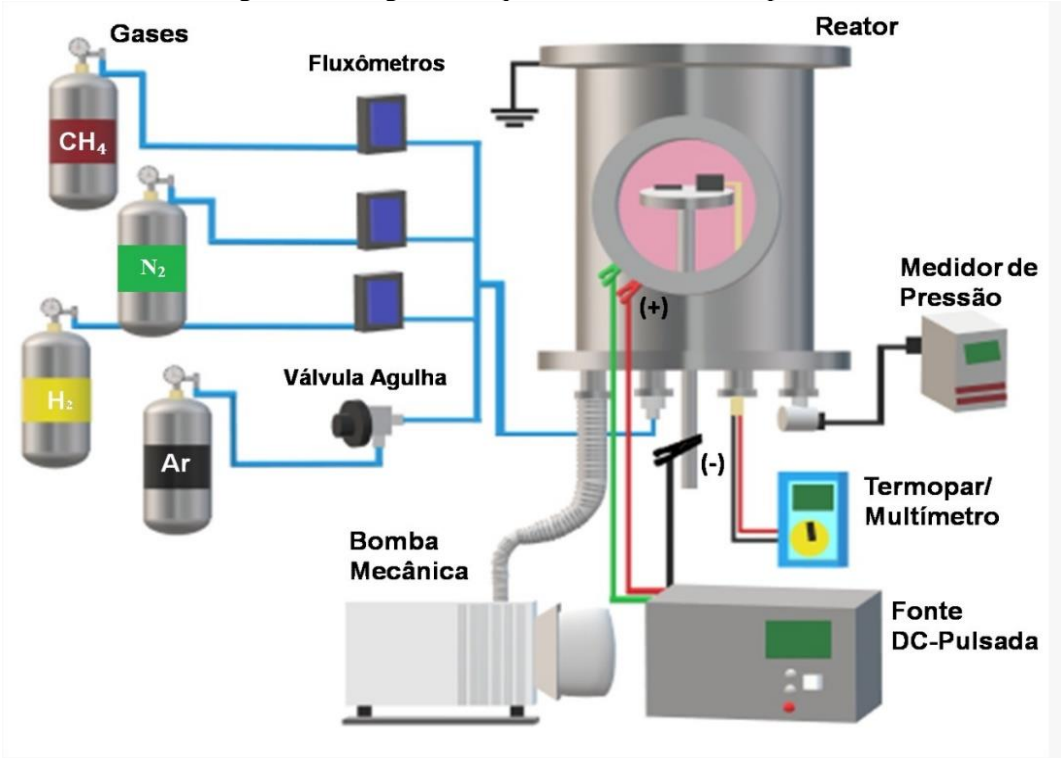
As amostras de alumínio da liga 6061 foram polidas e realizou-se uma limpeza com detergente e álcool isopropílico em ultrassom. Após a limpeza, as amostras foram acopladas no interior do reator a plasma e tratadas por deposição de filme fino de *DLC* e *DLC-N*, no Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície (LabTES) da Fatec Sorocaba. Os tratamentos foram realizados no reator de tratamento a plasma mostrado na Figura 11. Na Figura XX está o diagrama esquemático do reator utilizado.

Figura 14. Sistema de tratamento de superfície PECVD [46]



Fonte: Adaptado de CRUZ (2018) [46]

Figura 15. Diagrama Esquemático do Reator à plasma



Fonte: Almeida (2021) [42]

O esquema acima exemplifica a composição de um equipamento usado em laboratório para deposição do filme de *DLC*. O reator utilizado é de aço inoxidável, sendo que o sistema de tratamento possui equipamentos auxiliares, uma bomba mecânica rotativa, um mostrador de pressão e um medidor de pressão [30]. Abaixo está a tabela XX, que sintetiza as características do equipamento:

Tabela 3. Características do equipamento utilizado para deposição dos filmes de *DLC*

	Material	Dimensões	Pressão	Marca e Modelo	Especificações
Reator	aço inoxidável	altura: 500 mm diâmetro: 450 mm	-		
Bomba Mecânica	-	-	-	Pascal 2021SD Adixen Pfeiffer	
Sensor de pressão	-	-	10 ⁻⁴ a 10 ³ mbar	Pirani TPR 270 Active Line Pfeiffer	
Unidade de Controle	-	-	5x10 ⁻¹¹ a 5.5x10 ⁴ mbar	TPG261	
Fluxometro Gás	-	-	-	Masflow multigás MKS	

Termopar	-	-	-	K	
Multímetro	-	-	-	Minipa Digital ET2231A	
Fonte DC Pulsada	-	-	-	ADL GX100/800	10 KW 800 V (máx.) e 25 A (limite)
Gerador de Pulso	-	-	-	ADL SD 150	15 kW, 800V, 38 A e 20kHz

Fonte: Almeida 2021 [32]

Descrição do equipamento:

- Câmara do reator em aço inoxidável, com diâmetro de 450 mm e altura de 500 mm.
- Bomba mecânica da série Pascal-SD, modelo 2021SD, marca Adixen, da Pfeiffer.
- Sensor tipo Pirani, PFEIFFER Modelo TPR 270, da série ActiveLine, com faixa de medição de 10^{-4} a 10^3 mbar, contendo uma unidade de medida e controle TPG261, com faixa de medida de 5×10^{-11} a 5.5×10^4 mbar, para medição da pressão de vácuo e a entrada dos gases no tratamento.
- Três fluxômetros Masflow multigás MKS compõem o sistema de fluxo, com software controlador do fluxo.
- Termopar do tipo K com multímetro Minipa Digital ET2231A conectado a uma amostra furada posicionada no eletrodo inferior do sistema de tratamento para a determinação mais próxima possível da temperatura de tratamento.
- Fonte DC pulsada (ADL, modelo GX100/800), com capacidade máxima de 10 kW de potência, tensão máxima de 800 V e 25 A de corrente limite, para geração e alimentação do plasma.
- Gerador de pulso, da ADL, modelo SD 150, com potência máxima de 15 kW, 800V de tensão e 38 A de corrente máxima (frequência de pulso de 20kHz, com 48 μ s on e 2 μ s off), conectada a fonte.
- O sistema de alimentação é controlado por um software próprio da ADL (Master-Software for ADL Profibus, RS232 and RS485-Slaves – Version: 1.0.0.6).

Após o procedimento de preparação e limpeza das amostras elas são posicionadas no eletrodo inferior do sistema (catodo), aplicando-se a carga negativa e na câmara de inox (anodo - aterrado), no qual é aplicada uma carga positiva.

Em seguida o sistema de deposição é iniciado e a bomba a vácuo é ligada. A pressão diminui até se estabilizar por alguns minutos, atingindo aproximadamente $4,5 \times 10^{-2}$ torr.

Os processos de tratamento são realizados no sistema a vácuo, sob temperatura e pressão controlada. O resfriamento das amostras após tratamento ocorre também sob vácuo, dentro da câmara de tratamento.

2.3.1 Deposição

Após atingir vácuo, é feita a limpeza por ablação a plasma com argônio e hidrogênio. Essa limpeza tem a função de remover óxidos e impurezas da superfície a ser tratada, pois esses materiais dificultam a formação e adesão da camada do filme *DLC* [41]. Para isso, utilizou-se como parâmetro de deposição a mistura de gases 50% de argônio e 50% de hidrogênio, com pressão de 1 torr, durante 1 hora, em uma tensão de 230 V.

Após a limpeza foi feita a deposição de um filme de silício amorfo hidrogenado, com objetivo de formar uma intercamada para melhorar a adesão entre o filme *DLC* e o substrato [44] [45], utilizando como precursor o hexametildisiloxano (70% de HMDSO), que foi adicionado ao reator juntamente com 30 % de argônio, durante 15 minutos. A pressão total foi de 1×10^{-1} Torr, com tensão aplicada de 500 V.

Foram realizadas as deposições dos filmes de a-C:H (*DLC*):

i - Utilizando gás com composição de 90% de metano e 10 % de argônio, com pressão de $4,5 \times 10^{-1}$ Torr e aplicando uma tensão de 650V por 2 horas.

Foram realizadas as deposições dos filmes de a-C:H(N) (*DLC-N*):

ii - Utilizando gás com composição de 70% de metano e 30% de nitrogênio, com pressão de $5,0 \times 10^{-1}$ torr por 2 horas, variando a tensão de um tratamento para o outro de 500 V e 650 V.

Tabela 4. Parâmetros de deposição do filme *DLC* em liga de alumínio 6061

	Mistura de Gases	Duração	Tensão
1 - Limpeza por ablação a plasma	50% Ar + 50% H ₂	1 h	230 V
2 - Filme de Silício Amorfo Hidrogenado	70% HMDSO + 30% Ar	15 min	500 V
3 - Filme de DLC	90% CH + 10% Ar	2 h	650 V

Fonte: autor

Tabela 5. Parâmetros de deposição do filme *DLC-N* em liga de alumínio 6061

	Mistura de Gases	Duração	Tensão
1 - Limpeza por ablação a plasma	50% Ar + 50% H ₂	1 h	230 V
2 - Filme de Silício Amorfo Hidrogenado	70% HMDSO + 30% Ar	15 min	500 V
3 - Filme de DLC	70% CH + 30% N	2 h	500V e 650 V

Fonte: autor

2.4 Caracterização dos filmes finos de *DLC* e *DLC-N*

A caracterização dos filmes depositados no substrato de alumínio se deu através dos seguintes métodos:

- Ensaio de polarização potenciodinâmica;
- Ensaio eletroquímico de impedância;
- Micrografias obtidas pelo MEV (Microscopia eletrônica de varredura).

2.4.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Para esse ensaio foi utilizado um intervalo dos valores de potencial de -0,5 V e 1,5 V, com taxa de varredura de 1 mV/s.

As medidas eletroquímicas convencionais (polarização e impedância) foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da marca *Gamry – Reference 600+*. Foi utilizado o eletrodo de referência de Ag/AgCl e como contra eletrodo um fio de platina. Como eletrólito foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 M.

Tabela 6. Parâmetros e valores utilizados nos ensaios eletroquímicos.

Parâmetros	Dados
Eletrodo de Referência	Ag/AgCl
Area de amostra	0,2827 cm ²
Perturbação AC (EIS)	15 mV (rms)
Faixa de Frequência (EIS)	10 ⁻² Hz a 10 ⁵ Hz
Faixa de Potencial (POT)	-0,5V vs. OCP a 1,5V vs. OCP (1 mV/s)

2.4.2 Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIS)

Para esse ensaio foi utilizado um intervalo dos valores de potencial de -0,2 V e 1,5 V, com taxa de varredura de 1 mV/s.

O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato da marca *Gamry – Reference 600+*. Foi utilizado o eletrodo de referência de Ag/AgCl e como contra eletrodo um fio de platina. Como eletrólito foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 0,5 M.

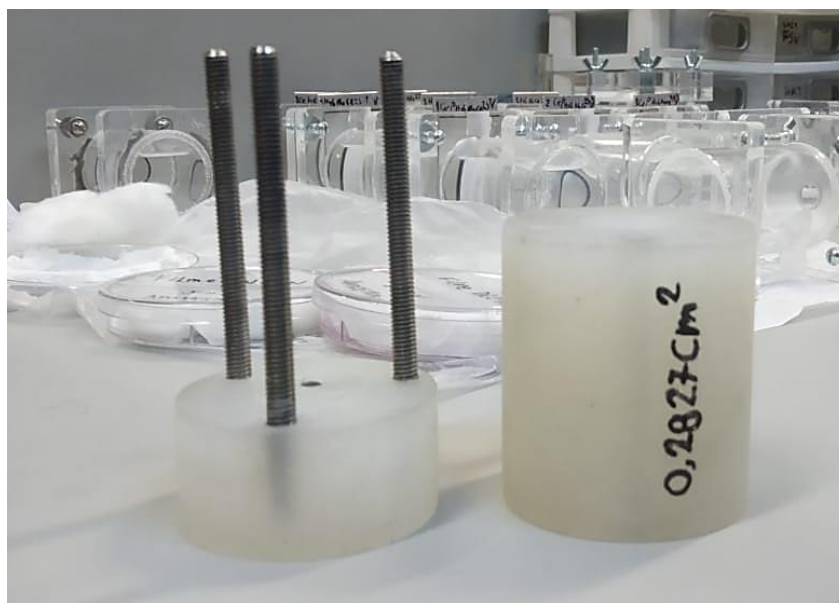
Abaixo estão as imagens da montagem da célula de corrosão utilizadas:

Figura 16. Célula de Corrosão, desmontada, vista de cima



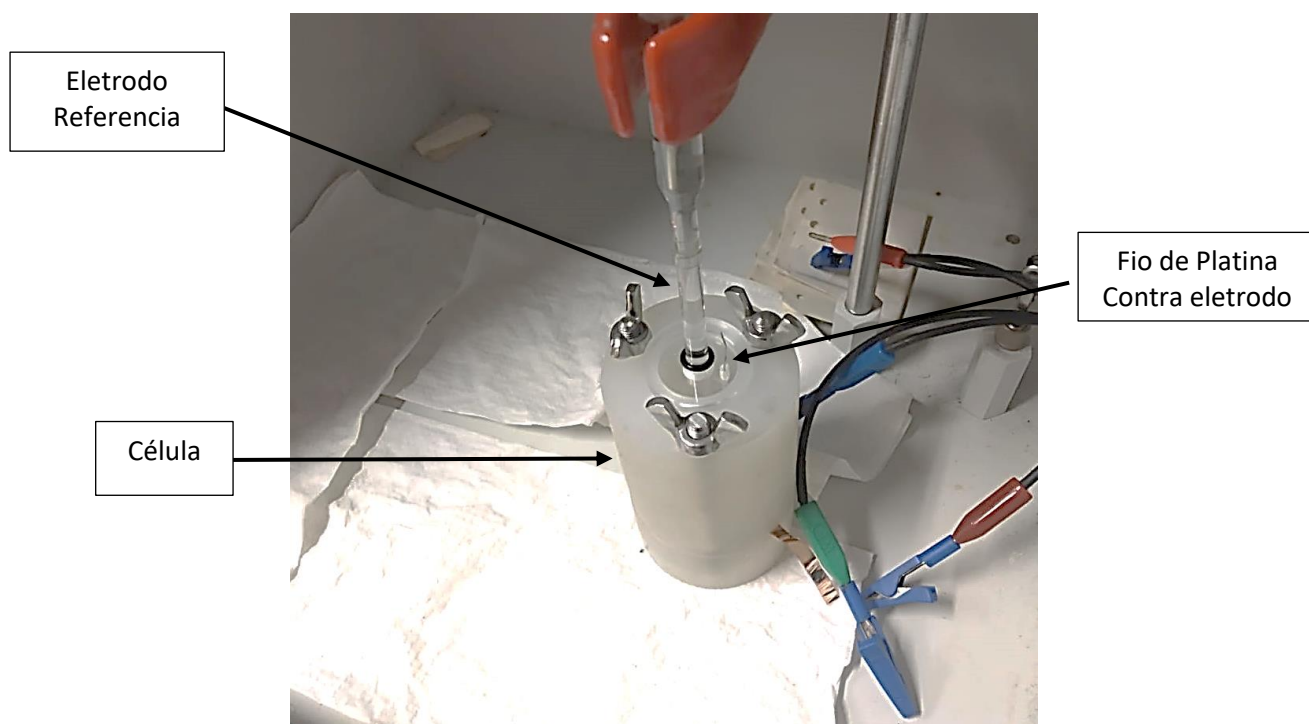
Fonte: o autor

Figura 17. Célula de Corrosão, desmontada, vista frontal



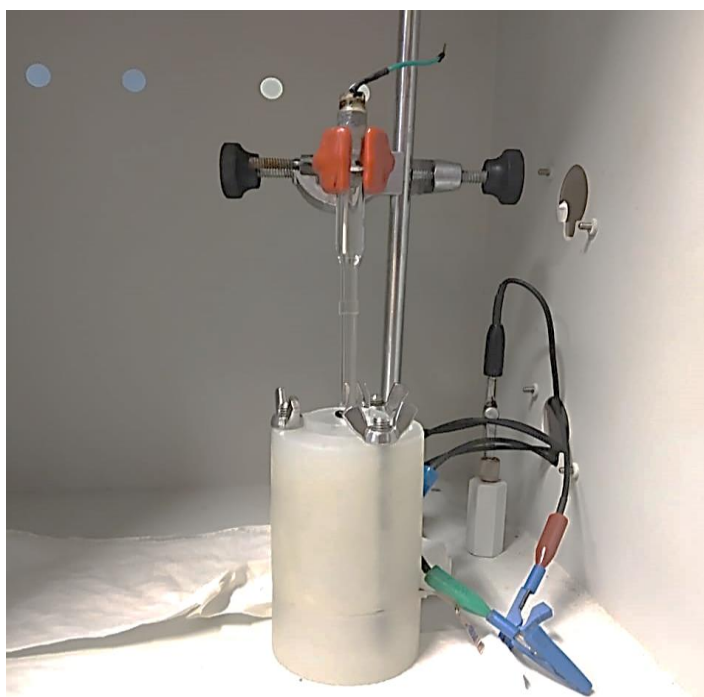
Fonte: o autor

Figura 18. Célula de Corrosão, montada, vista de cima



Fonte: o autor

Figura 19. Célula de Corrosão, montada, vista frontal



Fonte: o autor

2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas nas superfícies das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos. A solução eletrolítica buscou simular o ambiente corrosivo de uma célula combustível do tipo *PEM* (*Próton Exchange Membrane*). As imagens analisadas foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (*vCD*) e por elétrons secundários (*ETD*). O microscópio utilizado é do modelo Inspect-50 e marca FEG, que está localizado no LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Nuclear da Escola Politécnica da USP (PMT-EPUSP). Esse microscópio possui um analisador de raios X por dispersão de energia (EDS/EDX) acoplado, o que permitiu a microanálise química semiquantitativa dos elementos metálicos.

A distância de trabalho aplicada foi de 10mm, a voltagem de aceleração é de 20 kV, para o substrato de AA6061, e 5kV para as amostras recobertas com *DLC* e *DLC-N*. A operação se deu em modo de alto vácuo (*HV*).

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Eletroquímica

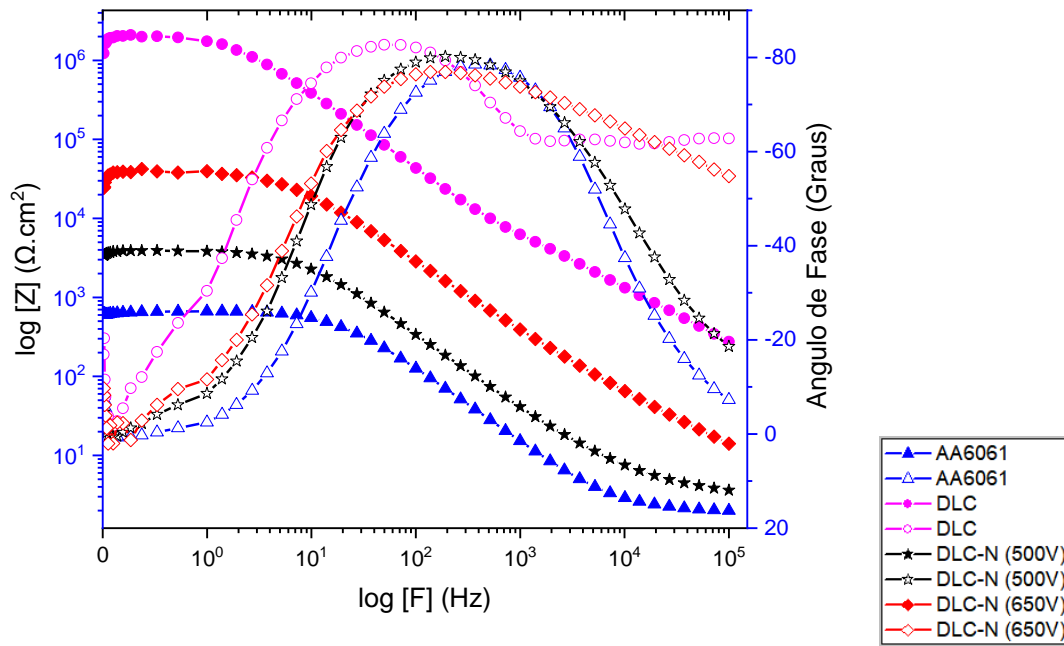
Foram realizados os ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

O sistema eletroquímico pode ser simplificado como um conjunto capacitor/indutor/resistor, e a variação de comportamento em função da frequência poderá evidenciar os mecanismos eletroquímicos. Os resultados estão sendo apresentados através de três tipos de gráfico. O primeiro, usualmente denominado gráfico de *Nyquist*, relaciona a parcela imaginária da impedância com a parcela real. Os outros dois tipos de gráficos são usualmente denominados gráficos de *Bode*, relacionando o módulo da parte real da impedância com a frequência e relacionando o ângulo de fase com a frequência, em escala logarítmica. Nos gráficos apresentados nesse trabalho, os dois tipos de gráficos de *Bode* estão representados nas mesmas imagens.

Abaixo são apresentados os gráficos obtidos, comparativamente, de cada amostra analisada.

- a) Gráficos de *Bode* comparativos dos dados obtidos na caracterização eletroquímica, para as amostras de *DLC*, *DLC-N* (500V), *DLC-N* (650V) e a liga AA6061 (substrato)

Gráfico 2. Gráfico de *Bode*, que relaciona o módulo da impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) com a frequência e o ângulo de fase com a frequência (Hz). O ângulo de fase está variando entre +20 e -80 graus. Impedância e frequência estão em escala logarítmica



- b) Gráficos de *Nyquist* comparativos dos dados obtidos na caracterização eletroquímica, para as amostras de *DLC*, *DLC-N* (500V), *DLC-N* (650V) e a liga AA6061 (substrato)

Gráfico 3. Gráfico de *Nyquist*, relacionando a parte imaginária da impedância com a parte real, comparando as amostras de *DLC* com o substrato

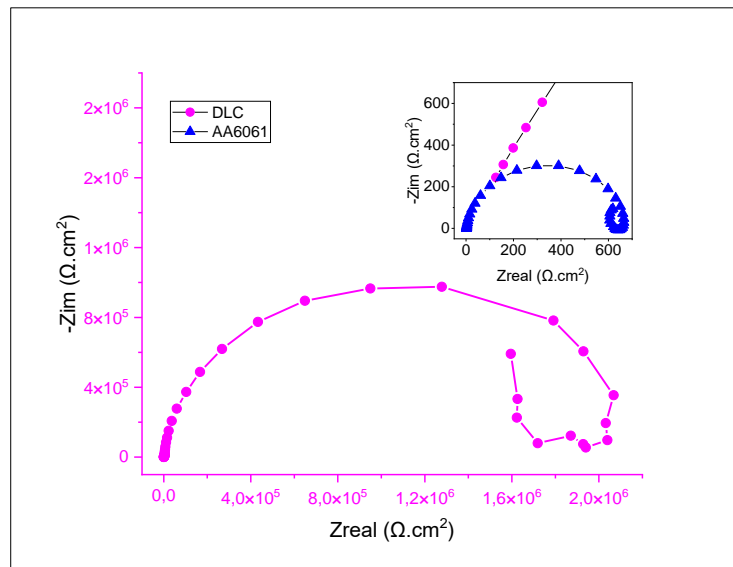


Gráfico 4. Gráfico de *Nyquist*, relacionando a parte imaginária da impedância com a parte real, comparando as amostras de *DLC-N (500V)* com o substrato

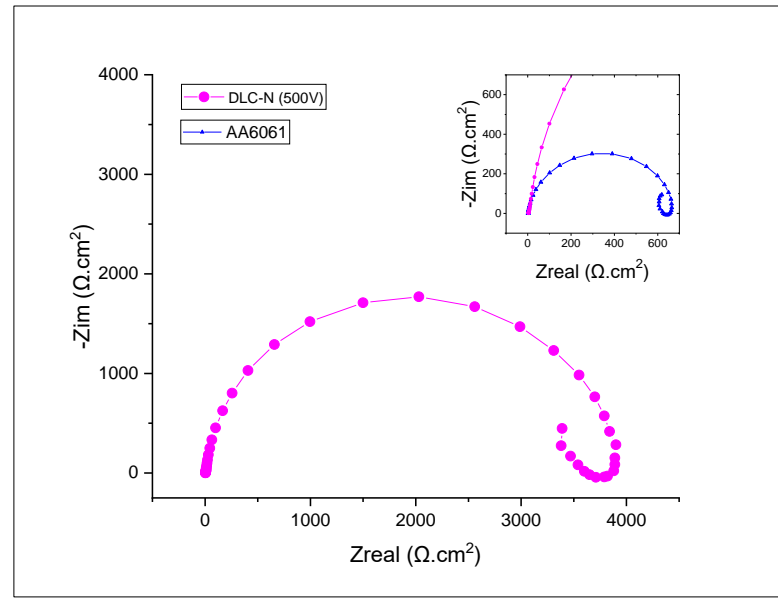
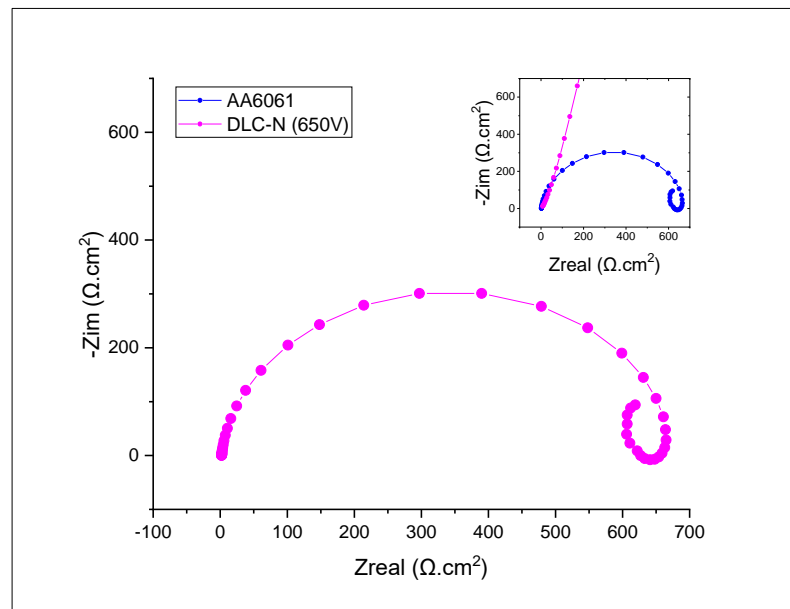
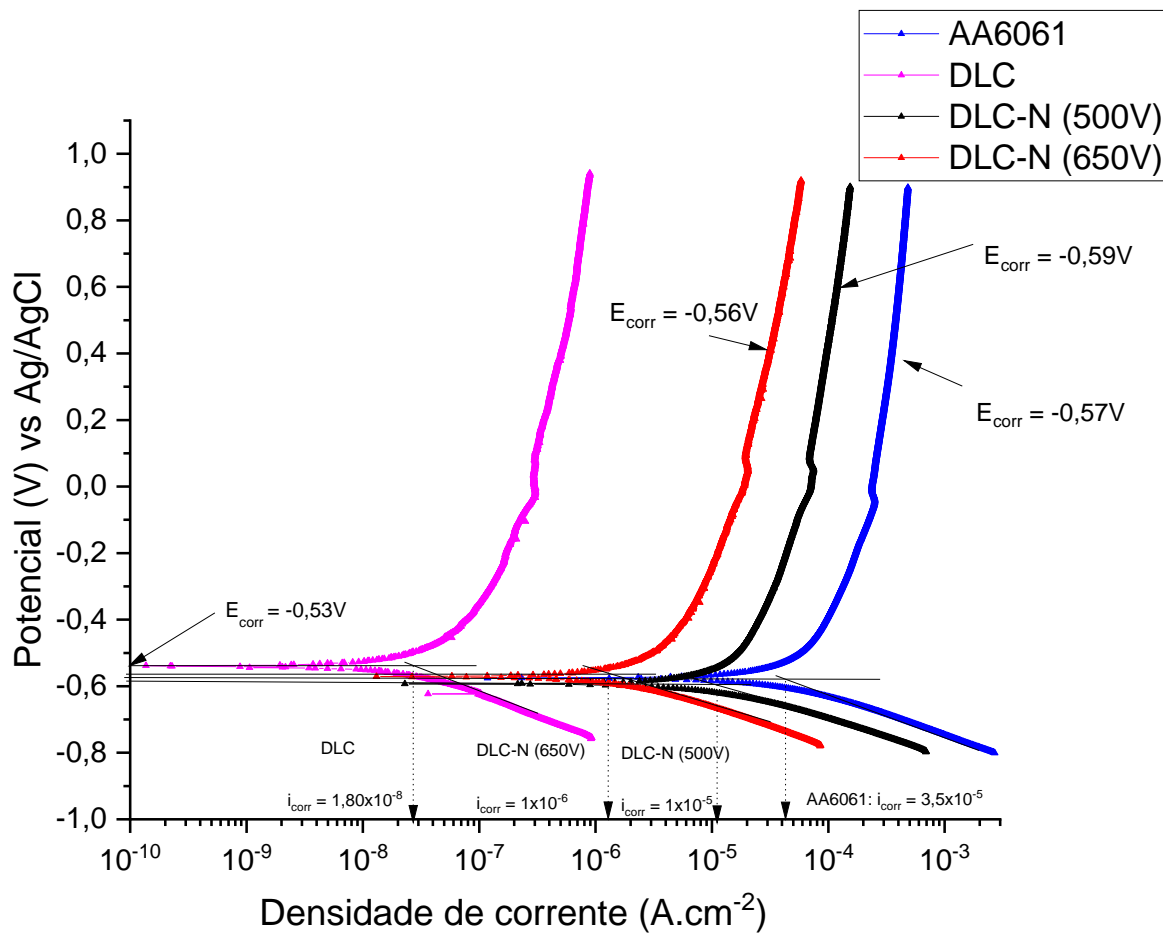


Gráfico 5. Gráfico de *Nyquist*, relacionando a parte imaginária da impedância com a parte real, comparando as amostras de *DLC-N (650V)* com o substrato



- c) Curvas de polarização comparativas dos dados obtidos na caracterização eletroquímica, para as amostras de *DLC*, *DLC-N* (500V), *DLC-N* (650V) e a liga AA6061 (substrato)

Gráfico 6. Curvas de polarização. A extrapolação da parte catódica ao se encontrar com a reta horizontal que indica o potencial de corrosão (E_{corr}) leva a ao valor da densidade de corrente de corrosão, conforme indicado no gráfico.



