

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO À FADIGA, CORROSÃO E DESGASTE DO
AÇO ESTRUTURAL ABNT 8620 REVESTIDO POR DIAMOND LIKE CARBON**

Belo Horizonte

2018

RAPHAEL GOMES DE PAULA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO À FADIGA, CORROSÃO E DESGASTE DO
AÇO ESTRUTURAL ABNT 8620 REVESTIDO POR DIAMOND LIKE CARBON**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Ernani Sales Palma

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Leite da Silva

Belo Horizonte

2018

Ficha catalográfica: elaborada pela biblioteca da ECI

Será impressa no verso da folha de rosto e não deverá ser contada.



Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Mecânica

Tese intitulada AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO À FADIGA, CORROSÃO E DESGASTE DO AÇO ESTRUTURAL ABNT 8620 REVESTIDO POR DIAMOND LIKE CARBON, de autoria de Raphael Gomes de Paula, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Ernani Sales Palma ***

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Luiz Leite da Silva ***

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Prof. Dr. Marcelo Araújo Câmara ***

*** Universidade Federal de Minas Gerais ***

Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins ***

*** Universidade Federal de Minas Gerais ***

Prof. Dr. Pedro Brito Paiva***

*** Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerias ***

*** Aos meus pais por tudo ***

AGRADECIMENTOS

Muitos foram os que contribuíram para realização deste trabalho. Entretanto, eu gostaria de agradecer especialmente:

ao Prof. Dr. Ernani Sales Palma pela orientação, amizade e grande apoio profissional;

ao Prof. Dr. Luiz Leite da Silva pela co-orientação e todo suporte prestado;

aos Professores dos Departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais Prof. Dr. Marcelo Araújo Câmara e Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins por todo apoio recebido;

ao Prof. da PUC Minas Dr. Pedro Brito Paiva pelo aceite do convite;

ao meu amigo Prof. Klaus Higor da PUC Minas pela inestimável ajuda profissional e toda contribuição neste trabalho;

ao Prof. Alexandre Mendes Abrão da UFMG pelo uso do laboratório;

aos meus amigos da UFMG Renata e Anderson e da MG Grafeno Jeferson por toda ajuda nos ensaios;

ao Prof. Paulo Sérgio Martins do Centro Universitário UNA pela grande colaboração;

aos amigos e colegas da PUC Minas (Ítalo, Edilene, Thiago, Lucas) e do CDTN (Clascídia, Thales, Toninho, João Bosco, Nirlando, Wagner, Paulinho, Telma, Pablo, Márcio e, em especial a Virgínia da biblioteca por toda consideração apoio e ajuda na realização deste trabalho;

ao CDTN e UFMG pelo uso das instalações, a Balzers pela realização do revestimento;

a CAPES pelo apoio financeiro;

aos meus pais, irmão e a Estefânia pelo incentivo, carinho e amor;

a todos que me ajudaram, meu profundo agradecimento.

*** O conhecimento liberta... ***

RESUMO

A busca crescente por materiais de alto desempenho, alta resistência mecânica e a corrosão, estabilidade térmica e durabilidade tem se intensificado nos últimos anos visando à melhoria dos sistemas industriais. A fadiga, corrosão e desgaste são os principais fenômenos de degradação responsáveis por falhas de componentes mecânicos. Nesse contexto, a aplicação do revestimento DLC em aços apresenta-se como uma abordagem promissora para o aumento da vida útil de componentes e equipamentos e a redução dos custos globais nos mais variados setores industriais, devido às suas notáveis propriedades mecânicas e físico-químicas. Neste trabalho o revestimento foi realizado pela técnica de deposição física de vapor (PVD). A morfologia e as caracterizações físico-químicas das superfícies do aço ABNT 8620 revestido com o filme DLC, foram avaliadas por perfilometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopias por energia dispersiva (EDS) e Raman. O comportamento eletroquímico foi avaliado pelas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica potenciodinâmica. O comportamento tribológico foi avaliado pelo ensaio de pino sobre disco e os ensaios de fadiga por flexão rotativa. Os resultados indicam uma redução no coeficiente de atrito após a deposição do filme DLC sobre o aço. A estabilidade mecânica frente à fadiga foi mantida para os dois estados de superfície. Além disso, ocorreu um aumento do potencial de corrosão e maior resistência à transferência de carga para o aço revestido. A radiação gama provocou alterações estruturais no revestimento DLC. O filme mostrou-se estável quimicamente durante os ensaios de corrosão. A utilização do revestimento sobre o aço ABNT 8620 mostrou-se promissora para aplicações em estruturas e componentes de usinas nucleares com reatores do tipo PWR.

Palavras-chave: Fadiga; Corrosão; Desgaste; Diamond Like Carbon; Nuclear; ABNT 8620.

ABSTRACT

The increasing search for high performance materials, with high mechanical strength, corrosion resistance, thermal stability and durability has intensified in recent years, aimed at improving industrial systems. Fatigue, corrosion and wear are still the main degradation phenomena responsible for the mechanical failure of components. In this context, the application of a diamond like carbon film (DLC) coating on steel is presented as a promising approach to increase the life time of components and equipment and reduce overall costs in various industries due to its outstanding mechanical and physicochemical properties. In this work the coating was achieved by physical vapor deposition (PVD). The electrochemical behavior of the system was assessed by electrochemical impedance spectroscopy and by the anodic polarization method. The tribological behavior was evaluated by pin on disk and rotating bending fatigue essays. Considering this approach, the aim of this study was to evaluate the influence of the DLC deposition on ABNT 8620 steel as an alternative for the extension of equipment life in nuclear power plants. The morphology and physico-chemical characterizations of the surfaces of ABNT 8620 steel, coated with DLC or not were evaluated by profilometry, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman and dispersive energy spectroscopies. The results showed a reduction in the coefficient of friction after the DLC film deposition on the steel surface. There was also a failure in the coating with a load of 5 N, with abrasive and adhesion wear being predominant in all tribosystems analyzed. Furthermore, a higher corrosion potential and the charge transfer resistance were observed on the coated material. The use of the coating on ABNT8620 steel has shown promise for applications in structures and components in the nuclear sector.

Key-words: Fatigue; Corrosion; Wear; Diamond Like Carbon; Nuclear; ABNT 8620

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Usinas de Angra I e II, (b) esquema de funcionamento dos circuitos primário e secundário de um reator PWR.....	17
Figura 2: (a) Gerador de vapor, (b) detalhamento das placas suporte e barra anti-vibração, (c) falha na tubulação provocada por fadiga, superfície de fratura ocorrida por fadiga.	18
Figura 3: Estados de hibridização do carbono sp^3 , sp^2 e sp	22
Figura 4: Ligações pi e sigma entre dois átomos de carbono.	22
Figura 5: Alótropos de carbono. a - Diamante; b - Grafite composto por folhas de grafeno; c - Lonsdaleíta; d - C60 ou fulereno Buckminster; e - C540; f - C70; g - Carbono amorfo; h - Nanotubo de carbono.	23
Figura 6: Diagrama ternário carbono/ hidrogênio [5].	24
Figura 7: Desenho esquemático do processo PVD por sputtering. 1) Argônio, 2) Gás reativo, 3) Fonte de evaporação por magnétron planar (Carbono), 4) Peças e 5) Bomba de vácuo.	25
Figura 8: Taxa de deposição em função da frequência de pulsos para três ciclos de trabalho com 25, 50 e 75% (+/-100V). O valor da deposição com -100 V aplicado continuamente é dado como referência.	26
Figura 9: Evolução da rugosidade superficial com o aumento do número de ciclos.	27
Figura 10: Parâmetros de ensaio de fadiga.	28
Figura 11: Comparação entre as curvas S-N médias.	29
Figura 12: Curva S-N-P típica em escala log-log.	30
Figura 13: Curvas S-N para carregamento flexo-rotativo e axial.	31
Figura 14; Curvas S-N para o aço 316L.	31
Figura 15: Curva S-N para aço 316L sem tratamento, cementado (PC), revestido por (DLC), cementado e revestido por DLC (PC/DLC).	32
Figura 16: Curva tensão-vida para o aço JIS SCM440 revestido.	33
Figura 17: Curva tensão-vida para liga de magnésio AZ80A revestida com diferentes espessuras de DLC.	33
Figura 18: Curva tensão-vida para liga de alumínio 2011-T6 revestida por WC/C e DLC.	34
Figura 19: Fratura por fadiga ocorrida na liga de alumínio A5052 revestido por DLC.	35
Figura 20: Tamanho de trinca vs. Número de ciclos para o aço AISI 4140, com e sem revestimentos, submetidos a ciclos de tensões constantes e variáveis.	35
Figura 21: Curvas S-N-P	36
Figura 22: Fator G, Limite de confiança em função, de $\frac{d_g}{DP}$	39
Figura 23: Força de atrito (F) nos mecanismos de rolamento e deslizamento.	41

Figura 24: Desgaste específico e coeficiente de atrito para diversos revestimentos.....	43
Figura 25: (a) Influencia da concentração de hidrogênio na dureza de filmes a-C:H, (b) dureza e taxa de deposição para diferentes gases.....	43
Figura 26: Relação das tensões residuais na dureza de filmes DLC para diferentes gases e misturas.....	44
Figura 27: (a) Simulação da distribuição de tensões na interface filme/substrato, (b) falha na interface filme/substrato devido a tensões residuais.	45
Figura 28: Efeito do silício na dureza e modulo de elasticidade de filme DLC.....	46
Figura 29: Imagens por AFM, (a) superfície sem a presença de oxigênio na mistura em (b) com oxigênio.	46
Figura 30: Efeito da umidade no coeficiente de atrito de filmes DLC hidrogenados e não hidrogenados.	47
Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmicas para diferentes direções cristalinas de monocristais de Mg.....	49
Figura 32: (a) Microtrincas na superfície da liga de níquel 600 expostas ao eletrólito sem adição de zinco, (b) superfície exposta ao eletrólito com adição de zinco.	50
Figura 33: Variação do potencial de corrosão em função do tempo, para o aço AISI 304 em solução de 3,5 % NaCl com pH (4,5,6 e 7).....	51
Figura 34: Curva de polarização potenciodinâmica.	53
Figura 35: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E vs. $\log \Delta i $	53
Figura 36: Circuito elétrico equivalente.	54
Figura 37: Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e uma bobina.	55
Figura 38: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é indicado na Equação 6.10.....	57
Figura 39: Representação monologarítmica.	57
Figura 40: Representação de Bode $\log Z $ versus $\log \omega$. e de $-F$ versus $\log \omega$	58
Figura 41: Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes espessuras de DLC depositados sobre alumina.	59
Figura 42: Micrografia das superfícies do revestimento DLC (a) e da superfície do aço (b). Secção transversal das camadas depositadas (c).	60
Figura 43: Curvas de polarização para o aço AISI 316L não revestido e revestido por DLC em solução de NaCl 0,9%.....	60
Figura 44: Curvas de Polarização potenciodinâmica de filmes DLC em aço 1020 no meio de NaCl 3,5%.	61
Figura 45: Diagrama de Nyquist para o aço 316 e revestimento DLC com diferentes concentrações de nanocristais de diamante.....	62

Figura 46: Curvas de polarização para revestimentos DLC depositados com diferentes misturas de gases sobre o aço em solução de NaCl 3,5%.....	62
Figura 47: Diagrama de Nysquist para revestimentos DLC depositados com tensões de 0 V, 500 V e 2000 V.	63
Figura 48: Curvas de polarização para (P) aço, (N) aço nitretado, (P+DLC) aço com revestimento DLC e (N+DLC) aço com camada nitretada mais revestimento DLC.....	64
Figura 49: Fluxograma das atividades previstas para realização do trabalho.	64
Figura 50: Corte e embutimento das amostras.	66
Figura 51: Dimensões do pino para o ensaio pino sobre disco.	67
Figura 52: Tribômetro Microtest modelo MT/60/NE.....	68
Figura 53: Corpos-de-prova para os ensaios de fadiga, dimensões em (mm).	69
Figura 54: Célula eletroquímica utilizada. Fonte: ASTM G5, 2011 – modificada.	69
Figura 55: Raman Imaging System, modelo alpha300, da WITec.....	71
Figura 56: Irradiador gama de categoria II GammaBeam-127 [116].....	72
Figura 57: Microestrutura do aço ABNT 8620.	74
Figura 58: Microscopia eletrônica de varredura para o ensaio com carga de 5N, ampliação (a) 20X , (b) 500X e (c) 20X.	76
Figura 59: Microscopia eletrônica de varredura para o ensaio com carga de 3N, ampliação (a) 20X , (b) 500X e (c) 20X.	76
Figura 60: Micrografia (a) do aço ABNT, análise química por EDS da região 1(b), região 2 (c) e região 6 (d) para o ensaio com carga de 5 N, ampliação 500X.....	77
Figura 61: Micrografia (a) do aço ABNT, análise química por EDS da região 1(b), região 2 (c) e região 4 (d) Analise química por EDS para o ensaio com carga de 3 N, ampliação 1000X.....	77
Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura para o ensaio com carga de 3N e 5N, ampliação 20X.	78
Figura 63: Material oxidado formado sobre a pista de deslizamento após teste de pino sobre disco do aço ABNT 8620 revestido com DLC.	79
Figura 64: Micrografia da pista de deslizamento para caga de 5N (a) e mapa EDS da distribuição dos elementos oxigênio (b) e carbono (c).	79
Figura 65: Pontos de falha no revestimento DLC do disco de aço ABNT 8620 após teste de pino sobre disco com carga de 5 N.....	81
Figura 66: Mapa da composição química da superfície de falha do revestimento DLC do disco de aço ABNT 8620 após teste de pino sobre disco com carga de 5 N.....	81
Figura 67: Esquema do desgaste abrasivo com fraturas gerado por fragmentos de DLC na superfície do aço. Em (a) tem-se uma partícula de DLC aderida em uma das superfícies dando início ao sulcamento no outro	

<p>corpo, em (b) ocorre à evolução do encruamento com o avanço da partícula de DLC provocando fraturas na superfície do material mais macio com geração de detritos, (c) a partícula se solta e aglomera aos detritos “material encruado”.</p>	82
<p>Figura 68: Superfície de desgaste do pino de aço ABNT 8620 revestido por DLC utilizado no ensaio de pino sobre disco com carga de 5N.</p>	83
<p>Figura 69: Ampliação da região (A) da superfície de desgaste do pino exibida na Figura 68, no detalhe (B) região de adesão.</p>	83
<p>Figura 70: Sulcamento na superfície do pino provocado pelos fragmentos de óxido e DLC.</p>	84
<p>Figura 71: Coeficiente de atrito x distância para os ensaios com carga de 3 e 5N do aço ABNT 8620 com e sem revestimento DLC.</p>	85
<p>Figura 72: Microscopia de força atômica das superfícies (a) aço ABNT 8620, (b) DLC e (c) óxido do aço ABNT 8620 formado sobre a superfície do revestimento DLC.</p>	86
<p>Figura 73: Taxas de desgaste para os pares tribológicos com carga normal de 3N e 5N.</p>	87
<p>Figura 74: Espectro Raman para o filme DLC não irradiado.</p>	88
<p>Figura 75: Espectro Raman para o filme DLC irradiado.</p>	88
<p>Figura 76: OCP ABNT 8620 e DLC em solução de NaCl 3,5%.</p>	90
<p>Figura 77: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço ABNT 8620 com e sem revestimento DLC em solução de NaCl 3,5%.</p>	91
<p>Figura 78: Diagrama de Bode (a) e Nyquist (b) para os três estados de superfície aço, aço revestido e aço revestido irradiado em solução de NaCl 3,5%.</p>	92
<p>Figura 79: Diagrama de Bode do aço ABNT 8620 com e sem revestimento DLC em solução de Na Cl 3,5%.</p>	92
<p>Figura 80: Circuitos equivalentes para os sistemas eletroquímicos aço x eletrólito (a), DLC x eletrólito (b) e DLC irradiado eletrólito (c).</p>	93
<p>Figura 81: Superfície do aço ABNT 8620 sem revestimento (a, c) e com revestimento DLC (b, d) após ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 3,5%.</p>	94
<p>Figura 82: Defeito na superfície do revestimento em (a) imagem obtida por MEV, (b) análise química por EDS indicando o substrato metálico (vermelho) abaixo do revestimento DLC (verde). Imagens obtidas antes dos ensaios eletroquímicos.</p>	95
<p>Figura 83: Superfície do aço ABNT 8620 revestido por DLC após ensaio eletroquímico em meio de NaCl 3,5%.</p>	96
<p>Figura 84: Superfície do aço ABNT 8620 revestido por DLC após ensaio eletroquímico em meio de NaCl 3,5%.</p>	96
<p>Figura 85: Superfície corroída do aço ABNT 8620 revestido por DLC após ensaio eletroquímico em solução de NaCl 3,5%. Detalhe (A) da Figura 83.</p>	97

Figura 86: Resultado do método up-and-down para o aço ABNT 8620.	98
Figura 87: Resultado do método up-and-down para o aço ABNT 8620 revestido por DLC.....	99
Figura 88: Limites de resistência à fadiga dos aços ABNT 8620 revestido por DLC e ABNT 8620 determinados pelo método up-and-down.....	99
Figura 89: Esquema da distribuição de tensões residuais de compressão induzidas em uma superfície quando (a) revestimento em uma superfície plana e lisa, (b) incluindo um poro, (c) revestimento sobre uma borda, (d) em um vale e (e) em uma crista [153].....	100
Figura 90: Superfície de fratura de um corpo de prova revestido por DLC.....	101
Figura 91: Fratura no revestimento DLC com ramificações para o substrato metálico detalhe (B) da Figura 91.	101
Figura 92: Superfície de fratura do corpo de prova revestido por DLC após os ensaios de fadiga. O detalhe (B) é indicado na Figura 90.	102
Figura 93: Análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) indicando a variação da concentração dos elementos C, Cr, Si e Fe da superfície de fratura de um corpo de prova revestido por DLC.	103
Figura 94: Fraturas na superfície dos corpos de prova revestidos por DLC após o ensaio de fadiga com tensão de 175 MPa em (a) 500.000 ciclos e (b) 1.500.000 ciclos.	104
Figura 95: Fratura no corpo de prova de aço SAE 8620 revestido por DLC após ensaio de fadiga, no detalhe (A) um precipitado próximo à região de início de falha.....	105
Figura 96: Fratura no corpo de prova de aço SAE 8620 após ensaio de fadiga, no detalhe (B) um precipitado próximo à região de início de falha.....	106
Figura 97: Espectro indicando a composição química de um precipitado próximo a região de falha do corpo de prova de aço SAE 8620 sem revestimento.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fluorescência de Raios-X do material como recebido (% em peso).....	73
Tabela 2: Composição química prevista para o aço ABNT/SAE 8620.....	73
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do meio.....	73
Tabela 4: Dureza Vickers.	74
Tabela 5: Propriedades mecânicas ABNT 8620.....	75
Tabela 6: Coeficientes de atrito para os pares tribológicos aço x aço e DLC x DLC para as cargas de 3 e 5 N.....	84
Tabela 7: Rugosidades Rq do aço ABNT 8620, DLC e óxido.....	85
Tabela 8: Valores das taxas de desgaste para os pares tribológicos com carga normal de 3N e 5N.	87
Tabela 9: Resultados de polarização em solução de NaCl 3.5 %	90
Tabela 10: Valores das resistências dos elementos dos circuitos equivalentes indicados na Figura 80.	93

LISTA DE QUADROS

Nenhuma entrada de índice de ilustrações foi encontrada.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

(MEV) - Microscopia eletrônica de varredura
 $\Delta\sigma$ - Intervalo de tensões
 $^{\circ}\text{C}$ - Grau Celsius
 μm - Micrometro
A - Redução de área
atm – Atmosfera
 C_{dc} – Capacitância da dupla camada elétrica
CPs - Corpos de prova
CST – Corrosão sob tensão
DLC - Diamond Like Carbon
DMWs - Dissimilar metal welds
 E_{corr} - Potencial de corrosão
 E_{pite} - Potencial de pite
 E_{pp} - Potencial de passivação primário
 E_{prot} - Potencial de proteção
 E_{trans} - Potencial de transpassivação
FHWA – Federal highway
GPa – Gigapascal
Gy – Gray
i - Corrente
 i_{corr} - Densidade de corrente de corrosão
 i_{crit} - Densidade de corrente crítica de passivação
 i_{pass} - Densidade de corrente de passivação
 mA/cm^2 – Miliampère por centímetro quadrado
Mesh – Número de abertura por polegada linear
mm – Milímetro
mol/L – Mol por litro
MPa – Megapascal
mV – Milivolt
 N_i - Número de ciclos
P – Probabilidade de falha

PECVD – Plasma enhanced chemical vapor deposition
pH – Potencial de hidrogênio
PIB – Produto interno bruto
PVD – Physical Vapor Deposition
PWR – Pressurized water reactor
PWSCC – Primary water stress corrosion cracking
 R_e – Resistência do eletrólito
RF - Radio frequência
 R_f - Razão de tensão
 R_p – Resistencia à polarização
 R_p – Resistência à polarização
S - Amplitude da tensão
s – Segundo
 S_a - Amplitude da tensão alternada
 S_e - Limite de resistência à fadiga
TBq – Terabecquerel
u – Unidade de massa atômica
V – Volt
v/v – Volume por volume
 ΔE_{pass} – Extensão da região de passivação
 ε – Alongamento
 $\sigma_{0.2}$ - Limite de escoamento
 σ_a - Amplitude da tensão alternada
 σ_m - Tensão média
 σ_{max} - Tensão máxima
 σ_{min} - Tensão mínima
 σ_R - Limite de resistência
 σ_{rup} - Limite de ruptura

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Justificativa.....	18
3. Objetivos	20
3.1. Objetivo geral	20
3.2. Objetivos específicos.....	20
4. Estrutura da tese	21
5. Revisão Bibliográfica	21
5.1. Diamond Like Carbon	21
5.2. Processo de deposição PVD Sputtering	25
6. Fadiga	26
7. Desgaste.....	40
8. Corrosão eletroquímica	47
9. Técnicas eletroquímicas	51
9.1. Técnicas potenciodinâmica e potenciostática.....	52
9.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	54
10. Materiais e Métodos	64
10.1. Planejamento Experimental	64
10.3. Corte e tratamento térmico	65
10.4. Preparação metalográfica.....	66
10.5. Caracterização mecânica	66
10.6. Ensaio pino sobre disco	67
10.7. Ensaios de fadiga	68
10.8. Ensaios Eletroquímicos	69
10.9. Deposição do filme	70
10.10. Caracterização do filme	70
10.11. Irradiação dos corpos de prova	72
11. Resultados e Discussões	73
11.1. Análise química do aço ABNT 8620.....	73
11.2. Caracterização química do meio.....	73
11.3. Caracterização metalográfica.....	74
11.4. Caracterização mecânica	74
11.5. Caracterização Tribológica.....	75

11.6. Microscopia de Força Atômica.....	85
11.7. Espectroscopia Raman.....	87
11.8. Potencial de Circuito Aberto	89
11.9. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	91
12. Limite de resistência à fadiga método up-and-down.....	98
13. Conclusões.....	107
14. Sugestões para trabalhos futuros	108
15. Referências	109

1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico tem se intensificado nos últimos anos, visando a melhoria do desempenho de componentes e equipamentos em termos de elevada resistência mecânica, a redução de custos e o aumento da vida útil. Desta maneira, as pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais com alta resistência, baixa inércia química e estabilidade térmica para aplicações industriais têm aumentado gradativamente. Vários estudos tem explorado a potencialidade do elemento carbono devido à sua versatilidade. O mesmo forma diversas estruturas cristalinas, por existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 cuja relação determina suas propriedades mecânicas, ópticas, químicas e elétricas. Os filmes de *Diamond like carbon* (DLC) são filmes de carbono amorfo que possuem um grande número de ligações do tipo sp^3 e sp^2 , sendo estes divididos em amorfos hidrogenados, amorfos tetraédricos hidrogenados, amorfos tetraédricos não hidrogenados [1]. Neste trabalho avaliou-se a influência da deposição do filme DLC sobre o aço ABNT 8620 que é compatível com a maioria dos materiais utilizados na construção das usinas nucleares de Angra I e Angra II. Desejou-se avaliar o comportamento à fadiga, corrosão, desgaste e os mecanismos físico-químicos envolvidos nos processos. O revestimento por DLC visa ampliar e aprimorar a aplicação deste aço dentro do setor nucleoeletrônico e industrial. A deposição do filme foi realizada utilizando-se a técnica de deposição física de vapor (PVD). O aço ABNT 8620 e filme DLC foram analisados por meio de diversas técnicas de caracterização morfológica, estrutural, eletroquímica e mecânica.

1.1. Caracterização do problema

A fadiga, corrosão e o desgaste são fenômenos fortemente dependentes das condições superficiais dos materiais, sendo esses também os principais processos de degradação responsáveis pela maioria das falhas de componentes em serviço, representando um custo significativo para a economia mundial, na ordem de bilhões US\$/ano. Estudos indicam que o fenômeno de fadiga seja responsável por 80 a 90% das falhas em serviço de componentes mecânicos ou estruturais causando prejuízos econômicos, ambientais e sociais. O custo relacionado com a fadiga dos materiais pode chegar a 3% do PIB em países industrializados [2]. Um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas por corrosão, representando um grande impacto na economia.

Em 2001, a *CC Technologies Laboratories*, *Nace International* e a *Federal Highway (FHWA)* realizaram um estudo sobre o impacto da corrosão na economia dos EUA. A conclusão foi que os gastos associados à corrosão em 10 anos consumiram cerca de 3% do PIB, cerca de US\$ 400 bilhões/ano. Outros estudos realizados em diferentes países têm chegado a conclusões semelhantes sobre o custo anual da corrosão representando entre 1% a 5% do PIB. No Brasil, os gastos chegaram R\$ 236 bilhões em 2015 [3,4].

1.1.2. Danos em plantas nucleoeletricas

A degradação de equipamentos causada por trincas geradas por fadiga e corrosão tem se tornado frequente em reatores nucleares à base de água pressurizada (*Pressurized water reactor (PWR)*) de diversas plantas núcleo-elétricas. Esse fenômeno é um dos principais mecanismos de envelhecimento que gradualmente introduzem danos aos componentes, acarretando na queda considerável de sua vida útil.

O trincamento assistido por corrosão afeta uma vasta gama de equipamentos, porém uma atenção especial é dada a tubulações e soldas entre dois diferentes metais, denominadas soldas dissimilares (*Dissimilar metal welds – DMWs*), as quais são utilizadas em diversos segmentos da indústria. No caso específico de usinas nucleares, tais soldas são mais comumente usadas para conectar tubulações de aço inoxidável a componentes fabricados em aço baixa liga. Algumas dessas usinas nucleares atualmente em operação foram projetadas por diferentes fabricantes, como por exemplo: Westinghouse, Areva, Combustion Engineering, dentre outros e, por isso, apresentam diferentes configurações de DMWs [5, 6, 7].

Nas usinas projetadas pela Westinghouse, tecnologia utilizada na construção da usina nuclear de Angra I, existem soldas dissimilares de grande diâmetro entre a tubulação de aço inoxidável e o aço de baixa liga do vaso de pressão do reator, pontos que após alguns anos de operação tornaram-se críticos para falhas [8, 9, 10].

A susceptibilidade de algumas ligas à corrosão no circuito primário de reatores PWR é relatada desde os anos 60, porém, somente nos anos 80 foram observadas as primeiras trincas induzidas por corrosão durante inspeções realizadas em geradores de vapor.

Em 1991, durante um teste hidrostático, detectou-se uma fuga em uma das penetrações do Reator Bugey 3 na França, associada a uma trinca axial iniciada no interior da solda entre as penetrações e a tampa do vaso desse reator.

A possibilidade de fuga da água de refrigeração no Reator Bugey 3 foi o início de um problema que tomou novo vulto com a primeira detecção de trincas circunferenciais em Oconee 3 (Estados Unidos em 1994). No ano de 2000, foram observadas três novas ocorrências de trincas induzidas nas soldas de liga de níquel 182/82, do circuito primário de reatores PWR. Essas trincas ocorreram na DMWs entre a tubulação principal de aço inoxidável do circuito primário e os bocais de saída do vaso de pressão do reator [11 a 12]. Uma ocorrência de trincas geradas por corrosão foi registrada em julho de 2000 na Unidade 4 da Usina de Ringhals na Suíça. Em outubro do mesmo ano foram descobertos sinais de vazamento na tubulação do vaso do reator da Usina V.C. Summer e nos bocais das barras do mecanismo de controle da Usina Oconee 1, ambas situadas na Carolina do Sul. Desde o ano 2000, um número significativo de incidentes no circuito primário (vazamentos ou trincas detectadas por ensaios não destrutivos) tem sido reportados [14 a 17].

A primeira usina nuclear brasileira foi Angra I, iniciando sua operação em 1985, operando com um reator do tipo PWR, com potência instalada de 640 megawatts, suprindo a demanda para uma cidade com um milhão de habitantes. No início de sua operação, Angra 1 teve alguns problemas em sua planta que prejudicaram o funcionamento da usina. Esses problemas foram resolvidos em meados da década de 1990, fazendo com que a unidade passasse a operar com padrões de desempenho compatíveis com a prática internacional. A mesma foi adquirida da empresa americana Westinghouse sob a forma de “turn key”, sem transferência de tecnologia por parte dos fornecedores. No ano de 2009, a Eletronuclear realizou a troca dos geradores de vapor (GV) da Usina Angra 1, um dos principais equipamentos, devido a problemas relacionados à corrosão sob tensão e fadiga nos feixes de tubos. Posterior a esses eventos por dois anos consecutivos, 2010 e 2011, a usina teve recorde de produção. [18].

Para garantir a sobrevida dos geradores a vapor, Angra 1 teve que operar nos últimos anos com uma temperatura mais baixa. Em função disso, a potência da unidade foi limitada a 83%, ou seja, Angra 1 passou a operar com 520 MWh, em vez de 640 MWh. Novos problemas surgiram nas tubulações do GV, ocorrendo à desativação de tubo a tubo até um ponto que a eficiência caísse de tal forma a justificar a troca.

No final dos anos 80, verificou-se um problema no condensador da usina, aparelho por onde circula a água doce para refrigeração do circuito secundário, relacionado também ao processo da corrosão. O condensador furou, permitindo a passagem da água do mar para o circuito secundário, exigindo, com isso, a parada da usina.

Angra II foi a segunda usina nuclear brasileira a começar a operar comercialmente em 2001. Com potência de 1.350 megawatts, Angra 2 é capaz de atender ao consumo de uma cidade de 2 milhões de habitantes. A usina conta com um reator de água pressurizada (PWR) de tecnologia alemã da Siemens/KWU (hoje Areva NP), fruto do acordo nuclear entre Brasil e Alemanha, assinado em 1975. Angra 2 começou a ser construída em 1981, mas teve o ritmo das obras desacelerado a partir de 1983, devido à crise econômica no país, parando de vez em 1986.

No final de 2000 e no início de 2001, sua entrada em operação permitiu economizar água dos reservatórios das hidrelétricas brasileiras, amenizando as consequências do racionamento de energia, especialmente na região Sudeste, maior centro de consumo do país. Em 2009, a unidade foi a 33ª terceira em produção de energia entre as 436 usinas em operação no mundo, segundo a publicação americana Nucleonics Week [18, 19].

Os reatores PWR de Angra I e II operam com temperaturas que variam de 325 a 350 graus Celsius e pressão de 120 a 150 atmosferas. Para o processo de produção de energia, o mesmo envolve elevadas trocas e transporte de calor, que são realizadas na maioria das vezes por fluidos em regime turbulento. Sob essas condições e variações na temperatura, todo o sistema, envolvendo o circuito primário e secundário desses reatores, conforme indicado na Figura 1, estão sujeitos a vibrações e solicitações cíclicas de tensões que podem provocar o surgimento de trincas e falhas por fadiga. Dependendo da magnitude dos danos causados por esses fenômenos, podem ocorrer graves falhas nas estruturas e componentes mecânicos implicando em desastres ambientais catastróficos incluindo perda de vidas.

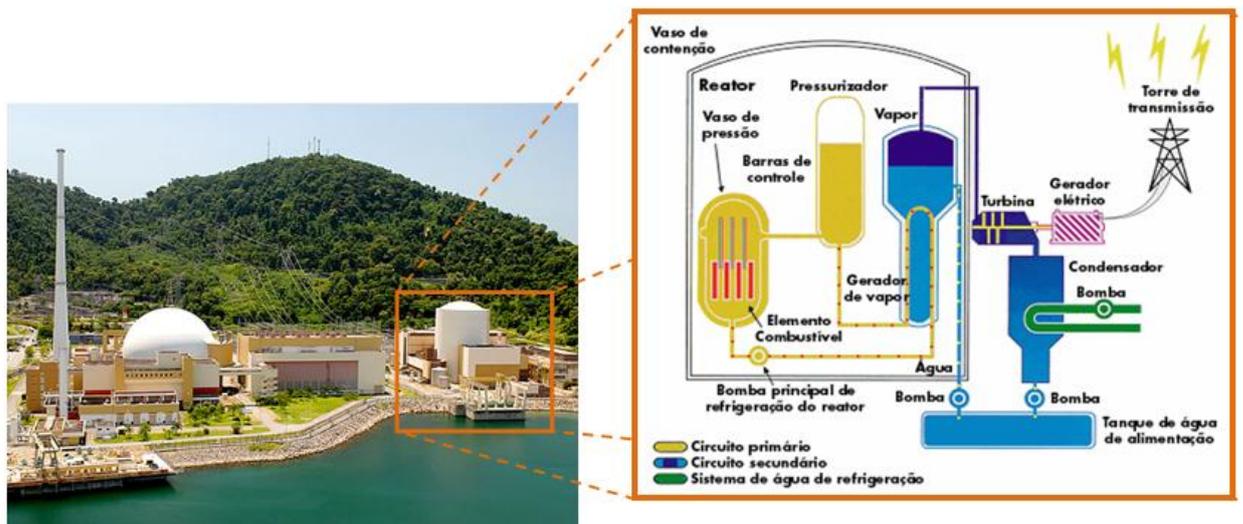


Figura 1: (a) Usinas de Angra I e II, (b) esquema de funcionamento dos circuitos primário e secundário de um reator PWR.

Um exemplo ocorreu na usina de Mihama, Japão, onde um tubo de transferência de calor do (GV) rompeu, possibilitando o vazamento de aproximadamente 55 toneladas de água do circuito primário. A falha ocorrida no feixe de tubos foi causada por fadiga resultante do contato da tubulação com a placa suporte. Durante a passagem do fluxo de água quente pelo GV a mesma provoca vibrações, Figura 2 (b), sendo necessário o posicionamento de varias barras anti-vibratórias, Figura 2 (a). Algumas dessas barras foram acopladas incorretamente, permitindo a indução de vibração do fluxo para os tubos [20].

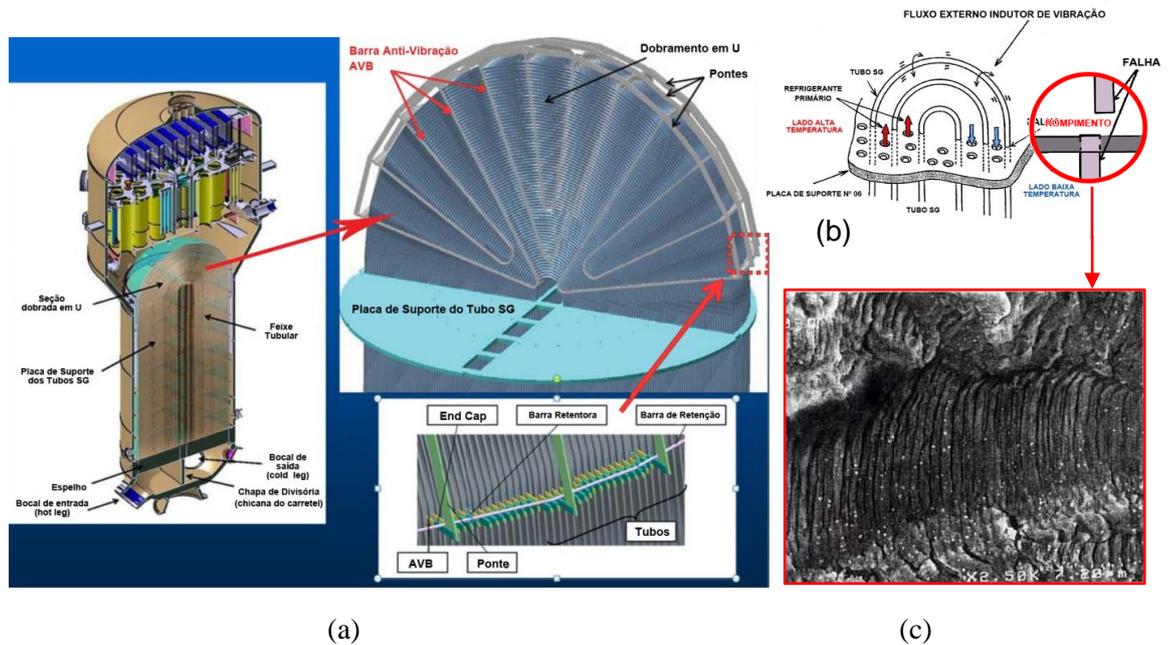


Figura 2: (a) Gerador de vapor, (b) detalhamento das placas suporte e barra anti-vibração, (c) falha na tubulação provocada por fadiga, superfície de fratura ocorrida por fadiga.

A vibração induzida promoveu atrito e esforços mecânicos na região de contato tubo-placa de suporte de modo que os tubos do GV foram desgastados e tensionados durante vários ciclos, até a ocorrência da falha. Na Figura 2 (c) é possível visualizar a morfologia da superfície de fratura por fadiga, caracterizada por marcas de praia.

2. Justificativa

Apesar da sua recente descoberta, os filmes DLC já revelaram uma ampla gama de novos fenômenos físicos e de aplicações em potencial, despertando um interesse cada vez maior da comunidade científica e do setor industrial. Isto é motivado tanto pela peculiaridade das suas propriedades, quanto pelas diversificadas possibilidades de avanços tecnológicos associados e a

potencialidade de aplicação em diversas áreas. A sua aplicação, portanto, visa contribuir como complemento aos processos industriais já existentes aumentando a vida útil dos componentes fabricados em aço e dando novas aplicações ao mesmo.

Outro fator de grande relevância em relação ao uso do filme DLC reside no fato da sua deposição ser realizada por meio de um processo por via seca, o qual descarta a possibilidade de descarte de água contaminada ao meio ambiente, como ocorre usualmente a partir dos outros processos de revestimento de aços como a cromatização, fosfatização e galvanização. Portanto, o revestimento com DLC em aços ou peças metálicas seria também uma alternativa ecológica para a substituição e/ou complemento dos atuais métodos de revestimento.

Os equipamentos utilizados na construção de plantas nucleoeletricas são fabricados com elevado grau de segurança e, sempre que desejável, com a máxima utilização dentro do tempo de vida útil. Isto é justificado, pois as trocas, reparos e descomissionamento de equipamentos nucleares são extremamente caros e burocráticos, devido à presença de campos de radiação e complexidade das instalações. Sendo assim, a extensão do tempo de vida dos equipamentos um fator crucial do ponto de vista econômico e da segurança.

As soldas dissimilares em reatores PWR são compostas pela união de três ou mais materiais distintos. A fusão desses materiais e os ciclos térmicos impostos durante o processo de soldagem podem provocar a formação de novas fases e alterações na microestrutura da junta. Nas partes das estruturas do circuito primário e secundário que não são soldadas, por mais controlado que seja seu processo de fabricação, o metal pode apresentar imperfeições como a variação do tamanho de grão e uma distribuição não uniforme dos elementos de liga dentro da matriz. Estas heterogeneidades da microestrutura associada a uma possível contaminação do meio eletrolítico do circuito primário ou secundário pela água do mar, contendo os mais variados tipos de íons como Cl^- , Br^- , HCO_3^- e SO_4^- poderia aumentar a condutividade do meio. Nessas condições, as variações da estrutura e composição do metal funcionariam como eletrodos em curto circuito, gerando uma corrente elétrica capaz de provocar dissolução das partes do metal devido à formação de regiões catódicas e anódicas. Dessa forma, a aplicação do revestimento DLC atuaria como uma barreira à ação dos íons e impondo um único potencial na superfície das soldas, tubulações, elementos combustíveis dentre outros componentes.

Outra possível aplicação do revestimento DLC no setor núcleo-elétrico seria o revestimento de combustíveis metálicos. Vários estudos têm sido desenvolvidos visando à transição do combustível nuclear cerâmico para um combustível metálico avançado, devido a sua maior densidade de material físsil em comparação a outros compostos.

Esse combustível tem como propósito ser utilizado em reatores de Teste e Pesquisa, de Potência e de Propulsão. Em particular, para os reatores nucleares nacionais RMB (Reator multipropósito brasileiro) e no projeto do submarino nuclear brasileiro. O combustível quando metálico é mais eficiente na condução de calor em relação ao cerâmico e nas trocas de calor com a água do circuito primário. Porém, o metal é mais reativo e susceptível à corrosão, sendo o revestimento DLC uma possível alternativa para o revestimento dos combustíveis metálicos. Considerando essa abordagem, o estudo desenvolvido neste trabalho é uma proposta (relevante e promissora) para aplicação do revestimento DLC sobre um aço estrutural ABNT 8620, vislumbrando o seu uso em outros segmentos do setor núcleo-elétrico.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o comportamento à fadiga, corrosão e desgaste do aço estrutural ABNT 8620 revestido por Diamond like carbon. Espera-se com esse revestimento a mitigação dos fenômenos citados, sendo uma alternativa para extensão de vida de componentes da indústria núcleo-elétrica como o gerador de vapor, partes das tubulações e do vaso de pressão do reator.

3.2. Objetivos específicos

Pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o comportamento eletroquímico pelas técnicas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica do aço e do aço recoberto com o filme DLC;
- Verificar os efeitos do revestimento DLC no comportamento em fadiga do aço;
- Avaliar o comportamento tribológico dos materiais pelo ensaio pino sobre disco;
- Analisar os aspectos morfológicos e estruturais do filme DLC depositado sobre o aço;
- Avaliar o efeito da radiação gama na estrutura do revestimento e seus efeitos frente à corrosão.

4. Estrutura da tese

Esta tese está organizada da seguinte forma:

Do item 5 ao 9 apresenta-se uma síntese dos diversos fundamentos teóricos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Inicialmente é realizada uma revisão bibliográfica sobre o carbono e os fenômenos de fadiga, corrosão e desgaste. Na sequência do capítulo, é definido o conceito de filme DLC, propriedades e os métodos deposição.

No item 10 apresenta-se a metodologia aplicada, envolvendo o processo de deposição do filme DLC, a confecção dos corpos de prova, ensaios tribológicos, eletroquímicos e o procedimento adotado para levantamento das curvas S-N e avaliação da vida em fadiga. Posteriormente, são descritas as metodologias utilizadas nos ensaios tribológicos, eletroquímicos e caracterização da superfície. Os resultados obtidos e respectivas discussões, seguida das considerações finais e conclusão são apresentadas nos itens 11 ao 14.

5. Revisão Bibliográfica

5.1. Diamond Like Carbon

Alguns metais e não-metais podem apresentar diferentes configurações na estrutura cristalina, um fenômeno conhecido como polimorfismo. Quando encontrados em sólidos elementares, a condição é denominada alotropia. A estrutura cristalina predominante depende tanto da temperatura quanto da pressão externa. O carbono, elemento químico de símbolo C, número atômico 6, massa atômica $12,0111 \pm 0,0005$ u, sólido à temperatura ambiente, é um não metal e tetravalente com quatro elétrons na camada de valência. Para cada configuração linear possível dos elétrons de valência são definidos os tipos de hibridação, sendo sp^1 com duas ligações σ por átomo de carbono e duas π , com ângulo de 180° . Para a hibridação sp^2 , três ligações σ por átomo de carbono e uma π , com ângulo de 120° e sp^3 com apenas quatro ligações σ por átomo de carbono com ângulo de 109° , Figura 3 [26].

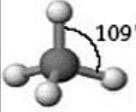
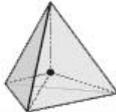
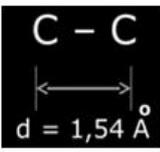
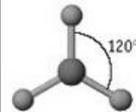
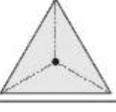
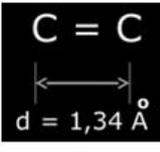
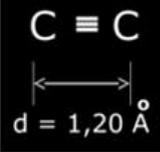
	Hibridação	Ângulo	Geometria	Distância
$\begin{array}{c} \\ - C - \\ \end{array}$	sp^3		Tetraédrica 	C - C 
$\begin{array}{c} \diagup \\ C = \\ \diagdown \end{array}$	sp^2		Trigonal Plana 	C = C 
$\begin{array}{c} - C \equiv \\ = C = \end{array}$	sp		Linear 	C \equiv C 

Figura 3: Estados de hibridização do carbono sp^3 , sp^2 e sp .

As propriedades físico-químicas desse elemento estão diretamente relacionadas com o tipo de hibridação ao formar ligações químicas. Quando ocorre uma interação forte e frontal de dois orbitais, o resultado são ligações do tipo sigma (σ). Para orbitais não híbridos com fraca interação paralela surgem ligações pi (π). As propriedades elétricas e mecânicas dos alótropos formados são determinadas pela configuração das ligações atômicas, sendo as propriedades eletrônicas relacionadas às ligações π e as propriedades mecânicas às σ , Figura 4.

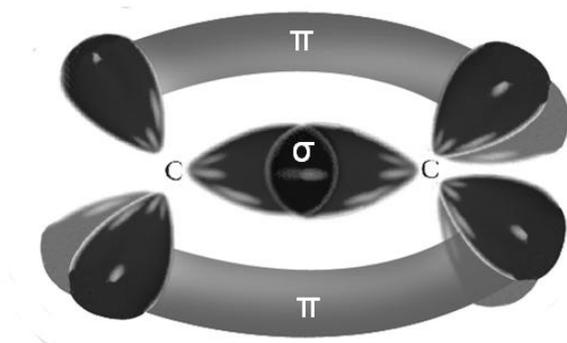


Figura 4: Ligações pi e sigma entre dois átomos de carbono.

O polimorfismo desse elemento permite que ele se apresente em estruturas cristalinas distintas, como no grafite, diamante, fulerenos, lonsdaleíta, nanotubos de carbono, grafeno, fases amorfas e entre outras, como ilustrado na Figura 5 [27].

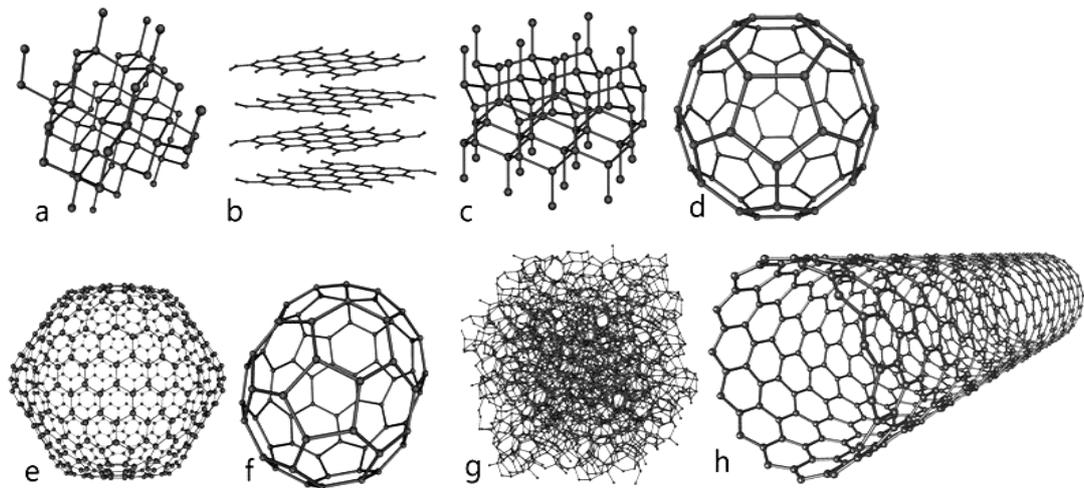


Figura 5: Alótropos de carbono. a - Diamante; b - Grafite composto por folhas de grafeno; c - Lonsdaleíta; d - C60 ou fulereno Buckminster; e - C540; f - C70; g - Carbono amorfo; h - Nanotubo de carbono.

Os filmes de Diamond-like carbon (DLC) possuem um grande número de ligações do tipo sp^2 e sp^3 . Esses filmes são divididos em amorfos hidrogenados, amorfos tetraédricos hidrogenados e amorfos tetraédricos não hidrogenados. Os amorfos hidrogenados (a-C:H) são constituídos por menos de 50% de ligações do tipo sp^3 e pequena porcentagem de hidrogênio.

Os amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H) são formados por proporções inferiores a 70 % de ligações do tipo sp^3 . Já os amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C) são formados por uma elevada porcentagem de ligações do tipo sp^3 , com níveis superiores a 70 % [28].

Os filmes DLC podem ser depositados de diversas maneiras: deposição iônica, por laser pulsado, por plasma, sputtering, arco catódico e por deposição química na fase vapor assistida por plasma. O processo PVD (Deposição física de vapor) foi o utilizado neste trabalho. Nesse tipo de deposição, a estrutura dos filmes é composta por aglomerados de hibridação sp^2 interconectados por carbonos com hibridação sp^3 [28,29,30].

No diagrama ternário da Figura 6 encontram-se relacionados os estados de hibridação do carbono e o percentual de hidrogênio, bem como, a combinação e proporção desses elementos, os quais podem formar ou não os diferentes tipos de filmes. Estruturas com níveis elevados de ligações do tipo sp^3 são tetragonais (t). Para o carbono tetraédrico não hidrogenado (ta-C) e hidrogenado (ta-C:H) a parcela das ligações do tipo sp^3 são mais significativas.

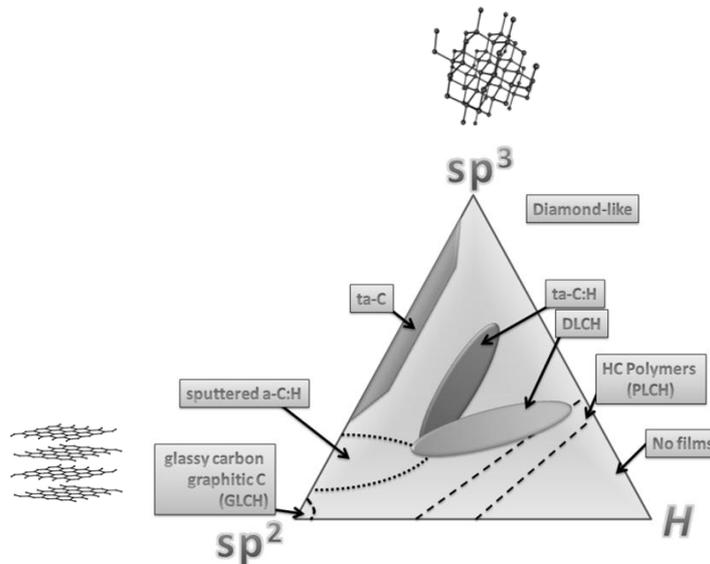


Figura 6: Diagrama ternário carbono/ hidrogênio [5].

As propriedades físicas extremas do diamante derivam de suas ligações sigma fortes e direcionais. O diamante possui um elevado gap de energia de 5,5 eV "energia necessária para os elétrons saírem da banda de valência para banda de condução", elevada densidade de átomos, a maior condutividade térmica em temperatura ambiente e o menor coeficiente de expansão térmica.

O grafite é composto por vários empilhamentos de folhas de grafeno, as quais consistem em um único plano de átomos de carbono, densamente compactados em uma grade em duas dimensões. No plano, as ligações formam uma estrutura hexagonal com forte ligação com hibridação sp^2 , como indicado no detalhe (a) da Figura 6 onde as camadas sobrepostas interagem entre si por forças de van der Waals. É o material com maior resistência mecânica e leve já encontrado, quase transparente, um excelente condutor de calor e eletricidade [28 a 31].

O filme DLC possui as propriedades tanto do grafite quanto do diamante, como elevada dureza, módulo de elasticidade e inércia química, dentre outras propriedades já citadas. Essas propriedades são alcançadas em uma película fina, desordenada e isotrópica. Do ponto de vista econômico é mais barato produzir DLC do que o próprio diamante, possibilitando grandes vantagens para diversas aplicações industriais [32 a 34].

5.2. Processo de deposição PVD Sputtering

Dentre os diversos processos de deposição para obtenção de filmes DLC, a técnica PVD Sputtering destaca-se devido à possibilidade de criar espécies quimicamente ativas em temperaturas relativamente baixas. A grande vantagem do processo é a substituição da energia térmica pela energia cinética dos elétrons, evitando o aquecimento em excesso de substratos sensíveis a elevadas temperaturas e sua possível degradação. O processo é via seca e ocorre em temperaturas inferiores a 250 °C, com boa taxa de deposição e aderência [1].

No processo reativo por sputtering, as peças na câmara de vácuo a serem revestidas são previamente aquecidas. Em seguida, são cauterizadas ionicamente por bombardeio com íons de argônio. Esse procedimento torna a superfície extremamente limpa e livre de qualquer contaminação atômica, condição essencial para obtenção de um revestimento aderente ao substrato.

Após esta etapa é aplicada uma elevada tensão negativa às fontes de sputtering que contêm o material de revestimento (carbono). A descarga elétrica de gás resultante promove a formação de íons de argônio positivos que são acelerados na direção do material de revestimento, que por sua vez, é atomizado pelo bombardeio dando origem a espécies como íons, radicais neutros ou ionizados, átomos, moléculas e elétrons em estados excitados. As partículas evaporadas de carbono são depositadas sobre a superfície do material formando o revestimento. Durante todo o processo as peças são rotacionadas continuamente para obter-se a uniformização da camada depositada, Figura 7 [35].

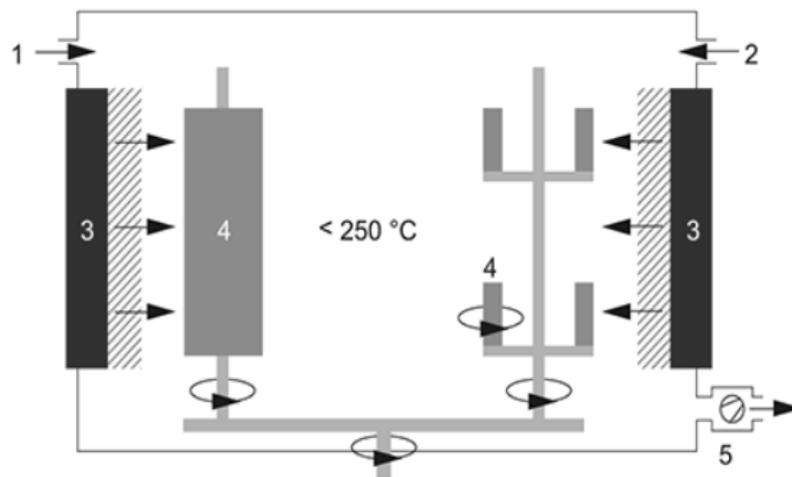


Figura 7: Desenho esquemático do processo PVD por sputtering. 1) Argônio, 2) Gás reativo, 3) Fonte de evaporação por magnétron planar (Carbono), 4) Peças e 5) Bomba de vácuo.

O tipo de estrutura formada no filme depende de diversos fatores, dentre eles, a frequência de excitação, potência, pressão, tipo e fluxo de gases, temperatura do substrato e nível de interação entre a superfície e as espécies formadas no plasma. Na Figura 8 é possível verificar os efeitos da variação da frequência de polarização na taxa de deposição. A influência das diferentes proporções de pulsos positivos (d.c) foi avaliada em várias faixas de frequência. Observa-se a tendência da formação de filmes mais espessos com polarização negativa. A faixa de frequência também altera a taxa de deposição [37,38,39].