3.1.1 Resultados da análise microestrutural

As micrografias obtidas estão divididas e descritas abaixo:

a) Liga AA6061, sem recobrimento.

i) Micrografias, por elétrons retro espalhados, da região do substrato antes de ocorrerem os ensaios eletroquímicos:

Figura 20: Micrografia I do substrato AA6061. Magnitude: 250X

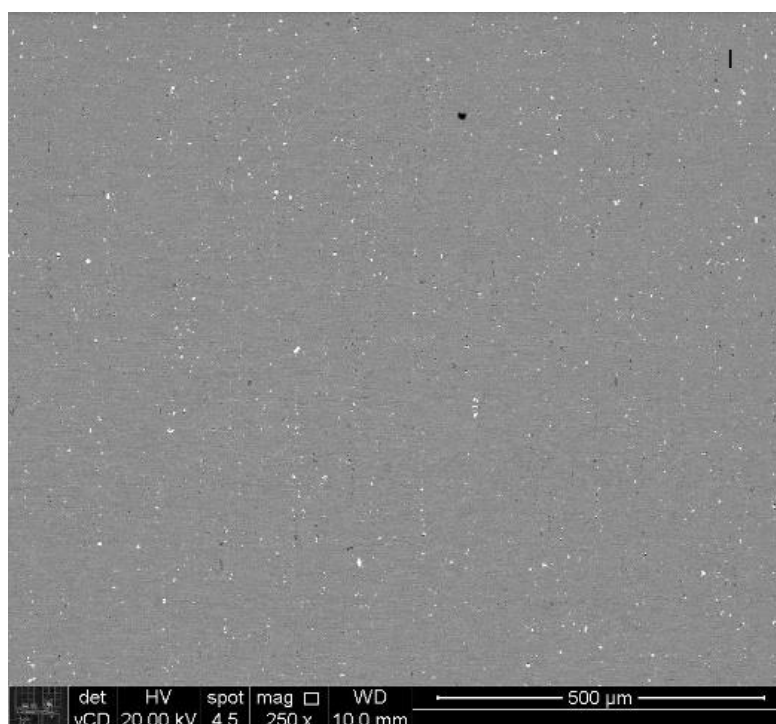


Figura 21: Micrografia II do substrato AA6061. Magnitude: 1000X

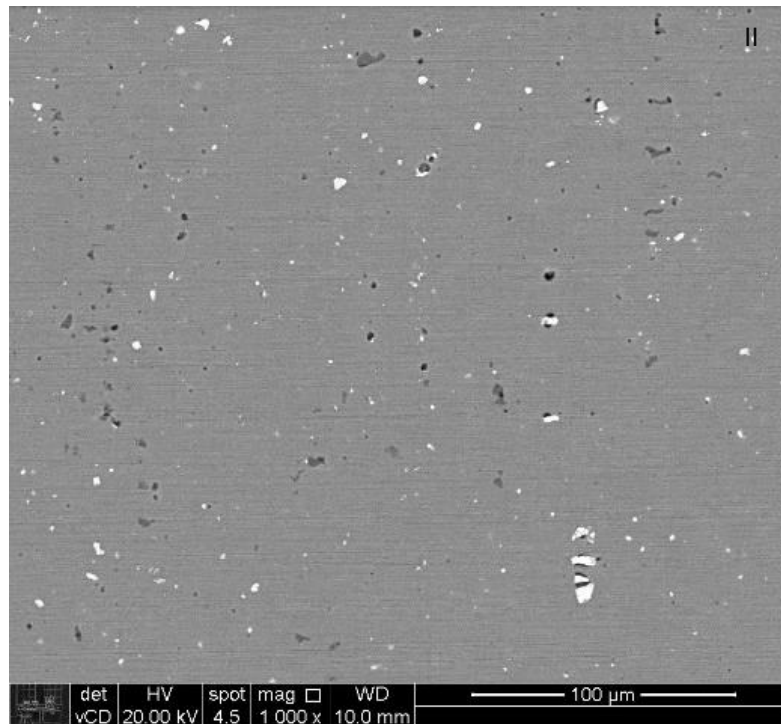
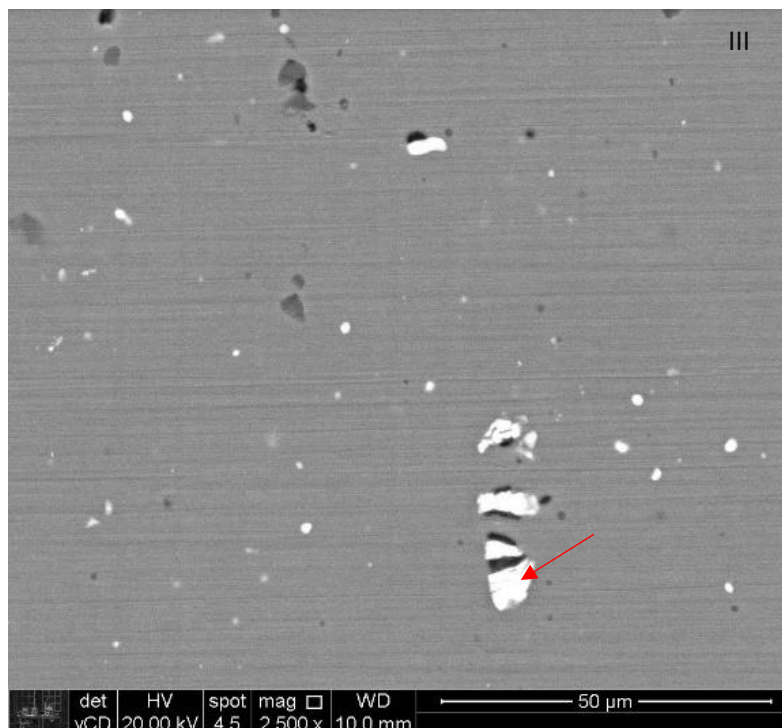


Figura 22: Micrografia III do substrato AA6061. Magnitude: 2500X



O ponto indicado pela seta vermelha sugere que na fabricação da liga se formou um intermetálico. Como as partículas de intermetálicos possuem tamanho maior que as partículas de endurecimento, essa seria uma justificativa possível para defini-los como

intermetálicos. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 250X; II – 1000X; III – 2500X.

- ii) Micrografias, por elétrons retro espalhados, da borda da região que foi corroída durante os ensaios eletroquímicos.

Figura 23: Micrografia I do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X

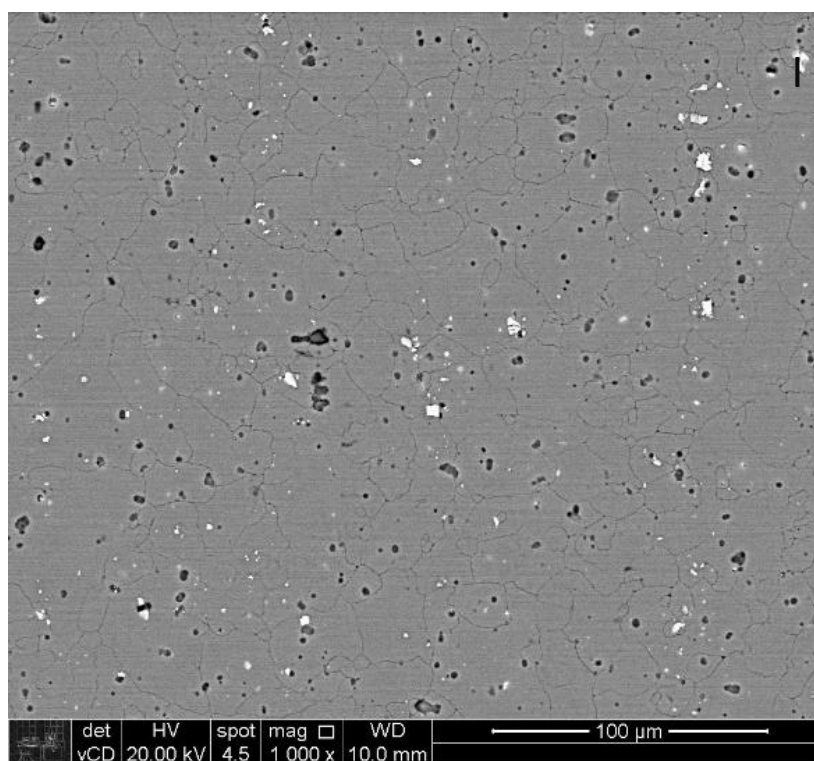


Figura 24: Micrografia II do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X

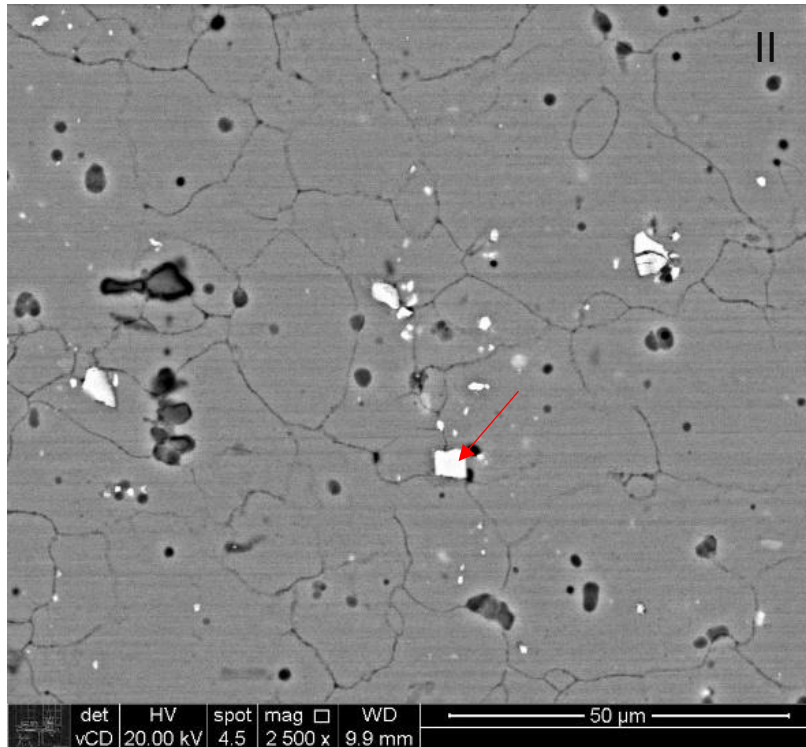
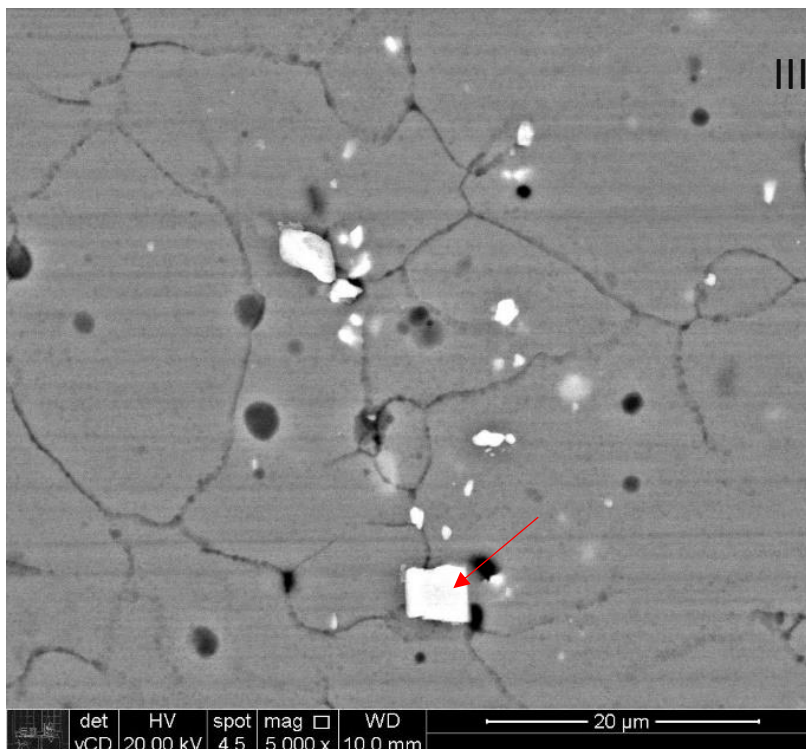


Figura 25: Micrografia III do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X



O ponto indicado pela seta vermelha sugere que após o ensaio eletroquímico um precipitado branco ou uma deposição de sal ocorreu. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 1000X; II – 2500X; III – 5000X.

- iii) Micrografias, por elétrons retro espalhados e elétrons secundários, do centro da região que foi corroída durante os ensaios eletroquímicos.

Figura 26: Micrografia I do substrato AA6061, centro da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X

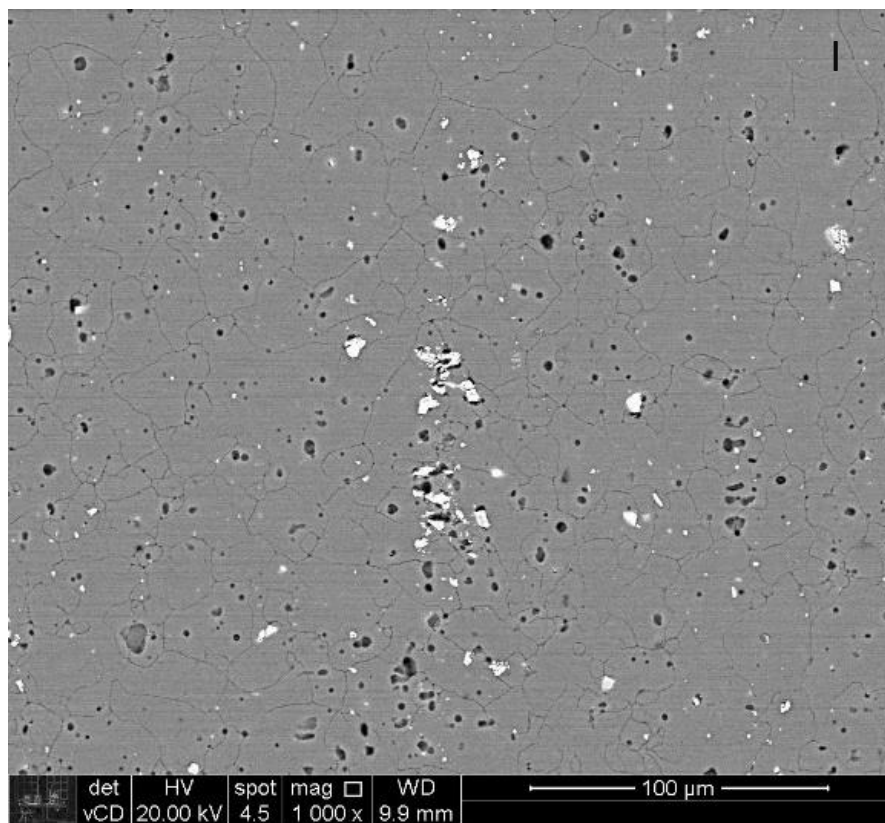


Figura 27: Micrografia II do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X

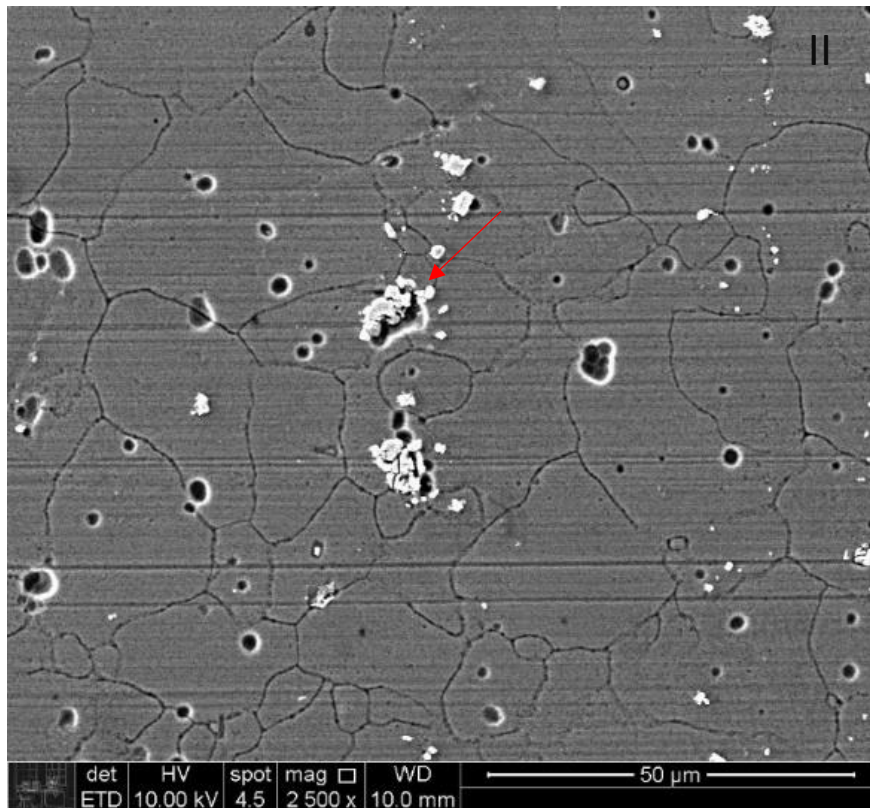
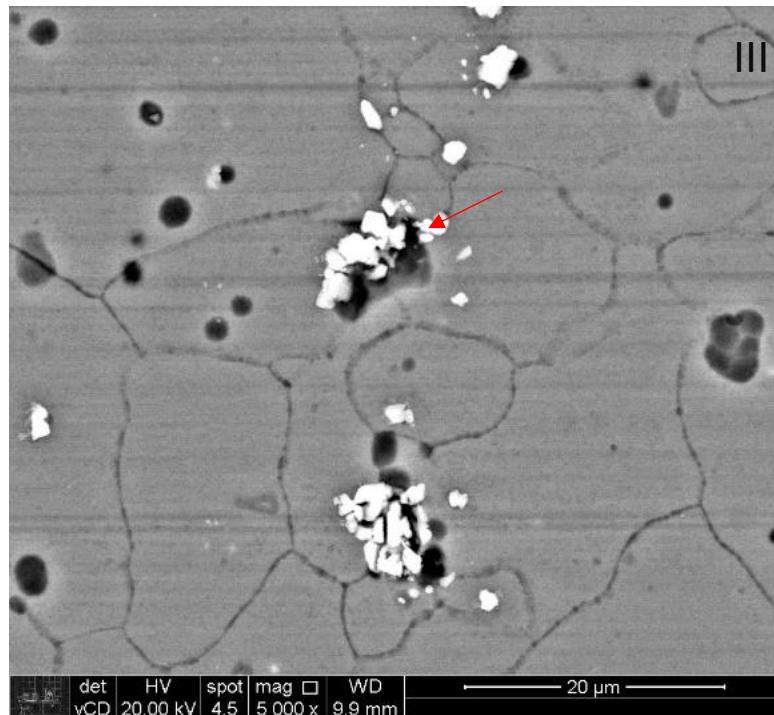


Figura 28: Micrografia III do substrato AA6061, borda da amostra após ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X



O ponto indicado pela seta vermelha sugere que após o ensaio eletroquímico um precipitado branco se formou. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 1000X; II – 2500X; III – 5000X.

- b) Liga AA6061 recoberta com filme fino de *DLC*.
- i) Micrografias, por elétrons retro espalhados, da região da amostra antes de ocorrerem os ensaios eletroquímicos:

Figura 29: Micrografia I da amostra recoberta com *DLC*, antes do ensaio eletroquímico.

Magnitude: 250X

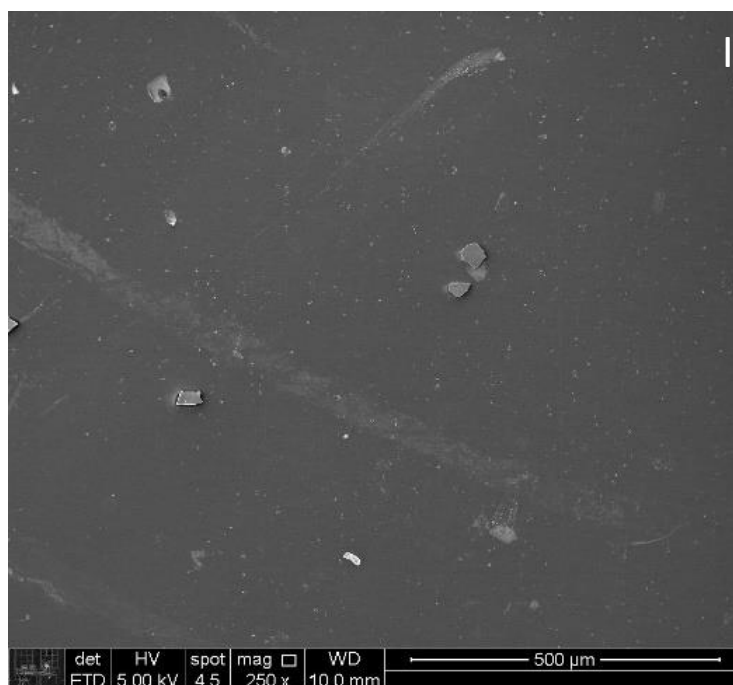
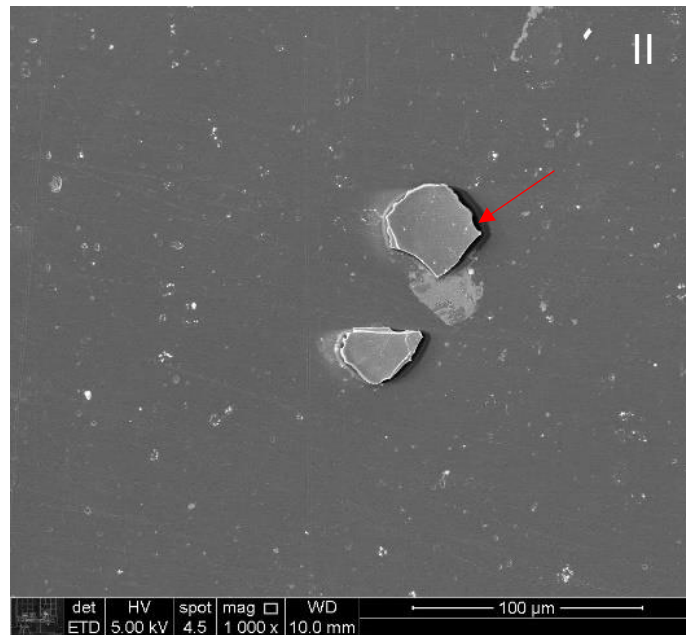


Figura 30: Micrografia II da amostra recoberta com *DLC*, antes do ensaio eletroquímico.

Magnitude: 1000X



O ponto indicado pela seta vermelha sugere que o recobrimento de *DLC* pode não ter sido homogêneo. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 250X; II – 1000X.

- ii) Micrografias, via elétrons retro espalhados, da região que foi corroída durante os ensaios eletroquímicos:

Figura 31: Micrografia I da amostra recoberta com *DLC*, após o ensaio eletroquímico.

Magnitude: 250X

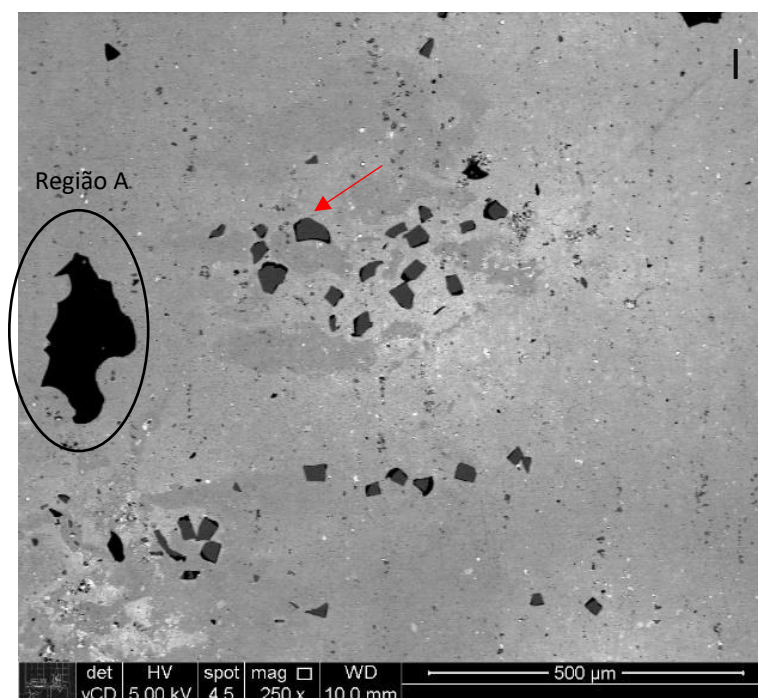


Figura 32: Micrografia II da amostra recoberta com *DLC*, após o ensaio eletroquímico.

Magnitude: 1000X

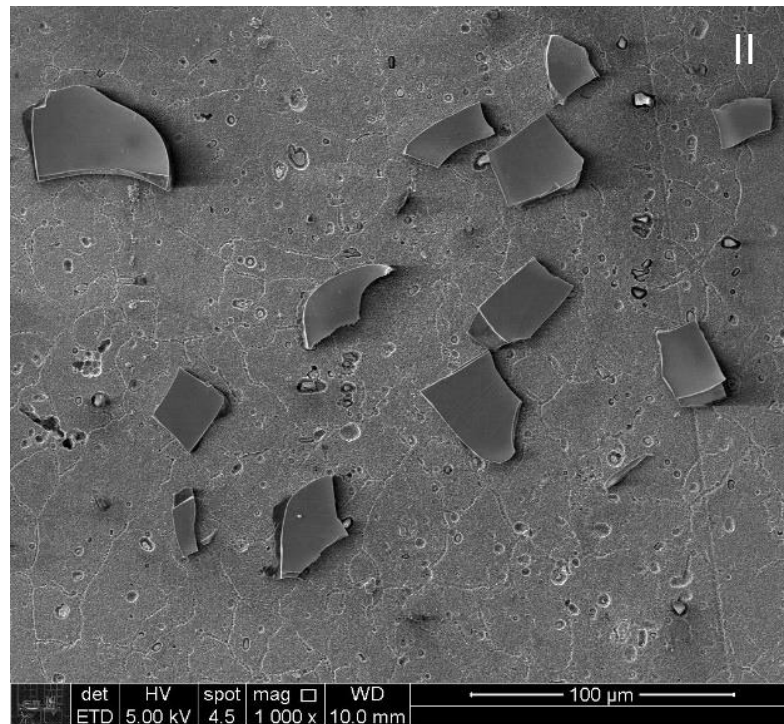
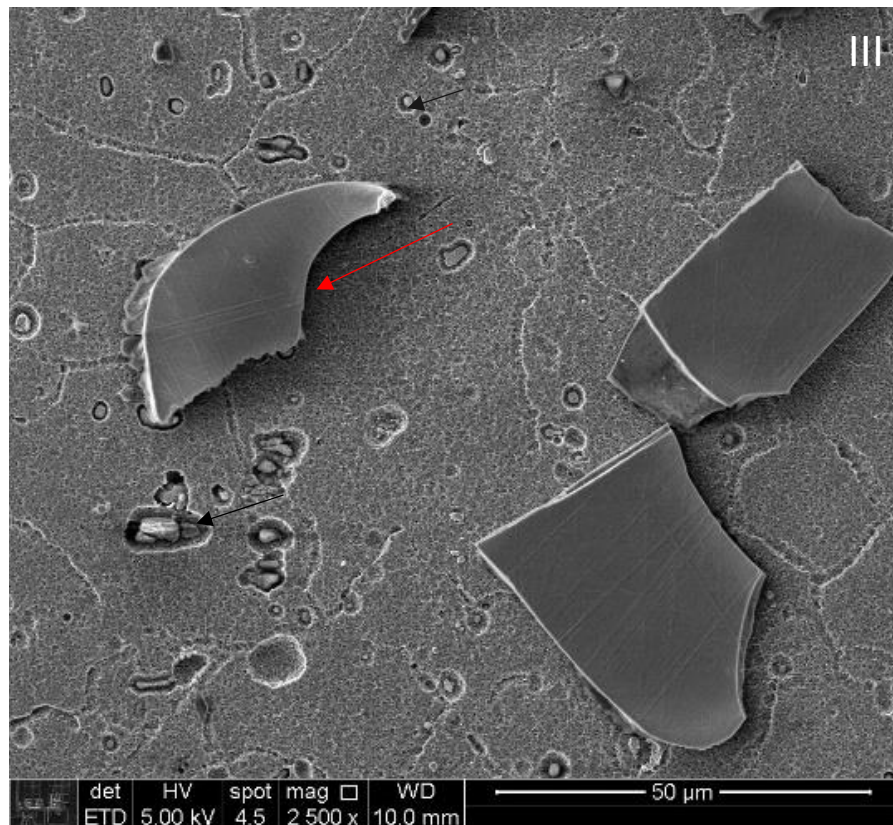


Figura 33: Micrografia III da amostra recoberta com *DLC*, após o ensaio eletroquímico.

Magnitude: 2500X



O ponto indicado pela seta vermelha é o revestimento de *DLC* que restou após o ataque da solução eletrolítica de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5M. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 250X; II – 1000X; III – 2500X. Os pontos indicados pelas setas pretas sugerem a formação de precipitados.

Na sequência estão as micrografias da região A, marcada na micrografia I dessa seção:

Figura 34: Micrografia IV da amostra recoberta com *DLC*, após o ensaio eletroquímico.