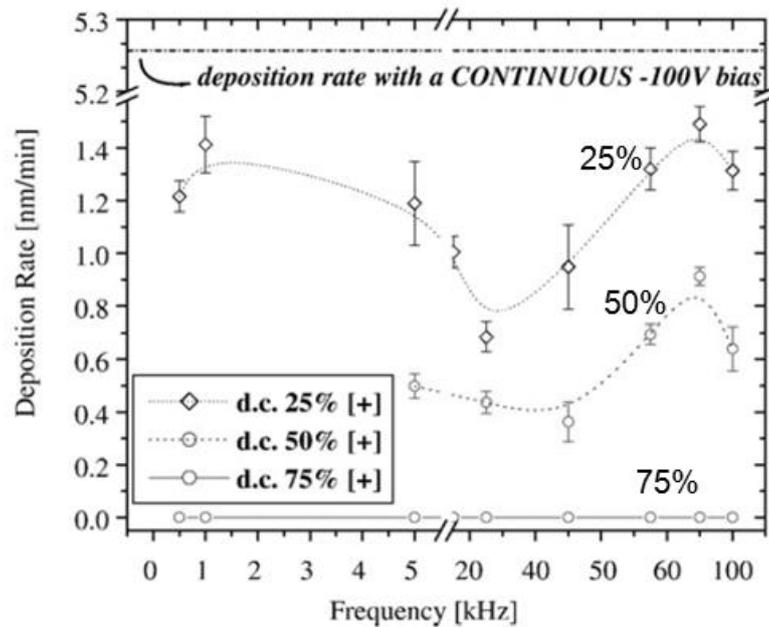


Figura 8: Taxa de deposição em função da frequência de pulsos para três ciclos de trabalho com 25, 50 e 75% (+/- 100V). O valor da deposição com -100 V aplicado continuamente é dado como referência.

6. Fadiga

O termo fadiga pode ser definido como sendo o processo de degradação localizada, progressiva e permanente, que ocorre em material sujeito a variações de tensões e deformações. Esse processo produz a nucleação de trincas ou a completa fratura do material depois de um número suficiente de ciclos. O comportamento de um material submetido à fadiga é afetado por sua composição química e sua microestrutura, como o tamanho dos grãos, inclusões e segregações, além dos efeitos do processamento térmico e mecânico.

Em dimensões microscópicas, tem-se o movimento de discordâncias e os diferentes mecanismos de multiplicação e interação dessas com outros defeitos cristalinos. O movimento de discordâncias nos planos de deslizamentos promove a formação de bandas de deslizamento, com

surgimento de extrusões e intrusões na superfície do material e eventual nucleação, com subsequente propagação de trincas. Esse comportamento pode ser observado na Figura 9 [40].

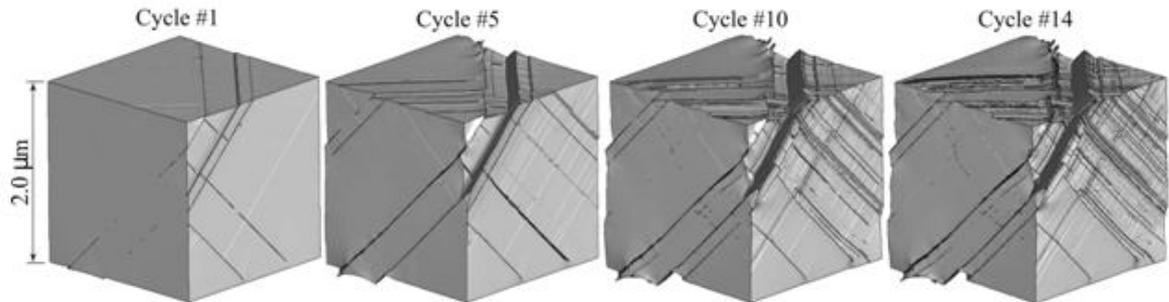


Figura 9: Evolução da rugosidade superficial com o aumento do número de ciclos.

Em dimensões macroscópicas tem-se a geometria e dimensões do componente mecânico, a presença de entalhes e as condições de acabamento superficial. Esses fatores microscópicos e macroscópicos combinados determinar a resistência do componente à fadiga. A degradação por fadiga pode ser analisada por meio de ensaios que apresentam ciclos de tensões específicos, para cada situação, como no caso de tensões flutuantes em máquinas e equipamentos que, frequentemente, tomam a forma de um padrão senoidal. Alguns desses ciclos são de tensões regulares, irregulares ou aleatórias [43].

No caso de tensões com amplitude constante ou regulares (Figura 10), tem-se a variação da tensão ao longo do tempo, onde são definidas as tensões máxima (σ_{\max}) e mínima (σ_{\min}), as quais correspondem, respectivamente, aos picos máximo e mínimo de cada ciclo.

A amplitude da tensão alternada é definida por (σ_a) Equação 6.1. O intervalo de tensões é definido por $\Delta\sigma$ Equação 6.2.

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \quad (6.1)$$

$$\Delta\sigma = 2\sigma_a \quad (6.2)$$

A tensão média (σ_m) é a média algébrica das tensões máxima e mínima definida pela Equação (6.3).

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} \quad (6.3)$$

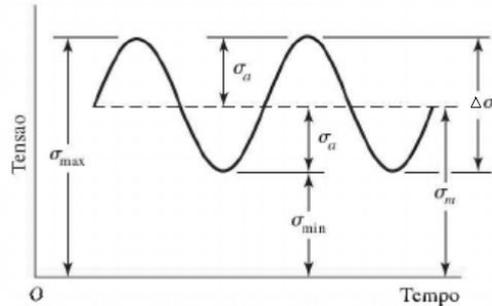


Figura 10: Parâmetros de ensaio de fadiga.

R_f determina a razão de tensão no ciclo da Equação 4.4. É usada para verificar a relação entre as tensões máxima e mínima.

$$R_f = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \quad (6.4)$$

Uma das formas de se avaliar o comportamento em fadiga dos materiais é através de curvas S-N. Essas curvas são realizadas a partir de uma série de ensaios, onde os corpos de prova são submetidos a carregamentos cíclicos numa determinada amplitude de tensão, sendo o número de ciclos até a falha registrada. Esse procedimento é realizado em vários corpos de prova com amplitudes de tensão progressivamente descendente. Os dados são registrados em um gráfico, onde a ordenada representa a amplitude da tensão (S) e a abscissa o número de ciclos (N) até a falha, sendo também representado como $\log(N)$. A Figura 11 mostra a influência dos diversos processos e acabamentos superficiais na vida em fadiga de um aço para molas planas [41].

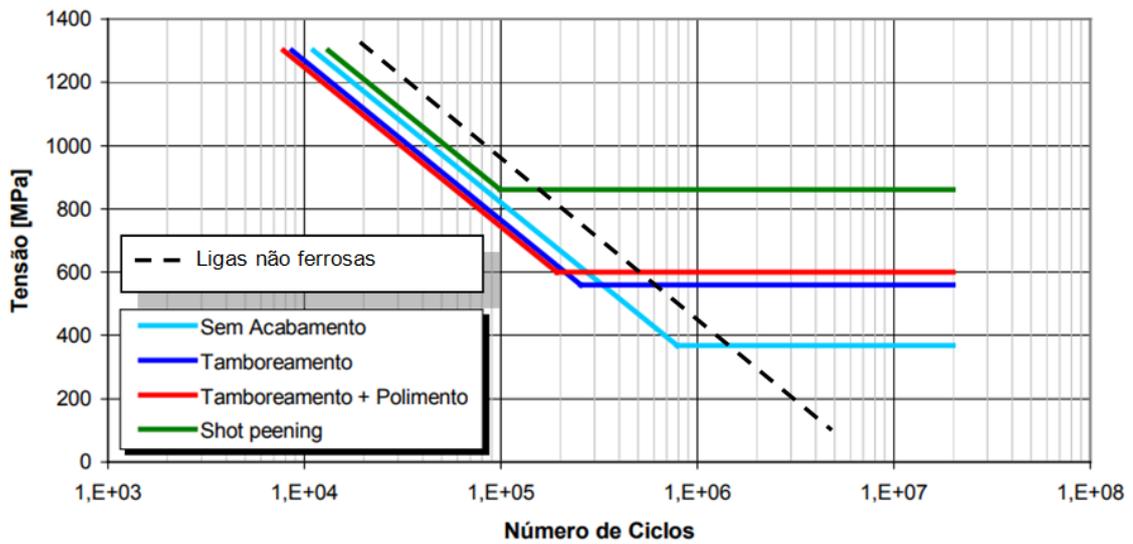


Figura 11: Comparação entre as curvas S-N médias.

O melhor resultado foi obtido para o acabamento com Shot peening possivelmente devido a maior magnitude das tensões residuais de compressão na superfície do material. A expressão analítica dos gráficos da Figura 11 é definida pela equação de Wöhler, conforme indicado na equação (4.5), sendo “b” o intercepto da reta com o eixo das tensões, “c” a inclinação da reta, N_i o número de ciclos e S_a a amplitude da tensão alternada [42].

$$S_a = b - c \times \log(N_i) \quad (6.5)$$

No gráfico, verifica-se que quanto maior a intensidade da amplitude da tensão alternada, menor é o número de ciclos que o material será capaz de suportar até a falha. Para alguns materiais como o aço, a curva S-N tem um patamar horizontal bem definido a partir de um determinado valor de tensão. O mesmo define o Limite de resistência à fadiga (S_e), abaixo do qual a falha por fadiga possivelmente não ocorrerá.

Esse Limite de resistência à fadiga representa o maior valor da amplitude da tensão alternada que não causará falha no material, considerando como o número de ciclos infinito o limite superior a $N \times 10^6$ para ligas ferrosas e $N \times 10^8$ para não ferrosas. Uma outra representação gráfica é indicada na Figura 12, onde a ordenada representa o logaritmo da amplitude da tensão alternada e a abscissa representa o logaritmo do número de ciclos até a falha, para os corpos de prova (CPs) testados [43,44].

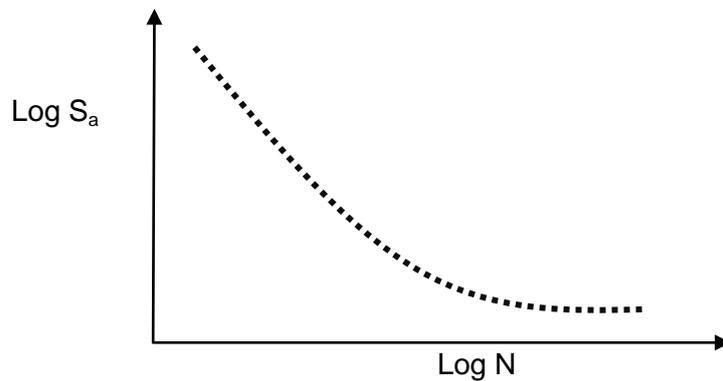


Figura 12: Curva S-N-P típica em escala log-log.

A expressão analítica da Figura 12, conhecida como equação de Basquin, é descrita pela Equação 6.6. [42].

$$N_i = C_1 \times S_a^{K_i} \quad (6.6)$$

Sendo:

- C_1 = Constante do material;
- K_i = Inclinação da reta;
- N_i = Número de ciclos;
- S_a = Amplitude da tensão alternada.

Os equipamentos e/ou materiais sob fadiga podem estar submetidos a ciclos de tensões tratativas, compressivas, torcionais de flexão ou a um estado complexo de tensões. O Limite de resistência à fadiga pode ser influenciado por esses modos de carregamento. Na Figura 13 pode-se verificar diferentes comportamentos nas curvas S-N para os ensaios flexo-rotativo e axial [44].

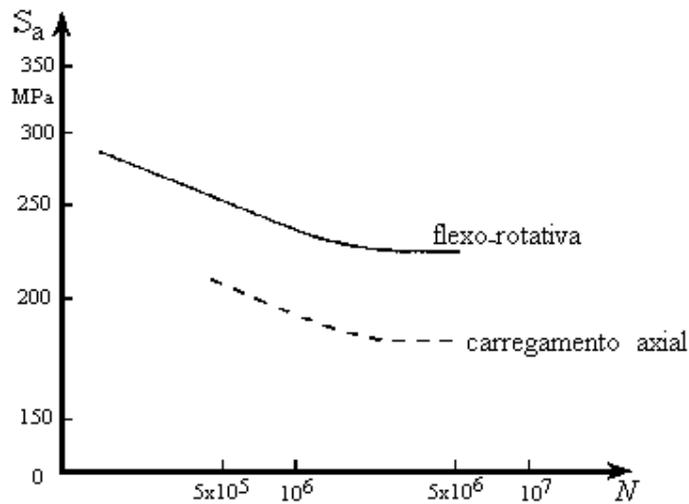


Figura 13: Curvas S-N para carregamento flexo-rotativo e axial.

O pior comportamento é para o carregamento axial possivelmente associado a uma parcela maior de tensões positivas. Na literatura, existem diversas metodologias para obtenção das curvas S-N. Para cada nível de tensão são testados um ou mais corpos de prova. Se o mesmo atingir a vida útil preestabelecida, o próximo é testado num valor de tensão mais elevado [43]. Os dados são plotados em um gráfico tensão-vida e uma curva média é ajustada através dos pontos obtidos. Na Figura 14 pode-se observar o ajuste realizado dos ensaios de fadiga flexo-rotativa para o aço 316L revestido por DLC em solução de NaCl 3%. No mesmo, percebe-se o aumento da vida útil devido à aplicação do revestimento. Isso ocorre porque a camada sobre o substrato possui boa estabilidade química e boa aderência suprimindo a iniciação de trincas ou fissuras na superfície do material [46].

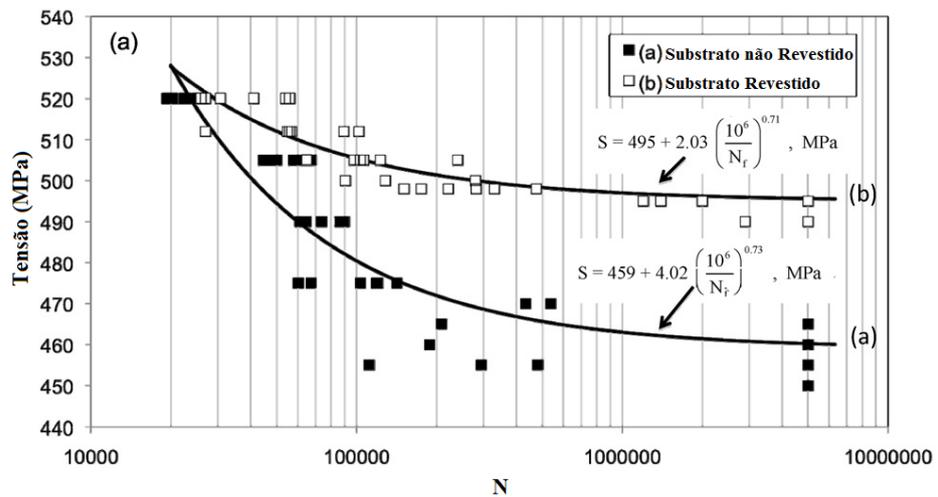


Figura 14: Curvas S-N para o aço 316L.

O incremento da vida em fadiga para o mesmo material também pode ser obtido quando o aço revestido por DLC é combinado a outros tratamentos superficiais. Na Figura 15 estão indicadas as curvas S-N para a liga 316L com diferentes tratamentos. Nota-se com a combinação de uma superfície cementada e revestida por DLC o aumento do limite de resistência à fadiga devido à ação combinada de dureza dos revestimentos e o aumento de adesão do filme DLC ao substrato promovido pela camada cementada [47].

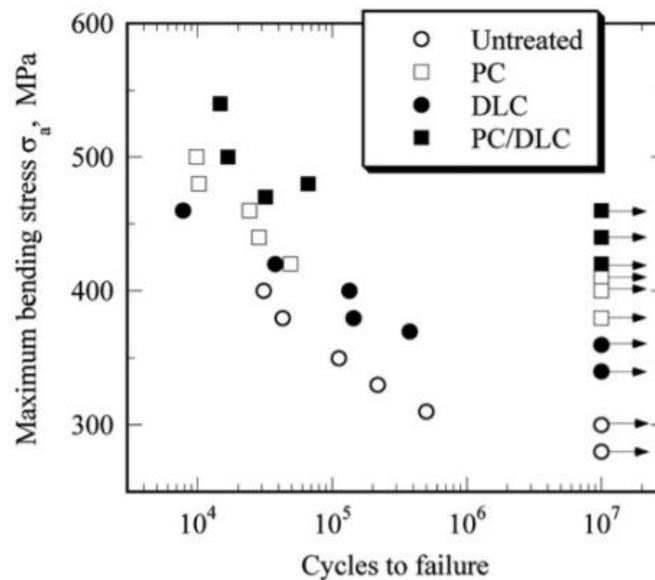


Figura 15: Curva S-N para aço 316L sem tratamento, cementado (PC), revestido por (DLC), cementado e revestido por DLC (PC/DLC).

Os tratamentos de nitretação devido à elevada dureza e dependendo da espessura da camada nitretada podem melhorar a estabilidade mecânica dos revestimentos DLC. Isto ocorre devido a uma maior planaridade do filme induzida pela camada nitretada que absorve grande parte das deformações durante os ciclos de tensões, amortecendo as deformações ocorridas no substrato [48].

Na Figura 16 estão indicadas as curvas tensão-vida para diferentes combinações entre os revestimentos: material não revestido (UN), revestido por nitretação a plasma (PN) a gás (GN), revestido por DLC (DLC) e combinações PN/DLC e GN/DLC.

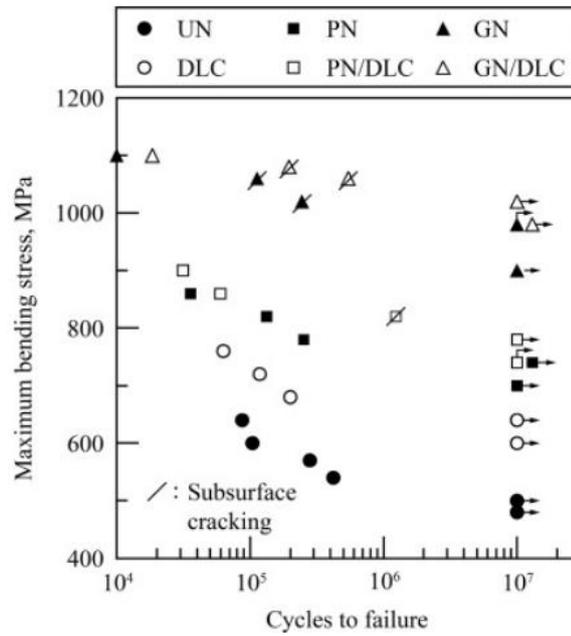


Figura 16: Curva tensão-vida para o aço JIS SCM440 revestido.

Os efeitos da espessura dos revestimentos DLC sobre o substrato têm sido investigados no comportamento em fadiga dos materiais. A Figura 17 representa o aumento da vida para ligas de magnésio com monocamadas de DLC de 3,5 e 13 μm de espessura, comparadas ao efeito de revestimentos DLC com multicamadas de 3 e 12 μm . O melhor comportamento foi para os filmes multicamadas destacados para a espessura de 12 μm . Esse revestimento apresentou menor quantidade de defeitos na estrutura do filme, espessura elevada e menor nível de tensões internas [49, 50].

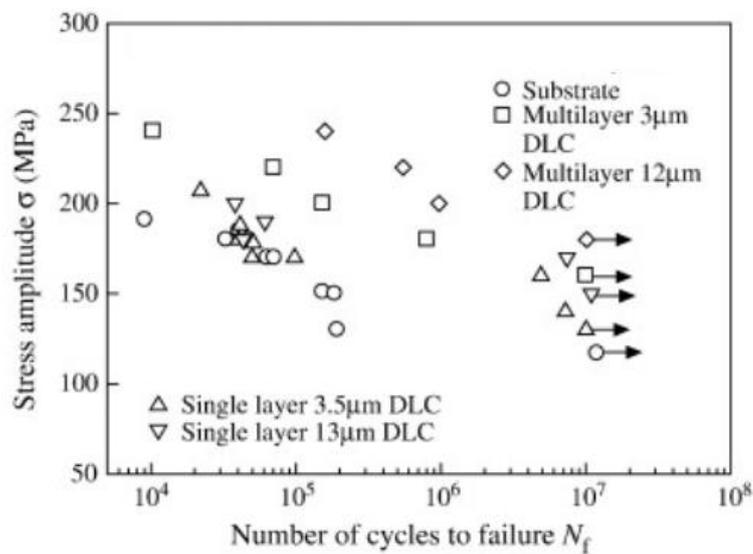


Figura 17: Curva tensão-vida para liga de magnésio AZ80A revestida com diferentes espessuras de DLC.

Outras pesquisas também evidenciam que a resistência à fadiga dos materiais é melhorada pela camada de DLC graças ao aumento da dureza superficial e das tensões residuais de compressão. Na Figura 18 esta indicado o comportamento em fadiga da liga de alumínio 2011-T6 revestida com por WC/C e DLC [51]. Foi observado que o revestimento aumentou a vida do material em comparação com a amostra não revestida e que este aumento estava intimamente relacionado à dureza e adesão entre o substrato/revestimento.

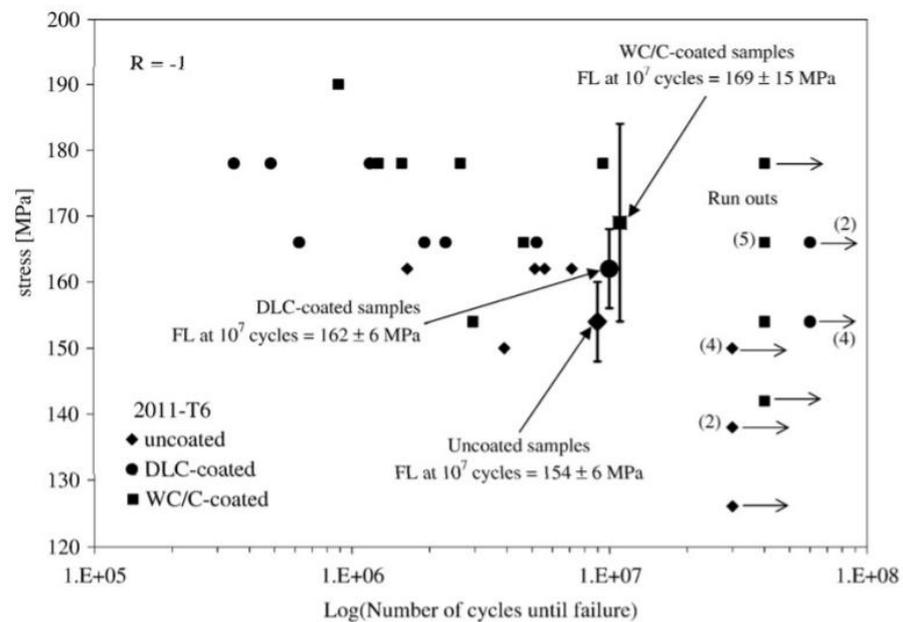


Figura 18: Curva tensão-vida para liga de alumínio 2011-T6 revestida por WC/C e DLC.

Comportamento semelhante foi observado para as ligas de titânio Ti-6Al-4V e alumínio A5052 [52,53]. Os efeitos do DLC sobre o substrato metálico retardam a nucleação de trincas durante o ciclo de tensões. Porém, descontinuidades presentes no revestimento podem ser a causa do início de falha nos materiais como indicado na Figura 19 [53].

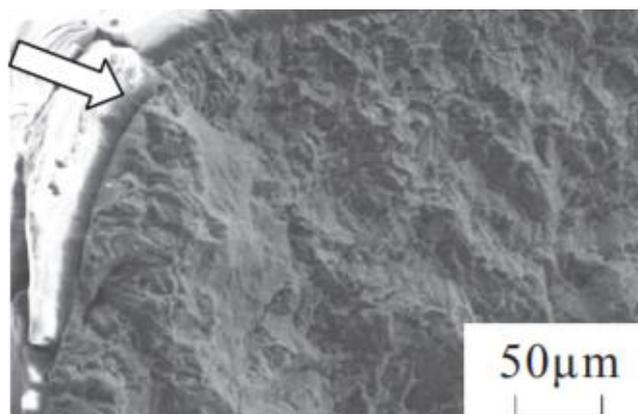


Figura 19: Fratura por fadiga ocorrida na liga de alumínio A5052 revestido por DLC.

Outros estudos se opõem aos resultados descritos anteriormente. Na Figura 20 estão indicados os resultados de vários ensaios de propagação de trinca para o aço AISI 4140 com e sem revestimento DLC, submetido a diferentes carregamentos. A melhor resposta foi obtida para o material não revestido indicado com a numeração (3), onde ocorreu um grande retardo no crescimento da trinca. O estado das tensões presentes e defeitos no revestimento na interface DLC/substrato podem contribuir para a aceleração e/ou iniciação do dano [54].

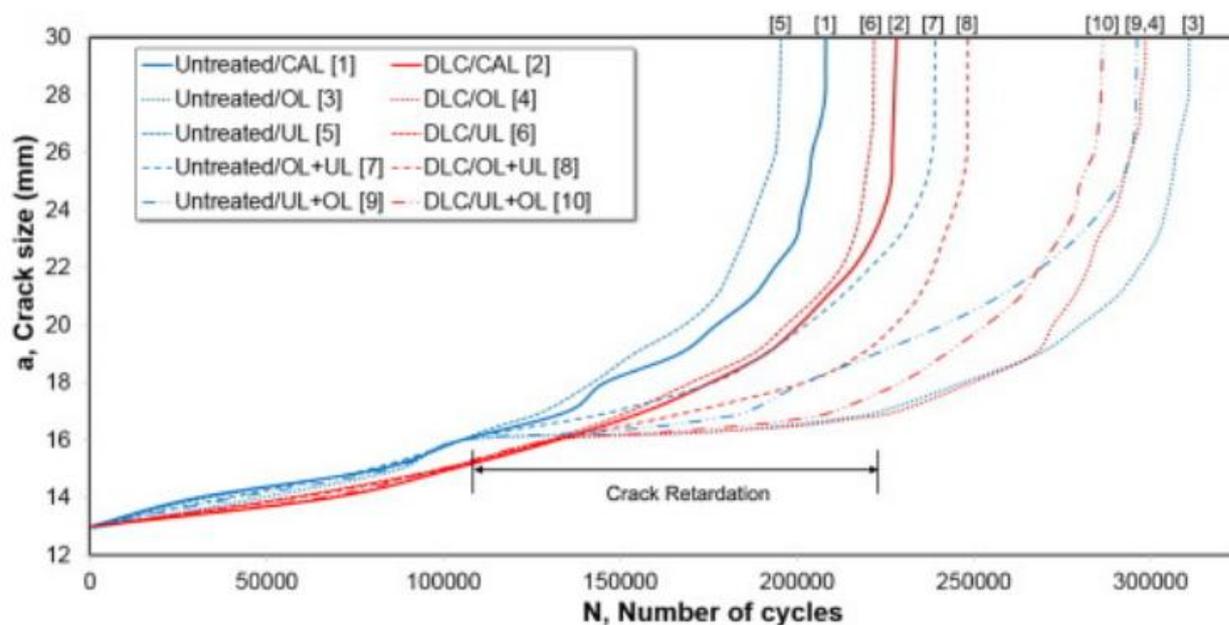


Figura 20: Tamanho de trinca vs. Número de ciclos para o aço AISI 4140, com e sem revestimentos, submetidos a ciclos de tensões constantes e variáveis.

Os efeitos do revestimento sobre o comportamento em fadiga dos materiais estão associados à dureza do filme, adesão ao substrato, espessura da camada, estado de tensões internas do filme, tipo de carregamento, defeitos e ao estado de superfície do substrato. Todas essas variáveis podem provocar uma considerável dispersão dos resultados nos ensaios de fadiga, os quais são tratados estatisticamente, utilizando, geralmente, dois tipos de distribuição: log-normal e distribuição de Weibull. Para melhor análise dos resultados e determinação do limite de resistência à fadiga (S_e) dos ensaios faz-se necessário a construção de várias curvas ou curvas de probabilidade constantes, curvas S-N-P, sendo (P) o parâmetro definido como probabilidade de falha. As curvas S-N-P são representadas utilizando-se os dois eixos coordenados em escala logarítmica ou apenas a abscissa como logaritmo do número de ciclos, conforme indicado na Figura 21 [44].

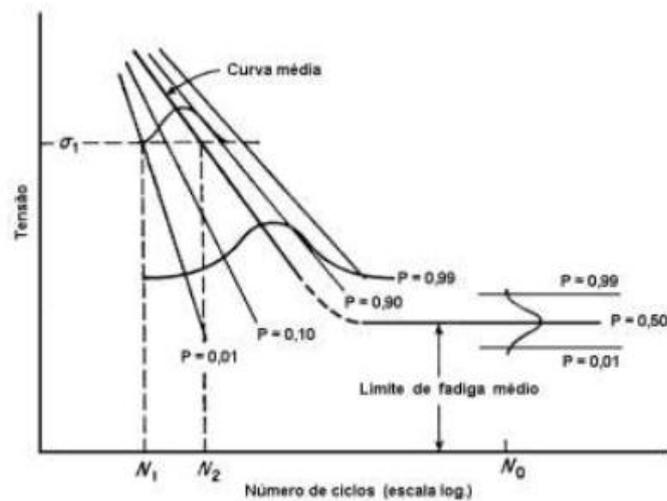


Figura 21: Curvas S-N-P

Existem outros métodos para levantar dados e determinar o Limite de Resistência à Fadiga dos materiais [43]. Alguns são:

- O método up-and-down;
- O método Prot;
- O método da sobrevivência;
- O método do degrau;
- O método do valor extremo.

A descrição a seguir aborda o método up-and-down. O mesmo foi escolhido para este trabalho, pois apresenta uma ótima metodologia para a estimativa do limite de resistência à fadiga (S_e) e sua dispersão. Para o ensaio, um grupo de, no mínimo, 15 Cps é selecionado para determinação do valor do limite de resistência a fadiga para uma vida pré-definida. Para esta vida estima-se inicialmente um valor de tensão alternada acima do limite de resistência à fadiga do material. Em geral, esta estimativa é realizada com base no limite de resistência à tração. Se o CP falhar antes da vida pré-definida, o valor da tensão para o próximo teste sofre um decréscimo. Se a falha não ocorrer, aumenta-se a amplitude da tensão alternada. O procedimento continua desta forma, sempre com o corpo de prova subsequente sendo ensaiado em um nível de tensão inferior ou superior ao seu antecessor, decorrendo ou não da falha. Ao final do teste é feita uma análise estatística dos resultados. O ensaio é realizado de acordo com as seguintes etapas [43]:

- a) Estima-se, empiricamente, o limite de resistência à fadiga (S_e) correspondente ao tempo de vida de interesse.
- b) Estima-se o gradiente (d_g) para se elevar ou diminuir as tensões.
- c) Testa-se o 1^a corpo de prova, em um nível de tensão maior que (S_e).
- d) Se o 1^a corpo de prova falhar, testa-se o 2^a Cp num nível de tensão abaixo do nível prévio. Se o 1^a Cp for censurado, testa-se o 2^a num nível d_g acima do nível anterior.
- e) Dar prosseguimento aos ensaios, sequencialmente, até que no mínimo 15 Cps sejam testados.
- f) Ao final dos ensaios, determinar o evento de menor frequência: falhas ou censuras. Apenas o evento de menor frequência é utilizado.
- g) Colocam-se os dados em uma tabela, conforme modelo:

Níveis de tensão (I)	Ordenação dos níveis de tensão (II)	Número de Ocorrências (III)	II x III = IV	II ² x III = V
----------------------	-------------------------------------	-----------------------------	---------------	---------------------------

- h) Somar todos os elementos da coluna III. O resultado é igual a N.
- i) Somar todos os elementos da coluna IV. O resultado chama-se de A_c .
- j) Somar todos os elementos da coluna V. O resultado chama-se de B_c .
- k) Estima-se o limite médio de resistência à fadiga utilizando a seguinte equação:

$$\hat{S}_e = S_0 + d_g \left[\frac{A_c}{N} \pm \frac{1}{2} \right] \quad (6.7)$$

Nessa expressão, utiliza-se $\frac{A_c}{N} + \frac{1}{2}$ se o evento de menor frequência for do tipo censura e $\frac{A_c}{N} - \frac{1}{2}$ se for do tipo falha.

\hat{S}_e = limite de resistência à fadiga estimado

S_0 = menor tensão correspondente ao evento de menor frequência

- l) Estima-se o desvio-padrão:

$$DP = 1,62d_g \left[\frac{NB_c - A_c^2}{N^2} + 0,029 \right] \quad \text{se} \quad \frac{NB_c - A_c^2}{N^2} \geq 0,3 \quad (6.8)$$

$$DP = 0,53d_g \quad \text{se} \quad \frac{NB_g - A_g^2}{N^2} < 0,3 \quad (6.9)$$

- m) Para obter-se o intervalo de confiança para o limite de resistência à fadiga, determina-se o valor de DP_e (desvio padrão de \hat{S}_e).

$$DP_e = \frac{G}{\sqrt{N}} DP \quad (6.10)$$

Sendo G uma função não linear de $\frac{d_g}{DP}$.

Para (G):

- Calcula-se $\frac{d_g}{DP}$. (6.11)
- Na Figura 22, a curva de linha contínua deve ser utilizada se \hat{S}_e coincidir ou estiver próximo dos níveis de Tensão da Coluna I da tabela do item g. A linha tracejada deve ser utilizada se \hat{S}_e estiver na metade do caminho entre dois passos da coluna I da tabela do item g.
- Se \hat{S}_e não se situar em nenhuma das tensões da coluna I, deve-se fazer uma interpolação entre as curvas tracejada e contínua.

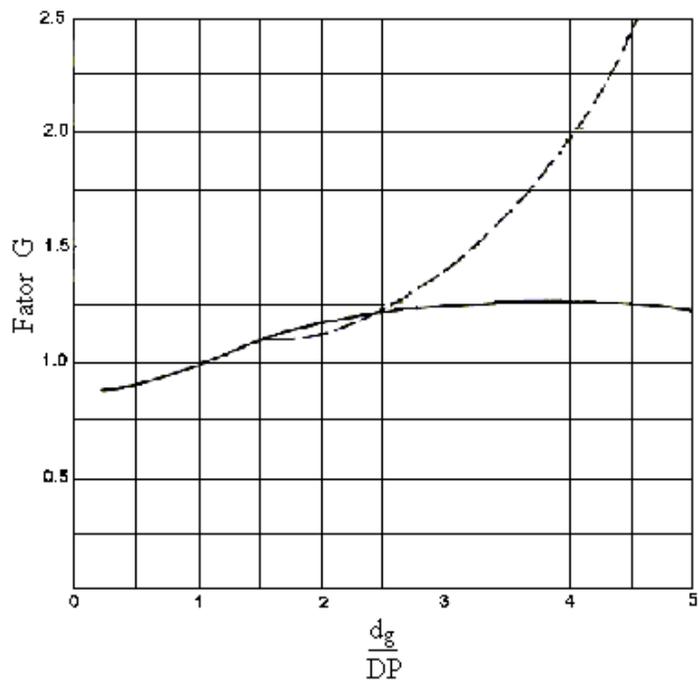


Figura 22: Fator G, Limite de confiança em função, de $\frac{d_g}{DP}$.

n) O intervalo de confiança é dado por:

$$C = \left[\hat{S}_e - y_0 DP_e \leq \mu_v \leq \hat{S}_e + y_0 DP_e \right] = 100(1 - \alpha) \quad (6.12)$$

μ_v = média do limite de resistência à fadiga;

α = nível de significância;

y_0 = região de rejeição da distribuição normal padrão, baseada na seleção de α .

C = percentil de confiança do intervalo.

7. Desgaste

Atrelado à fadiga e corrosão, o desgaste é um dos fatores que limitam o desempenho, funcionamento e tempo de vida útil de componentes ou sistemas de engenharia, provocando a deterioração das superfícies sólidas, com possível perda progressiva de material, devido ao movimento relativo entre áreas de contato. Os mecanismos de desgaste podem agir de forma isolada ou combinada, como por exemplo: desgaste por abrasão, adesão, fadiga e reação triboquímica. No desgaste por abrasão, a remoção do material é promovida por sulcamento, corte, fadiga e trincamento. Isso ocorre devido às partículas com elevada dureza ou protuberâncias forçadas contra e/ou movendo-se ao longo de uma superfície sólida. Essas partículas podem ser de origem metálica, óxidos ou pó presentes entre as superfícies de contato. A movimentação do particulado desgasta o material em ambas as superfícies [55,56].

O modo de desgaste abrasivo entre dois corpos ocorre quando a aspereza dura da superfície de contato desliza sobre a superfície de desgaste, atuando de forma semelhante a uma ferramenta de corte, sendo caracterizado pela presença de ranhuras ou sulcamento lineares na direção de deslizamento. No desgaste abrasivo entre três corpos, a partícula de desgaste está livre para rolar ou deslizar na região de contato. Nesse caso, a superfície de desgaste normalmente apresenta uma topografia aleatória, sem características de direcionalidade [57].

O desgaste devido à fadiga pode ser caracterizado pela formação de trincas e posterior destacamento de pequenas partículas, “lascamento”, provocado pelo carregamento cíclico entre as superfícies sólidas. O mesmo ocorre na seguinte sequência: deformação elástica, deformação plástica seguida por encruamento, formação e propagação de trincas.

As partículas de desgaste são geradas quando essas trincas alcançam a superfície promovendo a degradação do material [56, 59].

Em reações triboquímicas ocorre a formação de produtos de reações resultantes da interação química entre os elementos de um tribossistema. Muitas vezes é caracterizada por um processo de oxidação, condição mais influente para esse mecanismo. Para a maioria dos metais, são necessárias apenas velocidades de deslizamento moderadas para que essas regiões de alta temperatura sejam grandes o suficiente para formar ilhas ou platôs de óxido, as quais crescem até uma espessura crítica, formando camadas protetoras das superfícies que reduzem o contato metal-metal. As elevadas pressões de contato entre as asperezas, ou a fadiga, provocam o trincamento dessas ilhas levando a formação de partículas de desgaste não metálicas [55,59].

O desgaste por adesão processa-se pela formação e posterior rompimento de ligações adesivas interfaciais. O processo é causado pelo contato entre superfícies metálicas, proporcionando formação adesiva localizada entre as asperezas das duas superfícies. Nessa situação, geram-se forças de atração nos pontos de contato, que podem ser de caráter covalente, iônico, metálico ou forças de Van der Waals. Como a área de contato nos picos é muito pequena, desenvolvem-se localmente elevadas tensões para pequenos carregamentos, resultando na deformação plástica, adesão e, conseqüentemente, a formação de junções localizadas. Com o deslizamento relativo entre as duas superfícies são provocadas rupturas nos pontos de contato e/ou transferência de material de uma superfície para outra. O mecanismo prossegue com o possível destacamento das partes aderidas que agem como abrasivo, acelerando a degradação [59].

Esses mecanismos de desgastes podem se manifestar de duas formas: através do deslizamento e do rolamento. O atrito por deslizamento é caracterizado por vários pontos de um corpo que ficam em contato com os pontos de outro corpo, enquanto no atrito através de rolamento, os pontos de contato estão limitados a uma região, Figura 23.

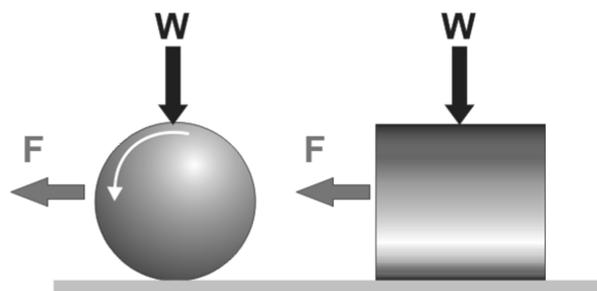


Figura 23: Força de atrito (F) nos mecanismos de rolamento e deslizamento.

A relação entre a força de atrito (F) com a carga normal aplicada (W) é diretamente proporcional. A primeira lei do atrito equaciona essa relação como descrito na Equação (7.1):

$$F = \mu.W \quad (7.1)$$

Sendo F a força necessária para mover um corpo sobre o outro, W a carga normal aplicada e μ o coeficiente de atrito. O coeficiente de atrito é uma relação adimensional da força de atrito entre dois corpos e a força normal que esses corpos estão submetidos [59].

Diversos fatores podem influenciar na ocorrência dos desgastes e, conseqüentemente, nos resultados dos testes. Tais fatores estão relacionados às características do sistema mecânico como a carga aplicada, tipo de movimento e lubrificação. Outros fatores são: as condições de operação, área de trabalho, pressão de contato, temperatura, umidade, acabamento superficial, tipo de material, composição química, dureza, estrutura cristalina, tamanho de grãos, revestimento e presença de defeitos.

A equação de Archard, Equação (7.2), é utilizada comumente para prever o desgaste por deslizamento entre dois materiais, expressa que, quanto maior o valor da carga normal, maior será o volume de material desgastado [58, 59].

$$Q = \frac{K.W}{H} \quad (7.2)$$

Sendo: Q: volume desgastado do material, por unidade de distância percorrida;
K: coeficiente de desgaste (variando de 0 até 1);
W: Carga normal (N);
H: Dureza do corpo desgastado ($N.m^{-2}$).

Os Filmes DLC apresentam alta dureza e módulo de Young, baixo coeficiente de atrito contra a maioria dos materiais, e como consequência, taxa de desgaste inferior quando comparados a outros tipos de revestimento [60]. Na Figura 24, é possível verificar os resultados de testes sobre o aço liga SUJ2 temperado e revenido. O desgaste específico do filme DLC é 1/6 ou menor em comparação ao de nitreto de titânio (TiN), um dos revestimentos de menor

coeficiente de atrito, muito utilizado para recobrir ferramentas de corte. O coeficiente de atrito do filme é cerca de 0,2, enquanto que para outros filmes duros os valores do coeficiente de atrito ficam próximos de 0,4 a 0,8 [77].

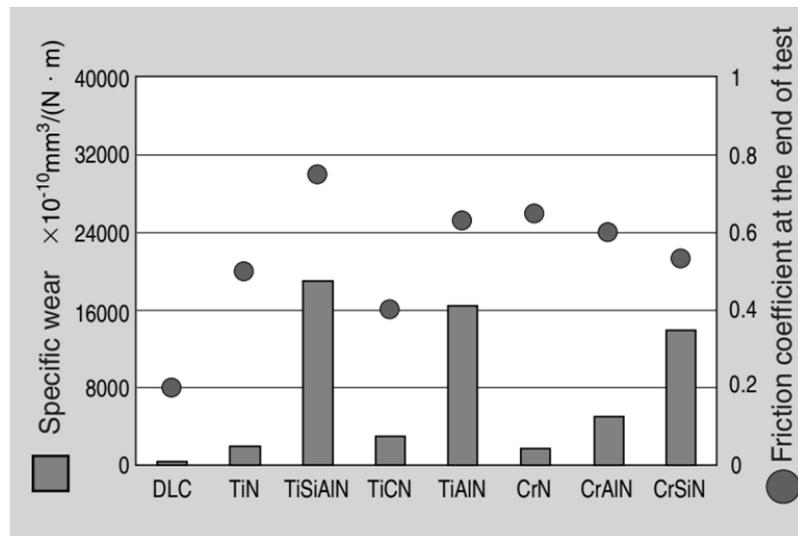


Figura 24: Desgaste específico e coeficiente de atrito para diversos revestimentos.

A dureza de alguns filmes DLC pode estar relacionada com a concentração de hidrogênio presente no revestimento. Estudos indicam que a dureza é inversamente proporcional à concentração de H para filmes de carbono amorfo hidrogenado, Figura 25 (a). O hidrogênio tende a reduzir a formação de ligações sp^3 . A taxa de deposição também é um fator determinante. Para diferentes gases precursores analisados, elevadas taxas de deposição tendem a reduzir a dureza dos filmes, Figura 25 (b). Os maiores valores de deposição e dureza estão associados ao gás acetileno [79, 80].

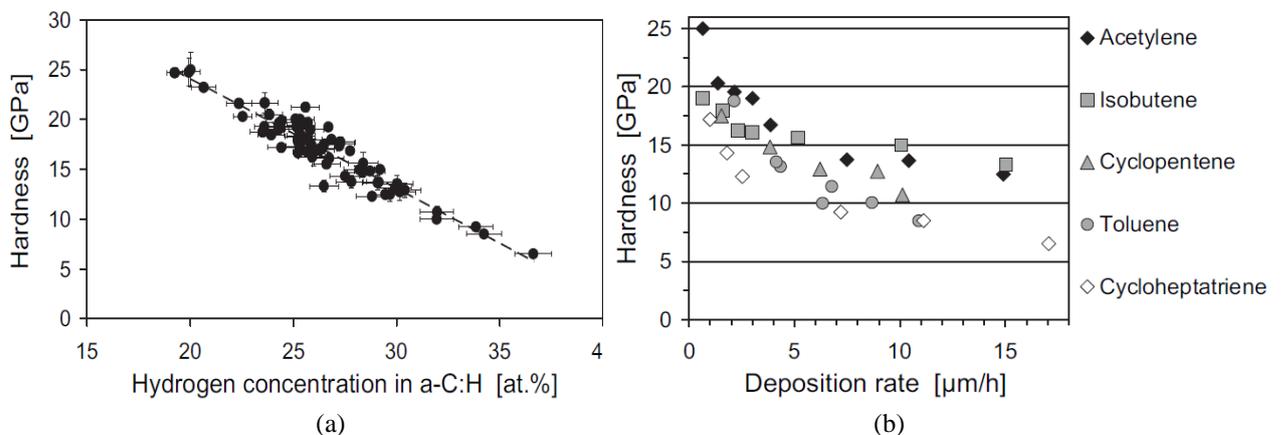


Figura 25: (a) Influencia da concentração de hidrogênio na dureza de filmes a-C:H, (b) dureza e taxa de deposição para diferentes gases.

Filmes DLC apresentam elevadas tensões residuais, as quais surgem durante e após o processo de deposição. A contração térmica diferencial, tensões intrínsecas devido à presença de impurezas, ordenamento/reordenamento da estrutura, diferença de coeficientes de dilatação entre o filme e substrato e o bombardeamento de íons com alta energia são alguns dos mecanismos responsáveis por tais tensões. Particularmente, em substratos metálicos, essas podem chegar a ordem de GPa, podendo ser trativas ou compressivas. Tensões residuais compressivas tendem a elevar a dureza do filme como indicado na Figura 26 [69, 70].

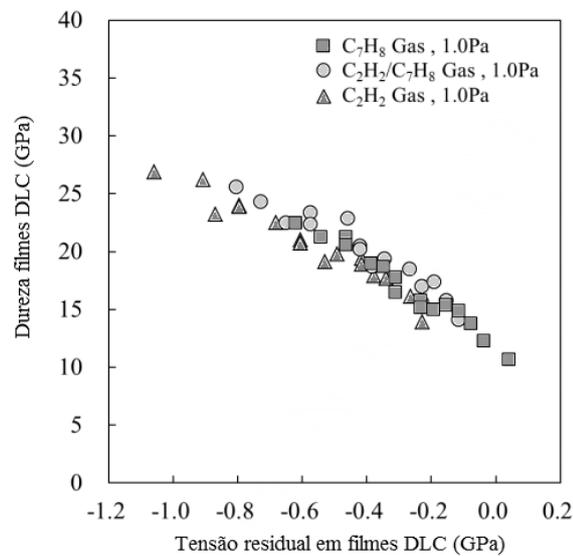


Figura 26: Relação das tensões residuais na dureza de filmes DLC para diferentes gases e misturas.

Elevados níveis de tensões têm várias consequências quanto ao desempenho do revestimento, sendo as mais relevantes relacionados à sua espessura.

Em revestimentos espessos surge uma forte força motriz que é expressa como a liberação de energia na forma de deformação, podendo provocar a delaminação. Outro efeito está relacionado ao acabamento superficial do substrato. A rugosidade elevada tende a criar regiões concentradoras de tensões na interface metal/revestimento (CZM), como indicado na Figura 27. Em regiões de pico, surgem tensões normais que exercem grande efeito na delaminação e nos vales surgem tensões compressivas de menor intensidade. A magnitude do valor dessas tensões pode provocar trincamentos e falhas na interface Figura 27 (b) [71, 72].

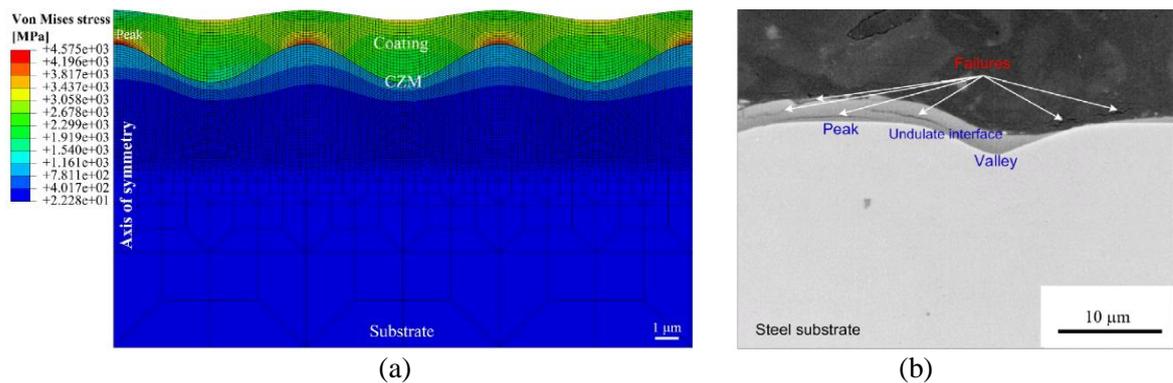


Figura 27: (a) Simulação da distribuição de tensões na interface filme/substrato, (b) falha na interface filme/substrato devido a tensões residuais.

Para promover o alívio dessas tensões são realizadas modificações na superfície do substrato ou a introdução de multicamadas antes da etapa do revestimento como cementação, nitretação a plasma, finas camadas de silício, cromo e tungstênio. A função dessas camadas intermediárias entre o substrato e revestimento é absorver os efeitos das tensões, melhorando a adesão do filme [29, 73 a 80].

As propriedades tribológicas dos revestimentos também estão relacionadas ao tipo de ligação predominante nos filmes. Os danos tendem a surgir em ligações do tipo C-H ou no desemparelhamento dos elétrons do C, onde apresentam fraca força de coesão [81,82,83].

A incorporação de silício exerce grande influência nas propriedades dos filmes de carbono amorfo como a estabilização das ligações sp^3 , reduz as tensões internas do filme e torna o coeficiente de atrito mais estável em ambientes úmidos, melhora a adesão ao substrato e estabilidade térmica. O mesmo também reduz a dureza e modulo de elasticidade como indicado na Figura 28 [84].

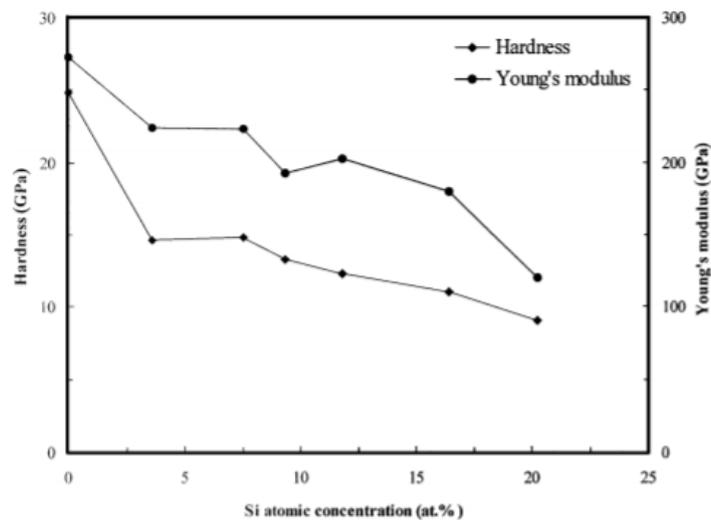


Figura 28: Efeito do silício na dureza e modulo de elasticidade de filme DLC.

A rugosidade dos revestimentos também pode ser alterada em função dos tipos de gases presentes no plasma durante o processo de deposição, esta alteração modificaria a área real de contato. Na Figura 29 é indicado o perfil topográfico obtido por microscopia de força atômica de um filme de DLC depositado sobre um substrato metálico em (a) sem a presença de oxigênio na mistura dos gases e, (b) com oxigênio. Propriedades adicionais como ação bactericida podem ser obtidas em filmes dopados com prata [86, 87].

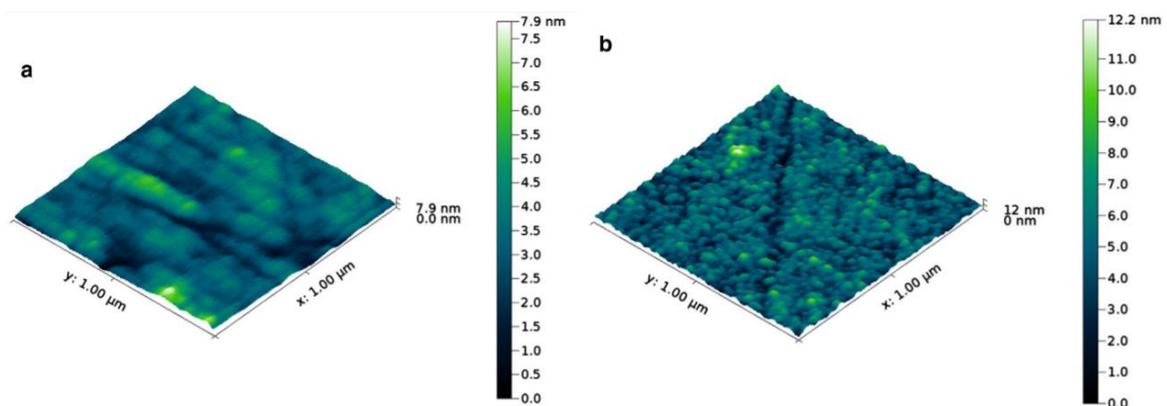


Figura 29: Imagens por AFM, (a) superfície sem a presença de oxigênio na mistura em (b) com oxigênio.

Os vários processos de fabricação possibilitam a obtenção de diferentes estruturas com uma ampla gama de aplicações controlando-se os relativos estados de hibridização.

O número de ligações do tipo sp_3 tende a aumentar de 70 a 80% sem a adição de hidrogênio na estrutura, possibilitando a obtenção de filmes com dureza e módulo de elasticidade próximo a 80% do diamante [88]. Um aumento na condutividade elétrica também pode ser obtido com adição de nitrogênio [89]. A dopagem com silício e oxigênio melhora a estabilidade térmica do filme [90, 91]. Revestimentos DLC exibem comportamentos tribológicos drasticamente diferentes dependendo de suas estruturas e ambientes aos quais estão expostos. Filmes de carbono amorfo altamente hidrogenado apresentam baixo coeficiente de atrito em ar seco ou atmosferas contendo gases inertes, atingindo valores na faixa de 0,001 – 0,02. Quando em atmosferas contendo umidade, o coeficiente de atrito tende a aumentar para faixas de 0,1 – 0,2. Valores semelhantes são obtidos para filmes não hidrogenados em atmosferas úmidas, porém, em ambientes secos, os mesmos apresentam aumento no coeficiente de atrito como indicado na Figura 30 [90,92].