Magnitude: 250X

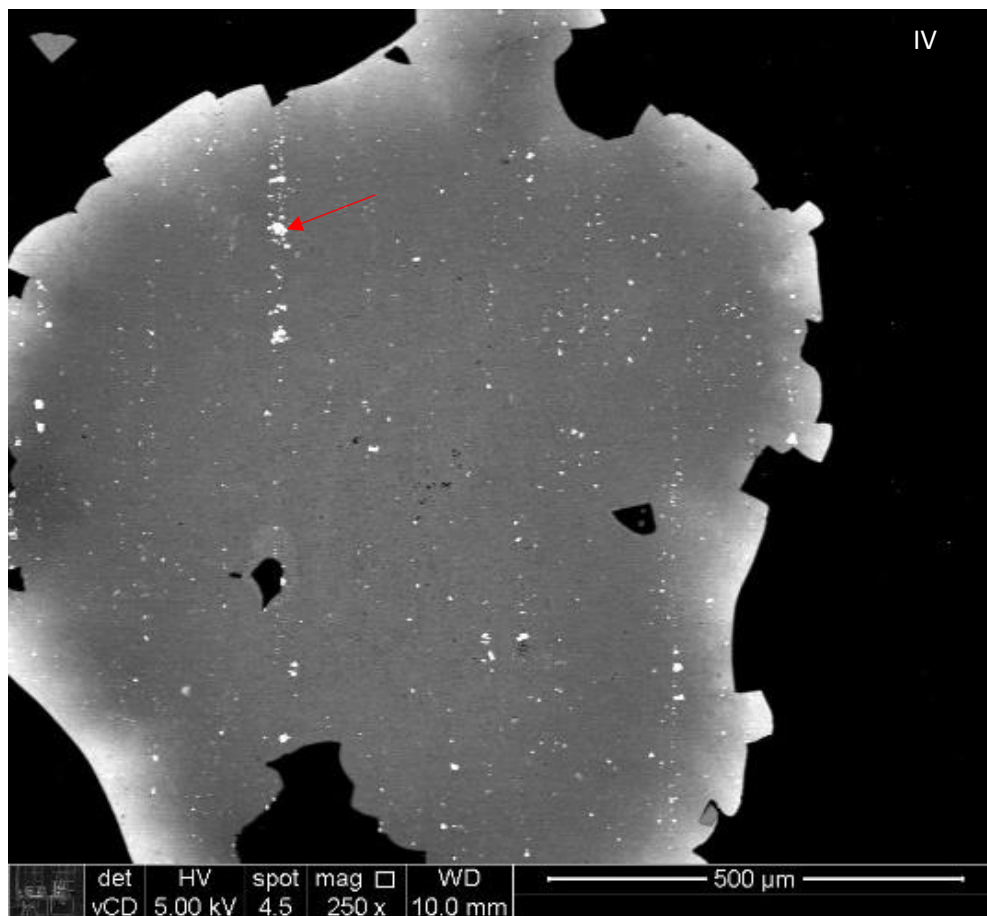


Figura 35: Micrografia V da amostra recoberta com *DLC*, após o ensaio eletroquímico.
Magnitude: 1000X

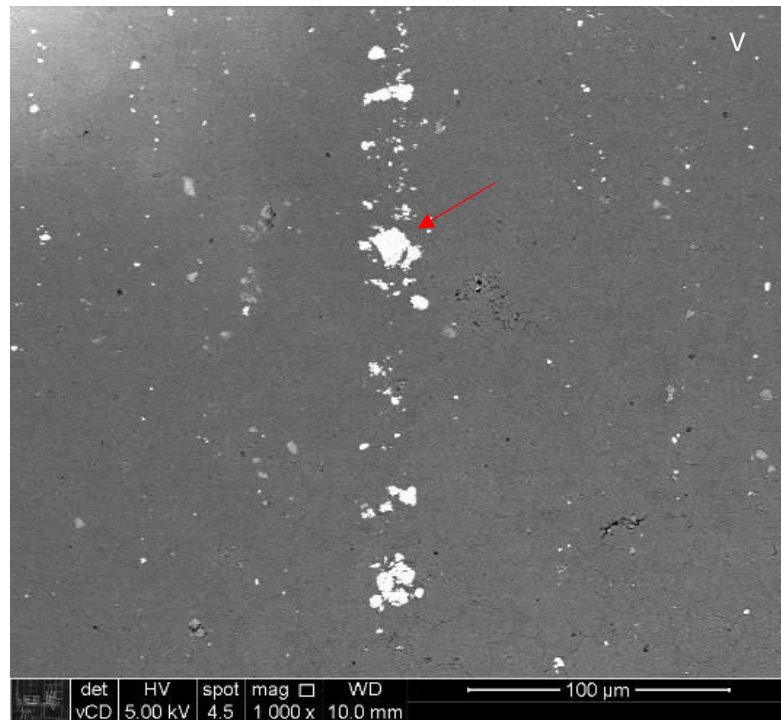
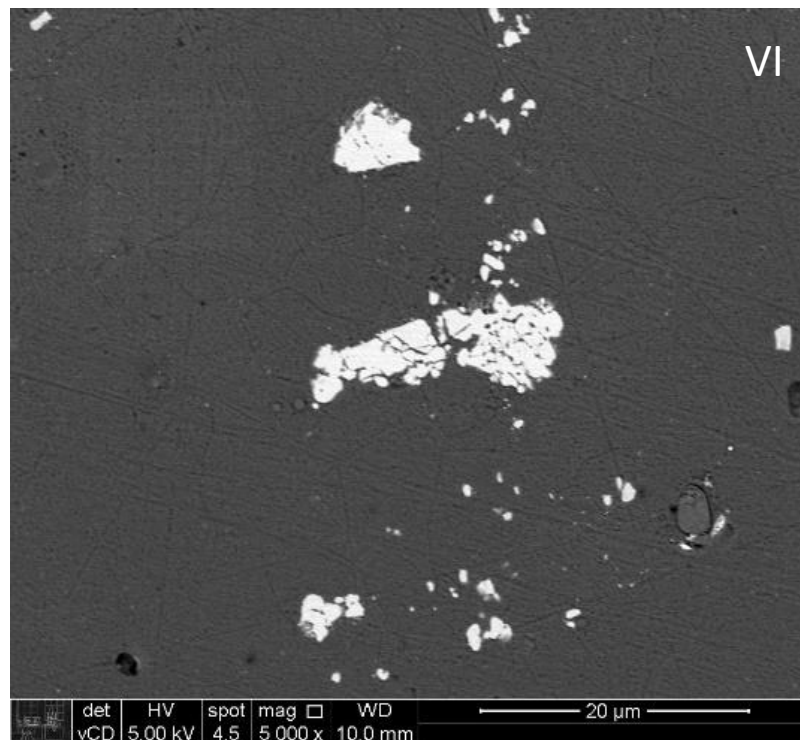


Figura 36: Micrografia VI da amostra recoberta com *DLC*, após o ensaio eletroquímico.
Magnitude: 5000X



Os pontos indicados pelas setas vermelhas sugerem a formação de precipitados após os ensaios eletroquímicos. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: IV – 250X; V – 1000X; VI – 5000X.

c) Liga AA6061 recoberta com filme fino de *DLC-N* (500V).

- i) Micrografias, por elétrons retro espalhados e elétrons secundários, da amostra antes de ocorrerem os ensaios eletroquímicos:

Figura 37: Micrografia I da amostra recoberta com *DLC-N* (500V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X

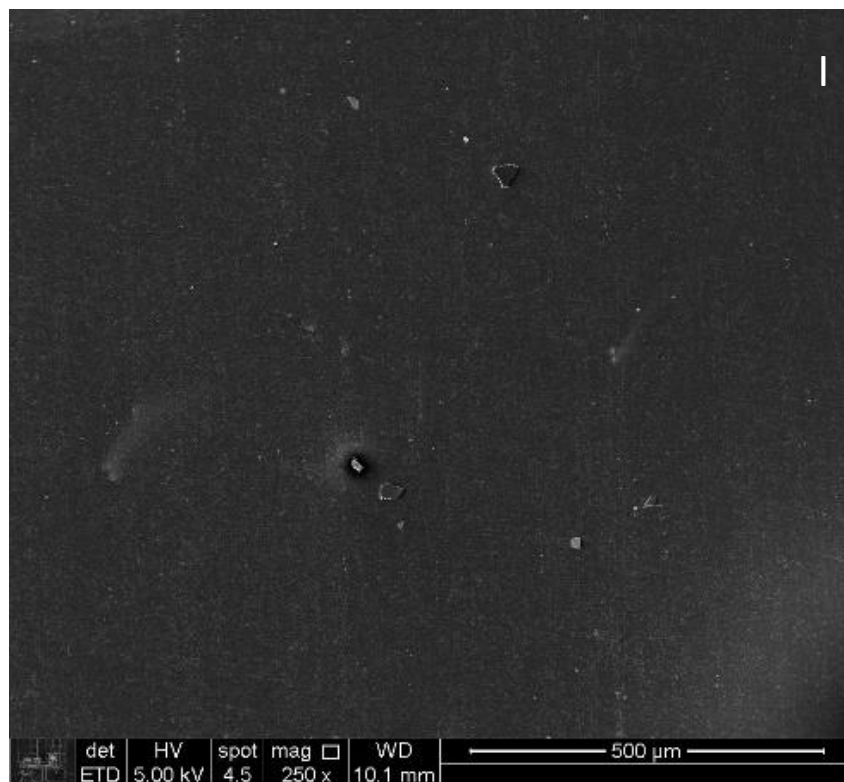


Figura 38: Micrografia II da amostra recoberta com *DLC-N (500V)*, antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X

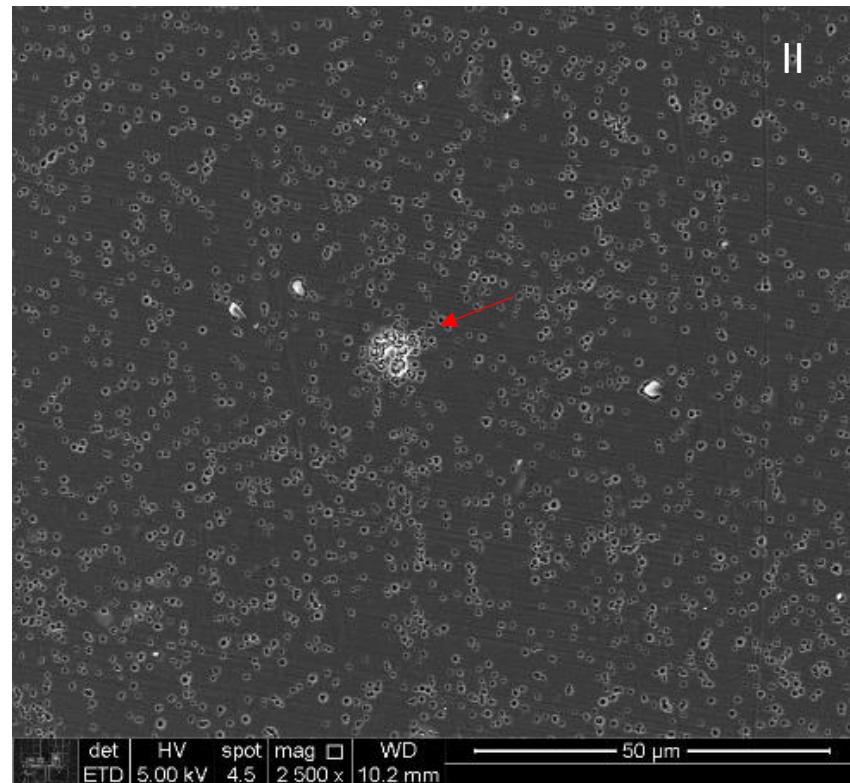


Figura 39: Micrografia III da amostra recoberta com *DLC-N (500V)*, antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X

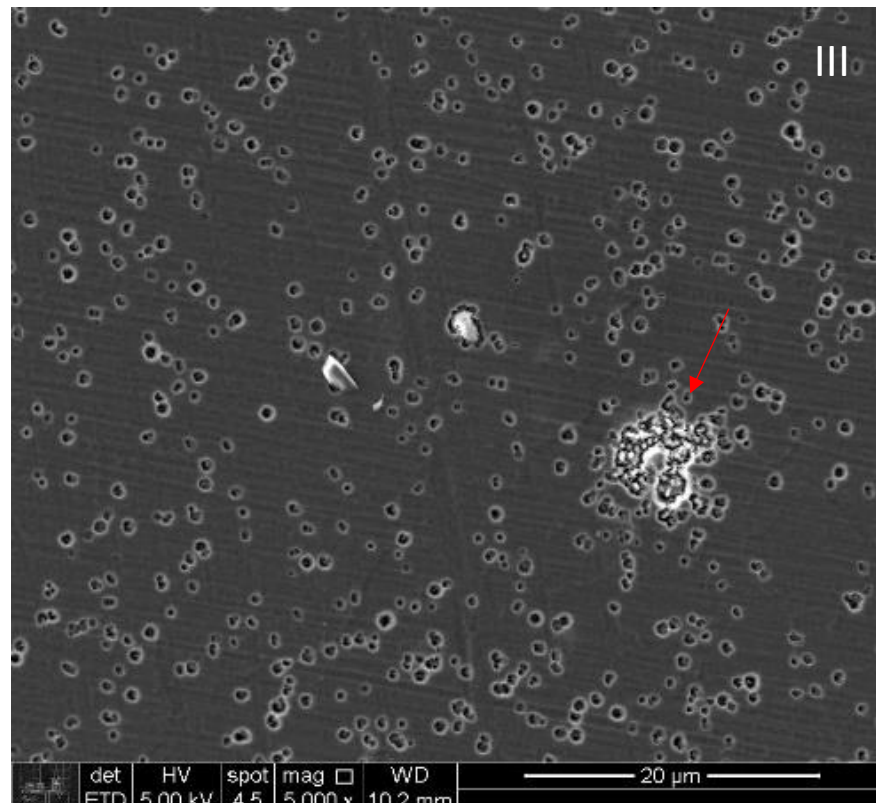
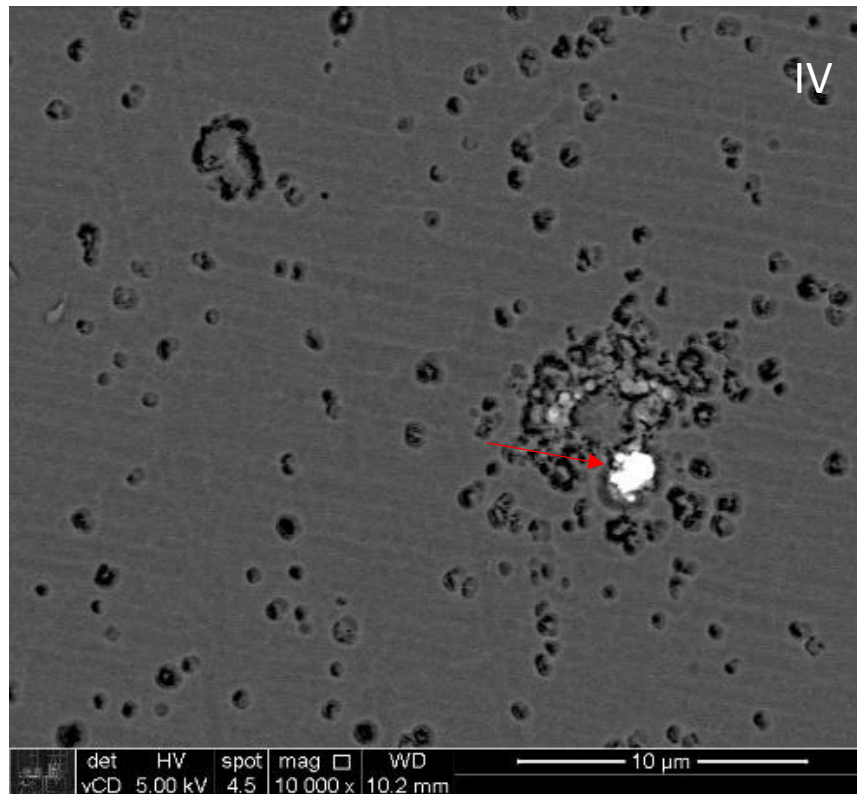


Figura 40: Micrografia IV da amostra recoberta com *DLC-N* (500V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X



Os pontos indicados pela seta vermelha sugerem que o recobrimento de *DLC* não foi homogêneo. Ainda, a amostra possui diversos pontos circulares, que podem ser causados pelo tipo de deposição (*PECVD*) aplicada. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 250X; II – 2500X; III – 5000X; IV – 10000X.

- ii) Micrografias, via elétrons retro espalhados e elétrons secundários, da região que foi corroída durante os ensaios eletroquímicos:

Figura 41: Micrografia I da amostra recoberta com *DLC-N* (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X

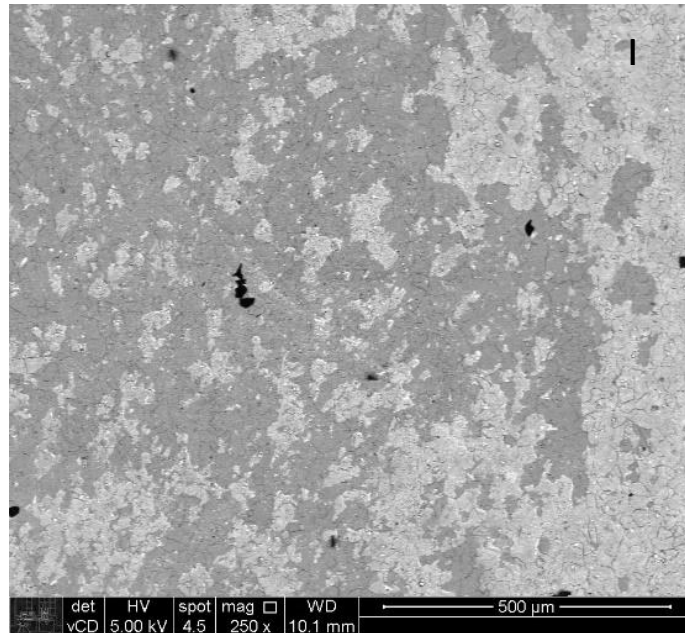


Figura 42: Micrografia II da amostra recoberta com *DLC-N* (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X

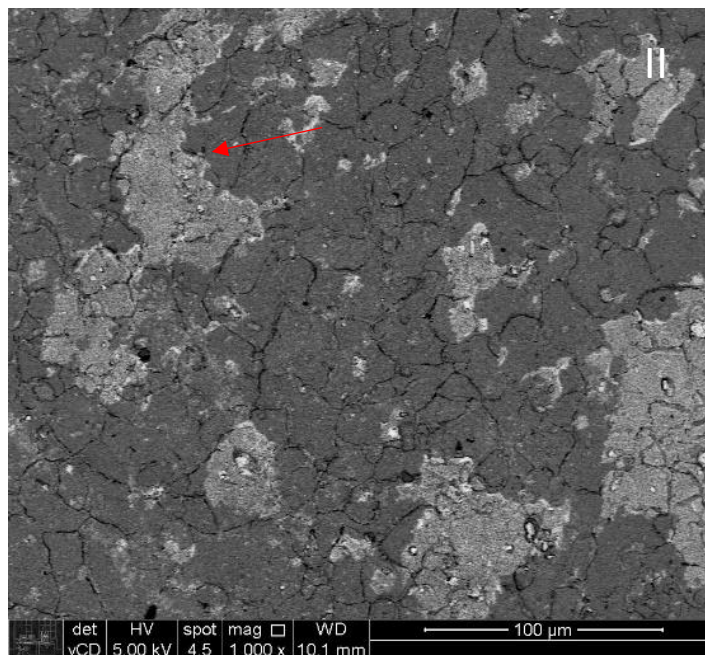


Figura 43: Micrografia III da amostra recoberta com *DLC-N (500V)*, após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X

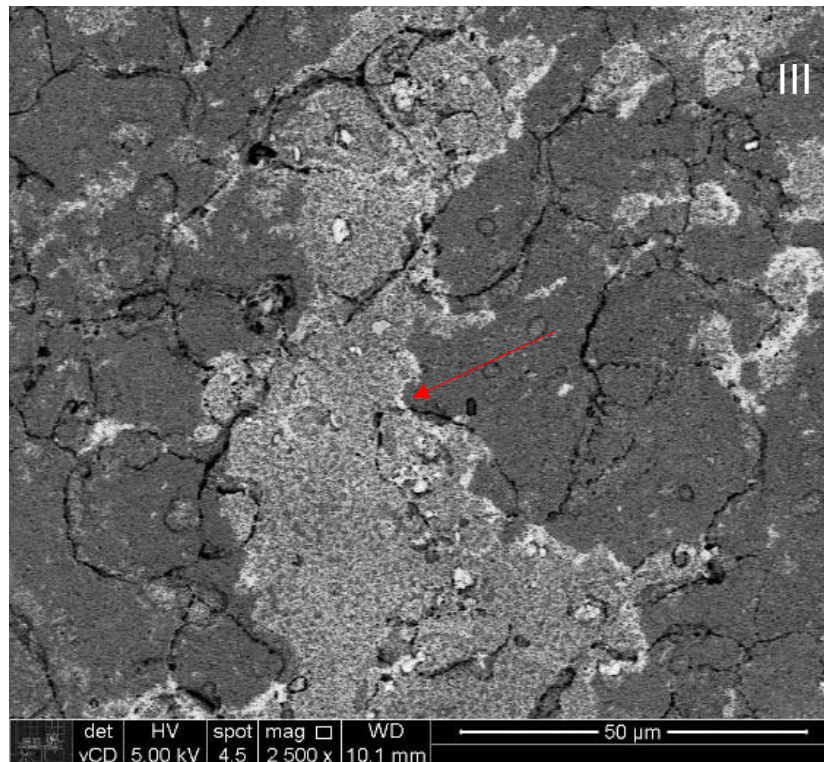


Figura 44: Micrografia IV da amostra recoberta com *DLC-N (500V)*, após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X

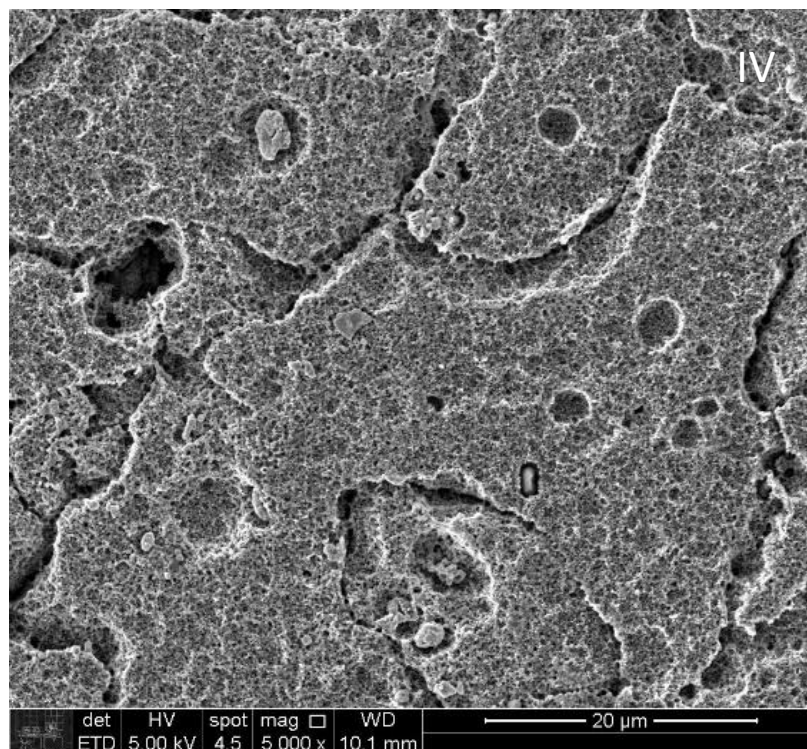
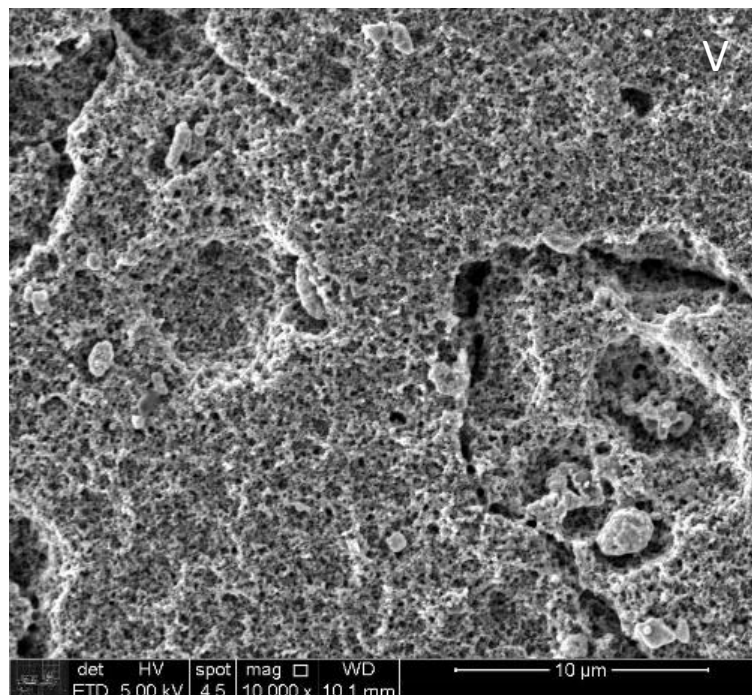


Figura 45: Micrografia V da amostra recoberta com *DLC-N* (500V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X



Os pontos indicados pela seta vermelha evidenciam o processo de corrosão, que consumiu o filme de *DLC-N* e atacou o substrato. As micrografias IV e V correspondem a um aumento de magnitude da região indicada pela seta. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 250X; II – 1000X; III – 2500X; IV – 5000X; V – 10000X.

d) Liga AA6061 recoberta com filme fino de *DLC-N* (650V).

- i) Micrografias obtidas, via elétrons secundários, da amostra antes dos ensaios eletroquímicos:

Figura 46: Micrografia I da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X

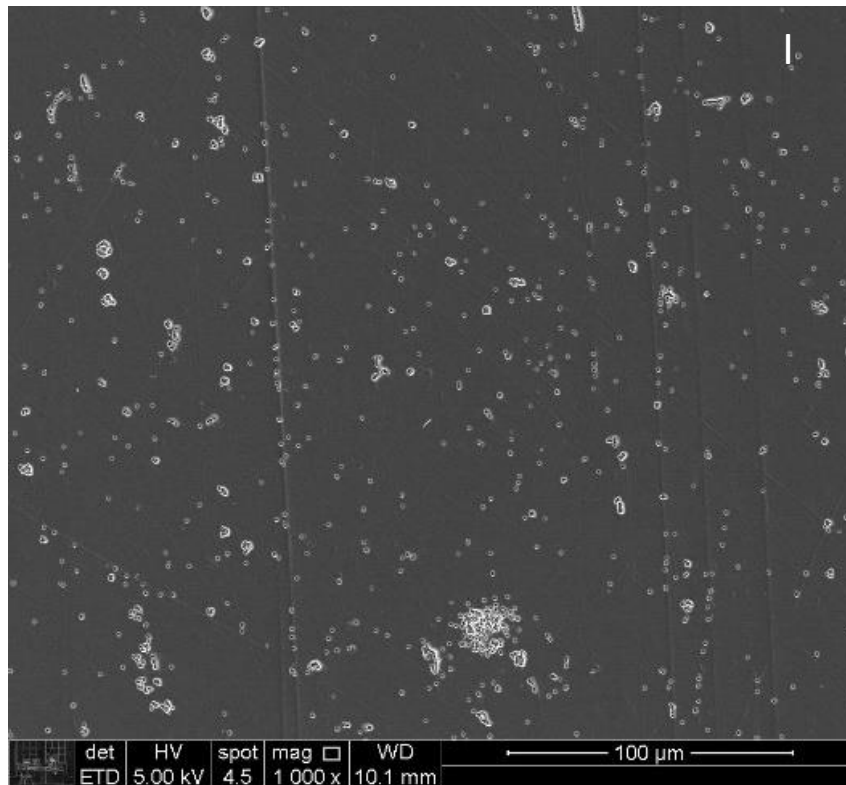


Figura 47: Micrografia II da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 2500X

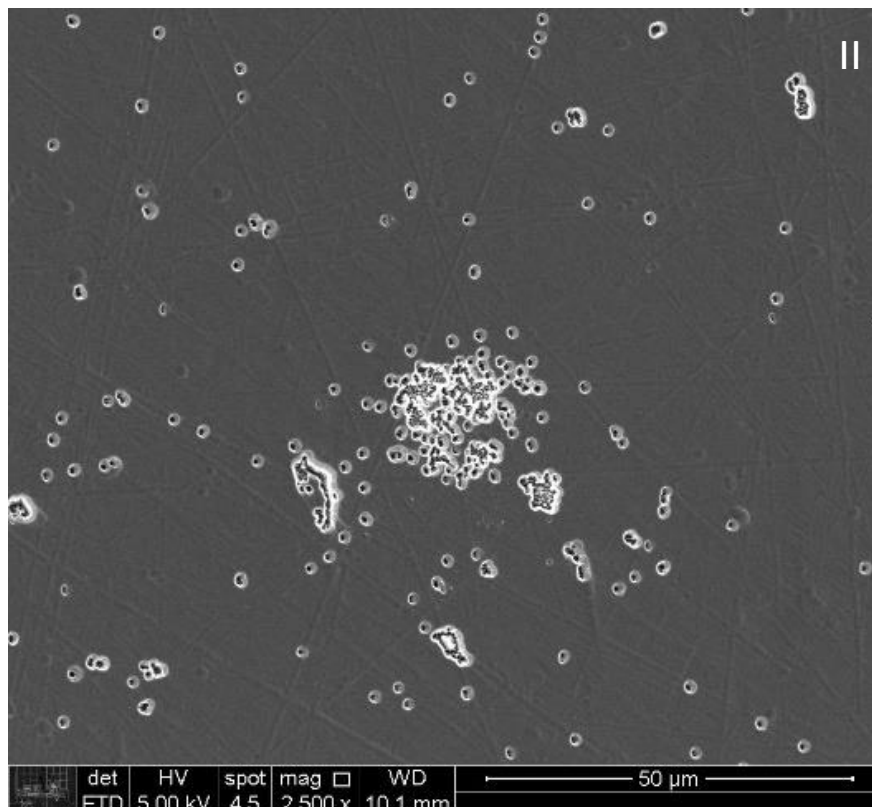


Figura 48: Micrografia III da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X

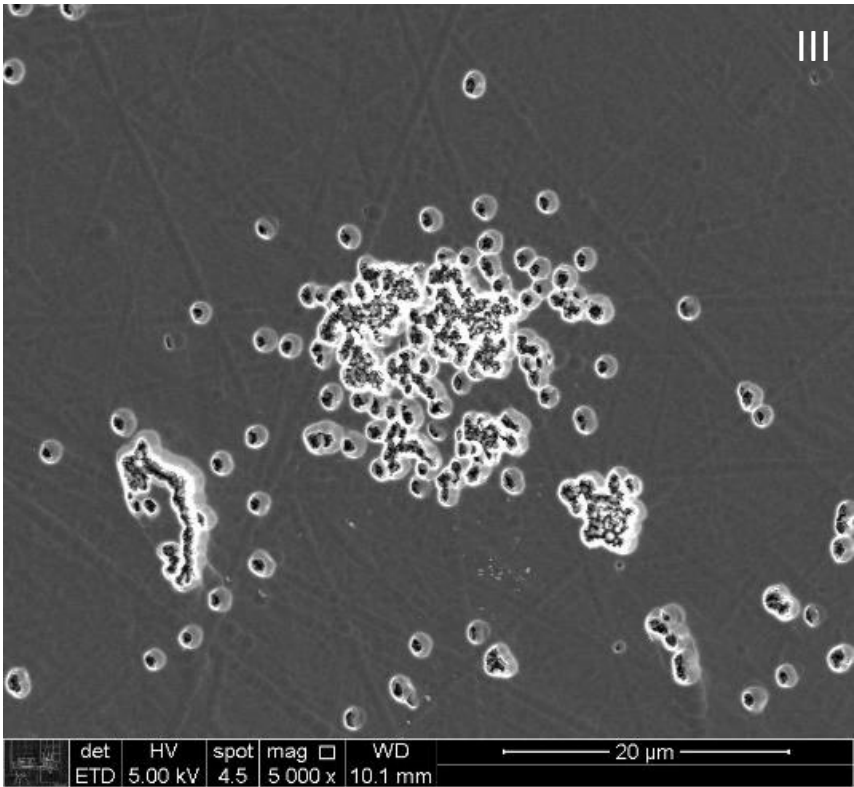
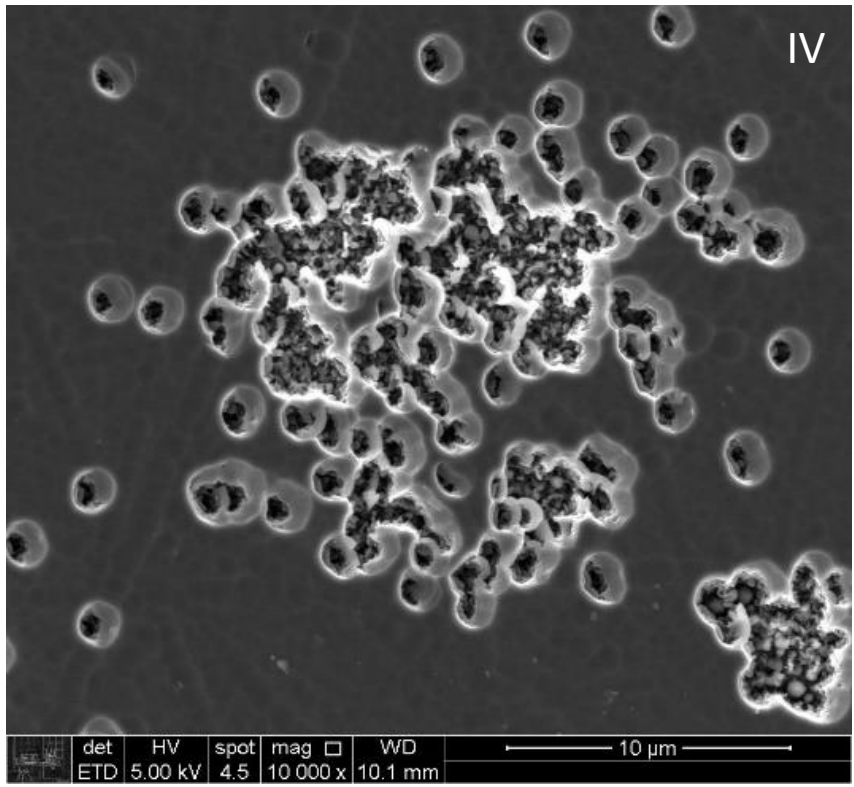


Figura 49: Micrografia IV da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), antes do ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X



Os pequenos pontos apresentados nas micrografias acima, assim como nas amostras de *DLC-N* (500V), evidenciam pequenas imperfeições no recobrimento. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 1000X; II – 2500X; III – 5000X; IV – 10000X.