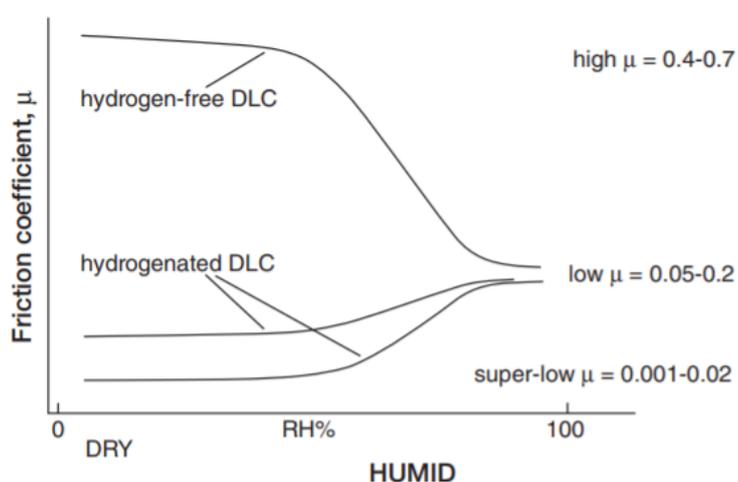


Figura 30: Efeito da umidade no coeficiente de atrito de filmes DLC hidrogenados e não hidrogenados.

8. Corrosão eletroquímica

No estudo proposto, a maioria dos equipamentos (gerador de vapor, tubulações e vaso de pressão do reator) em seu ambiente de trabalho está em constante contato com eletrólitos, sendo necessária uma abordagem sobre as possíveis interações material/meio e os fenômenos associados. Quando um metal, exposto ao ambiente, entra em contato com a umidade ou soluções contendo gases e sais dissolvidos, há tendência de sofrer a ação deste meio eletrolítico, e, através de um mecanismo de natureza eletroquímica, ocorrer à corrosão.

Para que isso ocorra, é indispensável o contato do metal com o meio condutor da corrente elétrica e que haja uma diferença de potencial na superfície do material, entre dois metais ou ligas [93, 94]. Durante o processo de corrosão na área anódica ocorrem reações de oxidação, as quais são responsáveis pela degradação do material, com consequente passagem do metal em sua forma reduzida para a iônica, conforme expresso pela Equação 8.1 [95, 95].



As reações de redução ocorrem na área catódica. Essas reações são promovidas por íons do meio corrosivo ou, eventualmente, por íons metálicos na solução. As principais reações na área catódica para diferentes meios são:

- $2H^{+} + 2e^{-} \Rightarrow H_2$, meios ácidos desaerados;
- $4H^{+} + O_2 + 4e^{-} \Rightarrow 2H_2O$, meios ácidos aerados;
- $2H_2O + O_2 + 4e^{-} \Rightarrow 4OH^{-}$, meios neutros ou básicos aerados;
- $2H_2O + 2e^{-} \Rightarrow H_2 + 2OH^{-}$, meios neutros ou básicos desaerados.

Em meios ácidos ocorre um decréscimo da acidez no entorno da área catódica, ao passo que em meios básicos observa-se um acréscimo da alcalinidade nesta mesma região. Em meios não aerados há liberação de hidrogênio, o qual é absorvido na superfície, provocando, como consequência, a sobretensão do hidrogênio. Esse fenômeno provoca o retardamento do processo corrosivo, promovendo a polarização catódica. Ao contrário, o consumo do hidrogênio pelo oxigênio em meios aerados evita a sobretensão de hidrogênio [93, 96].

As diferenças de potenciais que ocorrem em áreas distintas de uma mesma superfície metálica dependem tanto de fatores internos quanto externos. Os fatores internos estão relacionados com a estrutura e a composição do material [93, 95]. Em metais puros e ligas, a orientação cristalina dos grãos individuais que compõem o metal policristalino pode ser uma fonte de diferença de potencial. Esse comportamento frente à corrosão pode ser verificado em monocristais de Mg, onde as taxas (P_i) e correntes (I_{corr}) de corrosão aumentam para as seguintes direções cristalinas: (0001) < (1120) < (1010) < (1123) < (1012). Valores esses obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, Figura 31 [99].

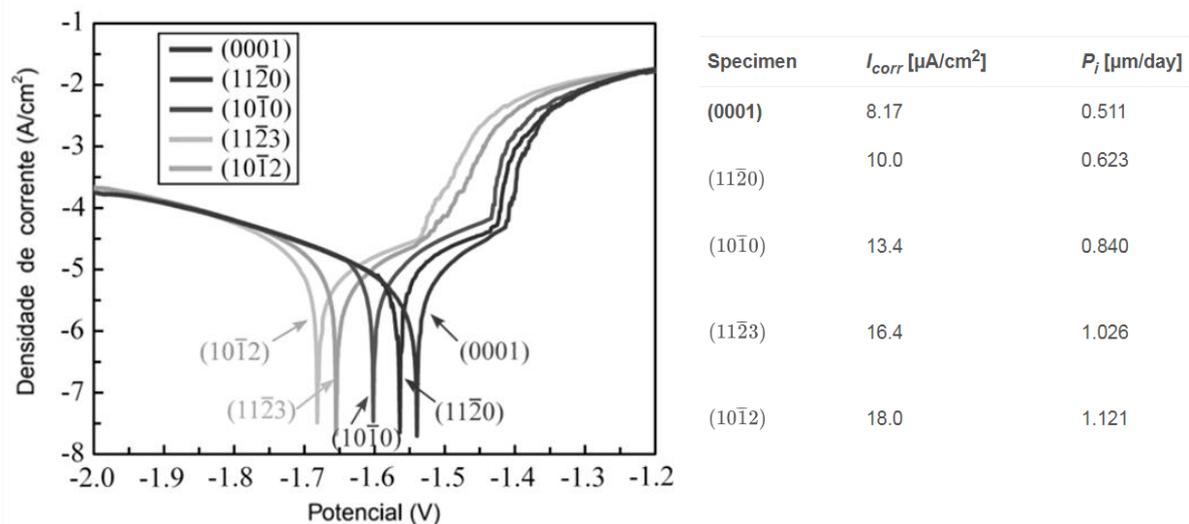


Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmicas para diferentes direções cristalinas de monocristais de Mg.

Em ligas, as mudanças de composição ocorrem, de ponto a ponto, na mesma superfície, devido ao processo de fabricação ou de fundição empregada ou como consequência da precipitação de compostos intermetálicos. Essa micro-heterogeneidade de composição é responsável pelas diferenças de potenciais observadas entre os diversos pontos da superfície metálica, que irão provocar o ataque preferencial em determinadas regiões [93].

Outros fatores que afetam a susceptibilidade à corrosão são a heterogeneidade física e química encontrada nas superfícies dos metais, como o contorno e tamanho dos grãos e as deformações causadas pelo trabalho mecânico. Ao se deformar um metal a frio, ele é conduzido a um estado termodinamicamente instável, tornando-se mais reativo e com energias latentes mais elevadas na superfície, de modo que o seu potencial se torna menos nobre. A maior parte dessa energia mecânica usada em alguns processos de conformação fica armazenada no material como deformação e parte desta é transformada em calor, criando distúrbios na rede cristalina. Como exemplo tem-se o potencial do ferro (0,440 V) que fica reduzido em 50 mV, em consequência do trabalho a frio [93,95].

Os fatores externos podem ser separados em dois grupos, aqueles associados ao próprio metal e aqueles relacionados com o ambiente corrosivo. As diferenças de potencial associadas ao metal são geralmente impurezas na superfície metálica, camada de óxido protetora, películas de gás adsorvido ou tensões internas devido aos esforços que atuam ou atuaram sobre o metal.

A rugosidade da superfície metálica influi no seu comportamento em um meio corrosivo, quanto mais lisa e acabada, melhor a resistência à corrosão. De todas as variáveis externas associadas à fase metálica, o fator mais importante é a presença de uma camada protetora sobre o metal antes deste entrar em contato com o meio corrosivo. Há evidências de que a presença da película protetora altera o potencial de solução aparente do metal, passando esse de um valor ativo para um valor passivo com maior resistência à corrosão. As regiões metálicas submetidas a esforços atuantes ou residuais são sempre mais anódicas do que as partes não tensionadas. Essas tensões residuais em geral, só afetam determinadas áreas do metal, resultando no ataque localizado e intenso [5, 10].

O próprio eletrólito é uma fonte essencial de diferença de potencial. Cada metal ou liga possui seu potencial de solução característico, dependendo do tipo de íons e de sua concentração na solução com que está em contato. Outros fatores do meio que influem no mecanismo e na velocidade da corrosão são o pH e a presença de agentes complexantes, tanto de íons presentes no meio, quanto íons presentes oriundos de produtos da corrosão [93,95]. Um exemplo ocorre na liga de níquel 600 usado na construção de alguns componentes metálicos de reatores nucleares PWR. Após anos de operação, essa liga mostrou-se suscetível à corrosão sob tensão. Estudos indicam que a adição de zinco na água modifica a estrutura dos filmes óxidos e retarda o surgimento de trincas, Figura 32 [100].

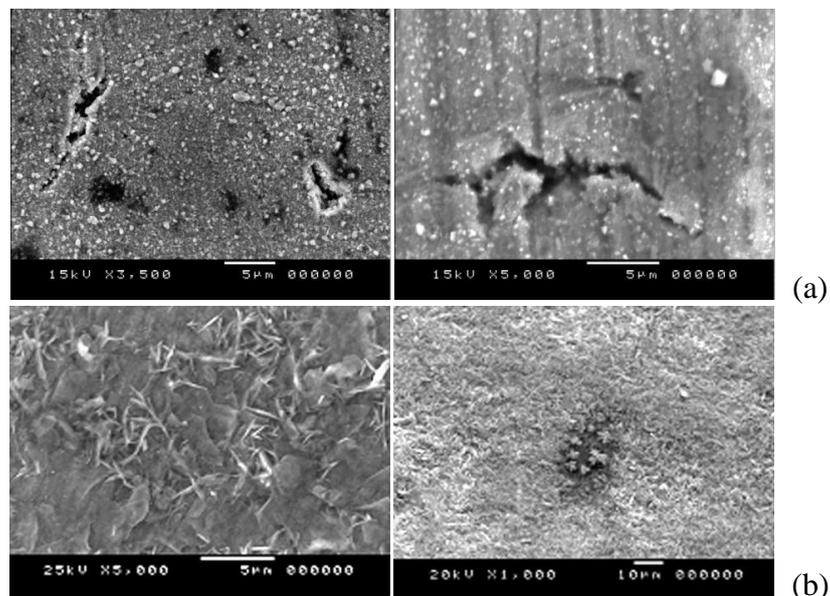


Figura 32: (a) Microtrincas na superfície da liga de níquel 600 expostas ao eletrólito sem adição de zinco, (b) superfície exposta ao eletrólito com adição de zinco.

9. Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas são utilizadas para quantificar e descrever os possíveis fenômenos que ocorrem na interface material eletrólito. O metal quando sofre corrosão em uma solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. O potencial assumido pelo metal pode variar em função do meio, temperatura e pH da solução, sendo obtido diretamente em relação a um eletrodo de referência.

A medida do potencial de circuito aberto ou OCP (*Open-Circuit Potential*) é adquirido fazendo-se um registro contínuo do mesmo ao longo do tempo. Para metais que se passivam em contato com o ar ou quando imersos em uma solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução da película protetora. Essa etapa, em geral, é acompanhada por variações no potencial de corrosão. Nesse processo, o potencial se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, seu valor cai bruscamente. Essa queda de potencial pode ser atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva [101, 102].

Em alguns meios, pode-se formar na superfície do metal uma película passiva. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após um tempo de imersão ou período de incubação. Durante essa etapa, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, podendo ter seu valor alterado em função do pH, conforme demonstrado na Figura 33 [103].

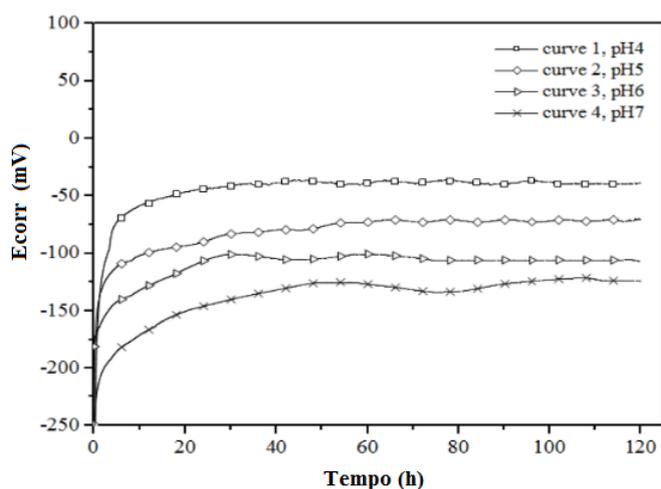


Figura 33: Variação do potencial de corrosão em função do tempo, para o aço AISI 304 em solução de 3,5 % NaCl com pH (4,5,6 e 7).

9.1. Técnicas potenciodinâmica e potenciostática

Existe um grande interesse prático e teórico ao conhecimento sobre o comportamento eletroquímico de um metal em um potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio). Para isto é necessário utilizar fontes externas de potencial para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão. A polarização do eletrodo por fontes externas conduz ao levantamento de uma curva de polarização, que representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Uma curva de polarização é constituída por duas partes, uma catódica e outra anódica. A parte catódica da curva de polarização contém informação relativa à cinética da reação de redução que ocorre no sistema. As características particulares da parte anódica da curva de polarização dependem fortemente do sistema metal-eletrólito [101, 104].

Na Figura 34 é indicado uma curva de polarização potenciodinâmica para um metal que forma camada passiva. A curva é dividida em três regiões: ativa, passiva e transpassiva. A partir de certo ponto na curva, um aumento no potencial é seguido por um rápido decréscimo na corrente. Esse ponto corresponde ao início da passivação, na qual a corrente se mantém com pouca variação para uma pequena faixa de potencial. Posterior a esse ponto, a corrente aumenta de forma gradativa, indicando a região transpassiva, onde o filme óxido formado perde sua estabilidade.

A polarização anódica é utilizada para determinar a passividade dos metais e ligas em termos de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de passivação primário (E_{pp}), densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}) e potencial de pite (E_{pite}) [95, 101].

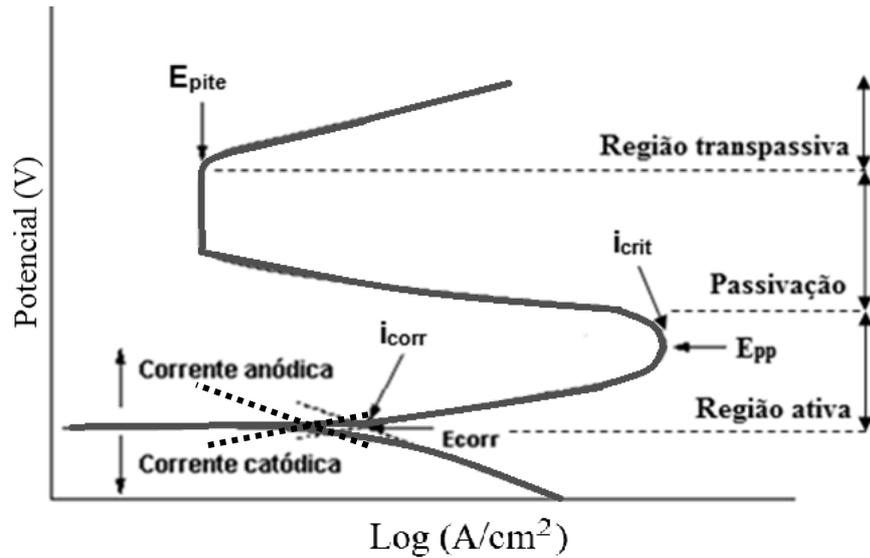


Figura 34: Curva de polarização potenciodinâmica.

Esse método é utilizado para determinar a taxa de corrosão, permitindo também, a partir das retas de Tafel, determinar os parâmetros b_a e b_c . Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ , logo $b_a = \text{tg } \theta$ e $b_c = \text{tg } \gamma$. Onde i_a corresponde a densidade de corrente anódica e i_c a densidade de corrente catódica.

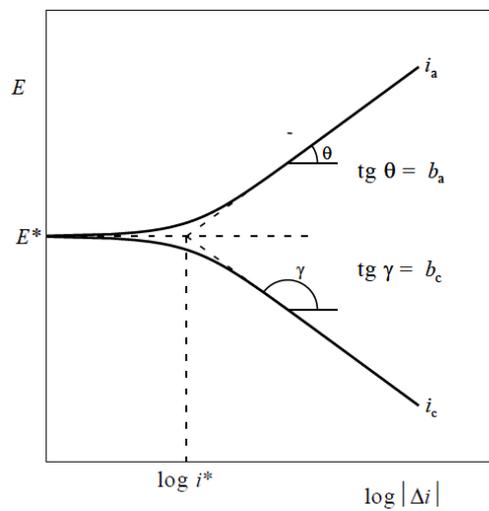


Figura 35: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$

Verifica-se na Figura 35 a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão E^* que determina o valor da densidade de corrente de corrosão i^* . A equação de Wagner-Traud, Equação 6.2, é definida por:

$$\Delta i = i^* \left[\exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (6.2)$$

Sendo,

$$\Delta E = -b_c \log \frac{i^*}{|i_c|} = b_c \log \frac{|i_c|}{i^*} \quad (6.3)$$

9.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância possibilita analisar fenômenos que ocorrem na interface material/meio, como difusão e adsorção de íons, fazendo a associação das interfaces com os elementos de um circuito elétrico (indutores, resistores, bobinas e capacitores), o que gera um circuito equivalente em resposta ao sistema corrosivo, Figura 36.

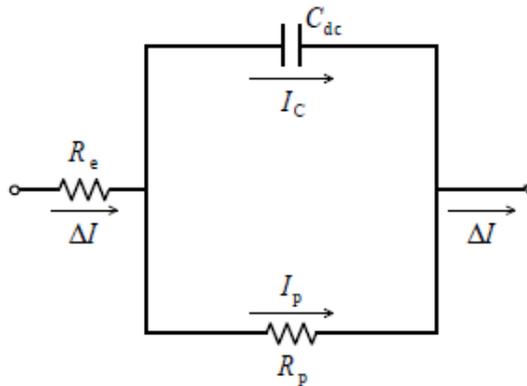


Figura 36: Circuito elétrico equivalente.

O circuito indicado na Figura 36 tem larga aplicação em sistemas eletroquímicos. Nesse circuito, R_e representa a resistência do eletrólito, C_{dc} a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidos e R_p a resistência à polarização ou resistência à transferência de carga elétrica na superfície do eletrodo, que determina a taxa de reação de corrosão [101,108].

Existem outras variações de circuito que são função de processos corrosivos mais complexos como indicado na Figura 37.

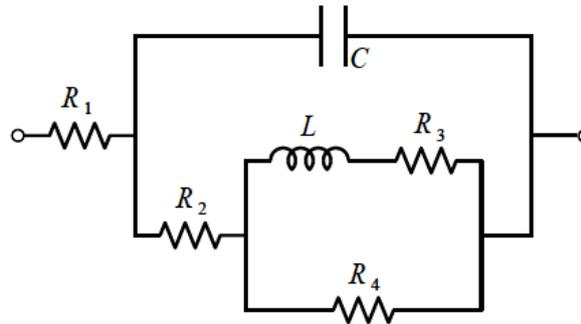


Figura 37: Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e um indutor.

A impedância de um circuito elétrico (Z) representa o nível de resistência que um sinal elétrico (potencial ou corrente) encontra ao passar pelo mesmo. A técnica baseia-se na aplicação de uma corrente alternada de pequenas amplitudes com diferentes valores de frequência, variando na ordem de décimos de hertz a quilohertz. Num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo (t) de acordo a Equação 8.4 [101].

$$E(t) = A \cos \omega t \tag{8.4}$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila. A resposta da corrente $I(t)$ a essa oscilação se dá conforme mostrado na Equação 8.5.

$$I(t) = B \sin (\omega t + \phi) \tag{8.5}$$

A relação entre o potencial e a corrente pode ser definida por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, Equação 8.6, sendo Z a impedância.

$$E(t) = ZI(t) \tag{8.6}$$

Usando a identidade matemática expressa na Equação 8.7, onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$ é possível exprimir a impedância pelas equações 8.8 ou 8.9, nas quais, $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z .

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \operatorname{sen} \phi \quad (8.7)$$

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (8.8)$$

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (8.9)$$

Logo, a impedância do circuito apresentado na Figura 36 pode ser expressa pela Equação 8.10.

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (8.10)$$

9.2.1. Representações gráficas

Na representação de Nyquist, os valores experimentais de impedância são plotados num gráfico onde a ordenada é $-Z_i$ e abscissas Z_r . Verifica-se, assim, que essa representação é um semicírculo de raio $0,5 R_p$ e centro em $R_e + 0,5 R_p$ Indicado na Figura 38.

Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo a ∞ , voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e .

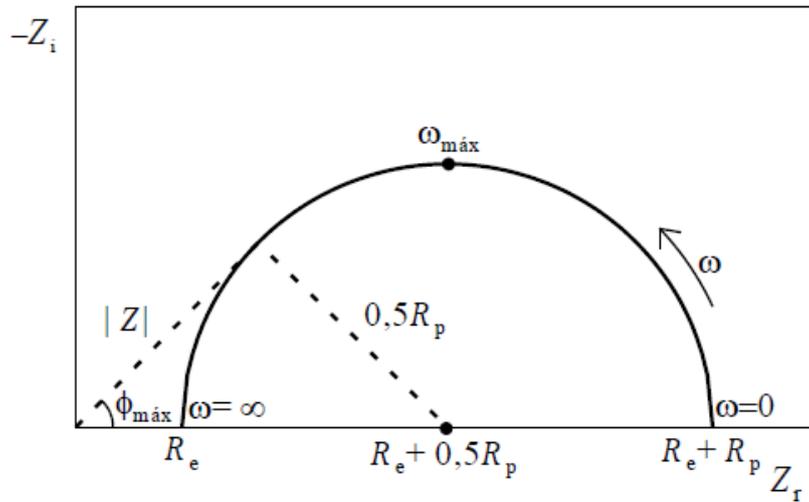


Figura 38: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é indicado na Equação 6.10.

Na representação monologarítmica, constroem-se os gráficos de Z_r versus $\log \omega$ e de $-\omega Z_i$ versus $\log \omega$, resultando nos gráficos indicados na Figura 39 (a) e (b), respectivamente. Para baixos valores de ω , o valor de Z_i tende para $R_e + R_p$, enquanto para altos valores de ω o mesmo tende para R_e .

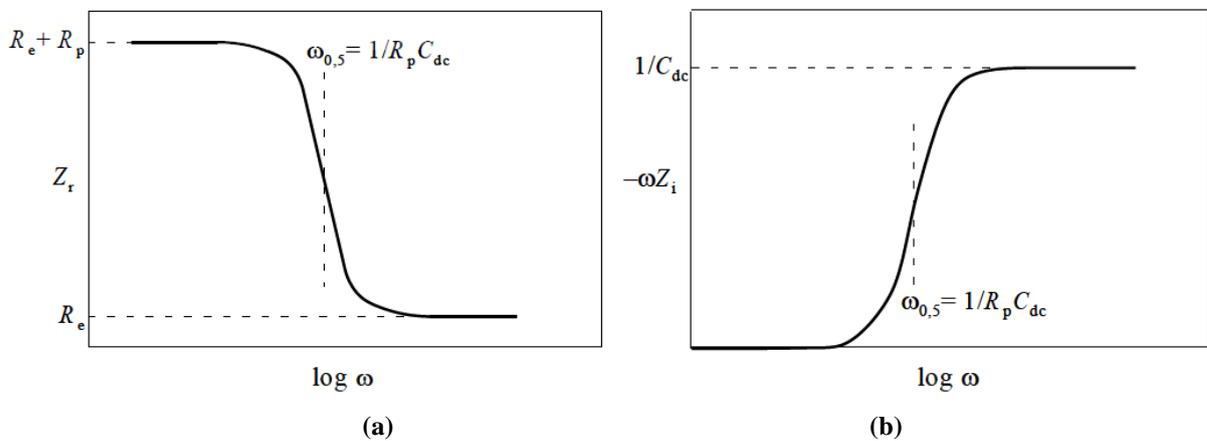


Figura 39: Representação logarítmica.

Dessa forma, determinam-se os valores de R_e e R_p . Quando ω tende para o infinito, o valor de $-\omega Z_i$ tende para $1/C_{dc}$. Assim, o valor de C_{dc} pode ser determinado a partir da Figura 39 (b).

Nas duas figuras, a inflexão da curva ocorre no valor de ω , designado como $\omega_{0,5}$ e, nos dois casos, ele é equivalente a $1/R_p C_{dc}$. O valor de C_{dc} poderia também ser eventualmente, determinado a partir desse parâmetro.

A Representações de Bode consiste na representação de $\log|Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, resultando nos gráficos da Figura 40 (a) e (b) respectivamente. Pela Equação 8.11, é possível verificar que tanto para baixas quanto para altas frequências, o valor de $|Z|$ independe de ω .

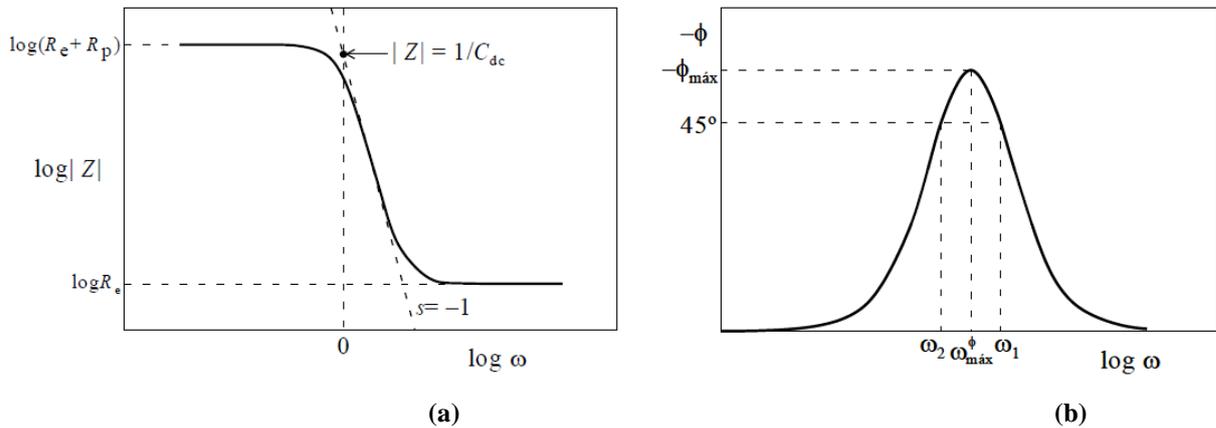


Figura 40: Representação de Bode $\log|Z|$ versus $\log \omega$. e de $-\phi$ versus $\log \omega$.

$$Z = \sqrt{Zr^2 + Zi^2} \quad (8.11)$$

Assim, de forma semelhante ao da representação monologarítmica, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da Figura 40 (a). Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais, uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), para esta condição $|Z| = 1/C_{dc}$.

Na Figura 40 (b), ϕ_{\max} é o máximo ângulo de fase mencionado na representação de Nyquist e o valor de ω que o determina é designado como ω_{\max}^{ϕ} . Os valores ω_1 e ω_2 são os valores de F correspondentes ao valor de $F = -45^\circ$, e eles podem ser determinados a partir da Equação 8.12.

$$\phi = \arctg \left[\frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{R_e + R_p + R_e (\omega C_{dc} R_p)^2} \right] \quad (8.12)$$

A representação de Bode pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência para o ponto de inflexão em $\Phi = 45^\circ$ e, dessa forma, permitir a determinação do valor de R_p . O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes [101, 104]:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Ensaio, geralmente, não destrutivo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- Fornece informação sobre o mecanismo de reação.

Os revestimentos a base de carbono têm sido aplicados com sucesso para o aumento da resistência à corrosão em diversos materiais. Essa resistência elevada pode ser obtida com aplicação de finas camadas. Estudos evidenciam que com o aumento da espessura do revestimento DLC tem-se o aumento na resistência à corrosão. Este fato pode ser observado na deposição de nanocamadas de DLC com espessuras de 2 nm a 100 nm sobre um substrato de alumina [105]. O deslocamento das curvas de polarização para esquerda, conforme demonstrado na Figura 41, indica uma menor densidade de corrente reduzindo as taxas de corrosão.