- ii) Micrografias, via elétrons secundários, da amostra após os ensaios eletroquímicos:

Figura 50: Micrografia I da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 250X

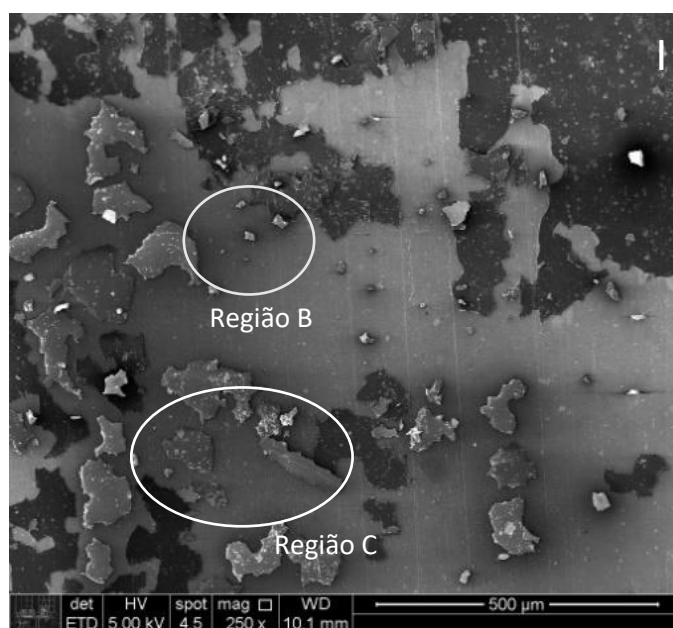


Figura 51: Micrografia II da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), região B, após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X

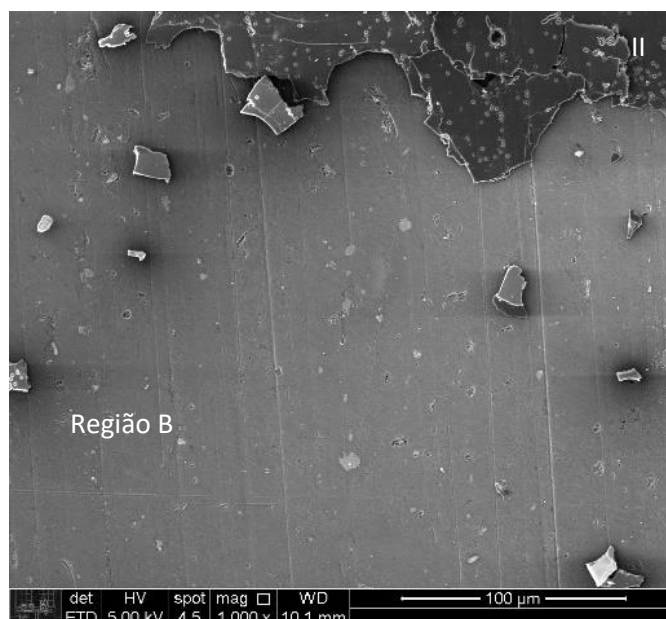


Figura 52: Micrografia III da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), região C, após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 1000X

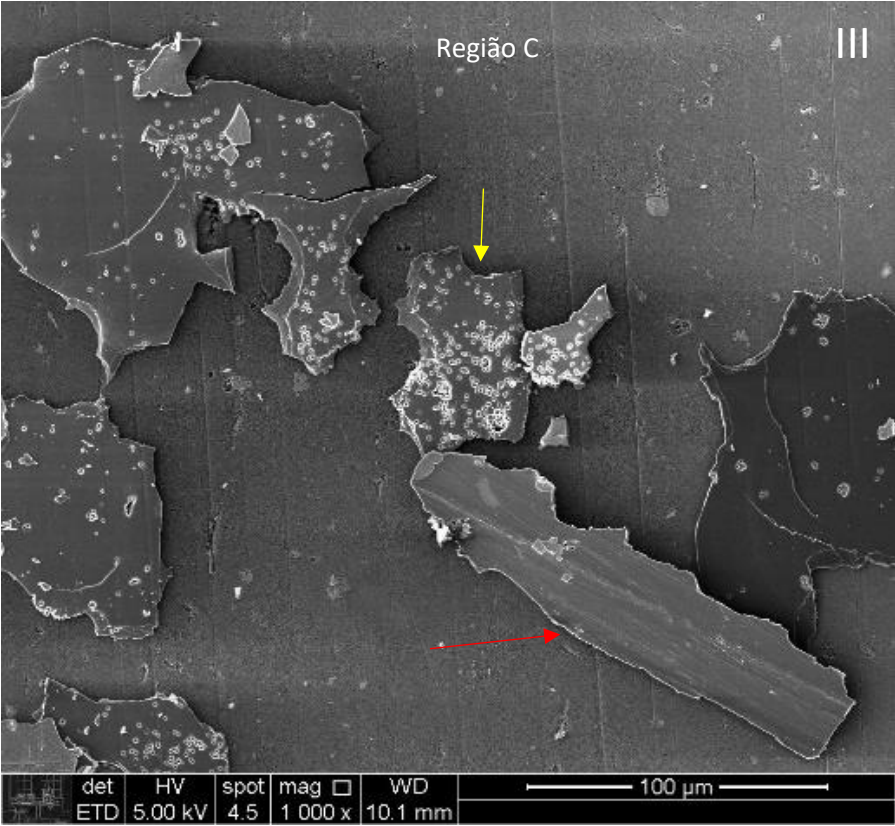


Figura 53: Micrografia IV da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 5000X

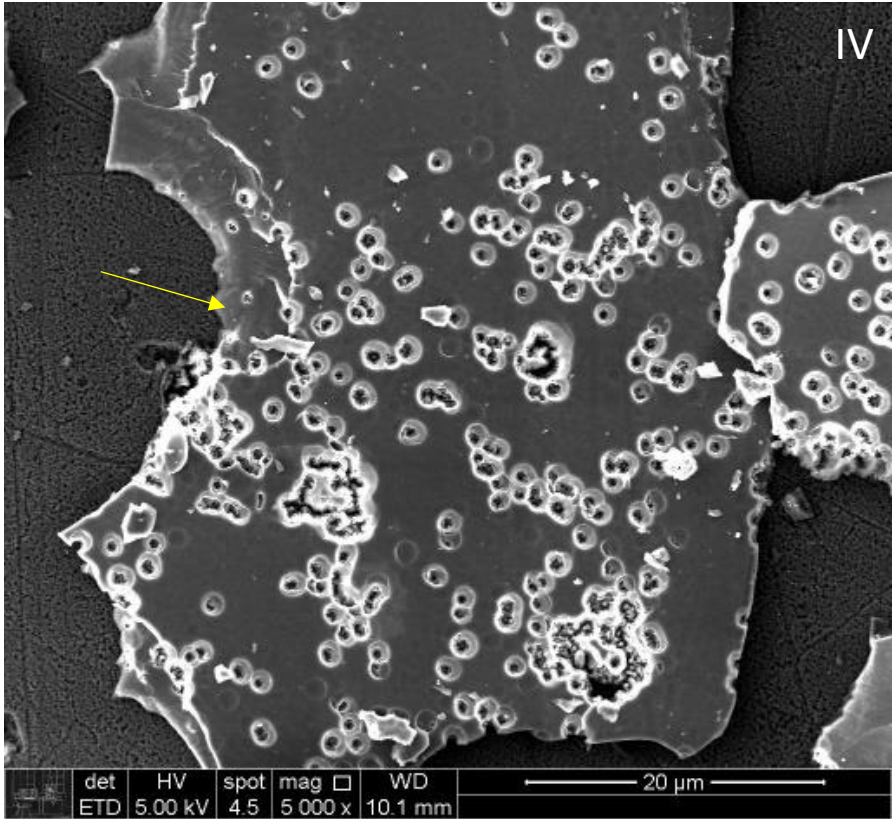
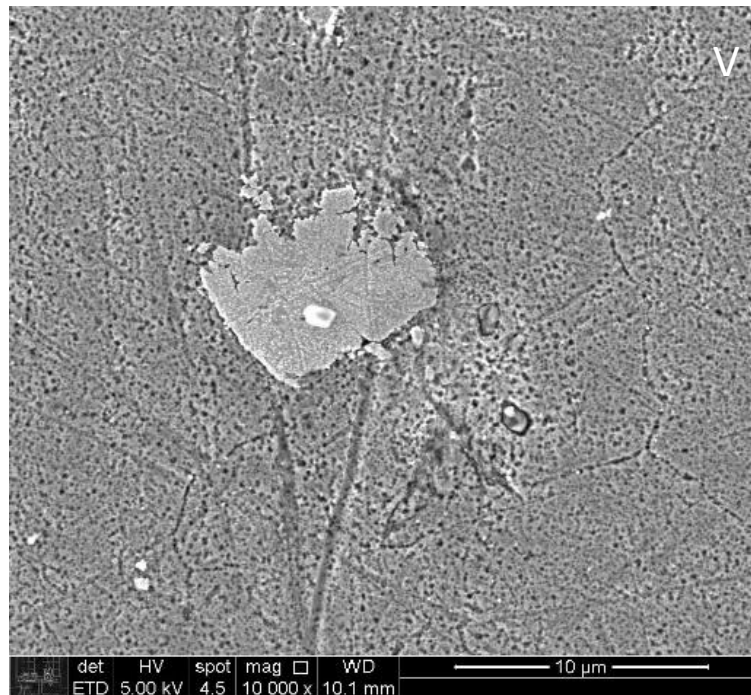


Figura 54: Micrografia V da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), após o ensaio eletroquímico. Magnitude: 10000X



O ponto indicado pela seta vermelha evidencia o que restou do recobrimento de *DLC-N* após o ataque da solução eletrolítica. Os pontos indicados pelas setas amarelas mostram, assim como nas amostras de *DLC-N* (500V) pequenas imperfeições no recobrimento. A micrografia II mostra a região B de forma ampliada. A micrografia III e IV mostram a região C ampliada. As imagens estão em ordem de aumento de magnitude: I – 250X; II – 1000X; III – 1000X; IV – 5000X; V – 10000X.

3.1.2 Resultados obtidos via EDS (Espectroscopia por energia dispersiva) para a composição das amostras.

- a) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra do substrato AA6061 antes dos ensaios eletroquímicos:

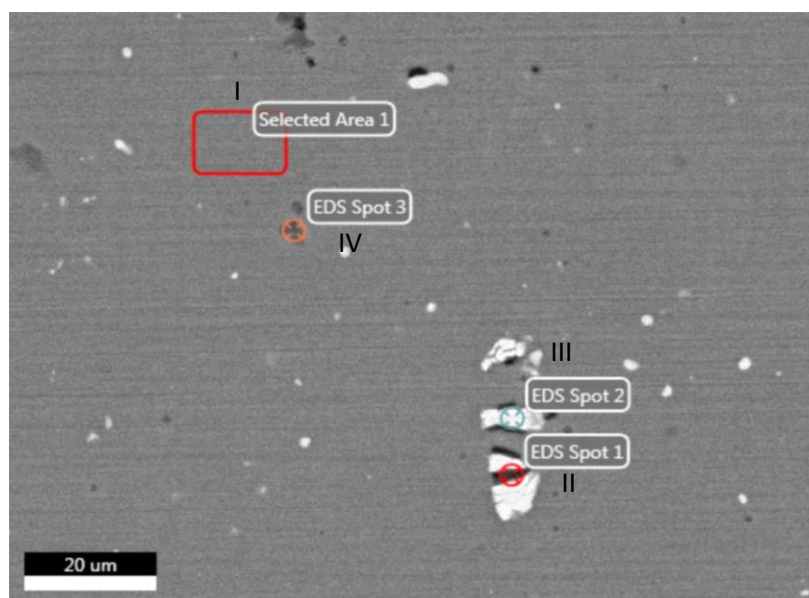


Figura 55. Gráfico do espectro obtido para a composição da Area 1

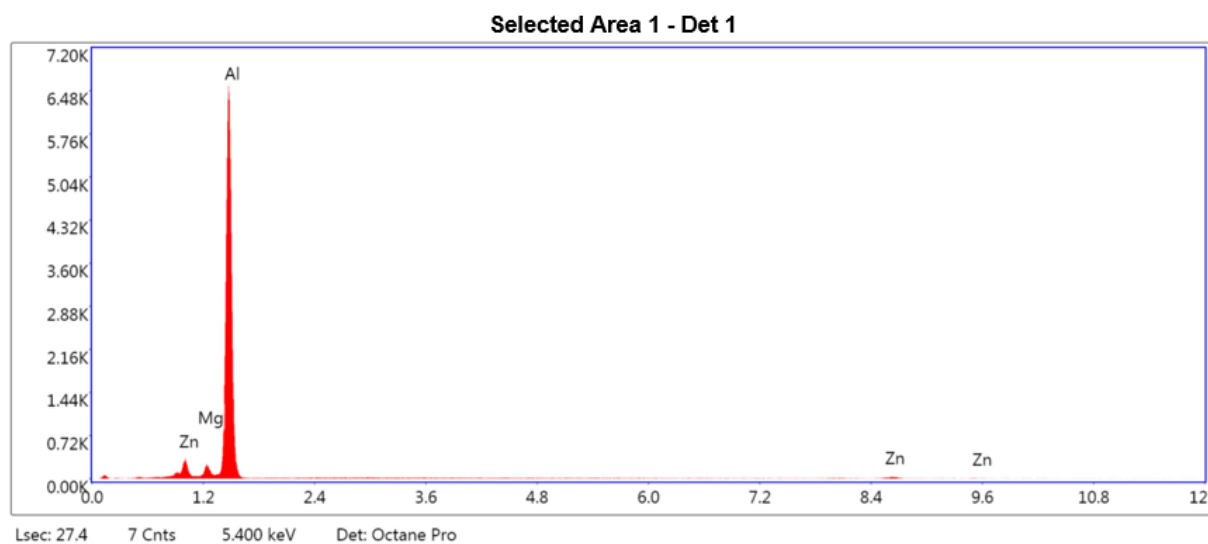


Tabela 7. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Area 1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>MgK</i>	3.10	3.53
<i>AlK</i>	92.09	94.44
<i>ZnK</i>	4.81	2.04

A área 1 (I) se refere a composição da liga de alumínio AA6061, apresentando picos de alumínio, magnésio e zinco, sua composição usual.

Figura 56. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II)

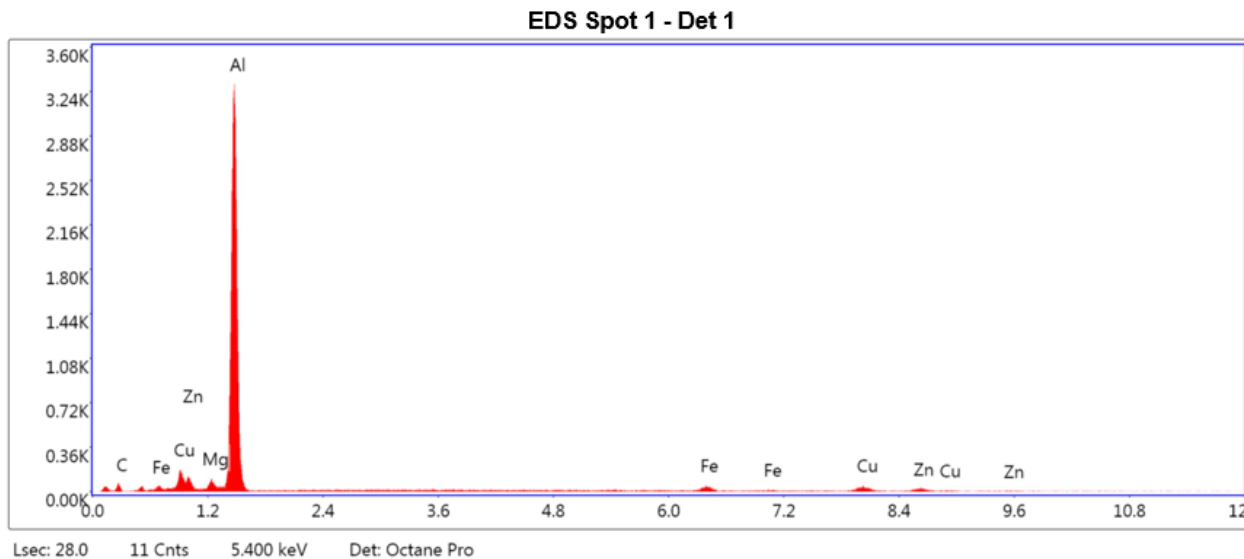
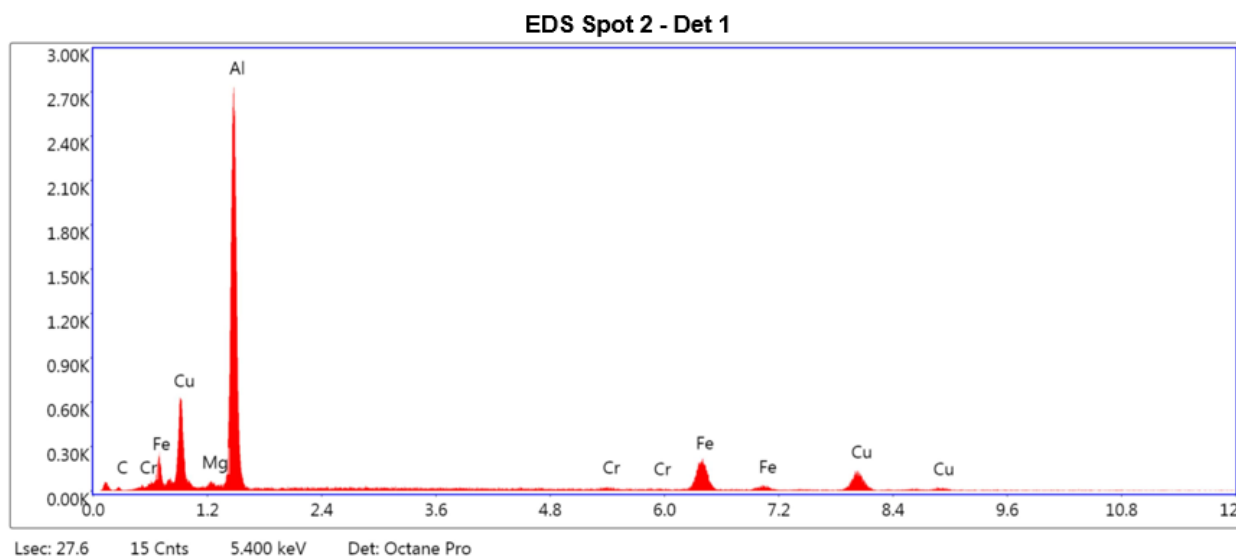


Figura 57. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III)



O spot1 (II), na micrografia representado pela parte escura dentro do ponto esbranquiçado, apresenta composição predominante de alumínio, zinco, cobre e magnésio, indicando se tratar da composição usual da liga analisada. O spot2 (III), na micrografia representado pela parte esbranquiçada, também apresenta composição de acordo com a da liga AA6061.

Figura 58. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (IV)

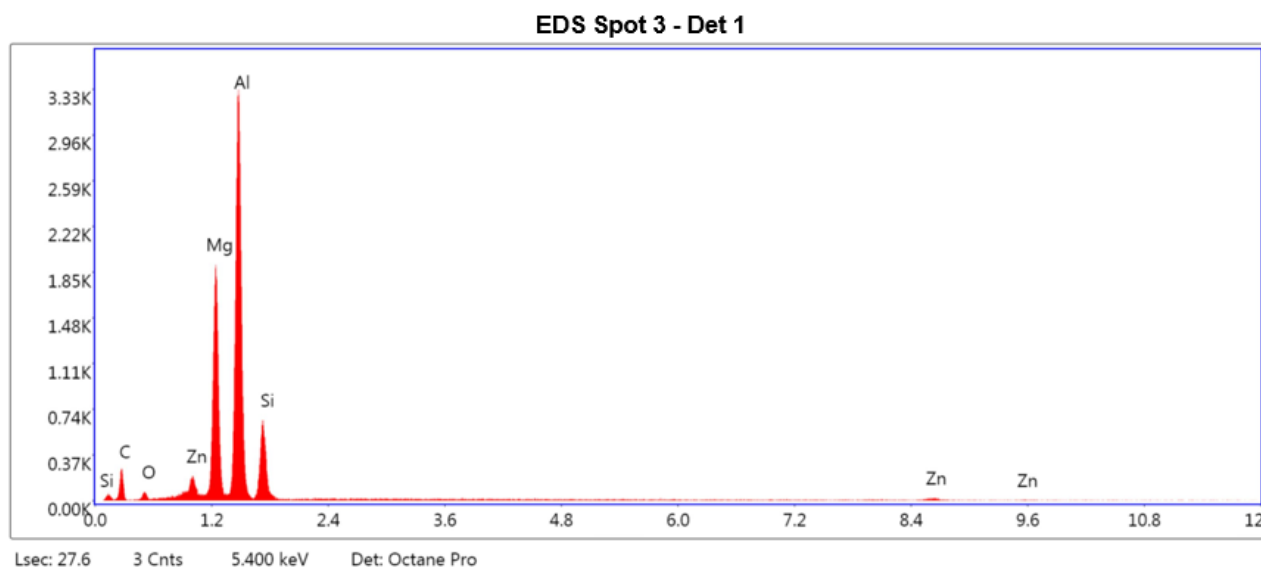


Tabela 8. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 3)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	35.17	53.89
<i>O K</i>	3.61	4.15
<i>MgK</i>	15.72	11.90
<i>AlK</i>	34.78	23.73
<i>SiK</i>	8.86	5.80
<i>ZnK</i>	1.86	0.52

O spot3 (IV) apresenta composição um pouco diferente: os picos de magnésio e silício são bem mais evidentes, sugerindo a formação de um precipitado de Mg_2Si , pois é possível que a durante o processo de endurecimento por precipitação da liga AA6061, forme-se esse intermetálico.

- b) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra do substrato AA6061 depois dos ensaios eletroquímicos:

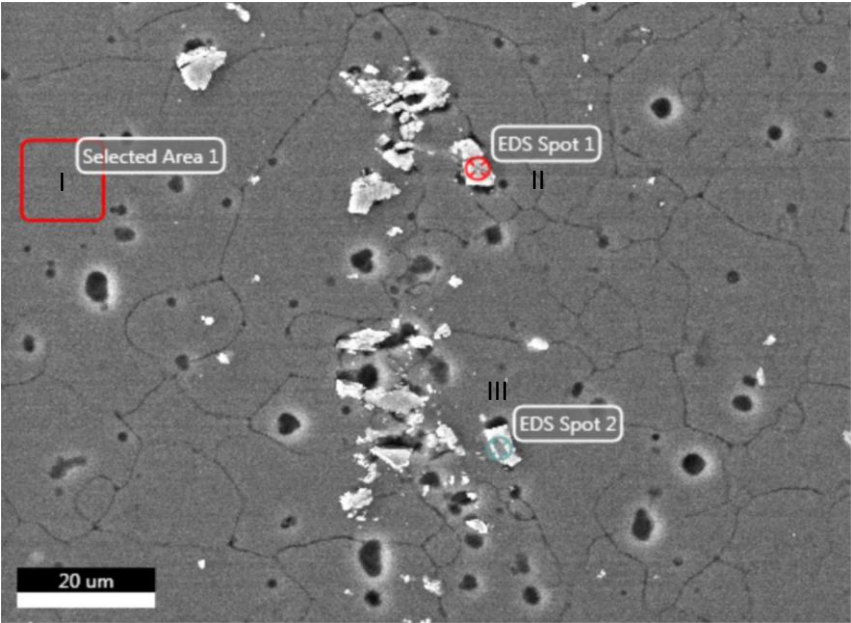


Figura 59. Espectro obtido para a composição Area 1 (I)

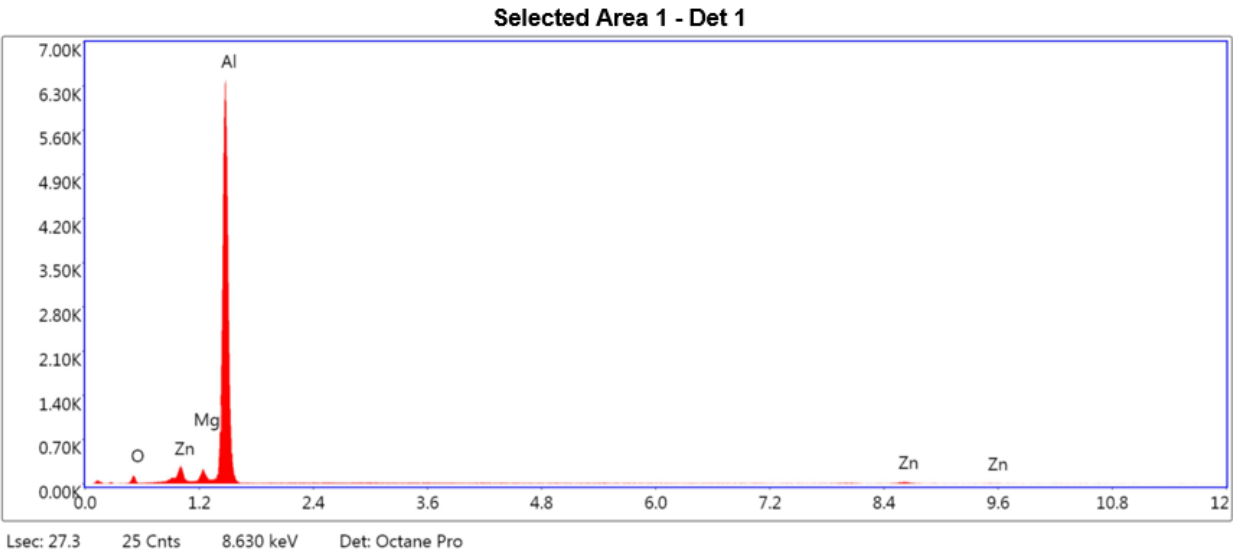


Figura 60. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II)

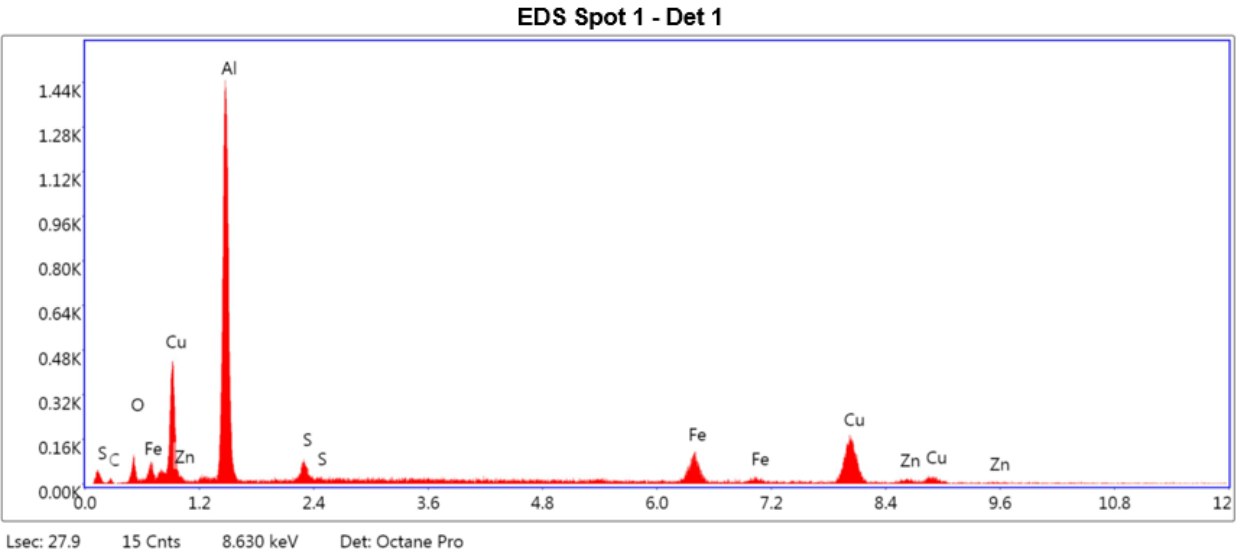
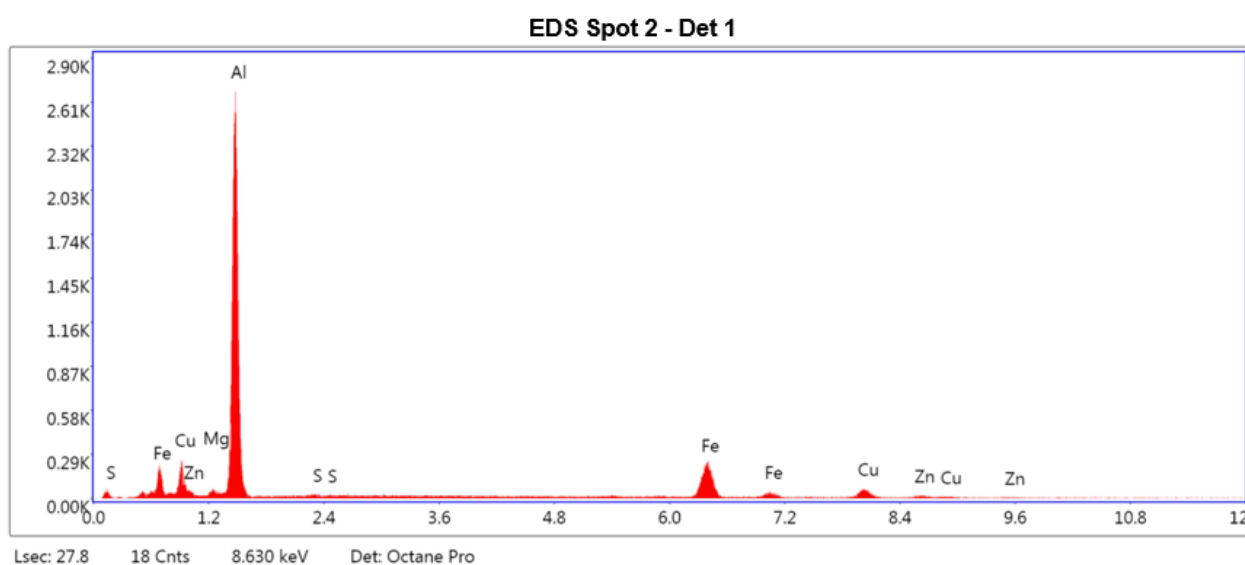


Tabela 9. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	4.60	12.40
<i>O K</i>	4.86	9.84
<i>Al K</i>	43.45	52.13
<i>S K</i>	1.98	2.00
<i>Fe K</i>	10.00	5.80
<i>Cu K</i>	32.29	16.45
<i>Zn K</i>	2.81	1.39

Figura 61. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III)



Na área 1 (I) a composição é predominante de alumínio, pois se trata da liga AA6061 sem recobrimento. Na região do spot2 (III), os picos dos elementos identificados também evidenciam a composição da liga analisada. Na região do spot1 (II), pela micrografia, é possível perceber um precipitado branco, de composição predominante de alumínio. Picos de cobre e oxigênio aparecem, sugerindo a existência de um óxido de cobre na liga de alumínio, após os ensaios eletroquímicos.

- c) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC*, antes dos ensaios eletroquímicos:

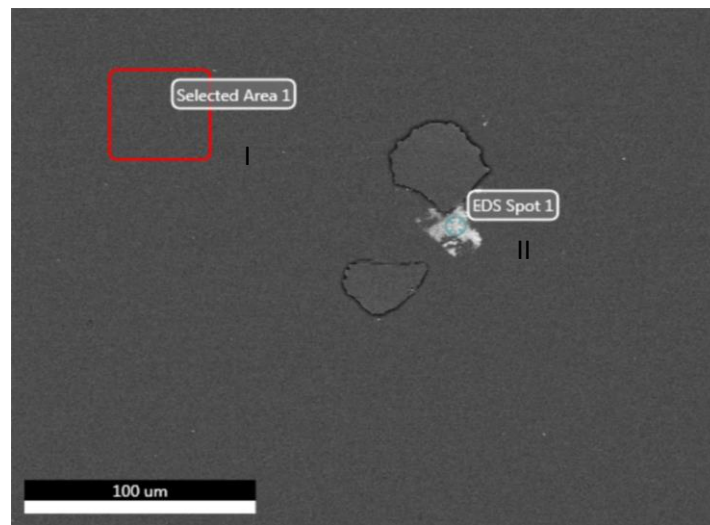


Figura 62. Espectro obtido para a composição da Area 1 (I)
Selected Area 1 - Det 1

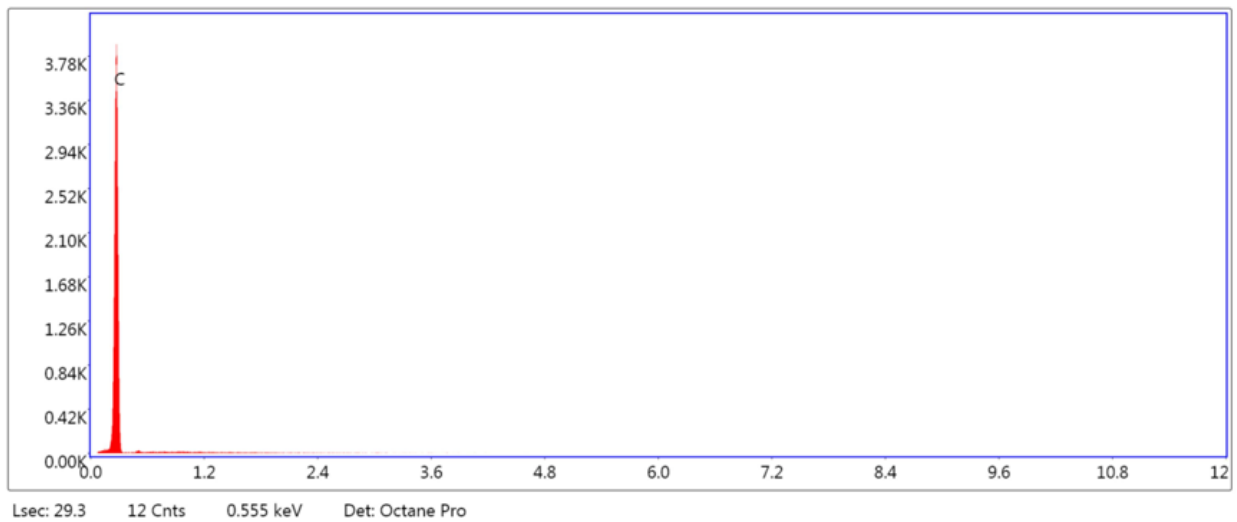


Figura 63. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II)

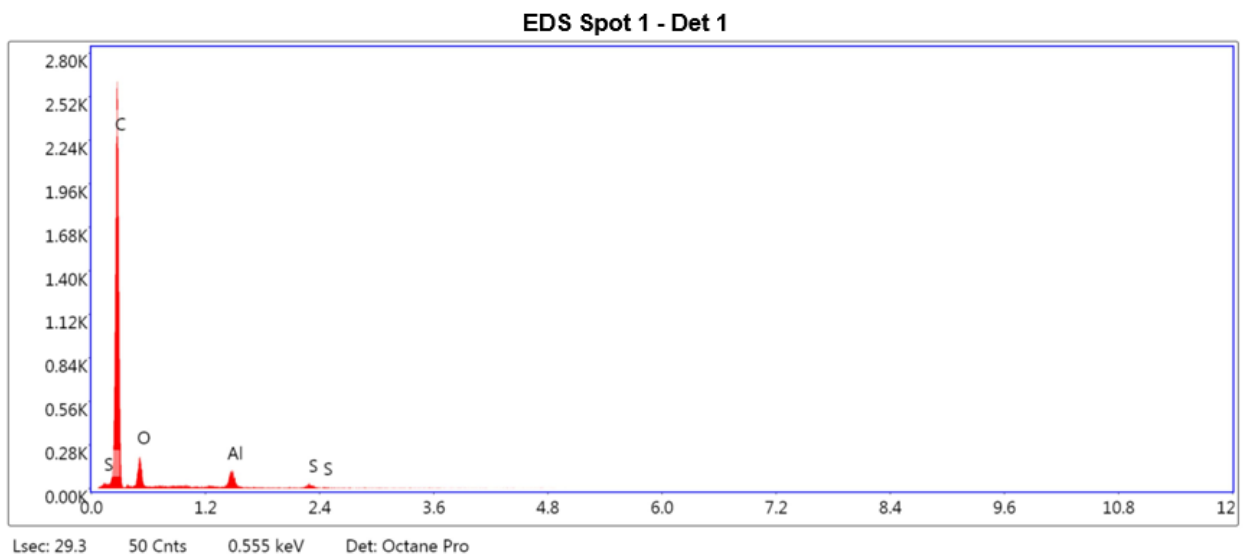


Tabela 10. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
C K	88.27	90.93
O K	11.71	9.06
Al K	0.02	0.01
S K	0.00	0.00

A área 1 (I) o carbono é a composição, pois se trata de uma amostra recoberta de *DLC*. É possível notar na micrografia um precipitado branco (spot1 – II), com composição predominante de carbono, oxigênio e alumínio, indicando que houve alguma falha no processo de recobrimento, o que gerou pontos não recobertos (por isso a presença de alumínio).

- d) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC*, após os ensaios eletroquímicos:

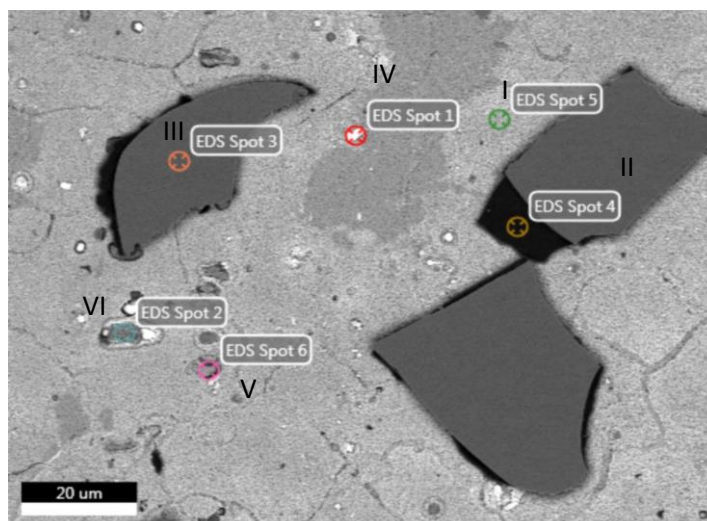


Figura 64. Espectro obtido para a composição do Spot 5 (I)

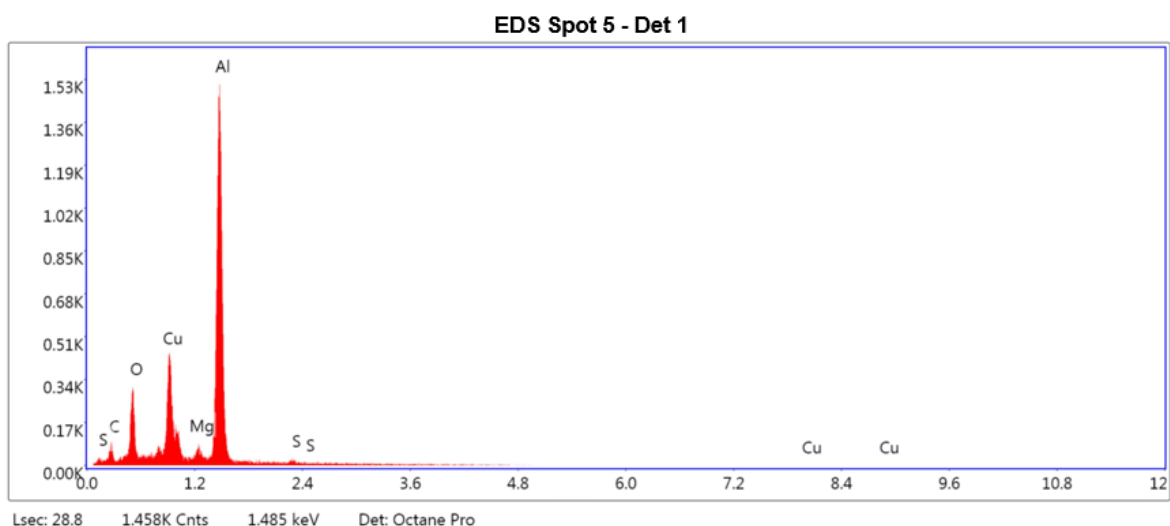


Tabela 11. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot5)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
C K	4.03	9.03
O K	7.45	12.52
CuL	17.04	7.21
MgK	1.97	2.18
AlK	68.19	67.95
S K	1.32	1.10

No spot5 (I) é possível notar que após os ensaios eletroquímicos a composição passa a ser predominantemente alumínio, evidenciando que o revestimento foi destruído nesse ponto; é possível ver picos dos elementos cobre e oxigênio.

Figura 65. Espectro obtido para a composição do Spot 4 (II)

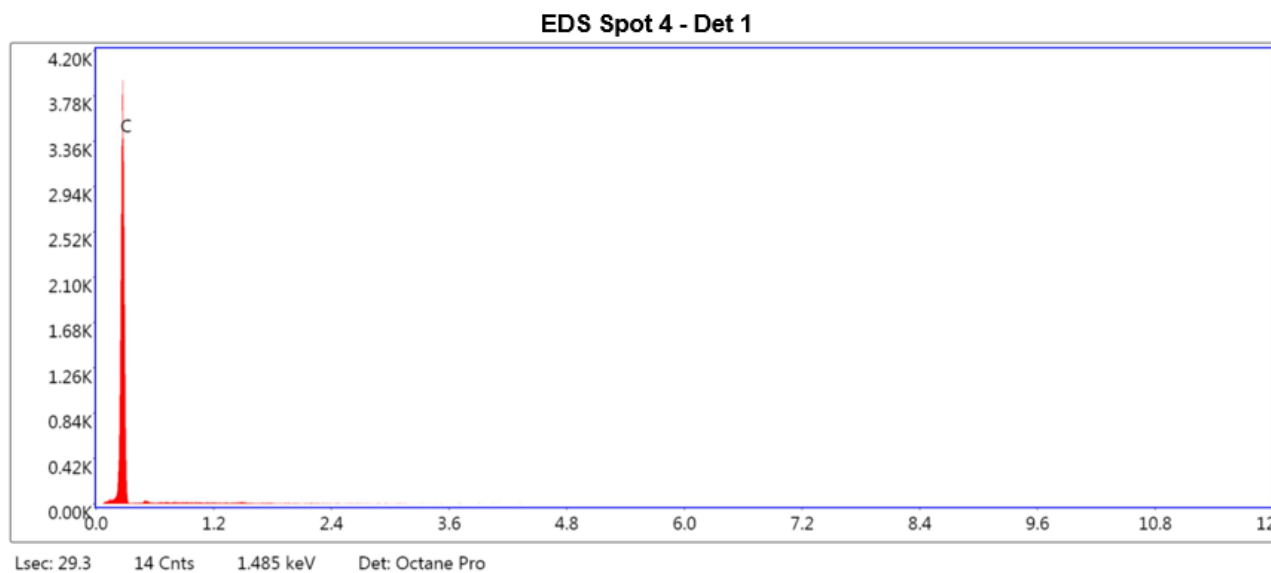


Figura 66. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (III)

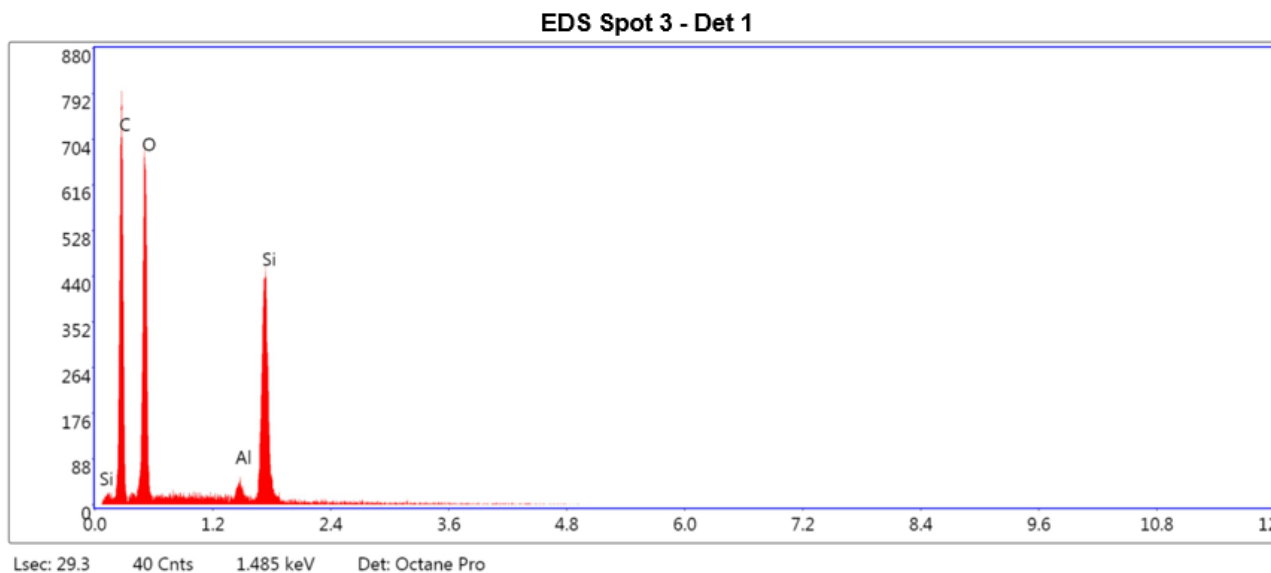
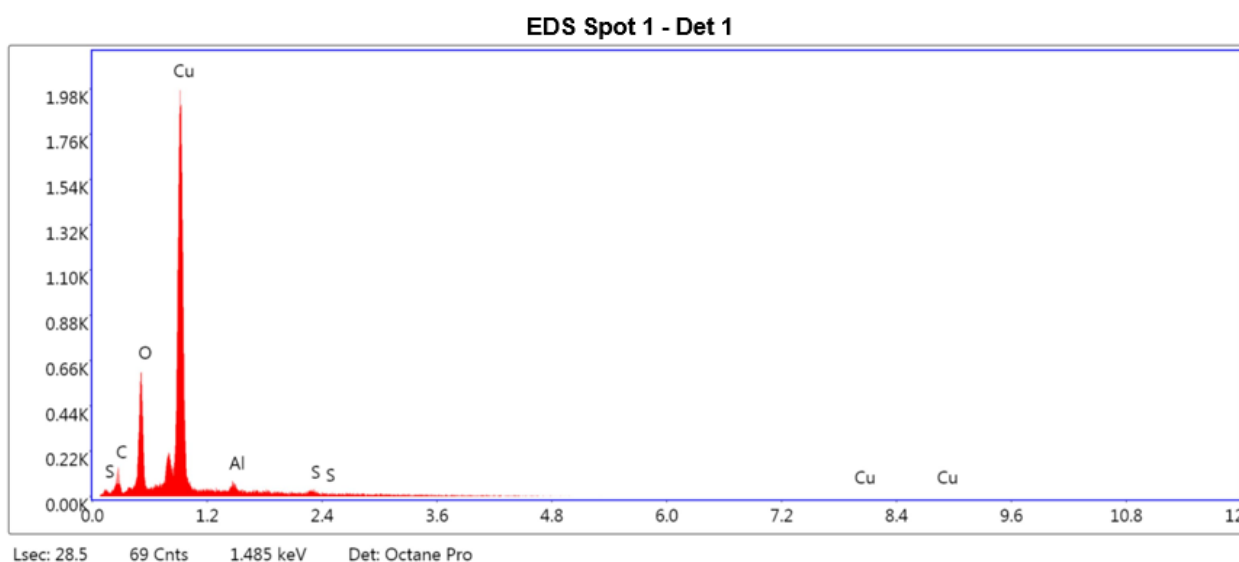


Tabela 12. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot3)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	36.92	51.56
<i>O K</i>	23.72	24.86
<i>Al K</i>	2.64	1.64
<i>Si K</i>	36.72	21.93

O spot4 (II), região mais escura na micrografia, apresenta o carbono como composição – pela imagem é possível inferir que essa região mais escura é uma parte mais interna na camada de filme de *DLC*. O spot3 (III), uma região mais externa, apresenta como composição picos de carbono, oxigênio e silício.

Figura 67. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (IV)



O spot1 (IV) se apresenta na micrografia como um precipitado branco e possui como composição predominante cobre e oxigênio, sugerindo a formação de óxido de cobre.

Tabela 13. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	3.85	13.18
<i>O K</i>	12.16	31.23
<i>Cu L</i>	82.11	53.09
<i>Al K</i>	0.41	0.63
<i>S K</i>	1.46	1.87

Figura 68. Espectro obtido para a composição do Spot 6 (V)

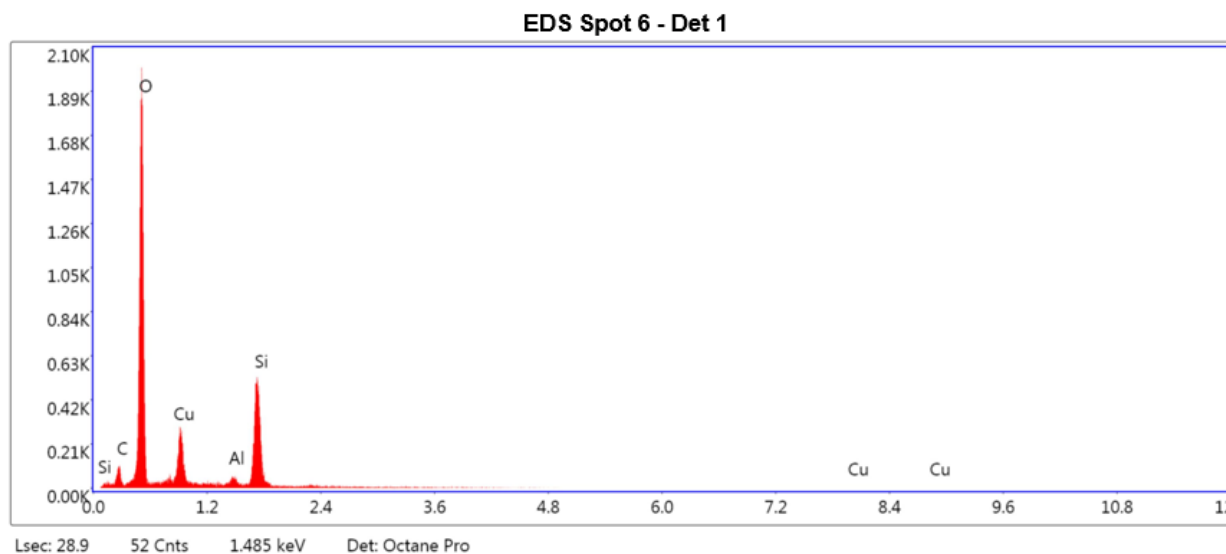


Tabela 14. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot6)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	5.15	8.81
<i>O K</i>	47.52	61.04
<i>CuL</i>	11.11	3.59
<i>AlK</i>	1.72	1.31
<i>SiK</i>	34.51	25.25

O spot6 (V) apresenta composição predominante de oxigênio, silício e cobre.

Figura 69. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (VI)

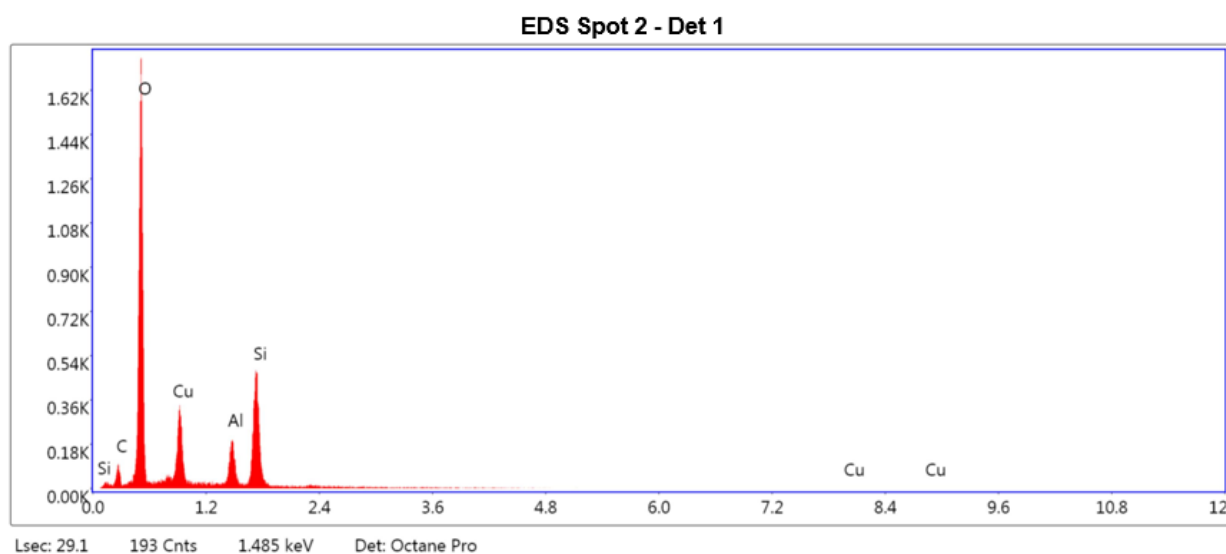


Tabela 15. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (spot2)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
C K	4.45	7.98
O K	42.06	56.65
CuL	13.91	4.72
AlK	8.96	7.16
SiK	30.61	23.49

O spot2 (VI) apresenta composição predominante de oxigênio, cobre, silício e alumínio.

- e) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC-N (500V)*, antes dos ensaios eletroquímicos:

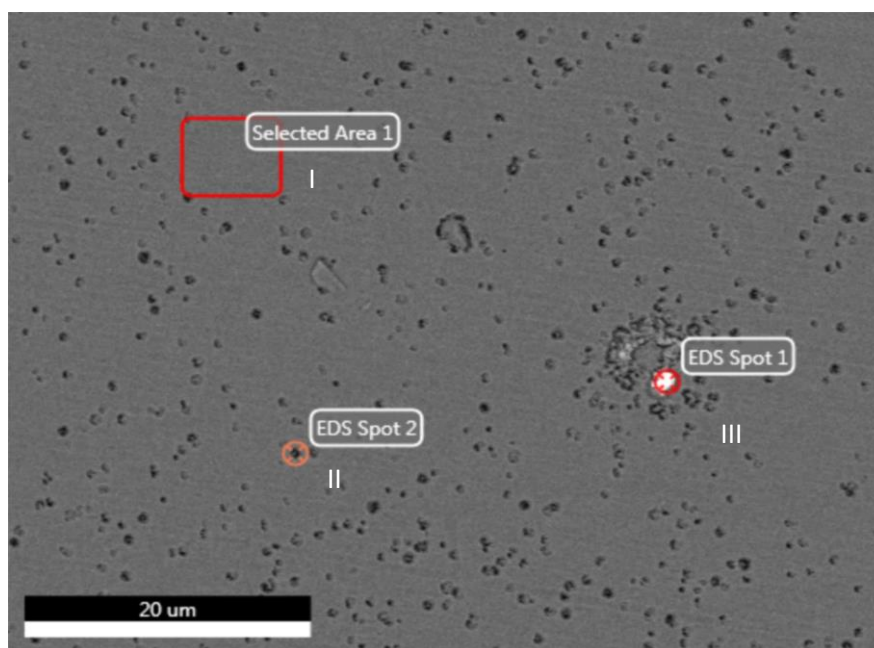


Figura 70. Espectro obtido para a composição da Area 1 (I)

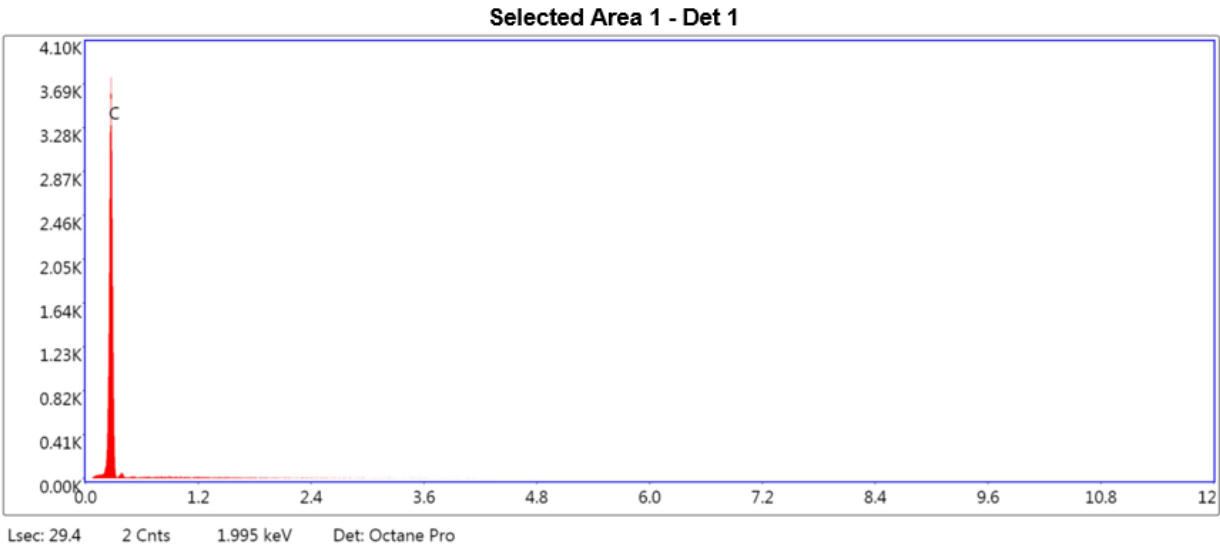


Figura 71. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (II)

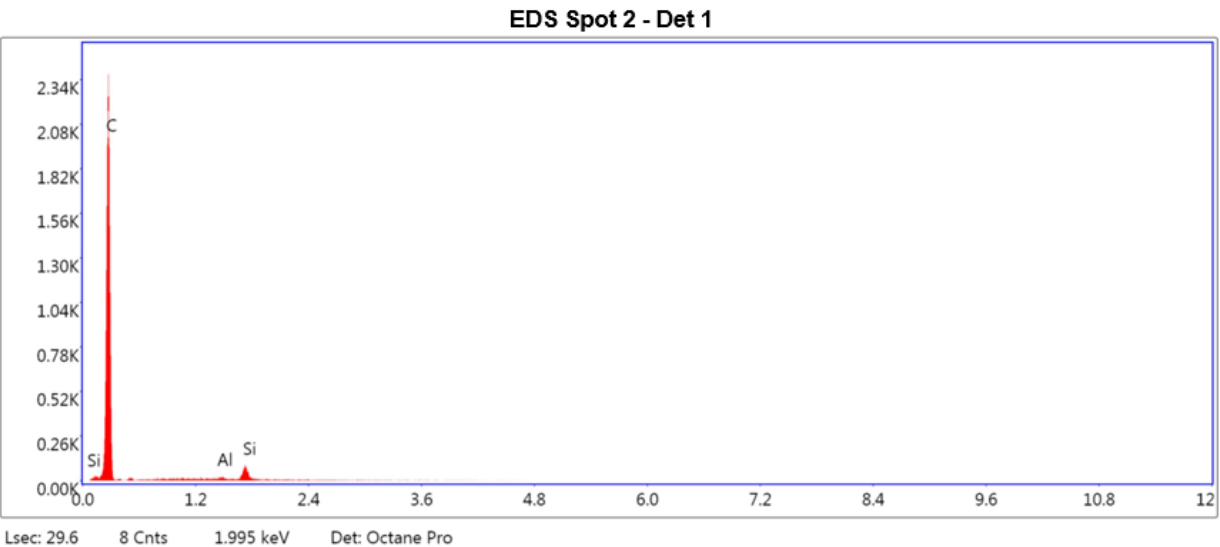
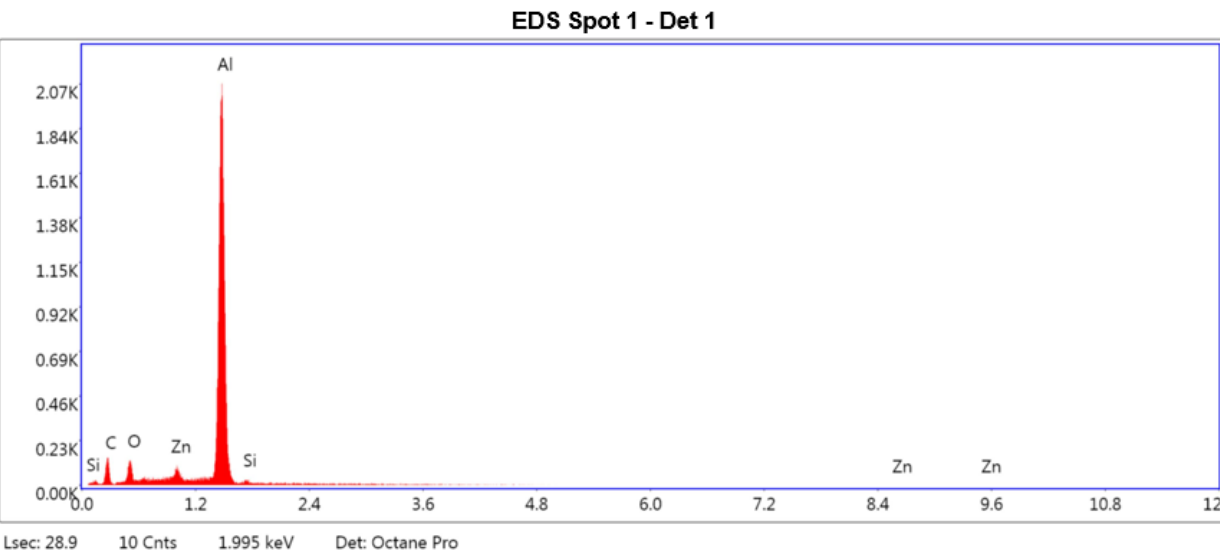


Figura 72. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (III)



Para os gráficos relativos ao *DLC-N* (500V) identifica-se um filme com alta concentração carbono, conforme esperado (I). Contudo, existem alguns pontos com composição diferente. O recobrimento apresenta diversos pontos mais escuros (vide micrografia II desta seção, spot2), que possuem composição predominante de carbono, mas é possível identificar silício. No ponto marcado como spot1, que na micrografia está representado como um precipitado branco, a composição predominante é alumínio, sugerindo que em alguns pontos o recobrimento por *DLC-N* não foi eficiente.