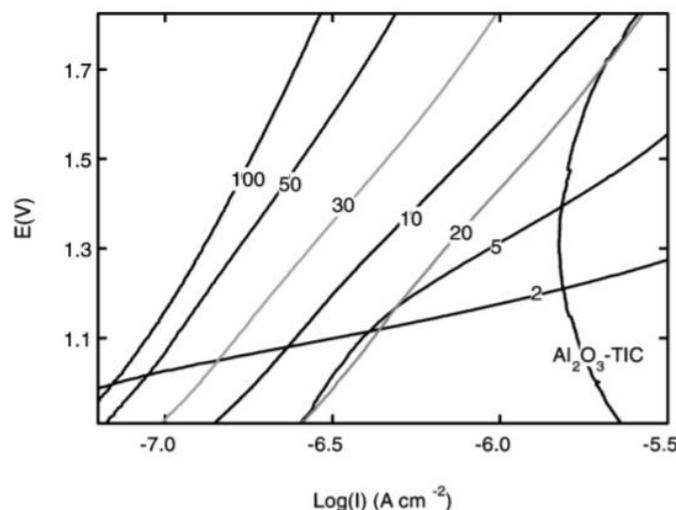


Figura 41: Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes espessuras de DLC depositados sobre alumina.

A resistência a corrosão também pode ser observada no comportamento eletroquímico de alguns aços quando imersos em soluções ricas em cloretos. Para uma espessura de camada com aproximadamente 5 microns Figura 42 (c), o material quando não protegido sofre uma rápida degradação em comparação ao material revestido, como mostrado na Figura 42 (c) [106].

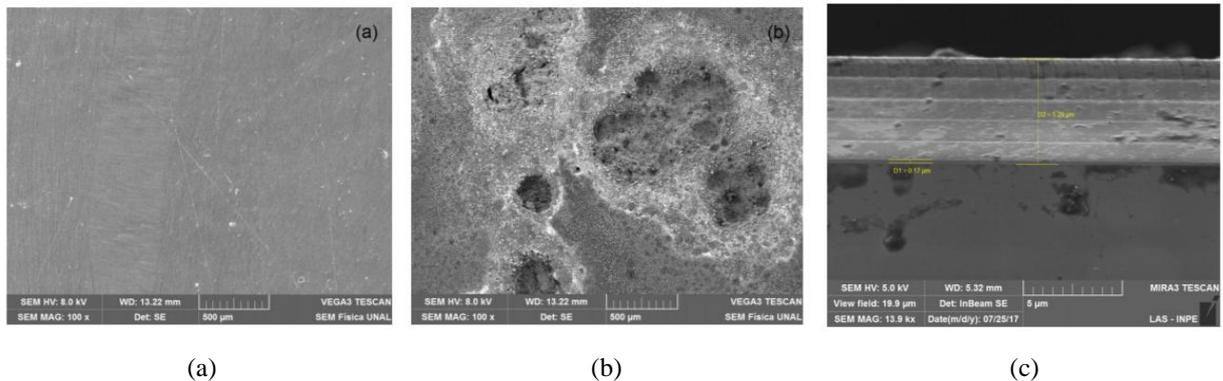


Figura 42: Micrografia das superfícies do revestimento DLC (a) e da superfície do aço (b). Secção transversal das camadas depositadas (c).

Comportamento semelhante pode ser observado pela análise dos resultados obtidos através das curvas de polarização para o aço AISI 316 L, revestido por DLC, em solução de 0,9% de NaCl. O potencial de corrosão aumenta, para potenciais mais positivos, devido à presença do revestimento na superfície, o qual cria uma barreira a transferência de carga Figura 43 [137].

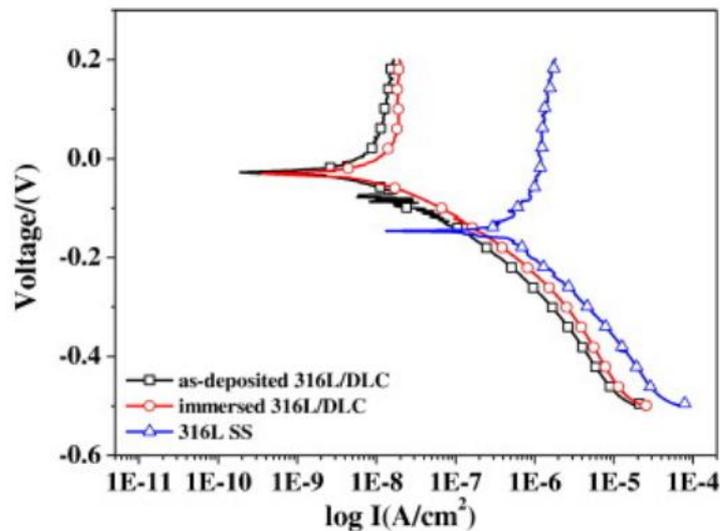


Figura 43: Curvas de polarização para o aço AISI 316L não revestido e revestido por DLC em solução de NaCl 0,9%.

Filmes DLC apresentam elevada inércia química, parâmetro o qual pode ser modificado de diversas formas, dentre elas, alterando os valores da tensão de polarização utilizada durante o processo de deposição do filme. Na Figura 44, pode-se observar as curvas de polarização e os efeitos dos diferentes valores de tensões na resistência à corrosão dos filmes DLC depositados sobre o aço AISI 1020 em meio de NaCl 3%.

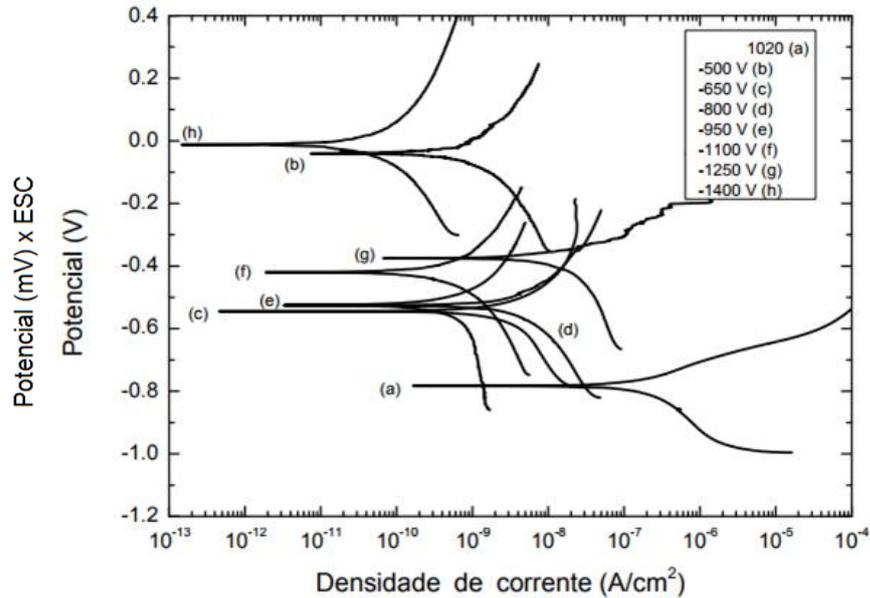


Figura 44: Curvas de Polarização potenciodinâmica de filmes DLC em aço 1020 no meio de NaCl 3,5%.

Nota-se o aumento do potencial de corrosão para todos os filmes formados, sendo os maiores valores para as tensões de -500V e -1400V. Os valores das densidades de corrente de corrosão também são modificados. Quanto mais deslocado para direita no gráfico, pior a eficiência do revestimento. A resistência à corrosão dos filmes DLC esta relacionada ao teor de hidrogênio e a hibridação sp^3 [109].

As estruturas e propriedades dos filmes DLC também são substancialmente afetadas pelos métodos e condições de deposição como polarização, temperatura do substrato, pressão do gás, nível de dopagem e tipo de dopante [60]. O revestimento quando bem aderido ao substrato pode aumentar significativamente a resistência à corrosão inibindo a penetração de fluidos e íons [61,62]. Alguns estudos evidenciam o aumento da resistência à corrosão do revestimento DLC, em comparação ao aço. A adição de nanoestruturas com hibridização sp^3 em diferentes concentrações modifica os valores dos arcos capacitivos no Diagrama de Nyquist conforme indicado na Figura 45 [63].

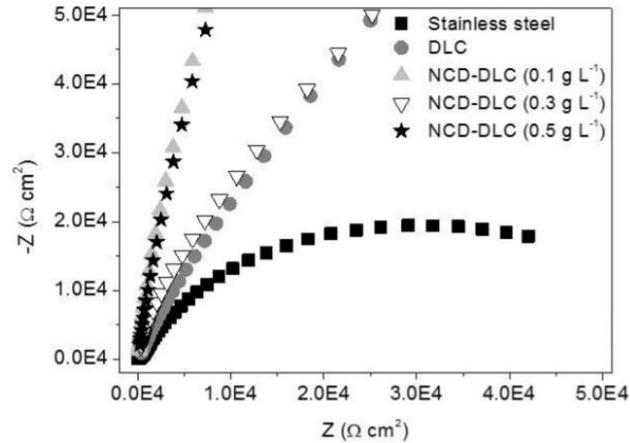


Figura 45: Diagrama de Nyquist para o aço 316 e revestimento DLC com diferentes concentrações de nanocristais de diamante.

Filmes DLC apresentam microporosidades e defeitos superficiais que podem levar a exposição do substrato ao meio eletrolítico. Uma boa proteção é adquirida com a estabilidade química do filme associada a uma boa aderência entre o revestimento/substrato, superfícies homogêneas, isentas de defeitos e livre de tensões excessivas. Muitos estudos são desenvolvidos com a finalidade de aumentar à resistência dos filmes a base de carbono, seja pela incorporação de nitrogênio, silício, flúor e uma vasta gama de metais ou uma combinação entre eles [64 a 67].

Na Figura 46 é indicado o comportamento eletroquímico de diferentes filmes DLC depositados sobre a superfície de um aço. Nota-se que com a incorporação de O_2 e N_2 no revestimento ocorre o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais elevados devido a melhor adesão que esses elementos promovem entre o filme e substrato [68].

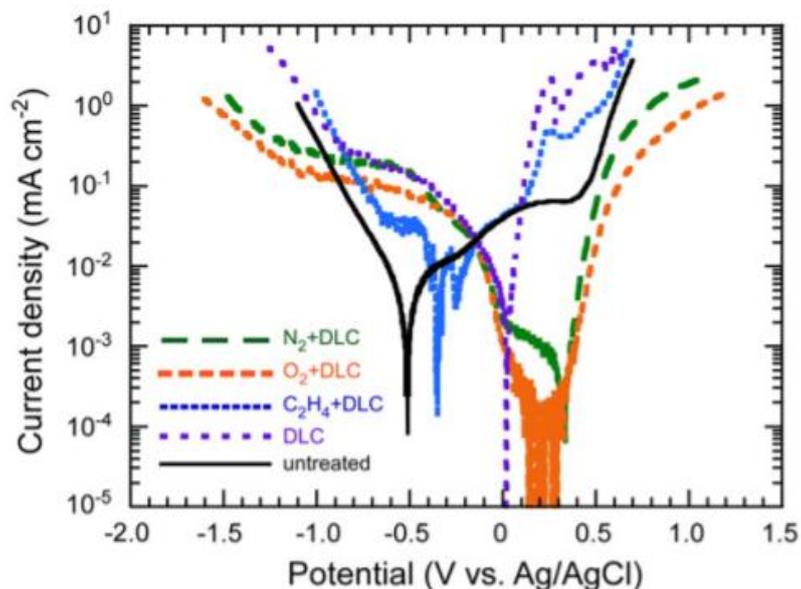


Figura 46: Curvas de polarização para revestimentos DLC depositados com diferentes misturas de gases sobre o aço em solução de NaCl 3,5%.

A resistência do filme à polarização também pode ser alterada com modificações nos parâmetros durante o processo de realização do revestimento e tratamentos prévios no substrato.

Alterando-se os valores da tensão durante o processo ocorrem modificações na estrutura do filme podendo alterar os valores da resistência à polarização como indicado no diagrama de Nyquist para filmes depositados com tensões variando de 0 V, 500 V e 2000 V [75].

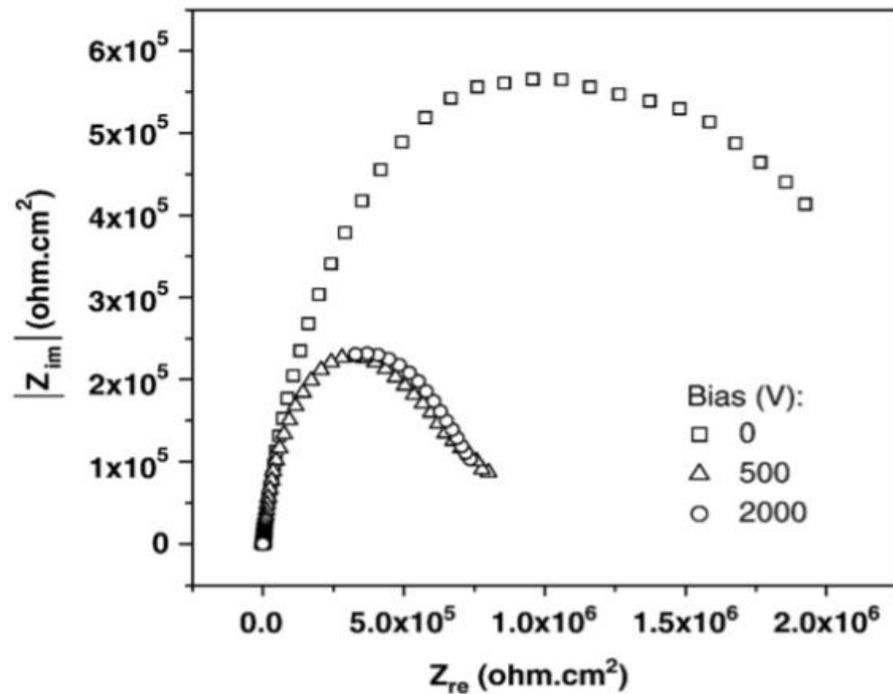


Figura 47: Diagrama de Nysquist para revestimentos DLC depositados com tensões de 0 V, 500 V e 2000 V.

Tratamentos da superfície também modificam o comportamento eletroquímico dos materiais revestidos. Superfícies nitretadas antes da deposição do revestimento aumentam consideravelmente a resistência à corrosão. Os efeitos somados da camada nitretada com a camada de DLC são bem superiores quando comparados aos revestimentos de maneira isolada [76].

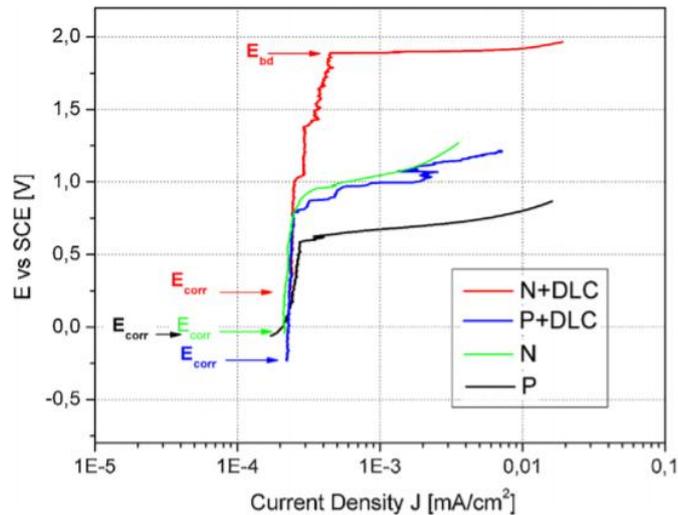


Figura 48: Curvas de polarização para (P) aço, (N) aço nitretado, (P+DLC) aço com revestimento DLC e (N+DLC) aço com camada nitretada mais revestimento DLC.

As propriedades mecânicas, tribológicas e químicas dos revestimentos dependem do tipo de estrutura formada e das proporções das hibridizações sp_2 e sp_3 presentes nos filmes depositados, as quais são determinadas pelo tipo de processo e controle das variáveis envolvidas. A hibridização sp_2 controla as propriedades elétricas do filme, enquanto as regiões contendo a hibridização sp_3 controlam as propriedades mecânicas tais como rigidez, dureza e tenacidade à fratura. Também estão relacionadas às propriedades como resistência ao desgaste e ao comportamento eletroquímico [1, 137 a 144].

10. Materiais e Métodos

10.1. Planejamento Experimental

Na Figura 49 é indicado o planejamento experimental deste trabalho.

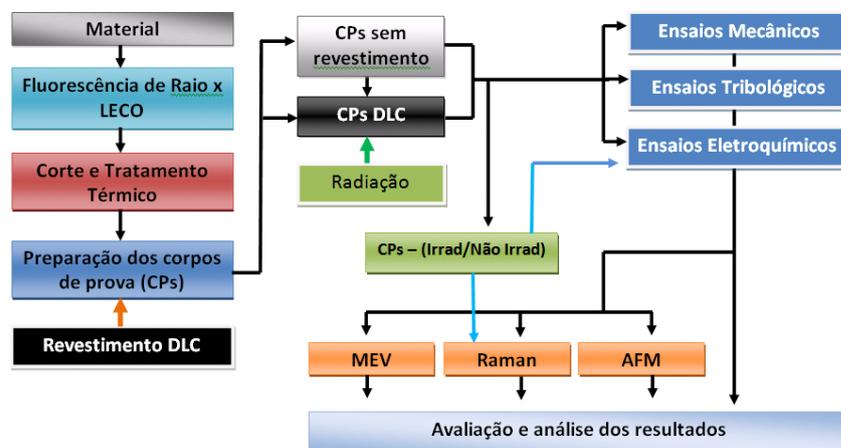


Figura 49: Fluxograma das atividades previstas para realização do trabalho.

10.2. Material

O material escolhido para este trabalho foi o aço ABNT 8620 devido a propriedades, tais como: boa usinabilidade, ótima soldabilidade e boa resistência ao desgaste quando cementado apresentando núcleo tenaz. Esse aço é amplamente usado na indústria mecânica, automotiva, com diversas aplicações em estruturas e componentes mecânicos, tais como, pinos guia, anéis de engrenagem, colunas, cruzetas, catracas, castanhas para placa de tornos, capas, eixos, coroas, virabrequins, eixos comando, pinos, guia, pinhões e os mais variados tipos de engrenagens. Sendo também, um material quimicamente compatível aos utilizados na construção de partes da tubulação do circuito primário e secundário e do vaso de pressão do reator de Angra I e II [21 a 24].

Uma amostra foi retirada de cada barra do aço ABNT 8620 e analisada por fluorescência de Raios-X, com o objetivo de comprovar a sua composição química e homogeneidade do material. Após análise, as barras foram cortadas e tratadas termicamente e realizado um procedimento metalográfico para caracterização da microestrutura. Posteriormente foram confeccionados os corpos de prova para os ensaios mecânicos, pino sobre disco e eletroquímicos. Em seguida, um grupo de corpos de provas recebeu o revestimento de DLC.

O filme depositado sobre o aço foi caracterizado por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Partes das amostras revestidas foram submetidas a uma dose de radiação gama e, seus efeitos na estrutura do filme avaliados por técnicas eletroquímicas e espectroscopia Raman. Na sequência do trabalho foram realizados os ensaios mecânicos de fadiga, eletroquímicos e tribológicos nos CPs revestidos/não revestidos.

10.3. Corte e tratamento térmico

Barras cilíndricas com 6000 mm de comprimento e 15,88 mm de diâmetro foram, primeiramente, cortadas em seções de aproximadamente 100 (mm) e, em seguida, tratadas termicamente.

O tratamento térmico de normalização foi realizado para promover o refino da microestrutura e, alívio de possíveis tensões residuais provenientes do transporte e/ou processo de fabricação. O tratamento foi realizado em um forno tipo mufla. Depois de atingida a temperatura de austenitização de 920° C, os corpos de prova foram inseridos no forno com tempo de encharque de uma hora, com posterior resfriamento ao ar.

10.4. Preparação metalográfica

Os seguimentos das barras foram cortados no sentido transversal, com aproximadamente 5 mm de espessura, para posterior embutimento em resina baquelite, Figura 50. O acabamento superficial foi, inicialmente, realizado em uma politriz, utilizando-se lixas de carbeto de silício com granulometrias de 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000 mesh. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulação de 1 μm .

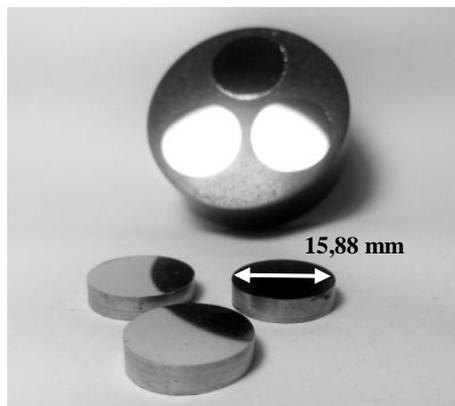


Figura 50: Corte e embutimento das amostras.

Para revelar a microestrutura, as amostras polidas foram imersas por 45 s em solução de Nital 2% (2% de HNO_3 em álcool etílico anidro). Após o ataque, a microestrutura do material foi fotografada utilizando-se um microscópio ótico da marca Carl Zeiss, modelo Axio A1.

10.5. Caracterização mecânica

Cinco segmentos das barras foram selecionados aleatoriamente. De cada amostra, um corpo de prova foi confeccionado para a caracterização mecânica e determinação do Limite de Escoamento ($\sigma_{0,2}$), Limite de Resistência (σ_R), Limite de Ruptura (σ_{rup}), Redução de Área (A) e Alongamento (ϵ).

O ensaio de tração foi realizado, de acordo com a norma (ASTM E-8, 2000), em uma Máquina Universal Instron 5882, com capacidade de carga 100 kN, a uma temperatura de 26 °C e com velocidade da máquina de 3,00 mm/min.

Os ensaios de dureza foram realizados no equipamento Wolpert modelo 930N, de acordo com a norma ASTM E-10. Os valores das durezas Vickers foram obtidos utilizando-se uma força de 10 kgf e tempo de penetração de 15 segundos. Os testes foram realizados em colaboração com o Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

10.6. Ensaio pino sobre disco

Para o ensaio pino sobre disco, tanto o pino quanto o disco foram confeccionados utilizando-se o aço ABNT 8620 normalizado. O disco foi retirado da seção transversal da barra, enquanto o pino foi usinado, conforme indicado esquematicamente na Figura 51.

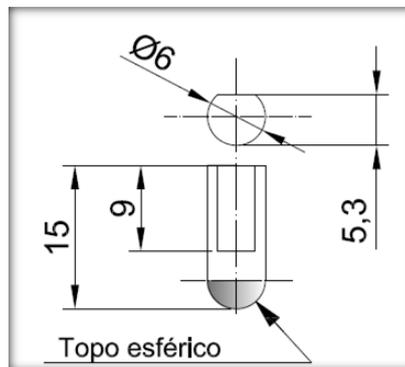


Figura 51: Dimensões do pino para o ensaio pino sobre disco.

Para o estudo do desgaste e do coeficiente de atrito, os ensaios foram realizados no equipamento Microtest MT/60/NE do Laboratório de Tribologia do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, indicado na Figura 52, de acordo com a norma ASTM G99. Inicialmente, uma amostra teste estacionário pino ou esfera com uma força normal definida é pressionada contra a superfície plana de outra amostra em um disco rotacional.

A carga normal aplicada sobre o pino ou esfera é por meio de um conjunto de massas que pode variar de acordo com a carga desejada [111, 112].



Figura 52: Tribômetro Microtest modelo MT/60/NE

Para os ensaios no tribômetro com as cargas de 3 N e 5 N a pista de deslizamento foi de 14 mm. A rotação foi mantida em 450 rpm, com distância total de deslizamento de 150 m.

10.7. Ensaio de fadiga

Os ensaios de fadiga por flexão rotativa foram realizados em parceria com o Laboratório de Usinagem do departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. Um total de 40 CPs foram fabricados e divididos em dois grupos: “ABNT 8620 sem revestimento e com revestimento de DLC”.

Neste ensaio, os CPs foram submetidos a carregamentos cíclicos com tensão média nula a uma frequência aproximada de (90 Hz), nos quais o número de ciclos até a falha ou censura (2×10^6 ciclos) foi registrado. Os CPs foram usinados em uma máquina com controle numérico computadorizado de acordo com a Norma DIN 50113 [113]. A geometria dos CPs é apresentada na Figura 53.

O método utilizado para determinação do limite de resistência a fadiga foi o up-and-down descrito no item 6. Para a realização dos ensaios foram utilizados 20 corpos de prova. Os ensaios foram iniciados em um nível de tensão próximo de $0,55 \cdot (\sigma_R)$. Neste trabalho, foram utilizadas as tensões alternadas com valores iguais a 300 MPa, 200 MPa, 175 MPa e 150 MPa.

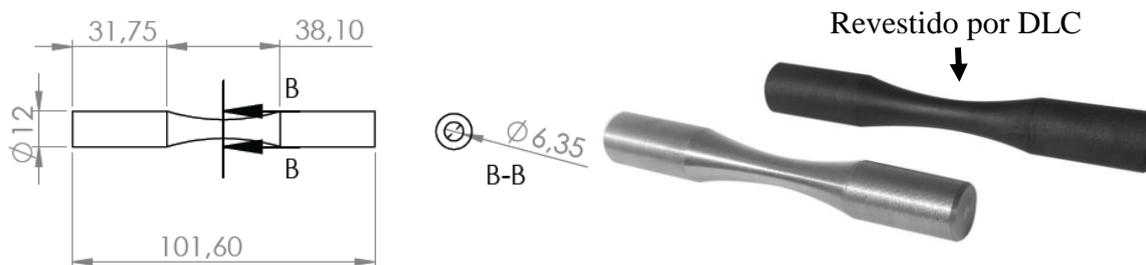


Figura 53: Corpos-de-prova para os ensaios de fadiga, dimensões em (mm).

10.8. Ensaios Eletroquímicos

Para a realização dos ensaios foi utilizada uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho com área exposta de $1,327 \text{ cm}^2$, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 54. O potenciostato utilizado foi o modelo Autolab PGSTAT 100N. Os testes foram realizados em solução de NaCl 3,5% aerada, de acordo com as Normas (ASTM G 106, ASTM G 59) [114,115]. O ensaio foi realizado em parceria com o Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

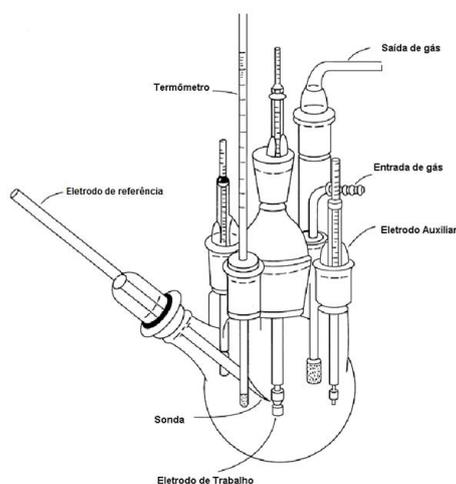


Figura 54: Célula eletroquímica utilizada. Fonte: ASTM G5, 2011 – modificada.

O valor de E_{corr} foi obtido fazendo-se o registro contínuo da variação do potencial do material no meio eletrolítico a temperatura de 27° C por 1 h. As curvas de EIE foram obtidas utilizando-se uma amplitude do potencial aplicado de 10 mV, durante um intervalo de frequência nominal de 100 kHz a 10 mHz, com dez leituras por década de frequência. Os resultados-obtidos foram analisados por meio de diagramas de Nyquist e Bode. O comportamento da interface nesse ambiente foi modelado com um circuito elétrico equivalente no software ZviewTM.