- f) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC-N* (500V), após os ensaios eletroquímicos:

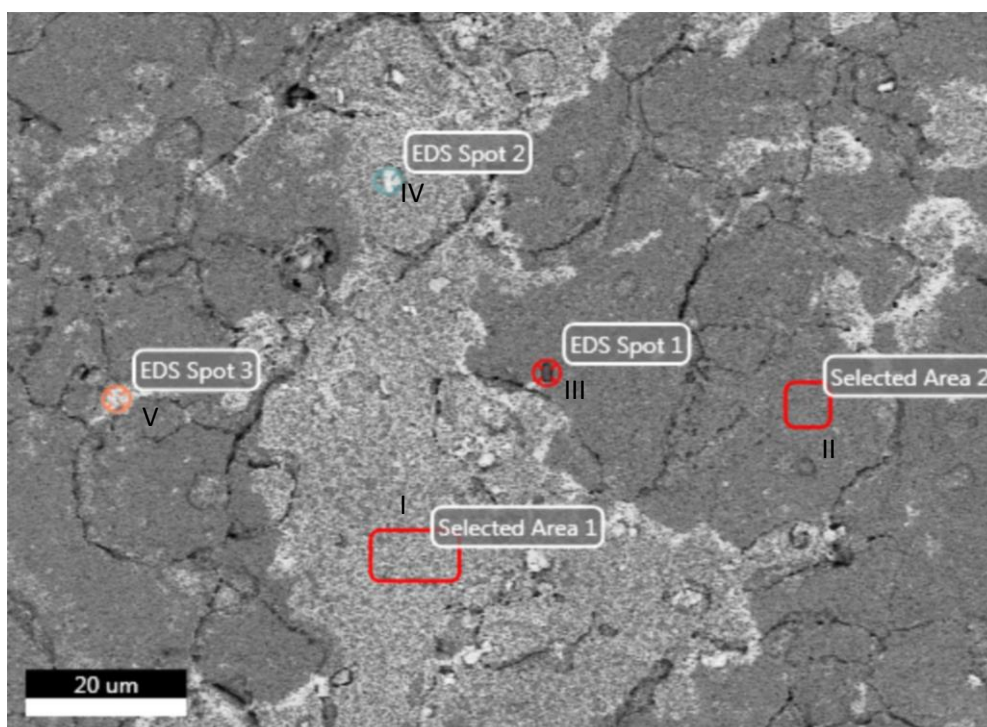


Figura 73. Espectro obtido para a composição Area 1 (I)

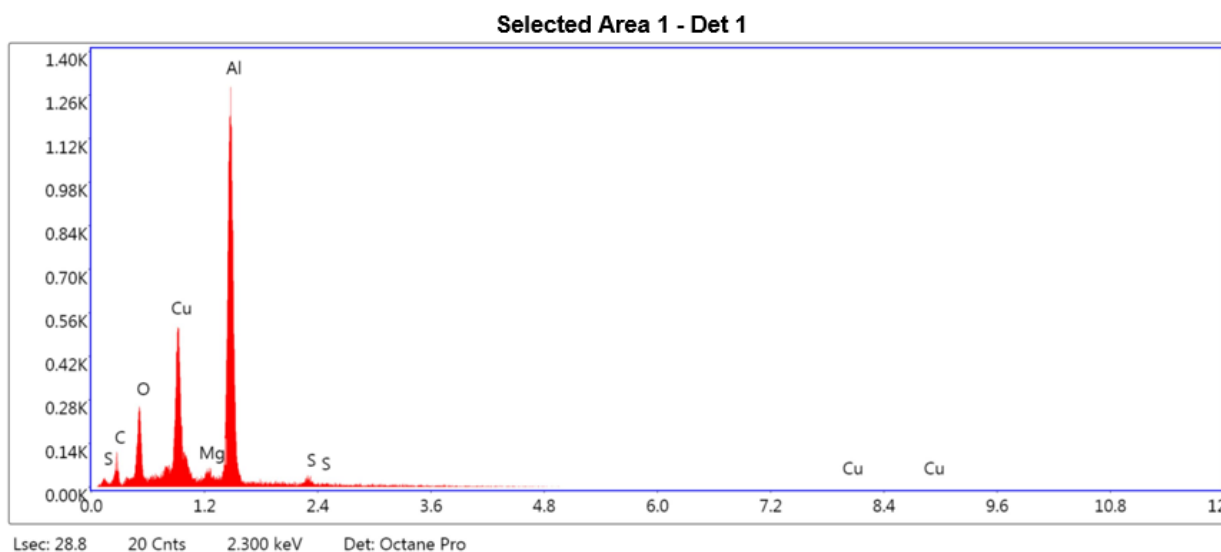
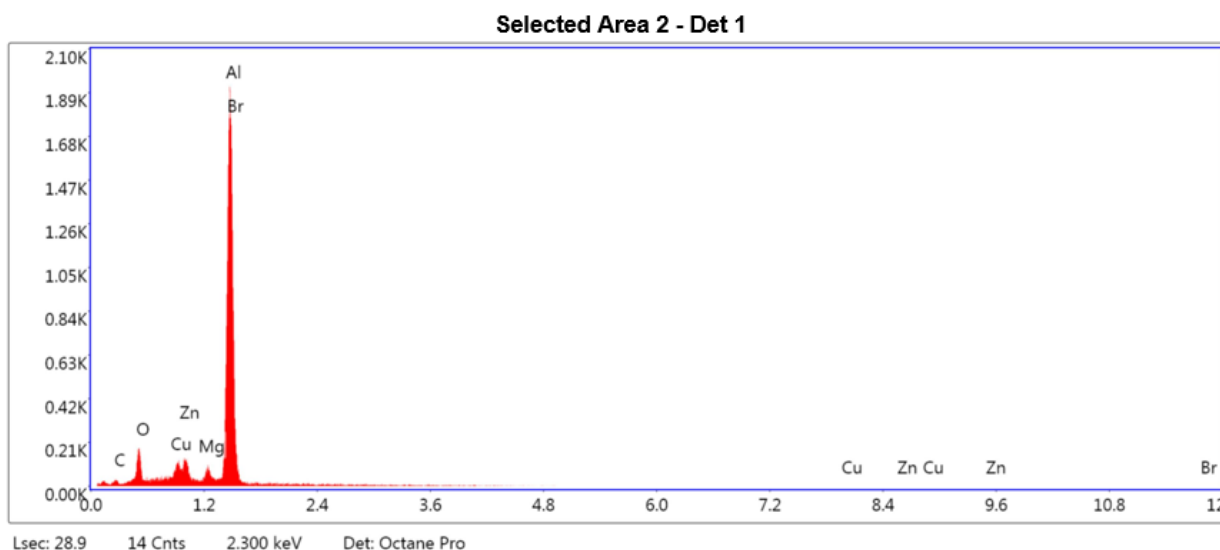


Tabela 16. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Area 1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
C K	4.86	11.20
O K	6.56	11.34
Cu L	22.11	9.62
Mg K	1.41	1.60
Al K	62.36	63.92
S K	2.69	2.32

Figura 74. Espectro obtido para a composição da Area 2 (II)



As áreas selecionadas I e II apresentam grandes picos de presença de alumínio, pois são regiões nas quais o ensaio eletroquímico foi realizado e o revestimento foi removido. Os outros elementos identificados fazem parte da composição do substrato.

Figura 75. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (III)

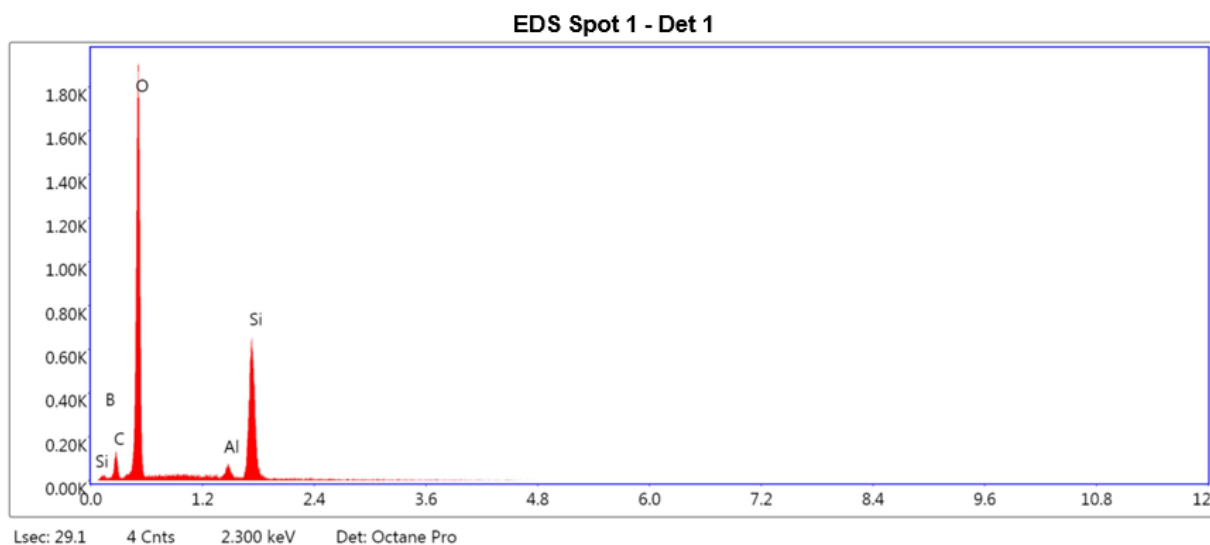


Tabela 17. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>B K</i>	5.63	9.70
<i>C K</i>	5.36	8.32
<i>O K</i>	45.64	53.15
<i>Al K</i>	2.62	1.81
<i>Si K</i>	40.74	27.02

O ponto marcado na micrografia como spot1 (III) apresenta dois picos significativos de oxigênio e silício.

Figura 76. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (IV)

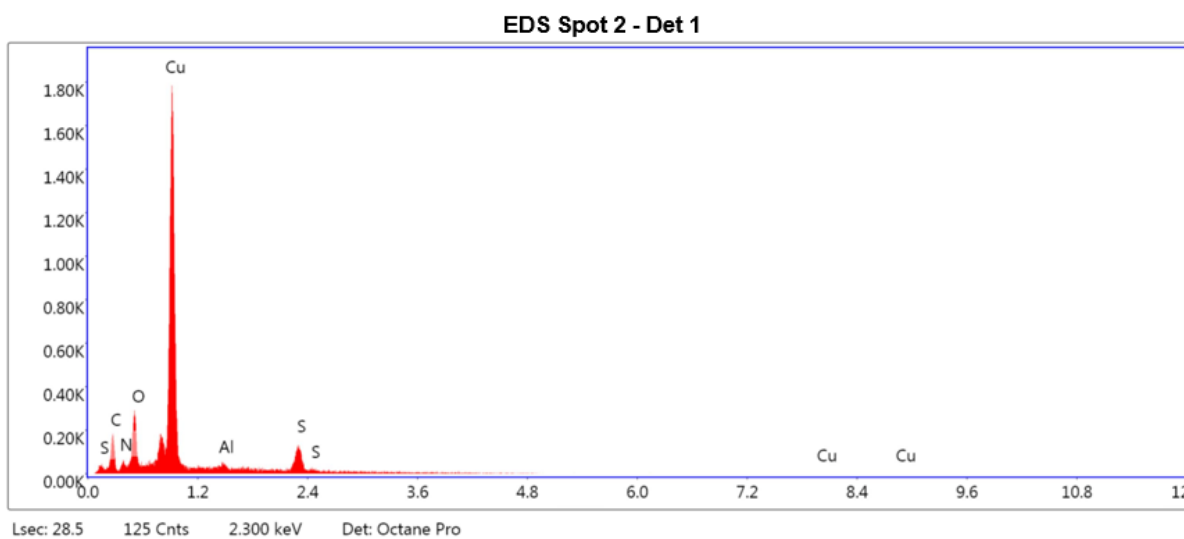


Tabela 18. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	6.96	21.36
<i>N K</i>	2.44	6.41
<i>O K</i>	5.92	13.64
<i>Cu L</i>	68.62	39.82
<i>Al K</i>	1.36	1.87
<i>S K</i>	14.70	16.90

Figura 77. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (V)

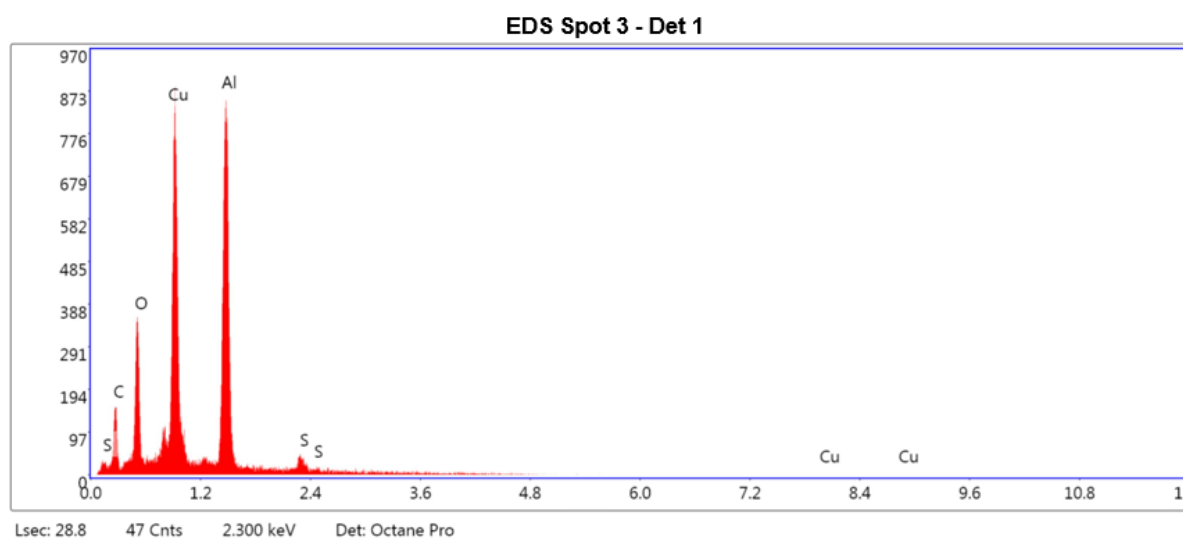


Tabela 19. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	6.61	16.04
<i>O K</i>	8.81	16.06
<i>Cu L</i>	36.47	16.73
<i>Al K</i>	43.47	46.96
<i>S K</i>	4.64	4.21

O ponto spot2 (IV) apresenta um pico de cobre e outro menor de oxigênio, além de estar numa região com as mesmas características da área I, corroborando a ideia da formação de um óxido de cobre nessa região. Foi evidenciada a existência de nitrogênio.

O ponto spot3 (V) apresenta três picos acentuados de cobre, alumínio e oxigênio. Como é uma região pós ensaios eletroquímicos, pode-se associar ainda com a formação de oxido de cobre, além de inferir que o alumínio que foi identificado pertence ao substrato.

g) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC-N* (650V), antes dos ensaios eletroquímicos:

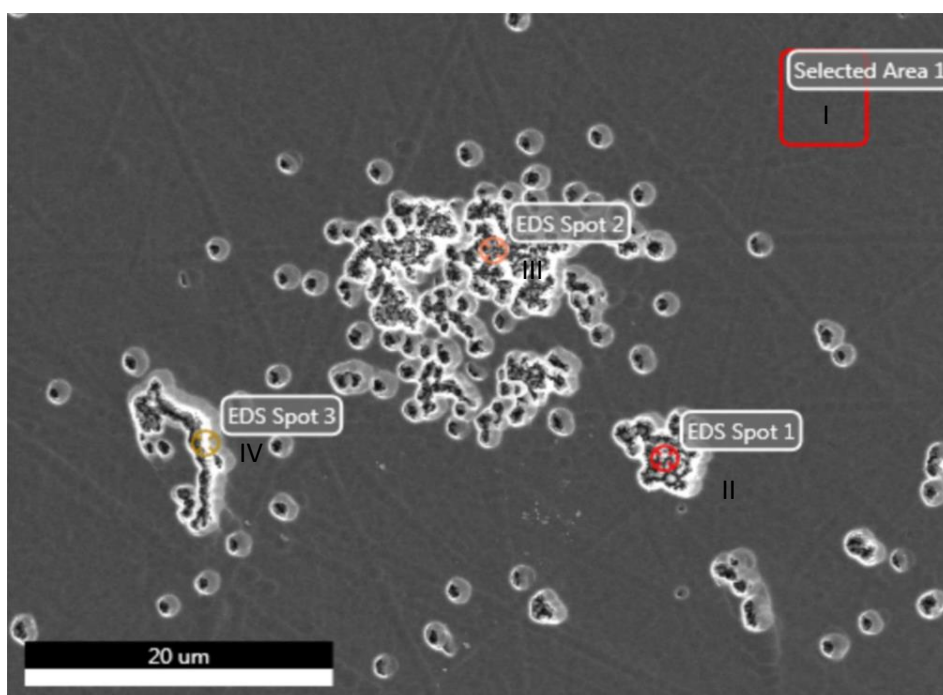
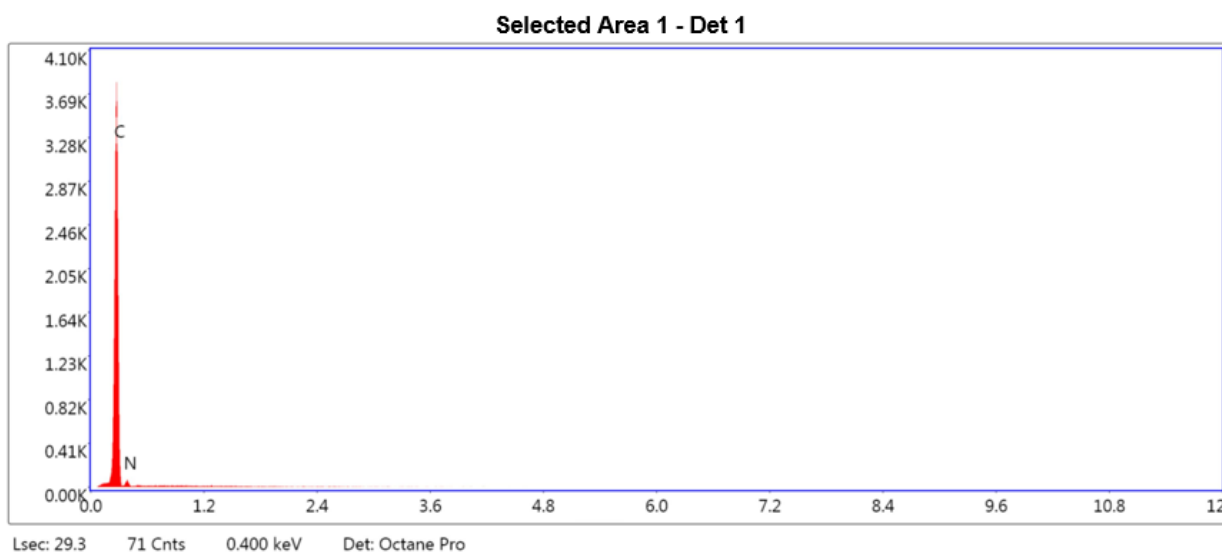


Figura 78. Espectro obtido para a composição da Área 1 (I)



Na área I identifica-se um pico de carbono e um menor de nitrogênio, conforme esperado, pois se trata de área recoberta com filme de *DLC-N* (650V) e que não passou pelos ensaios eletroquímicos.

Figura 79. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II)

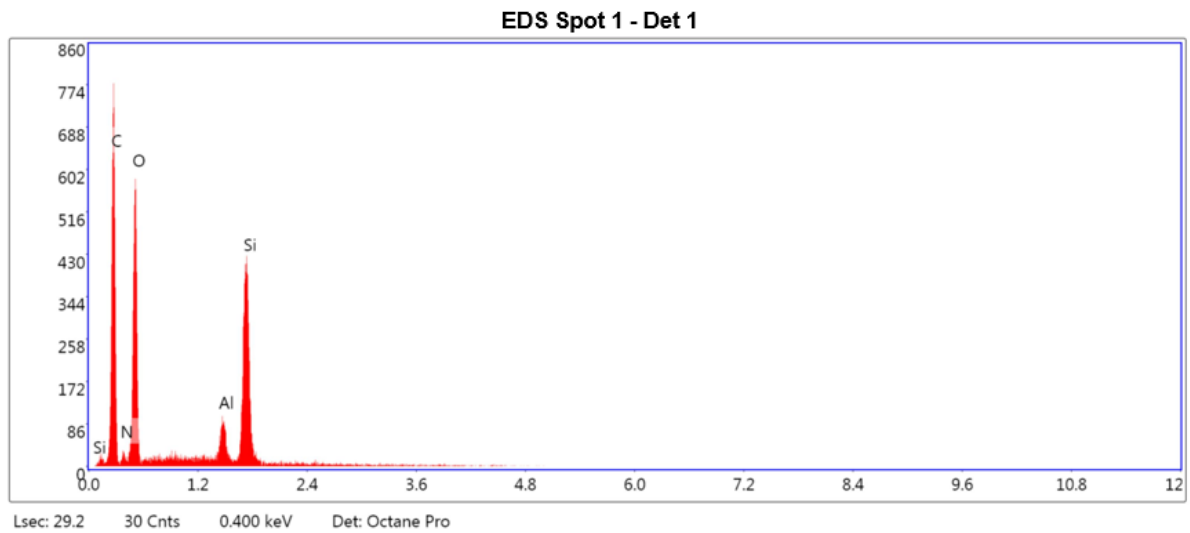


Figura 80. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III)

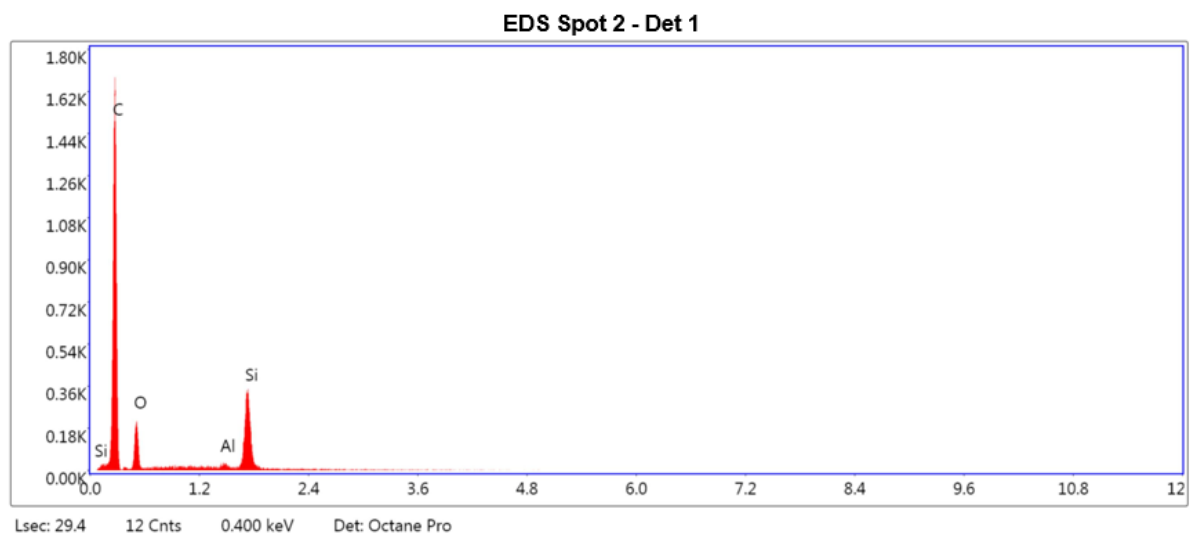


Tabela 20. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	65.17	79.20
<i>O K</i>	6.80	6.21
<i>Al K</i>	1.37	0.74
<i>Si K</i>	26.66	13.85

Figura 81. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (IV)

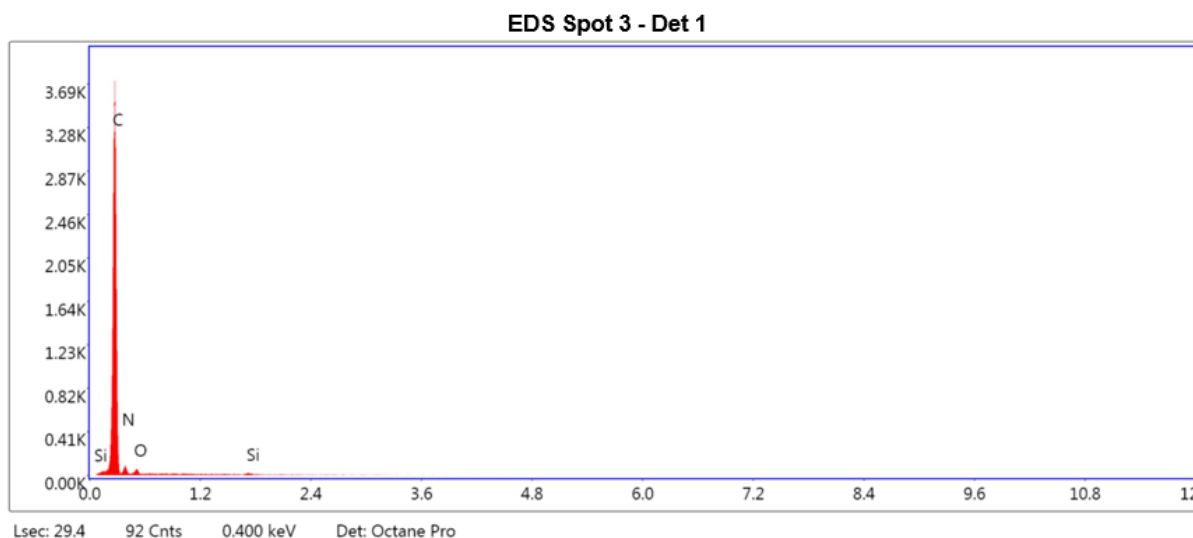


Tabela 21. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 3)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	90.83	92.04
<i>N K</i>	9.11	7.92
<i>O K</i>	0.06	0.04
<i>Si K</i>	0.01	0.00

No spot1 (II) existe uma quantidade de pequenos pontos. Sua composição predominante é carbono, oxigênio e silício. O spot2 (III) também apresenta picos para os elementos mencionados.

No spot3 (IV) o pico de carbono indica que o ponto analisado pertence ao recobrimento de *DLC-N*. É possível notar o pico de nitrogênio, oxigênio e silício presentes.

h) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC-N* (650V), após os ensaios eletroquímicos:

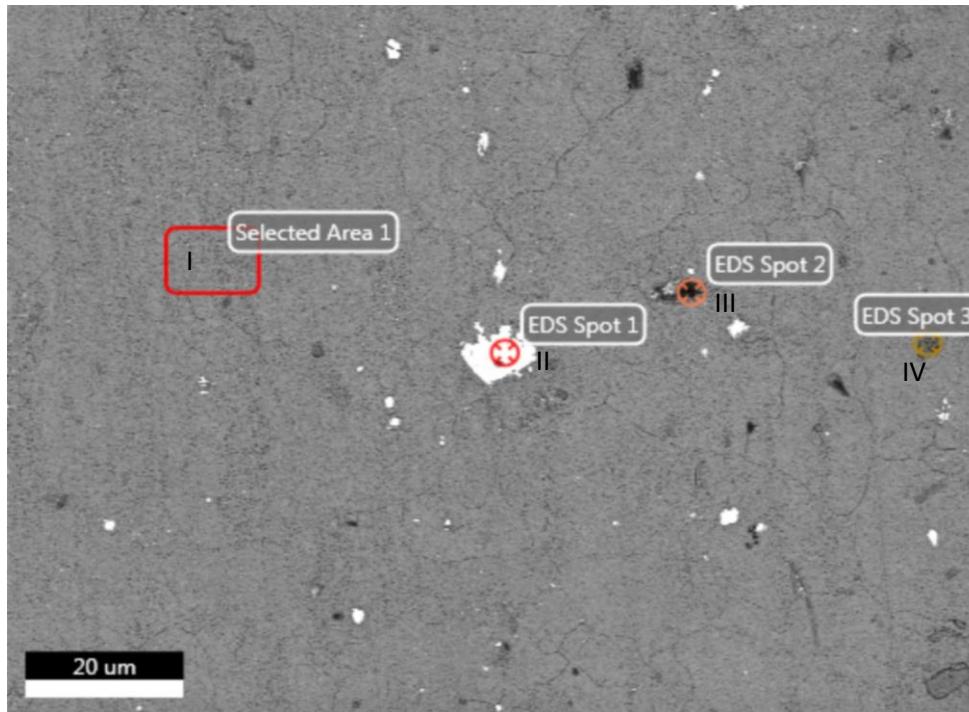
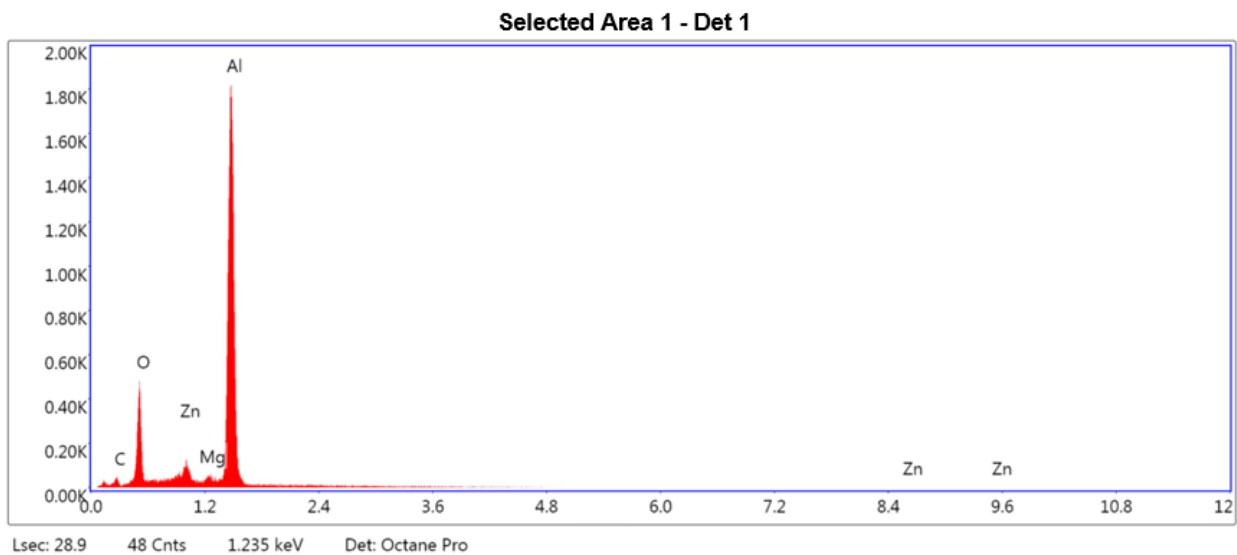


Figura 82. Espectro obtido para a composição Area 1 (I)



Na área I identifica-se um pico de alumínio e outro menor de oxigênio, conforme esperado, pois se trata de área após o ensaio eletroquímico.

Figura 83. Espectro obtido para a composição do Spot 1 (II)

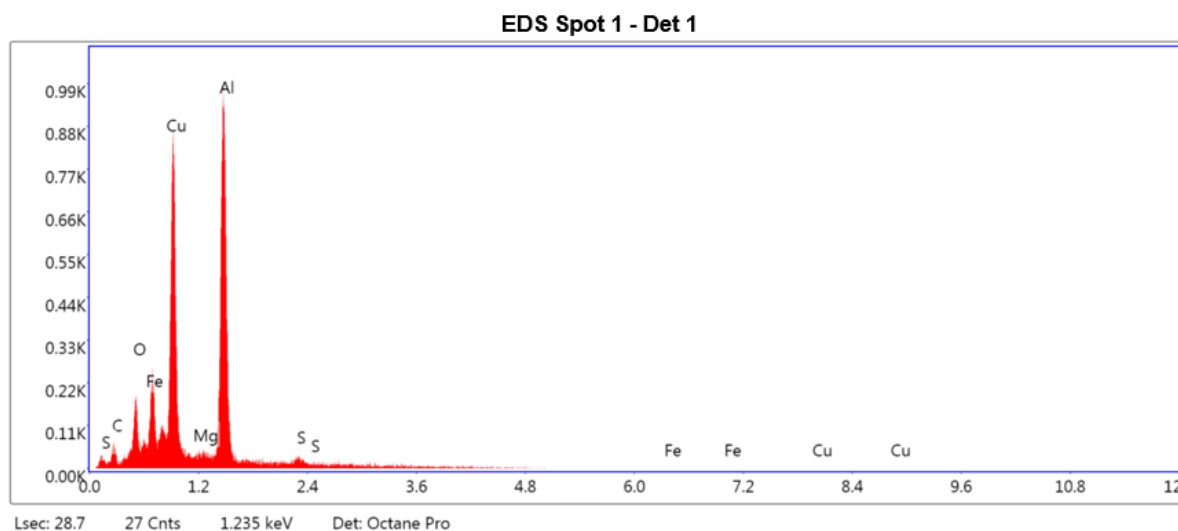


Tabela 22. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 1)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	2.81	7.79
<i>O K</i>	4.21	8.76
<i>FeL</i>	8.26	4.92
<i>CuL</i>	36.02	18.86
<i>MgK</i>	0.56	0.77
<i>AlK</i>	45.93	56.62
<i>S K</i>	2.20	2.29

O ponto analisado, o spot1 (II), apresenta picos de alumínio, cobre, oxigênio, como predominantes. O cobre pode estar na forma de precipitado, assim como ocorreu na amostragem anterior com o *DLC-N* (500V).

Figura 84. Espectro obtido para a composição do Spot 2 (III)

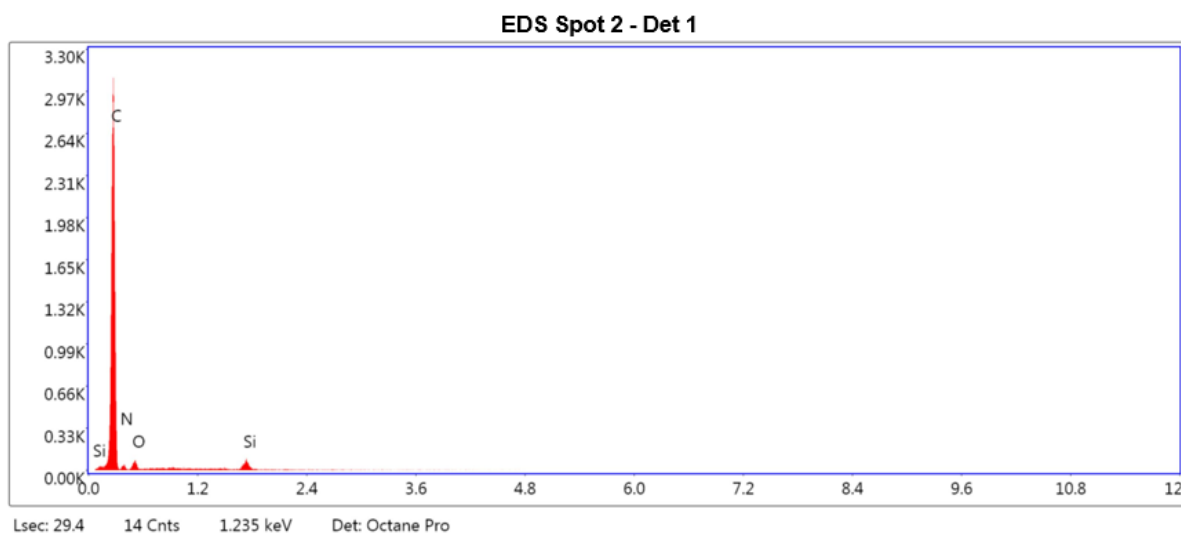


Tabela 23. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 2)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	94.55	95.32
<i>N K</i>	5.18	4.48
<i>O K</i>	0.27	0.20
<i>Si K</i>	0.00	0.00

O spot2 (III) apresenta um pico predominante de carbono, e outros de nitrogênio e oxigênio, evidenciando que nesse ponto o recobrimento de *DLC-N* (650V) ainda estava presente.

Figura 85. Espectro obtido para a composição do Spot 3 (IV)

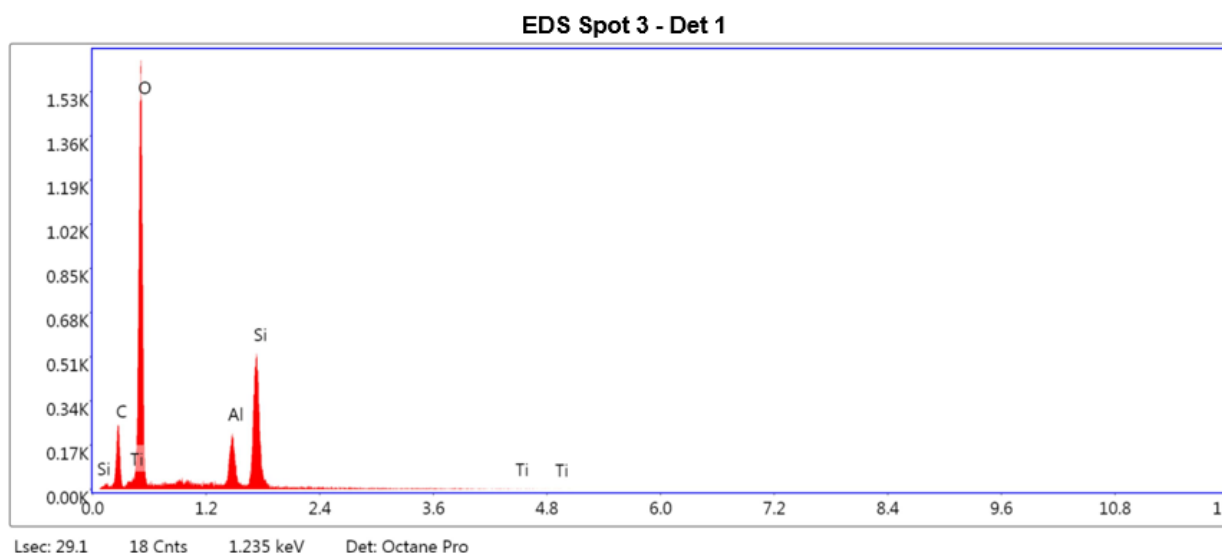


Tabela 24. Porcentagem em peso e porcentagem atômica dos elementos identificados no espectro anterior (Spot 3)

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atômica</i>
<i>C K</i>	9.75	16.43
<i>Ti L</i>	10.57	4.46
<i>O K</i>	39.37	49.79
<i>Al K</i>	9.10	6.82
<i>Si K</i>	31.21	22.49

O spot3 (IV) apresenta um pico predominante de oxigênio, e outros de silício, carbono e alumínio. Isso sugere a presença do recobrimento de *DLC-N* (650V) e o substrato de AA6061. A porcentagem atômica de silício (Si) e oxigênio (O) nesse ponto sugere a formação do óxido de silício, SiO_2

3.1.3 Resultados obtidos via Mapeamento Atômico por *EDS* (Espectroscopia por energia dispersiva)

- a) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC*, após os ensaios eletroquímicos:

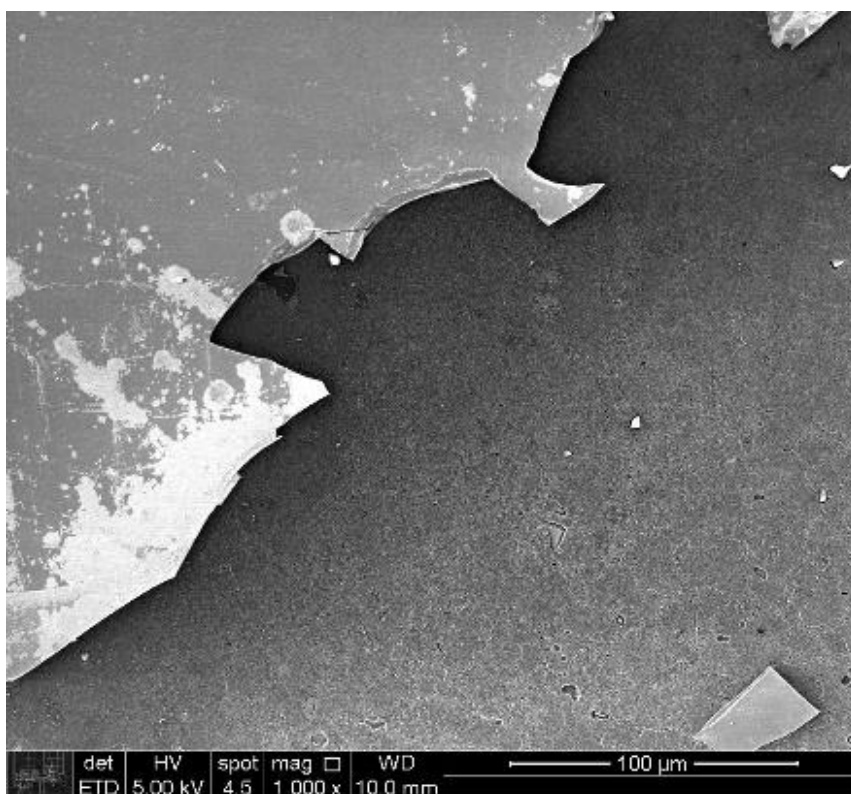


Figura 86. Espectro obtido para a composição da região mostrada na micrografia acima (*Sum Spectrum*)

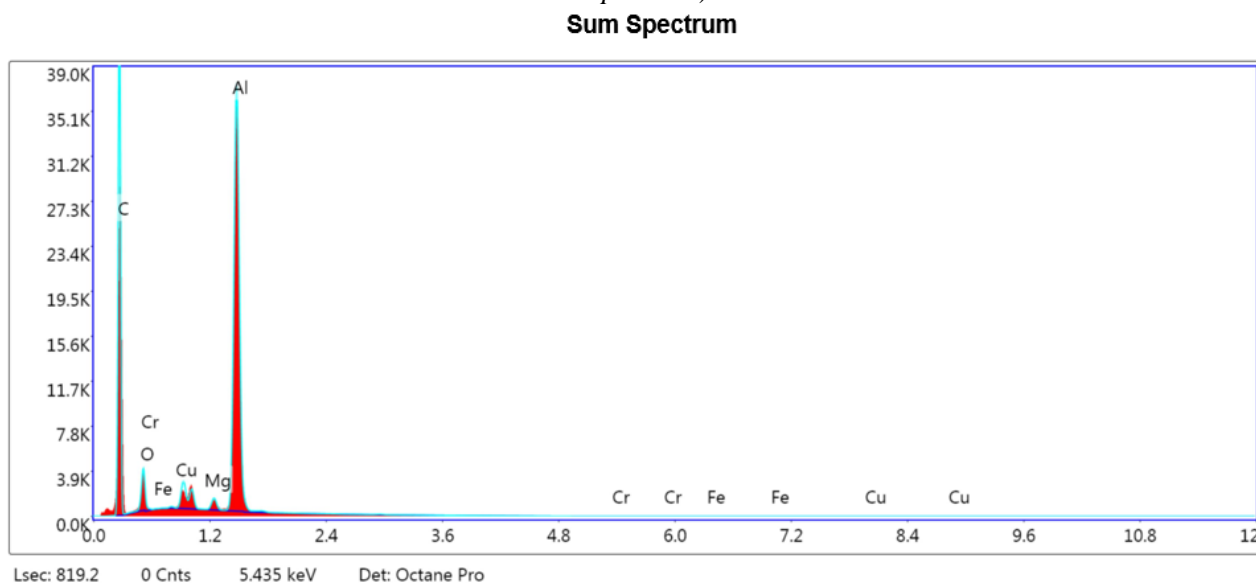
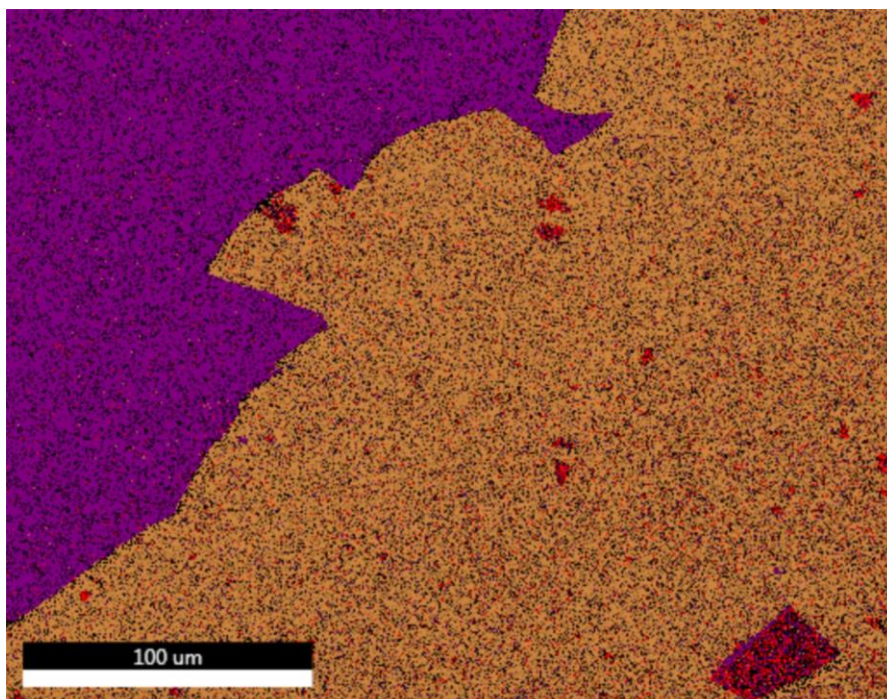


Tabela 25. Porcentagem em massa e detalhamento das cores utilizadas na análise

■	26% C K
■	4% O K
■	2% Cr L
■	2% Fe L
■	4% Cu L
■	2% Mg K
■	59% Al K



Na região analisada, a quantidade de carbono (recobrimento de *DLC*) restante, após ensaio eletroquímico, foi de 26%.

- b) Micrografia da região analisada e resultados de *EDS* da amostra recoberta de *DLC-N* (650V), após os ensaios eletroquímicos:

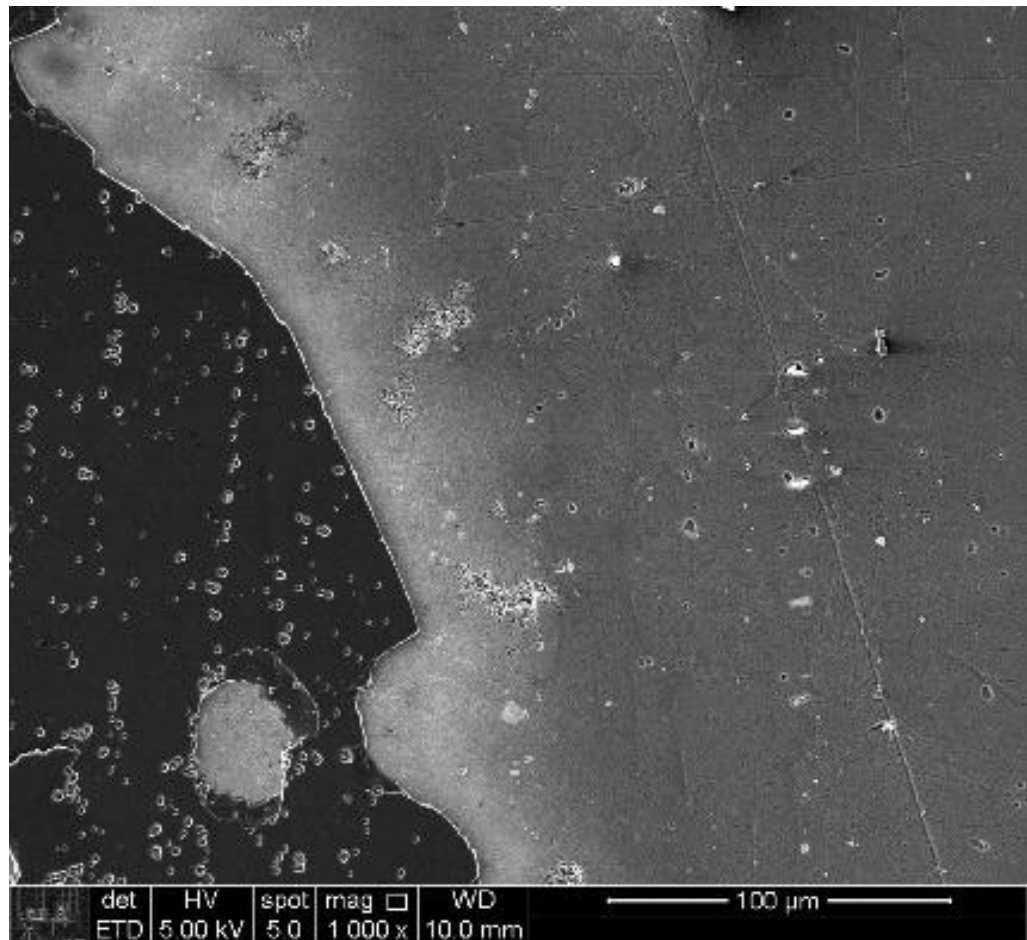


Figura 87. Espectro obtido para a composição da região mostrada na micrografia acima (*Sum Spectrum*)

Sum Spectrum

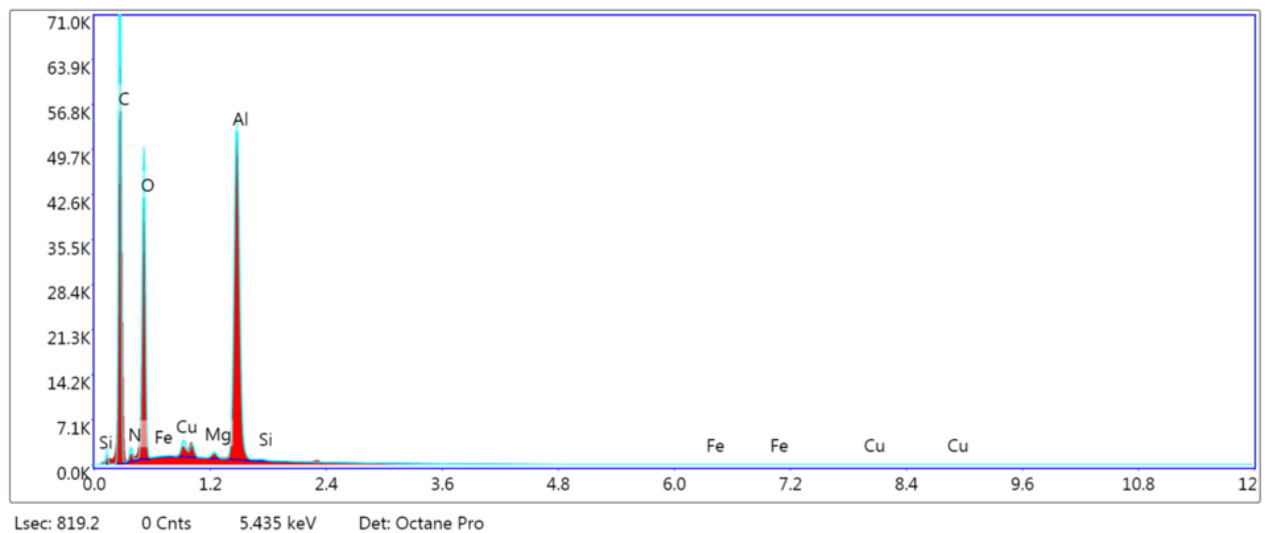








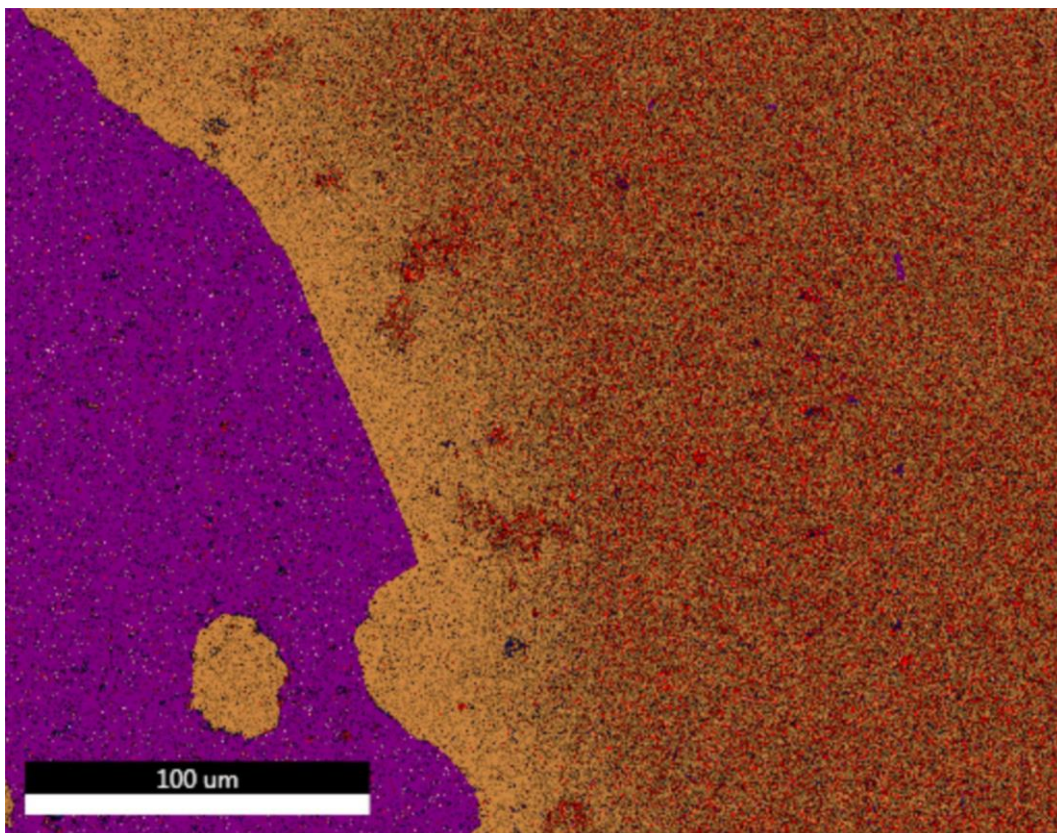


Tabela 26. Porcentagem em massa e detalhamento das cores utilizadas na análise

	28% C K
	2% N K
	18% O K
	2% Fe L
	3% Cu L
	1% Mg K
	44% Al K
	1% Si K



Na região analisada acima, a quantidade de carbono (recobrimento de *DLC-N* (650V)) restante após os ensaios eletroquímicos foi de 28%.

4 DISCUSSÃO

4.1 Discussão sobre os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica e ensaio eletroquímico de impedância;

O formato dos diagramas de *Nyquist* (gráficos 3, 4 e 5) das amostras com e sem recobrimento é similar, mas possuem dimensões distintas. Esses diagramas são compostos de um arco capacitivo na faixa de alta e meia frequência e um arco indutivo em baixa frequência, sendo que o tamanho do arco capacitivo é evidentemente maior para a amostra com o recobrimento *DLC*, indicando maior resistência a corrosão. Para o recobrimento de *DLC-N* (500V) e *DLC-N* (650V), os arcos capacitivos indicam uma maior resistência a corrosão, mostrando que a dopagem por nitrogênio melhora esse parâmetro [32]. A voltagem de deposição do filme de *DLC-N* se mostrou um parâmetro de influência na resistência à corrosão, pois o filme de *DLC-N* (650V) é mais resistente, possuindo valor de potencial de corrosão maior e densidade de corrente de corrosão menor ao se comparar ao revestimento de *DLC-N* (500V).

O gráfico 2 mostra os diagramas de *Bode* das amostras analisadas. Pode-se observar que as que possuem recobrimento de *DLC* e *DLC-N* apresentam os maiores valores de módulo de impedância em toda a faixa de frequência analisada, e isso se relaciona com uma maior resistência a corrosão.

Conforme pode ser visto no gráfico 6, a amostra com o recobrimento de *DLC* apresenta uma densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) até 3 ordens de grandeza menor que a amostra sem recobrimento, confirmado a maior resistência a corrosão da amostra recoberta. A mesma afirmação pode ser feita para o *DLC-N* (500V) e *DLC-N* (650V), sendo que nesse caso a densidade de corrosão é 1 ordem de grandeza menor em relação ao substrato sem recobrimento. De acordo com os dados obtidos, o revestimento de *DLC* se mostrou mais eficiente para resistir a corrosão em comparação ao *DLC* dopado com nitrogênio, pois possui maior valor de potencial de corrosão e baixa densidade de corrente de corrosão.

Tabela 27. Valores obtidos nos ensaios eletroquímicos

	Substrato AA6061	DLC	DLC-N (500V)	DLC-N (650V)
Potencial de Corrosão (V)	-0,577	-0,539	-0,590	-0,560
Densidade de Corrente de Corrosão (A.cm ⁻²)	3,5x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁸	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁶

Fonte: autor

4.2 Discussão dos resultados obtidos com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

A dopagem de nitrogênio no *DLC* dá origem à transformação de sp³ em sp² na hibridização do carbono. Consequentemente, a adesão do *DLC* dopado com nitrogênio ao revestimento é melhorada devido ao seu menor estresse interno em comparação com o *DLC* não dopado [31]. Dopando o revestimento de *DLC* com nitrogênio, resulta em uma maior condutividade elétrica [31]. O comportamento corrosivo será influenciado pela proporção sp³ / sp² de átomos de carbono hibridizados, além da porosidade, rugosidade e estrutura química da camada revestida [31]. Para justificar estas observações, alguns pesquisadores sugeriram que o dopante altera o comportamento de passivação do revestimento *DLC* formando um óxido inerte na superfície que aumenta a resistência à corrosão [32].