Os valores dos elementos de circuito foram usados para caracterizar o desempenho da amostra e filme no meio eletrolítico. Os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados a uma taxa de varredura de 1 mV/s. Sendo o mesmo conduzido a partir de -100mV em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) até se atingir a densidade de corrente de $5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

10.9. Deposição do filme

O revestimento DLC foi realizado em colaboração com a empresa Oerlikon Balzers, localizada na cidade de Jundiaí, São Paulo. Para o procedimento, os CPs foram, inicialmente, limpos em acetona PA por 20 minutos em banho de ultrassom, seguido por banho ultrassônico em água deionizada e secagem com jato de nitrogênio. Em seguida, as amostras foram fixadas em um dispositivo dentro do reator para a deposição do filme DLC via PVD por arco pulsado. A rotação do dispositivo foi mantida contínua durante a deposição do filme, a fim de garantir a deposição uniforme em toda a superfície das amostras.

A temperatura foi mantida em 150°C, com uma frequência do pulso de 100Hz e energia iônica de 15 a 35eV. A corrente elétrica do sistema foi de 120A com tempo total para deposição do revestimento de aproximadamente 4h.

10.10. Caracterização do filme

As superfícies dos CPs foram analisadas quanto a sua forma, dimensões e texturas superficiais, a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), perfilometria e microscopia de força atômica (AFM). Para obtenção das propriedades mecânicas como dureza foi realizado o ensaio de nanoindentação no equipamento Park NX10 (Park systems). Os ensaios foram realizados em colaboração com os laboratórios de Tribologia do departamento de Engenharia Metalúrgica (UFMG) e Laboratório de Caracterização da MG-Grafeno localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

Para o ensaio de perfilometria, as varreduras foram realizadas nas superfícies de deslizamento dos discos para obtenção do perfil de desgaste e posterior avaliação do volume removido. O software Hommelmap Expert 6.2 foi utilizado para gerar os mapas das topografias e perfil das pistas de deslizamento.

O ensaio foi realizado em colaboração com o laboratório de Tribologia e corrosão de materiais do departamento de Engenharia Metalúrgica (UFMG). Os seguintes parâmetros foram configurados no perfilômetro modelo Hommel Etamic T8000:

- espaçamento entre cada ponto de medição de $1\mu\text{m}$;
- velocidade de varredura de 0.50 mm/s ;
- passo lateral de $0,14\ \mu\text{m}$;
- apalpador Hommelwerke TKU 300/600;
- stylus (ponta) n°231289 5/90, ângulo de ponta 90° e raio de ponta $5\mu\text{m}$;
- área de varredura $(9 \times 9)\text{ mm}^2$.

Os aspectos físico-químicos da estrutura do filme foram analisados através da espectroscopia de espalhamento Raman. O ensaio foi realizado em parceria com o Centro de Tecnologia (CT) em nanomateriais (CTNano), localizado no Parque Tecnológico de Belo Horizonte (BH-TEC).

O Equipamento utilizado foi o Raman Imaging System, modelo alpha300, da WITec, Figura 55. As condições para as leituras foram:

- comprimento de onda do laser (532 nm);
- potência do laser (3 mW);
- tempo de integração ($0,5\text{ s}$);
- Lente $50\times$.



Figura 55: Raman Imaging System, modelo alpha300, da WITec.

10.11. Irradiação dos corpos de prova

A irradiação dos CPs foi realizada no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O Irradiador é do tipo Panorâmico Multipropósito de Categoria II fabricado pela MDS Nordion, modelo/número de série IR-214 tipo GB-127, equipado com uma fonte de Cobalto-60 estocada a seco com atividade máxima de 2.200 TBq, Figura 56. A distância das amostras em relação à chaminé da fonte de Cobalto-60 foi de aproximadamente 1 cm, tendo como dose de radiação gama aplicada o valor de 1×10^6 Gy. Para garantir a fixação e o mesmo distanciamento das amostras em relação à chaminé do irradiador gama foi utilizada uma placa de acrílico como indicado no detalhe da Figura 56, a fim de que se garanta que todas as amostras recebam a mesma dose de radiação.

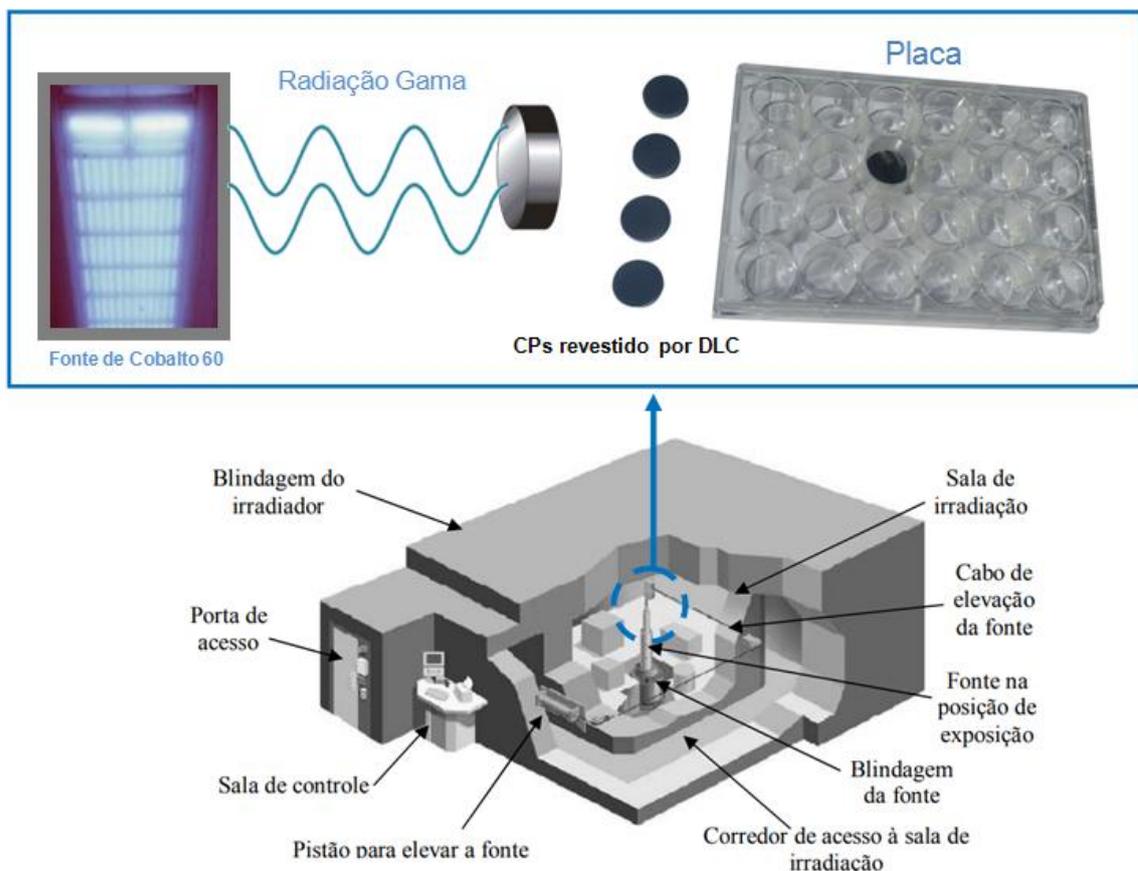


Figura 56: Irradiador gama de categoria II GammaBeam-127 [116].

11. Resultados e Discussões

11.1. Análise química do aço ABNT 8620

Após a análise por Fluorescência de Raios-X (Rigaku modelo ZSX Primus II) dos elementos (Ni, Cr, Mo, Mn, Cu, Si, P e S) e do teor de carbono pelo equipamento LECO®, modelo CS-230, as barras 01 e 02 foram descartadas por não possuírem a correta composição química do material especificado. Os dados da Tabela 1 indicam a equivalência química dos elementos entre as barras 3, 4 e 5 com a composição química prevista para o aço ABNT 8620 [117].

Tabela 1: Fluorescência de Raios-X do material como recebido (% em peso).

	Si	P	S	Cr	Mn	Ni	Mo	C
AM 01	0,13	0,020	0,010	0,021	0,56	-	-	0,15
AM 02	0,14	0,017	0,011	0,019	0,56	-	-	0,14
AM 03	0,21	0,011	0,022	0,53	0,87	0,41	0,18	0,20
AM 04	0,22	0,012	0,021	0,54	0,89	0,41	0,19	0,20
AM 05	0,21	0,011	0,023	0,54	0,89	0,42	0,19	0,20

Tabela 2: Composição química prevista para o aço ABNT/SAE 8620.

ABNT/ SAE8620	C	Mn	P máx.	S máx.	Si	Ni	Cr	Mo
	0,18-0,23	0,70-0,90	0,035	0,040	0,15-0,35	0,40-0,70	0,40-0,60	0,15-0,2

11.2. Caracterização química do meio

O eletrólito utilizado nos ensaios de corrosão foi preparado com água destilada e NaCl. A concentração dos íons cloreto (Cl⁻) nessa solução foi determinada pelo método de Mohr, com posterior avaliação da condutividade e pH. Os resultados estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do meio

	Água destilada	Solução de NaCl 3,5%
Cl ⁻ [g/L]		21,3
pH	6,1	7,1
Condutividade [mS/cm]	1,4 x 10 ⁻³	55,3

11.3. Caracterização metalográfica

As amostras avaliadas exibiram uma microestrutura típica de aço perlítico composto pelos constituintes: perlita (fase escura) e ferrita (fase clara) Figura 57 (a), sendo a perlita em destaque na Figura 57 (b).

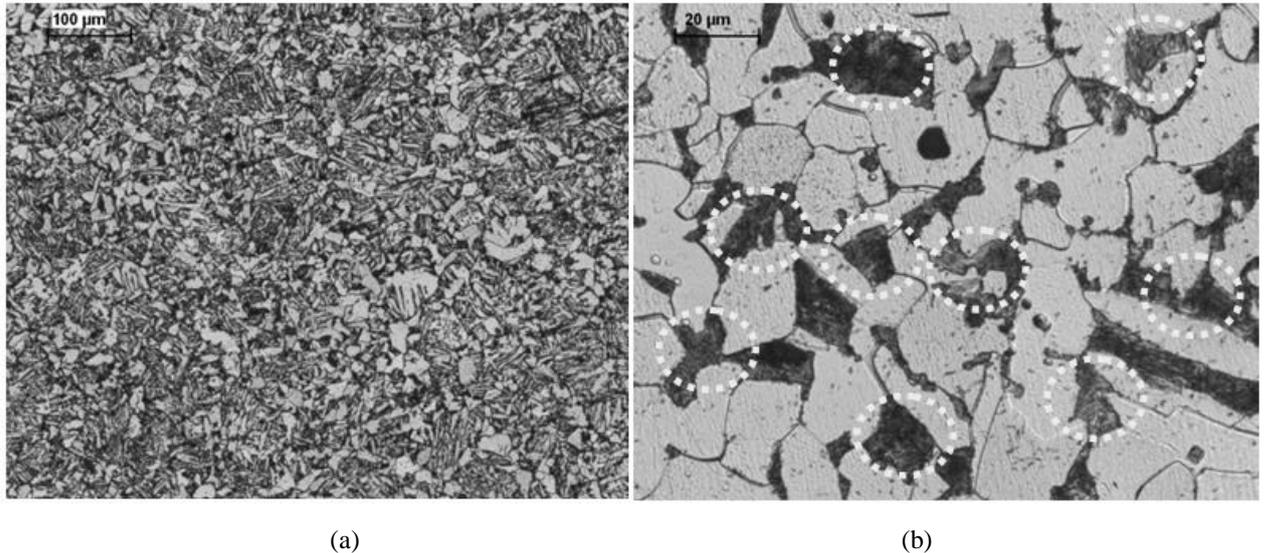


Figura 57: Microestrutura do aço ABNT 8620.

11.4. Caracterização mecânica

Os resultados de dureza Vickers encontram-se indicados na Tabela 4 para os materiais das barras com composição química adequada ao aço ABNT 8620. Os ensaios foram realizados com três amostras do material com 10 medições para cada. O valor médio encontrado ficou próximo de 194HV/10. Os resultados do ensaio de tração encontram-se na Tabela 5.

Tabela 4: Dureza Vickers do aço ABNT 8620.

	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
	HV10	HV10	HV10
Média	193,5	193,0	194,9
Desvio	1,82	4,22	3,04

Não foi a variação significativa nos valores de dureza e nas propriedades mecânicas do aço. Os materiais para confecção dos corpos de prova estavam homogêneos quanto às propriedades mecânicas.

Tabela 5: Propriedades mecânicas ABNT 8620.

CP	$\sigma_{0.2}$ (Mpa)	σ_R (Mpa)	σ_{rup} (Mpa)	Redução de area (%)	Alongamento ε (%)
1	355	557	399	55	28
2	354	556	393	59	31
3	346	547	398	57	27
4	343	552	396	58	28
5	353	551	391	58	27
\bar{X}	350	552	395	57	28
S	4,8	3,6	3,0	1,3	1,5

11.5. Caracterização Tribológica

Os resultados apresentados a seguir referem-se à avaliação morfológica do desgaste do pino e disco e da composição química do aço ABNT 8620 e do revestimento DLC, obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), respectivamente. As análises por MEV e EDS foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Caracterização da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. A partir das imagens, verificou-se desgaste tanto nos pinos quanto nos discos para o par tribológico aço x aço, para as duas condições de carregamento (3N e 5N). O desgaste foi mais severo para a condição de carregamento com 5 N Figura 58 (a), isto pode ser verificado pela largura da pista de deslizamento em comparação com a pista do ensaio com carga de 3 N, Figura 59.

Nota-se a presença de áreas de arrancamento com fragmentos na direção de deslizamento do disco, indicados nas Figura 58 (b). Na Figura 59 (b) é possível verificar a ocorrência de adesão do material do pino sobre o disco. O perfil de desgaste foi o mesmo para os pinos, Figura 58 (c) e Figura 59 (c). As setas amarelas indicam o sentido de deslizamento do pino sobre o disco.

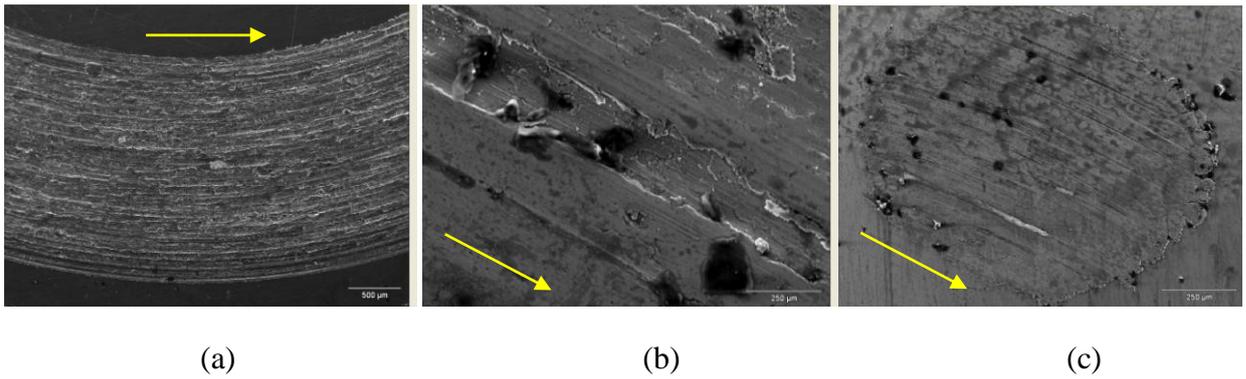


Figura 58: Microscopia eletrônica de varredura para o ensaio com carga de 5N, ampliação (a) 20X , (b) 500X e (c) 20X.

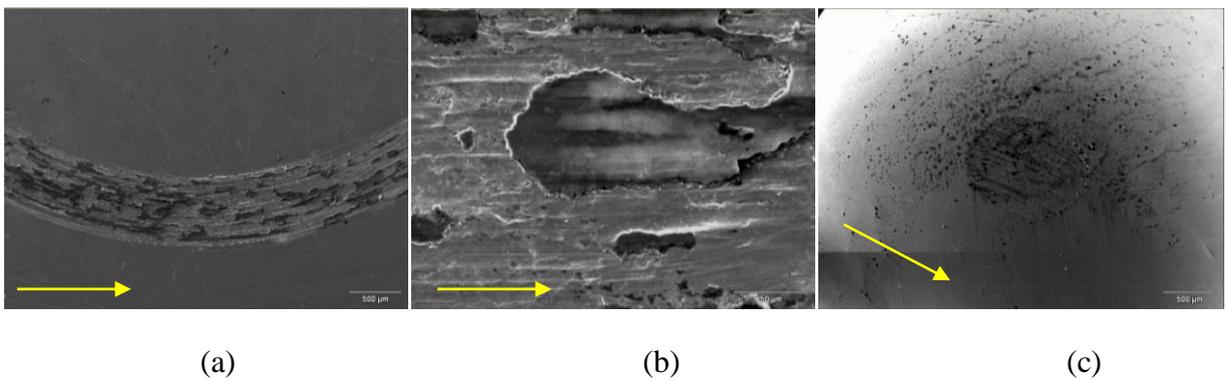
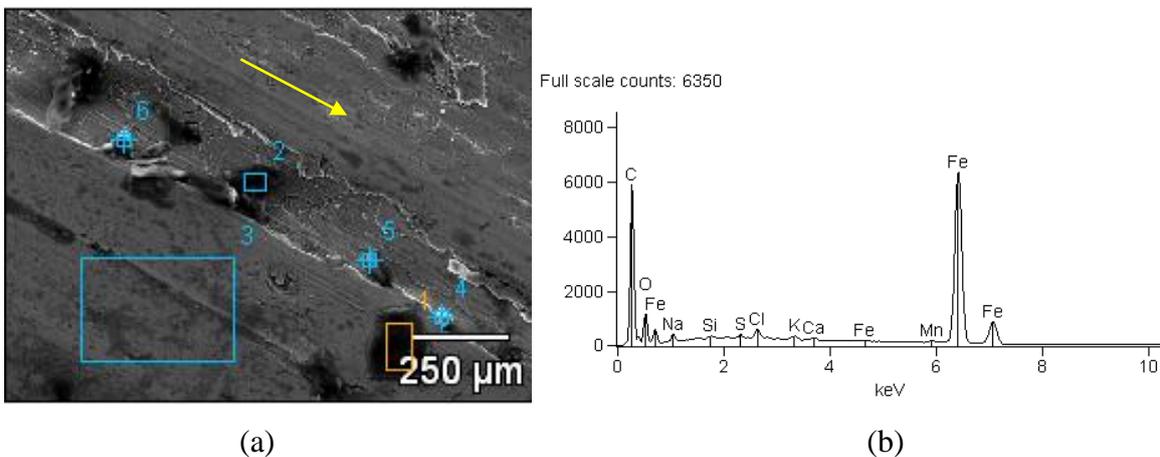


Figura 59: Microscopia eletrônica de varredura para o ensaio com carga de 3N, ampliação (a) 20X , (b) 500X e (c) 20X.

A diferença na largura das pistas de deslizamento entre os dois carregamentos pode ser descrita pela análise da equação de Archard (Eq. 5.2), como os materiais desgastados possuem a mesma composição química, o coeficiente de desgaste (K) e a dureza do corpo (H) são idênticos para cada ensaio, sendo a única variável é a carga normal (W), de modo que aplicando uma carga de maior intensidade espera-se uma maior quantidade de volume desgastado (Q).



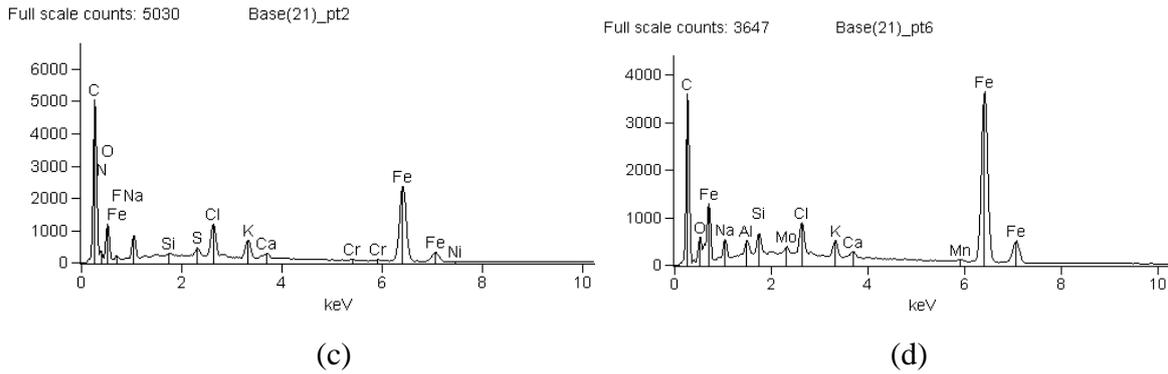


Figura 60: Micrografia (a) do aço ABNT, análise química por EDS da região 1(b), região 2 (c) e região 6 (d) para o ensaio com carga de 5 N, ampliação 500X.

Grande parte dos fragmentos aderidos na superfície dos discos na análise por EDS indicou para ambos os ensaios, estruturas ricas em carbono, ferro e oxigênio, conforme indicados nos espectros da Figura 60 e Figura 61. Para as amostras submetidas à carga de 3 N, os resultados indicaram a presença de fragmentos ricos em carbono e ferro e picos mais elevados para o oxigênio.

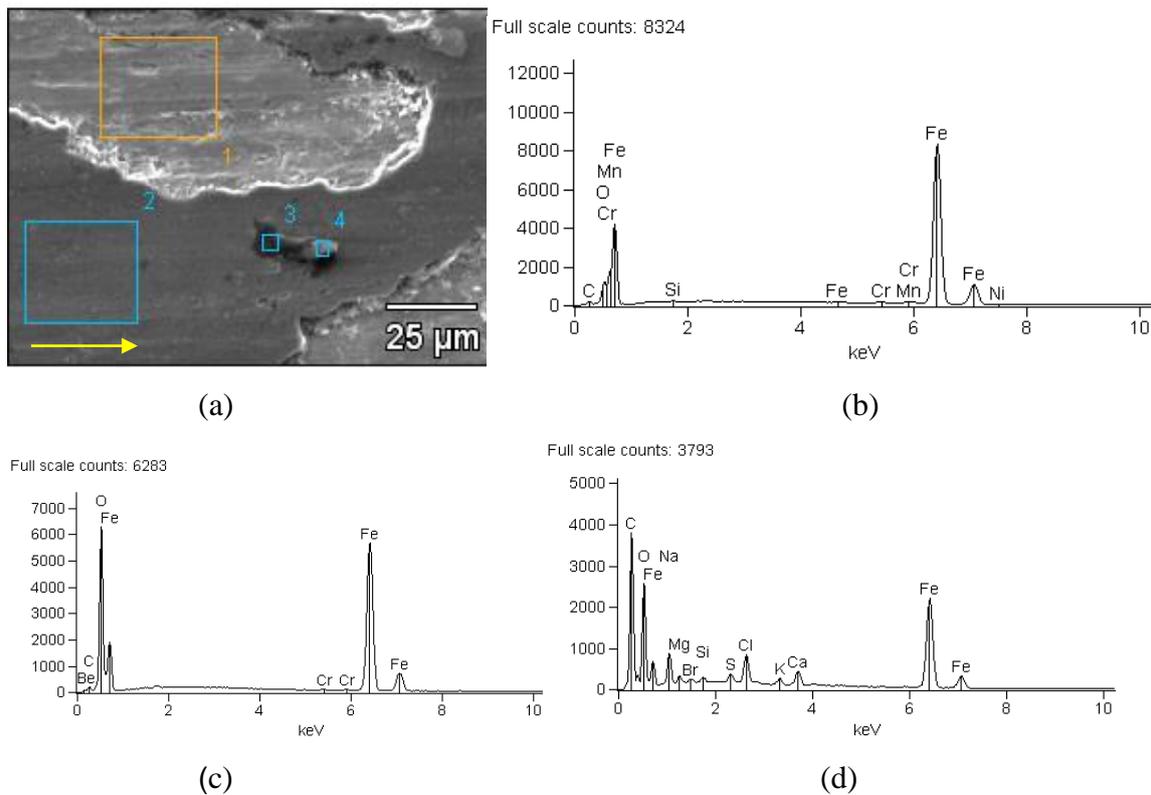


Figura 61: Micrografia (a) do aço ABNT, análise química por EDS da região 1(b), região 2 (c) e região 4 (d) Análise química por EDS para o ensaio com carga de 3 N, ampliação 1000X.

Pela análise das Figuras Figura 58 (a) e Figura 59 (a) foi observado uma maior proporção de regiões escuras na pista de deslizamento para o ensaio com carga de 3 N. Isto pode estar relacionado ao favorecimento da adesão do material do pino sobre o disco devido à aplicação de uma carga de menor magnitude. Esta camada de óxido, quando não fragmentadas, pode inibir o prolongamento dos sulcos reduzindo o processo de desgaste por abrasão na superfície dos discos. Na Figura 62 é possível verificar as duas pistas de deslizamento para o ensaio com pinos e discos das amostras revestidas por DLC, sendo o arco mais externo para a carga de 5N e o arco interno para a carga de 3N. Nota-se a presença de regiões mais claras e escuras em ambas as pistas de deslizamento.

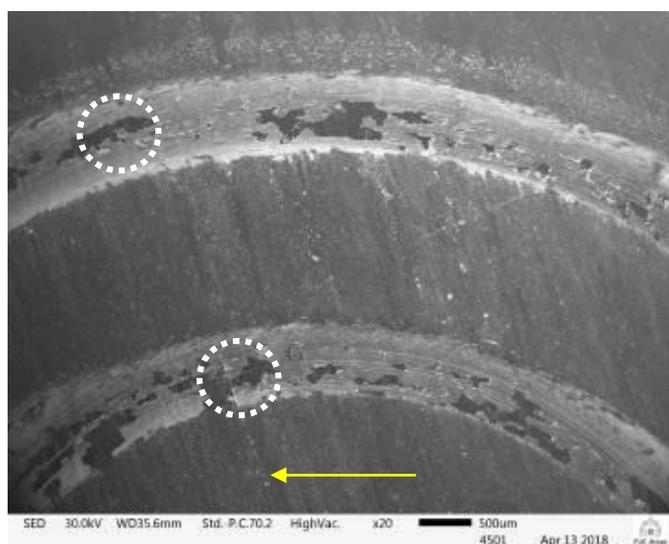


Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura para o ensaio com carga de 3N e 5N, ampliação 20X.

Uma análise mais detalhada das pistas destacadas por círculos na Figura 62, indicou que essas regiões mais escuras são a superfície do disco revestida sob o material do pino desgastado. A exposição destas regiões está relacionada ao trincamento e posterior fragmentação do material do pino depositado sobre a pista, como pode ser observado na Figura 63.

Verifica-se no detalhe “(círculo branco tracejado) branco pontilhado” que não existem indícios de formação de sulcos na superfície do disco dentro do perfil de deslizamento, indicando que o mesmo obteve boa resistência ao desgaste. Pequenos sulcos com perfil uniforme são observados apenas na camada oxidada. O comportamento foi similar para os dois carregamentos.



Figura 63: Material oxidado formado sobre a pista de deslizamento após teste de pino sobre disco do aço ABNT 8620 revestido com DLC.

O mapa da composição química e distribuição dos elementos oxigênio estão mostrados na Figura 64. Além disto, pode-se observar carbono nas pistas de deslizamento do aço revestido. Na Figura 64 (b) é possível verificar uma maior concentração do elemento oxigênio (representado em amarelo), indicando um estado de oxidação do ferro nas regiões mais claras da Figura 64 (a). A distribuição do elemento carbono (representado em verde) indicado na Figura 64 (c) representa a superfície do disco revestido por DLC.