Figura 88. Micrografia da amostra recoberta com *DLC-N* (500V), antes dos ensaios eletroquímicos

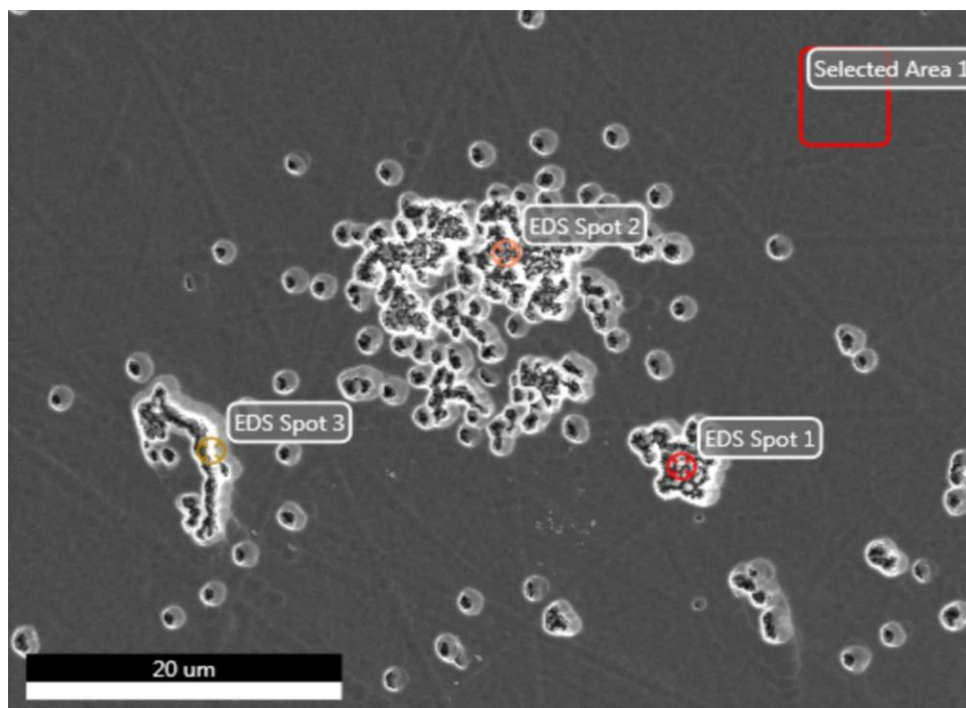
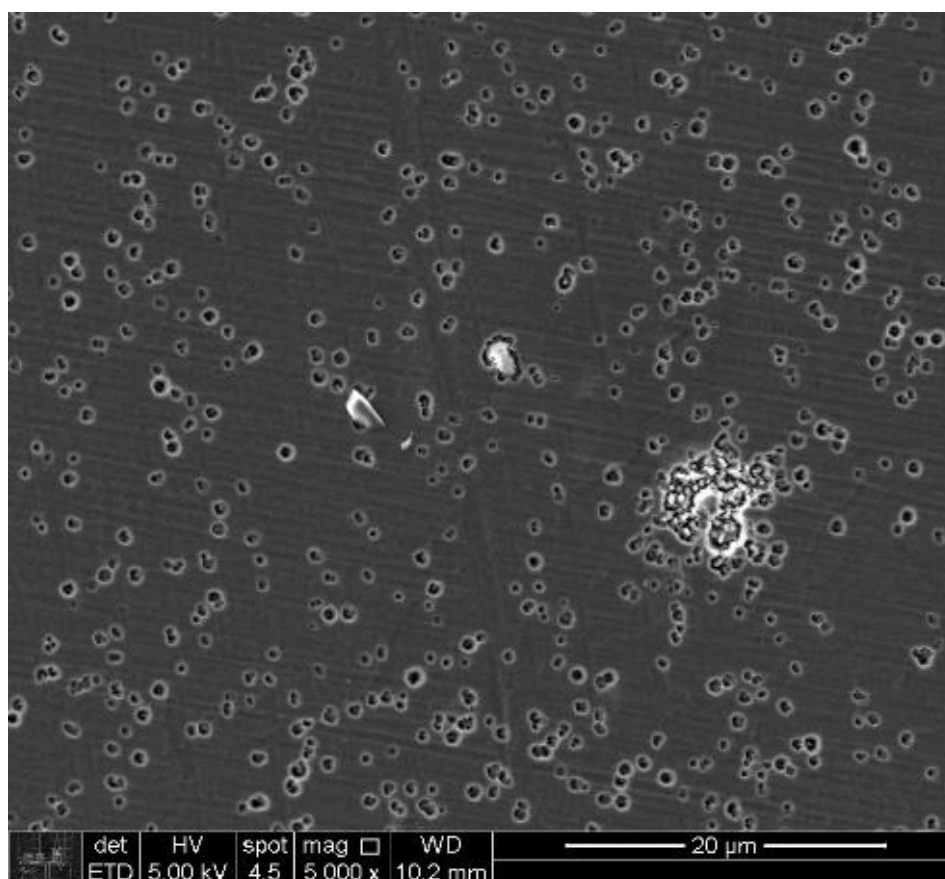


Figura 89. Micrografia da amostra recoberta com *DLC-N* (650V), antes dos ensaios eletroquímicos

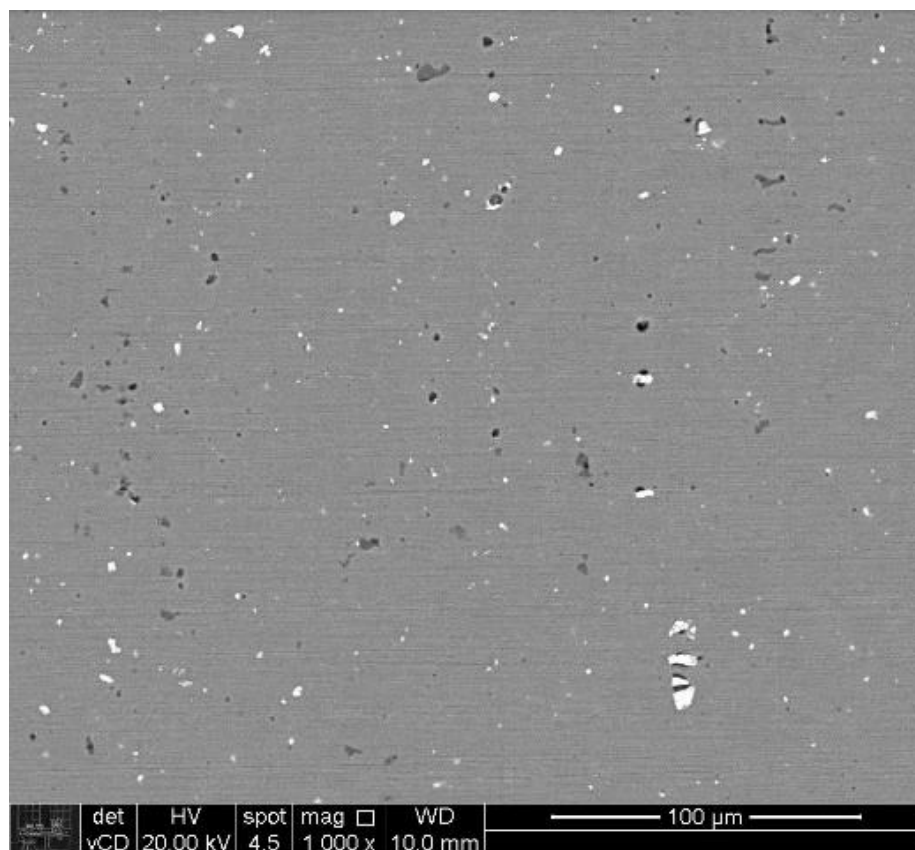


Os filmes finos apresentaram defeitos superficiais circulares, como pode ser visto nas figuras 88 e 89. Segundo CRESPI (2018) existe uma tendência de diminuição da densidade de defeitos com o aumento da temperatura de deposição da intercamada. Isto se deve a fatores como as possíveis reações mais estáveis no plasma em altas temperaturas, gerando um menor desprendimento de substâncias gasosas da superfície da amostra durante a deposição [33]. Quando a deposição ocorre em temperaturas mais baixas estas instabilidades podem gerar arcos catódicos na superfície da amostra.[33]

As microscopias obtidas pelo MEV associadas com os mapeamentos atômicos por *EDS* permitem algumas conclusões. Analisando o substrato (liga AA6061) pode-se dizer que na fabricação da liga formou-se o precipitado Mg_2Si , pois a liga de alumínio AA6061, em sua fabricação, é endurecida por precipitação e o precipitado formado é o Mg_2Si [26]. Nas ligas da série 6XXX o magnésio e o silício combinam-se para formar o composto intermetálico Mg_2Si que, antes de atingir o equilíbrio no superenvelhecimento, é o responsável pelo endurecimento dessas ligas. A solubilidade da fase Mg_2Si (β) na matriz rica em alumínio (α) aumenta com a elevação da temperatura e o tratamento de solubilização e envelhecimento artificial controlado permite a precipitação da segunda fase (β) a partir de uma solução sólida supersaturada [26]. Isso favorece a formação de precipitados finos e uniformemente distribuídos, que acarretam um substancial aumento na dureza do material [26].

MROWKA-NOWOTNIK (2010) também considera que as fases intermetálicas na liga AA6061 são formadas durante a fundição da liga [34]. Uma microestrutura típica, como fundido, das ligas de alumínio série 6XXX consiste em uma mistura de Al_3Fe , fases intermetálicas de $\beta-AlFeSi$ e $\alpha-AlFeMnSi$, podendo ser acompanhada por Mg_2Si grosseiro [34]. Após a homogeneização, os precipitados finos, conforme figura 90, são partículas da fase $\beta-Mg_2Si$ [34]. No substrato AA6061, além da fase de reforço $\beta-Mg_2Si$, a precipitação das fases $\theta-Al_2Cu$ e $Q(Al_5Cu_2Mg_8Si_6)$ podem estar presentes [34].

Figura 90. Micrografia da amostra do substrato da liga AA6061, sem recobrimento, antes dos ensaios eletroquímicos



Analisando, paralelamente, as micrografias das amostras com recobrimento por *DLC* e *DLC-N*, as análises de espectroscopia e as análises eletroquímicas, podemos afirmar que o recobrimento de *DLC* foi eficiente para diminuir a corrosão do substrato. Os revestimentos de *DLC-N* não obtiveram resultados tão bons quanto o *DLC* convencional. Apesar dos filmes depositados apresentarem defeitos de fabricação, conforme mostrado anteriormente, o efeito de proteção do revestimento foi evidenciado. Após os ensaios eletroquímicos foi possível analisar novamente a superfície do substrato e notar que formações mais evidentes, que podem ser os intermetálicos. No entanto, para uma conclusão assertiva, são necessários outros testes e ensaios, como a espectroscopia Raman, por exemplo.

Figura 91. Micrografia da amostra *DLC*, antes dos ensaios eletroquímicos. Revestimento homogêneo

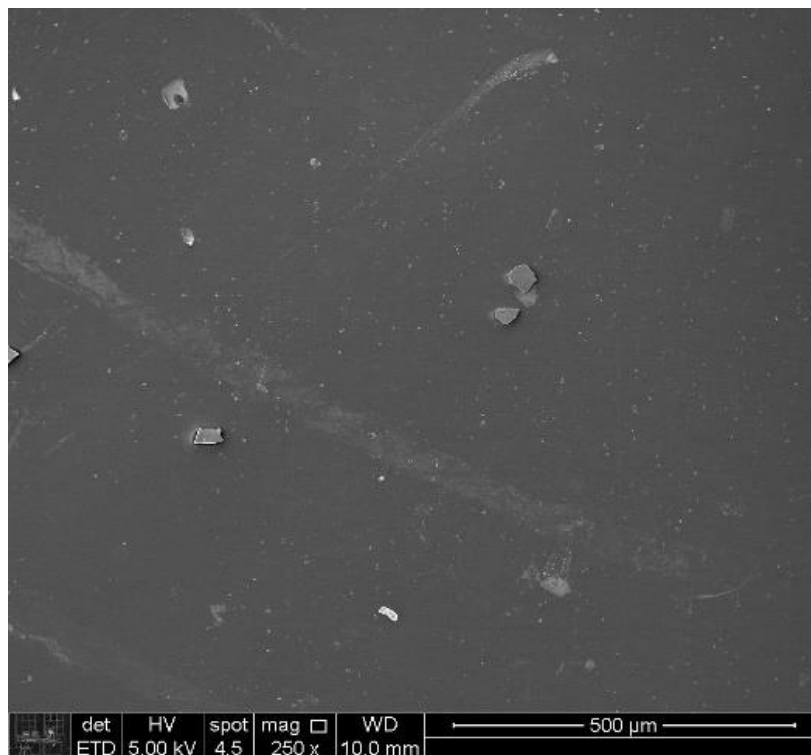
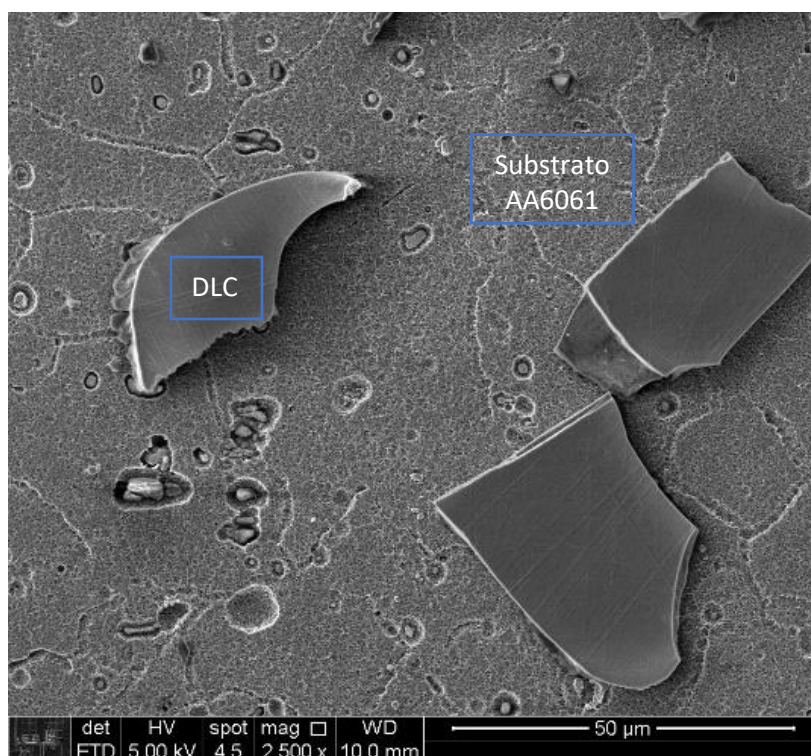
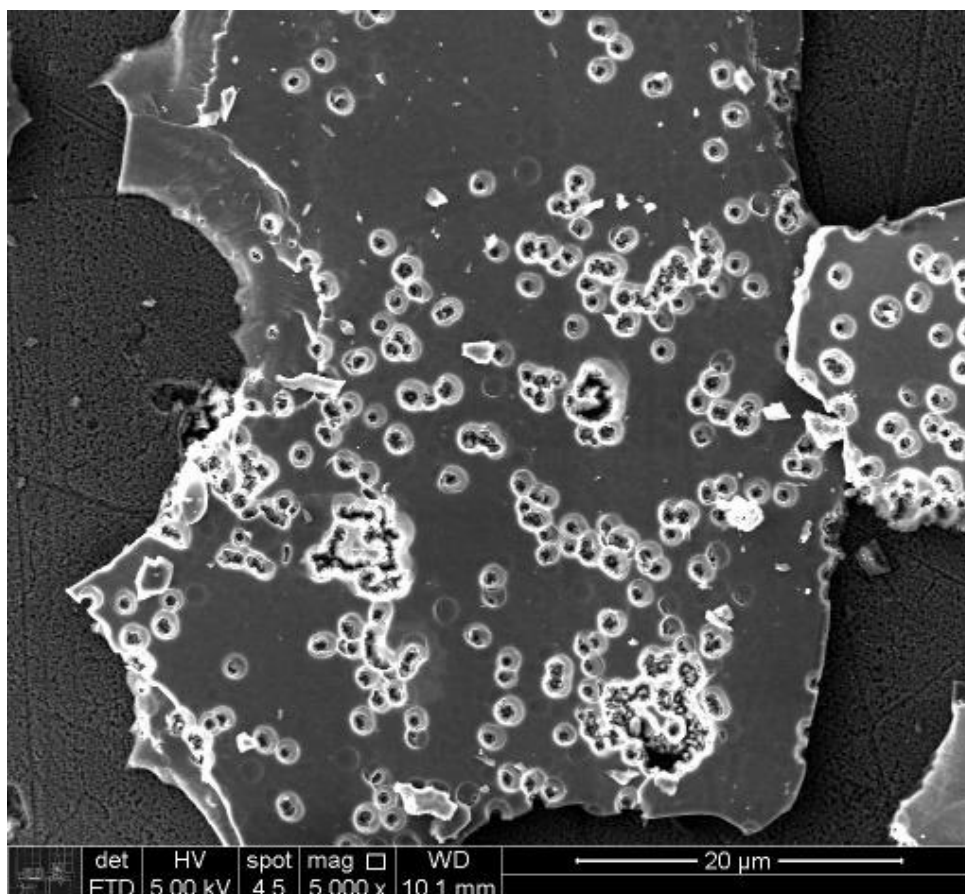


Figura 92. Micrografia da amostra *DLC*, após os ensaios eletroquímicos. É possível ver o substrato aparente e alguns pontos onde o recobrimento por *DLC* resistiu



Observando o recobrimento por *DLC-N* (650V) (Figura 93) é possível perceber que os pontos circulares, derivados de defeitos de deposição, se mantiveram após os ensaios eletroquímicos [33]. As análises de *EDS* identificaram picos de oxigênio, cobre e silício, e as tabelas 22 e 23 mostram a porcentagem atômica dos elementos identificados.

Figura 93. Micrografia da amostra *DLC-N* (650V), após os ensaios eletroquímicos.



Com as análises eletroquímicas foi possível perceber que o revestimento por *DLC-N* (500V) e *DLC-N* (650V) tiveram desempenho de proteção da corrosão inferior ao substrato revestido com *DLC* convencional. Isso é mensurável pois a diferença de ordem de grandeza da densidade de corrente de corrosão entre o substrato não revestido e o revestido com *DLC* é em torno de 3 ordens de grandeza, enquanto a diferença entre o substrato sem revestimento e o revestido com *DLC-N* é de 1 ordem de grandeza, conforme pode ser visto na tabela 27. Observa-se que o ensaio eletroquímico foi realizado numa faixa de potencial e tempo de exposição suficientes para retirar o recobrimento.

5 CONCLUSÃO

O efeito do revestimento de *DLC* na proteção à corrosão em ligas de alumínio, especificamente AA6061, foi estudado considerando as medições feitas através dos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, associadas com as imagens superficiais obtidas no microscópio eletrônico de varredura e com os espectros de composição química obtidos pelo *EDS*. Também foram avaliados os efeitos na proteção à corrosão de amostras que foram revestidas com *DLC* dopado com nitrogênio (N).

Os resultados dos ensaios potenciodinâmicos e ensaios de impedância eletroquímica mostraram que, ao se revestir o substrato com *DLC* e *DLC-N*, aumenta-se o potencial de corrosão e diminui-se a densidade de corrente, melhorando a resistência a corrosão. No entanto, comparando a influência da tensão de deposição do revestimento, percebe-se que o *DLC-N* depositado com 650V teve um desempenho melhor, com valor de potencial de corrosão maior que o do substrato sem recobrimento, enquanto o *DLC-N* depositado com 500V teve um valor de potencial igual a -0,59V, valor esse abaixo do potencial de corrosão do substrato sem recobrimento (-0,57V), indicando que o aumento da tensão de deposição influenciou na resistência a corrosão do revestimento. Contudo, comparando o *DLC-N* com o *DLC*, a resistência à corrosão do revestimento de *DLC* ainda é mais efetiva. É possível concluir, com bases nesses dados, que o revestimento com *DLC* convencional se mostrou mais vantajoso.

Uma das razões para se dopar o *DLC* com nitrogênio seria aumentar sua capacidade de adesão no substrato [18]. Nesse caso, com as imagens de micrografia é possível perceber que nas amostras de *DLC-N*, após os ensaios eletroquímicos, nota-se, qualitativamente, partes do revestimento ainda aderidas ao substrato, o que pode ser um fator positivo para a utilização dos revestimentos dopados.

Analisando as micrografias obtidas pelo *MEV* e os espectros e composições levantados por *EDS*, é possível concluir que durante a fabricação da liga do substrato (AA6061) foram produzidas as fases documentadas na literatura [34]. O recobrimento de *DLC* se mostrou mais homogêneo, e os recobrimentos de *DLC-N* mostraram alguns pontos circulares derivados de falha na deposição [33]. Os espectros obtidos via *EDS* mostraram que a composição da liga estava de acordo com o especificado pela literatura [34], e alguns pontos analisados possuem a composição semelhante à dos precipitados típicos da fabricação da liga estudada.

6 Sugestões para trabalhos futuros

- Fazer Espectroscopia Raman para determinação das estruturas químicas;
- Realizar Ensaios de Resistência de Contato Interfacial;
- Realização de ensaios que simulem o ambiente catódico (aprox. 70°C);
- Realizar o mapeamento atômico por *EDS* também das amostras antes dos ensaios eletroquímicos, para poder entender melhor a homogeneidade ou os defeitos gerados durante a deposição.

REFERÊNCIAS

- [1] **EMISSIONES TOTAIS**. Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa, Brasil. Disponível em: < https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission#>. Acesso em: 01 de dez. de 2021.
- [2] **FJ-COMPOSITE**. Japão. Disponível em: <<https://www.fj-composite.com/en/#one>>. Acesso em: 01 de dez. de 2021.
- [3] LEE, S., HUANG, C., CHEN, Y. **Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell**. Journal of Materials Processing Technology Taiwan: Yuan Ze University. 2003. v.140, p.688-693.
- [4] WANG, L., NORTHWOOD, D.O., NIEA, X., HOUSDENB, J., SPAIN, E., LEYLAND, A., MATTHEWS, A. **Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments**. Journal of Power Sources, United Kingdom: 2010. v.195, p.3814-3820.
- [5] BOLOURI, A., KANG, C.G. **Study on dimensional and corrosion properties of thixoformed A356 and AA7075 aluminum bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells**. Renewable Energy, 2014. v.71, p.616-628.
- [6] HATCH, J. **"Microstructure of Alloys". Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**. ASM International. 1984, pp. 54–104
- [7] WILBEFORCE et al. **Development of Bi-polar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques**, Internacional Journal of Hydrogen Energy, v.42, 2017, p.25663-25685
- [8] **HUNAN ZENPON HYDROGEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD**. China. Disponível em: <<http://en.zenponfuelcell.com/product/16.html>>. Acesso em: 01 de dez. de 2021.
- [9] LEE, J.H.; BRADY, B.K.; FUSS, R.L. **Corrosion Resistant PEM Fuel Cell**. General Motors Corporation, 2005. Patent Number: US6887613B2.
- [10] WASY A.Z.; ZHOU, Z.; LI, L.K. **Chapter 7 - Structural, mechanical, and tribological characteristics of diamond-like carbon coatings**, Editor(s): Phuong Nguyen

Tri, Sami Rtimi, Claudiane M. Ouellet Plamondon, In **Micro and Nano Technologies, Nanomaterials-Based Coatings**, Elsevier, 2019, Pages 171-194.

[11] MORIGUCHI, H.; OHARA, H.; TSUJIOKA, M. **History and Applications of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes**. SEI Technical Review, Japan: 2016. v.82, p.52-58.

[12] JAIN, N.L.; SAWANT, M.S.; NIKAM, S.H.; JHAVAR, S. **Metal Deposition: Plasma-Based Processes**. Encyclopedia of Plasma Technology, India: 2017, p.722-740.

[13] DA SILVA, F.C. **Propriedades mecânicas e adesivas de filmes finos gradados funcionalmente de TiN, obtidos por Triodo Magnetron Sputtering**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

[14] DA SILVA, F.C. **Estudo da influência das condições de deposição no comportamento mecânico de filmes finos de TiN**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do ABC. Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados. Santo André, 2014

[15] VIEIRA, J.; OLIVEIRA, F.; SALVARO, D.B.; MAFFEZZOLLI, G.P.; MELLO, J.D.B.; VICENTE, A.; CUNHA, R.L. **Rheology and soft tribology of thickened dispersions aiming the development of oropharyngeal dysphagia-oriented products**. Food Science, v.3, 2020, p.19-29.

[16] ABEGUNDE, O.O., AKINLABI, E.T.; OLADIJO, O.P.; AKINLABI, S.; UDE, A.U. **Overview of thin film deposition techniques**, AIMS Materials Science, v.6, p.172-199, 2019

[17] GRILL, A. **Diamond-like carbon: state of the art**, Diamond and Related Material, v.8, 1999, p.428-434.

[18] SHARIFAHMADIAN, O., MAHBOUBI, F., **A comparative study of microstructural and tribological properties of N-DLC/DLC double layer and single layer coatings deposited by DC-pulsed PACVD process**, Ceramics International, Elsevier, v.45, p.7736-7742, 2019

- [18] COZZA, R.C.; TANAKA, D.K; SOUZA, R.M. **Micro-abrasive wear of DC and pulsed DC titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses.** Surface & Coatings Technology, Lausanne, v.201, n.7, 2006, p.4242-4246.
- [19] KUO, C.T.; LIN, C.R.; LIEN, H.M. **Origins of the residual stress in CVD diamond films.** Thin Solid Films, v.290, 1996, p.254-259.
- [20] LIU, T.; PINTO, H.; BRITO, P.; SALES, L.A.; RAABE, D. **Residual stress analysis in Chemical vapor deposition Diamond films.** Applied Physics Letters, v.94, 2006.
- [21] WANG, W.; LIAO, K.; GAO, J.; LIU, A. **Internal stress analysis in diamond films formed by D.C. plasma chemical vapour deposition.** Thin Solid Films, v.215, 1992, p.174-178.
- [22] HUA, H.; YAN, X.; WEI, J.; GUO, J.; LIU, J.; CHEN, L.; HEI, L.; LI, C. **Intrinsic stress evolution during different growth stages of diamond film.** Diamond and Related Materials, v.73, 2017, p.62-66.
- [23] COSTA, M.E.H.M. **Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado depositados por PECVD.** Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2005.
- [24] RECCO, A.A.C.; MUZART, J.R.L.; FONTANA, L.C. **Deposição de filmes de TiN e TiO por Triodo-Magnetron-Sputtering.** Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal, 2002, p.1333-1337.
- [25] HEINIG, L.G. **Uso de diferentes proporções de hidrogênio e acetileno para produção de filmes finos por PECVD.** Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2018.
- [26] SRISANG, C., ASANITHI, P.; SIANGCHAEW, K., LIMSUWAN, S.; POKAIPISIT, A., LIMSUWAN, P. **Raman Spectroscopy of DLC/a-Si Bilayer Film Prepared by Pulsed Filtered Cathodic Arc.** Journal of Nanomaterials, Thailand, v.2012, p.1-5.

- [27] VARGAS, R.A., CHIBA, R.; FRANCO, E.G., SEO, E.S.M. **Uma Visão da Tecnologia de Células a Combustível. Faculdade Alficastelo, CCTM-IPEN-USP.**
- [28] FUKOROZAKI, S.H. **Análise Ambiental da Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons Sob O Enfoque da Avaliação do Ciclo de Vida. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2006**
- [29] MIRANDA, M.C., SILVA FILHO, L.F.; DA SILVA, G.P. **Aplicação da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica no Estudo de Corrosão de Ligas Metálicas Co-W em Meios Corrosivos Diversos.** Monografia, Universidade Rural do Semiárido, 2018.
- [30] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003.
- [31] LABANDEIRA, L.V.V. **Estudo da precipitação em liga AA6061 submetida à deformação plástica severa.** Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- [32] SCHMELLENMEIER, H. **Die Beeinflussung on festen oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre,** Exp. Tech. Phys. 1 (1953) 49-68.
- [33] EISENBERG, S., CHABOT, R, **Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon,** J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953-2958.
- [34] THE ALUMINIUM ASSOCIATION INC, **Aluminium Standards and data – 2009 metric SI,** May 2009.
- [35] ALMEIDA, L.S.; ROSSINO, L.S. **Deposição de Filme de Carbono Tipo Diamante (DLC) em Ti6Al4V Tratados Superficialmente via PECVD,** Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, Sorocaba, 2017
- [36] SHARIFAHMADIAM, O.; MAHBOUDI F.; YAZDANI S., **Comparison between corrosion behaviour of DLC and N-DLC coatings deposited by DC-pulsed PACVD technique,** Diamond & Related Materials, v.95, p. 60-70, 2019
- [37] IRMER G., MULLER E., **Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo,** v.178, p. 830–837, 2004

- [38] CRESPI, A. E. **Aperfeiçoamento da adesão de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado através do entendimento físico-químico de intercamadas de silício**, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018
- [39] MRÓWKA-NOWOTNIK, G. **Influence of chemical composition variation and heat treatment on microstructure and mechanical properties of 6xxx alloys**, Archives of Materials Science and Engineering, v.46, p.98-107, 2010
- [40] ALMEIDA, L. S., SOUZA, A R M, COSTA, L H, RANGEL E C, MANFRINATO D, ROSSINO, L S, **Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti6Al4V substrate**. Materials Research Express, v. 7, n. 6, p. 1-18, 2020.
- [41] ALMEIDA, L. S.; SOUZA, A R M; MANFRINATO D; ROSSINO, L.S. **Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti6Al4V**. Revista Brasileira de Aplicações a Vácuo, Campinas, v. 39, n. 1, p. 42-55, 6 abr. 2020b.
- [42] ALMEIDA, L. S.; **Produção e Caracterização de nanoestruturas de Carbono por PECVD**. 111f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2021.
- [43] ANTONIO JUNIOR, C. A.; **Estudo do Efeito do Filme DLC na Resistência a Corrosão e Desgaste da Liga Al7050-T7451**. Trabalho de Pesquisa (Iniciação Científica) – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, Centro Paula Souza – CEETEPS, Sorocaba/SP, 2020.
- [44] CAPOTE, G., LUGO, D. C., GUTIERREZ, J. M., MASTRAPA, G. C., TRAVAIROLDI, V. J. **Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several metallic surfaces**. Surface and Coatings Technology, 344, 644–655. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.03.093
- [45] CEMIN, F. **Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercamadas contendo silício**. 106 f. Dissertação (Mestrado-Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caixas do Sul, Caxias do Sul, 2015.

- [46] CRUZ, D. et. al. **“Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20”**. Revista Brasileira de Aplicações a Vácuo, Campinas, SP. p. 102-113, (2018).