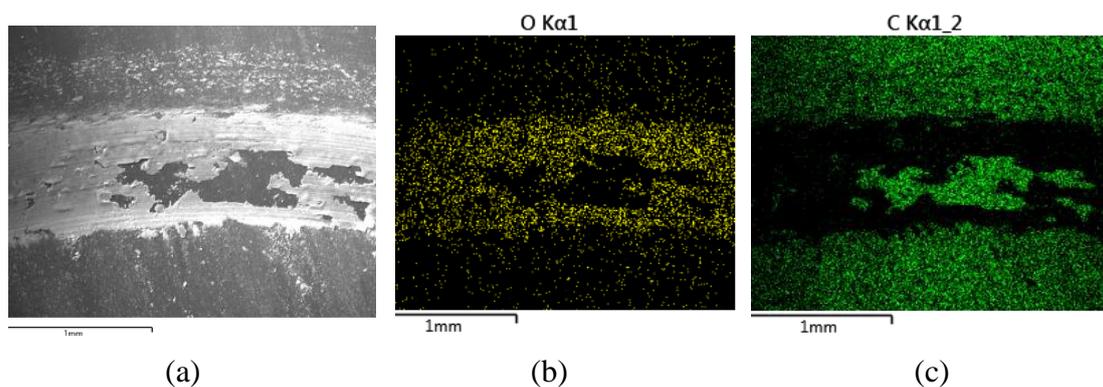


Figura 64: Micrografia da pista de deslizamento para carga de 5N (a) e mapa EDS da distribuição dos elementos oxigênio (b) e carbono (c).

Durante os ensaios podem surgir elevadas tensões na interface pino/disco proveniente da atuação do carregamento. Devido à geometria do pino, a distribuição destas tensões no mesmo pode ocorrer de maneira diferenciada, promovendo o trincamento e posterior destacamento do filme, o que resulta na exposição do aço em contato com o revestimento do disco.

Devido a maior dureza do filme ocorre um rápido desgaste do material do pino que oxida sobre a superfície do disco revestido. Geralmente estes óxidos formados sobre a superfície do disco possuem elevada dureza e baixa tenacidade, justificando a fragmentação em decorrência da carga aplicada.

Para o ensaio com carga de 5 N foi possível identificar alguns pontos de falha no revestimento Figura 65. O mecanismo de falha pode estar associado ao óxido de ferro aderido à superfície. Este óxido não permite que haja uma distribuição uniforme das cargas entre o pino e a pista de deslizamento durante o ensaio.

Assim, os pontos de oxidação acabam agindo como concentradores de tensões e, dessa forma, as regiões abaixo deles ficam submetidos a níveis de tensões mais elevados, ocorrendo, como consequência, fratura do revestimento.

A quebra do material pode ocorrer em diferentes locais da superfície, dependendo da resistência do material em cada local. É provável que a nucleação das trincas no revestimento do disco ocorra, inicialmente, em falhas presentes no revestimento ou no desemparelhamento dos elétrons do C, onde possivelmente, as forças de coesão são mais fracas [80, 81]. As fraturas ocorreram no sentido perpendicular da direção de deslizamento.

Na Figura 66 é possível verificar a evolução de um ponto de falha no revestimento DLC indicado na (Figura 65). A falha foi iniciada sobre a superfície do revestimento “em azul” que esta sob a camada de óxido proveniente do material do pino e “em verde” que apresenta as fraturas. Com a fratura do revestimento, o material do disco “aço” foi exposto, conforme indicado pelas regiões em vermelho.

Durante o ensaio, os fragmentos gerados devido à quebra do revestimento, em conjunto com os fragmentos gerados a partir da quebra da camada de óxido, podem criar um sistema de 3 corpos e acelerar o processo de desgaste por abrasão, tanto no pino, quanto no disco.

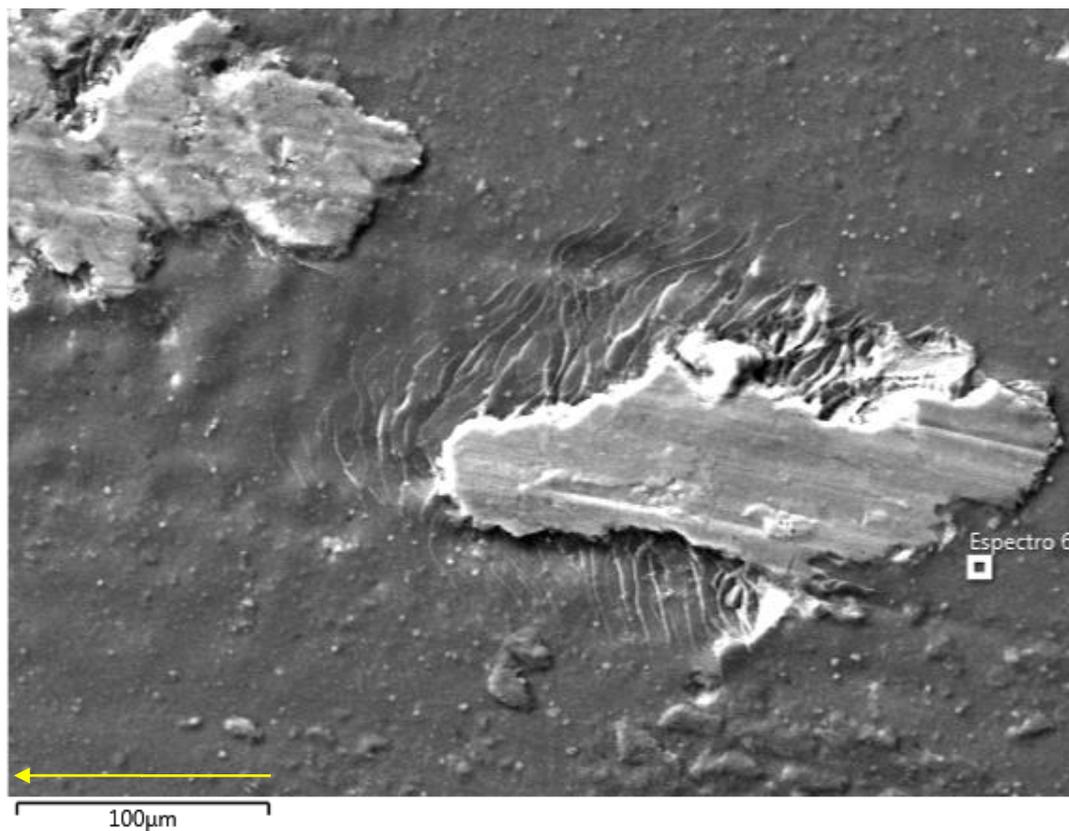


Figura 65: Pontos de falha no revestimento DLC do disco de aço ABNT 8620 após teste de pino sobre disco com carga de 5 N.

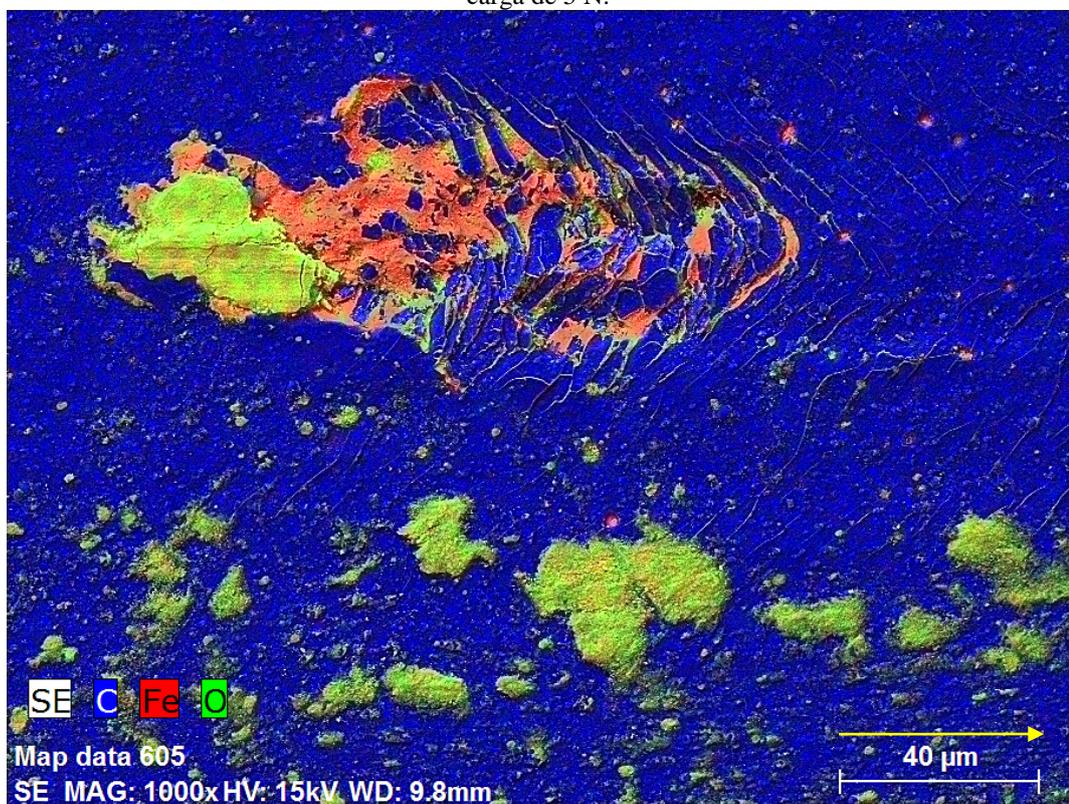


Figura 66: Mapa da composição química da superfície de falha do revestimento DLC do disco de aço ABNT 8620 após teste de pino sobre disco com carga de 5 N.

Na Figura 68 e Figura 69 estão indicadas as superfícies de desgaste do pino revestido. Verifica-se que ocorreu desgaste tanto por adesão quanto por abrasão. No detalhe (B) “pontilhado em amarelo” da Figura 69 é indicado uma área onde ocorreu adesão. Nessas regiões, durante o contato do pino sobre o disco, desenvolveram-se elevadas tensões, mesmo para pequenas cargas, resultando na deformação plástica, adesão e, conseqüentemente, a formação de junções que, posteriormente, sofrem abrasão, no decorrer do ensaio, devido aos fragmentos de óxidos e DLC [1, 28, 59].

Na Figura 70 verificam-se os sulcos na superfície do pino provocado pelo arraste de fragmentos de óxido e/ou do revestimento DLC. Esses fragmentos arrancam, durante o deslizamento, material da superfície que fica altamente encruado, o qual poderá também atuar, posteriormente, como um elemento abrasivo. Na Figura 67 é possível verificar de forma esquemática este mecanismo.

No detalhe (A) da Figura 70 pode-se observar o final do processo, conforme indicado, esquematicamente, na Figura 67 (c). Os fragmentos do revestimento DLC quando aderidos à superfície e mantendo-se paralelos ao plano de deslizamento poderiam contribuir para a redução e estabilização do coeficiente de atrito.

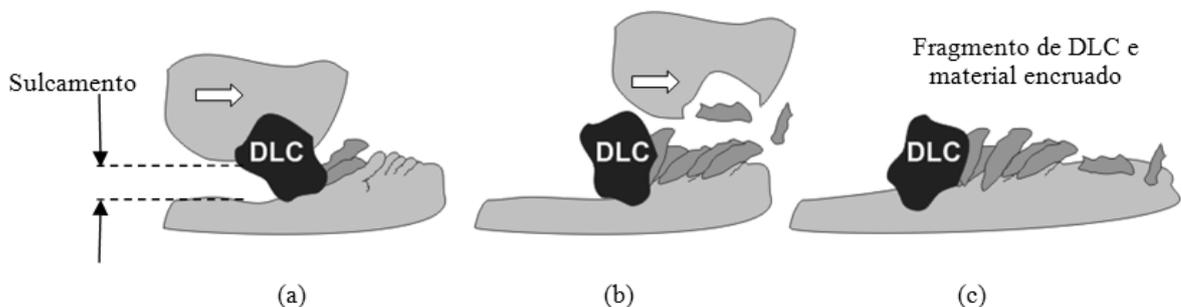


Figura 67: Esquema do desgaste abrasivo com fraturas gerado por fragmentos de DLC na superfície do aço. Em (a) tem-se uma partícula de DLC aderida em uma das superfícies dando início ao sulcamento no outro corpo, em (b) ocorre à evolução do encruamento com o avanço da partícula de DLC provocando fraturas na superfície do material mais macio com geração de detritos, (c) a partícula se solta e aglomera aos detritos “material encruado”. [Autor]

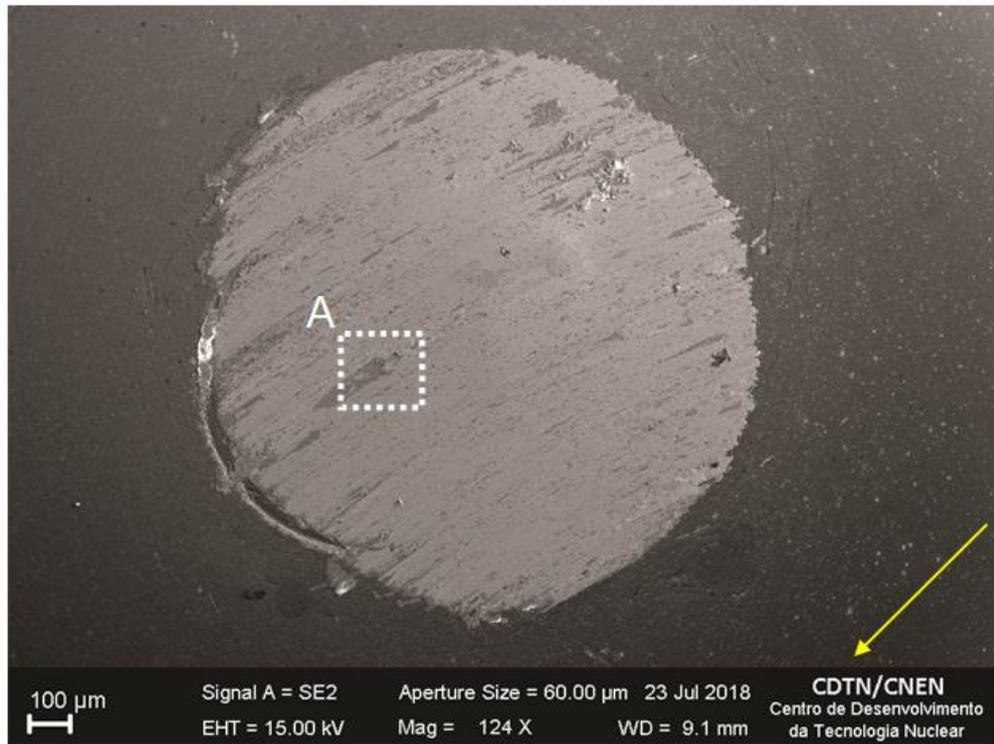


Figura 68: Superfície de desgaste do pino de aço ABNT 8620 revestido por DLC utilizado no ensaio de pino sobre disco com carga de 5N.

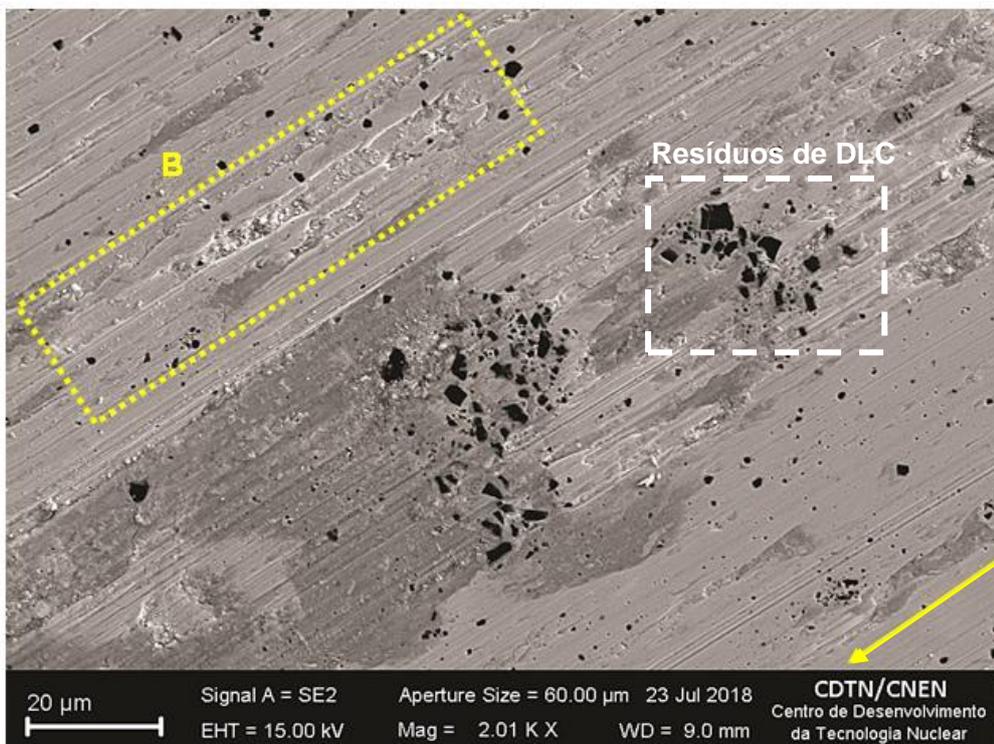


Figura 69: Ampliação da região (A) da superfície de desgaste do pino exibida na Figura 68, no detalhe (B) região de adesão.

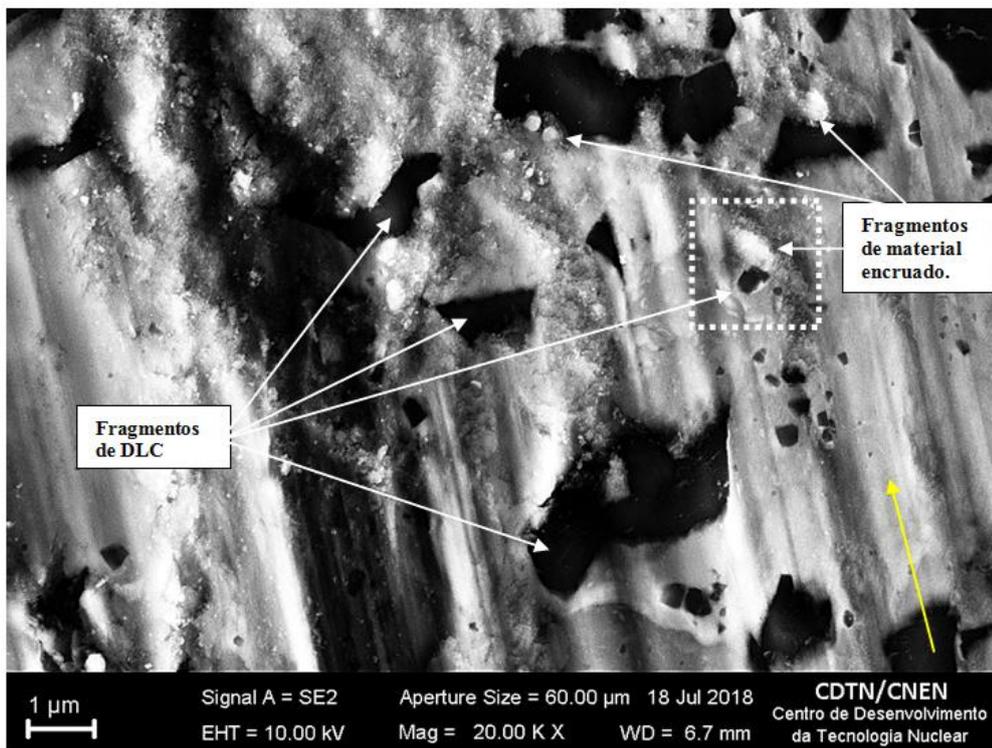


Figura 70: Sulcamento na superfície do pino provocado pelos fragmentos de óxido e DLC.

Nas Figura 71 são apresentados os gráficos dos ensaios de pino sobre disco realizados no tribômetro. Com aplicação de uma carga normal de 3 N a análise dos dados para o par tribológico aço x aço indicou um valor médio de coeficiente de atrito de 0,37 e para o par DLC x DLC de 0,1. Com carga de 5 N o par aço x aço indicou um valor médio de coeficiente de atrito de 0,33. Para o par DLC x DLC o coeficiente de atrito foi de 0,1. Os resultados estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6: Coeficientes de atrito para os pares tribológicos aço x aço e DLC x DLC para as cargas de 3 e 5 N.

Material	Carga 3 N	Carga 5 N
Aço	0,37	0,33
DLC	0,10	0,10

O aumento dos valores da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito do material não revestido pode ser explicado pela afinidade química ou por um possível ganho de ductilidade em função do aumento da temperatura durante o deslizamento, favorecendo o processo de adesão do par tribológico (aço x aço) [59].

Nota-se, entretanto, a formação de uma camada de óxido no disco, a qual aumenta a rugosidade na superfície de deslizamento e reduz, conseqüentemente, a área real de contato.

A elevada dureza e rugosidade do revestimento em contato com a elevada rugosidade do óxido formado durante o deslizamento promove esta redução de área que favorece a diminuição da força de atrito, compensando a variação da carga normal [59, 123]. Este fato pode ser comprovado pelos resultados da análise de microscopia de força atômica.

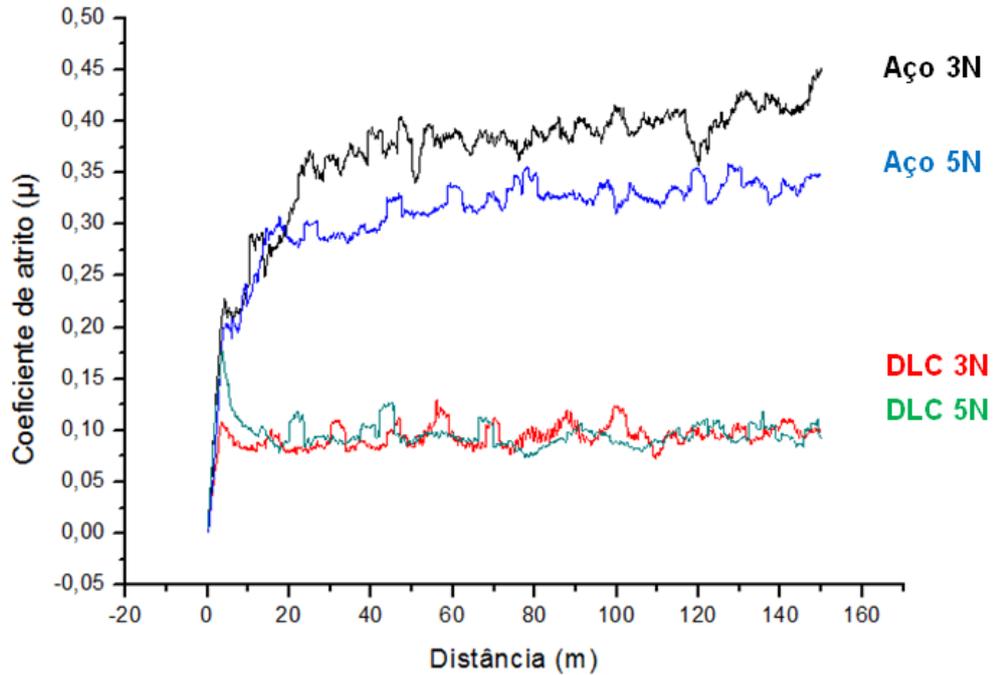


Figura 71: Coeficiente de atrito x distância para os ensaios com carga de 3 e 5N do aço ABNT 8620 com e sem revestimento DLC.

11.6. Microscopia de Força Atômica

Na Tabela 7 estão indicados os valores da rugosidade para o aço ABNT 8620 antes e depois da deposição do revestimento DLC e os valores das rugosidades do óxido de aço do pino formado sobre a superfície do disco revestido.

Tabela 7: Rugosidades Rq do aço ABNT 8620, DLC e óxido.

Material	Rugosidade Rq (nm)
Aço ABNT 8620	3,6
DLC	24,2
Óxido Aço ABNT 8620	113,6

Na Figura 72 são exibidas as morfologias das superfícies dos materiais em estudo, obtidas pela técnica de microscopia de força atômica.

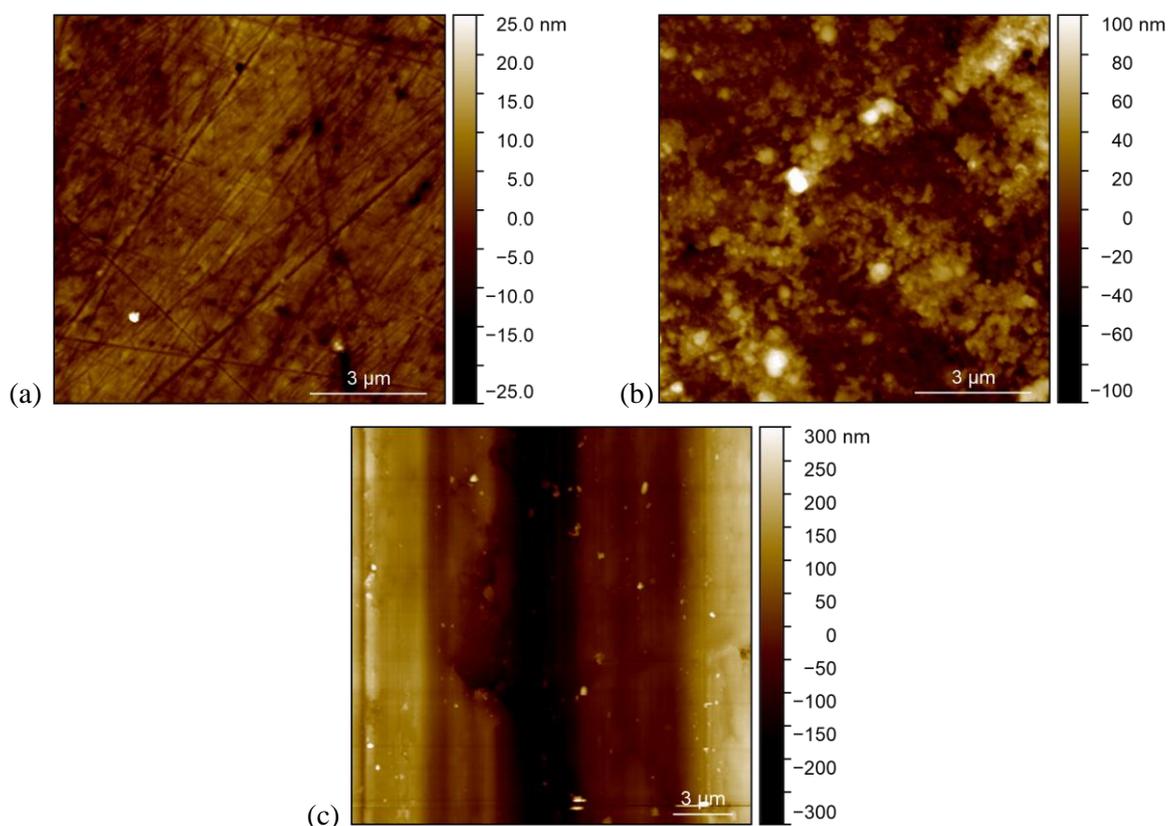


Figura 72: Microscopia de força atômica das superfícies (a) aço ABNT 8620, (b) DLC e (c) óxido do aço ABNT 8620 formado sobre a superfície do revestimento DLC.

Com a aplicação do revestimento DLC ocorreu um aumento expressivo da rugosidade em comparação com o aço não revestido. Essa elevada rugosidade do revestimento em contato com a elevada rugosidade do óxido pode ter diminuído a área real de contato, reduzindo os efeitos de adesão [117, 118]. Nessa interface, pode se formar um filme de grafite com espessura na ordem de nanômetros decorrente da grafitização do revestimento DLC e, como consequência, a redução no coeficiente de atrito [120, 121]. A grafitização promove a diminuição da resistência ao cisalhamento que ocorre entre os planos de hibridização sp^2 formados a partir da transformação de estruturas com hibridização sp^3 , devido as elevadas temperaturas e pressões nos pontos de contato das asperezas. Na hibridização sp^2 , a estrutura é densamente compactada e atômica “lisa”, atributos favoráveis para a melhoria no comportamento tribológico e redução da taxa de

desgaste. Este desgaste em ambientes úmidos poderia ser reduzido, estudos indicam que a umidade favorece ainda mais a baixa fricção.

A razão para este comportamento é a intercalação de moléculas de água entre as folhas de grafite, o que contribui ainda mais na redução da resistência ao cisalhamento [1, 121 a 129]. Os valores das taxas de desgaste após os ensaios de pino sobre disco são indicados no gráfico da Figura 73 e Tabela 8 [125 a 127].

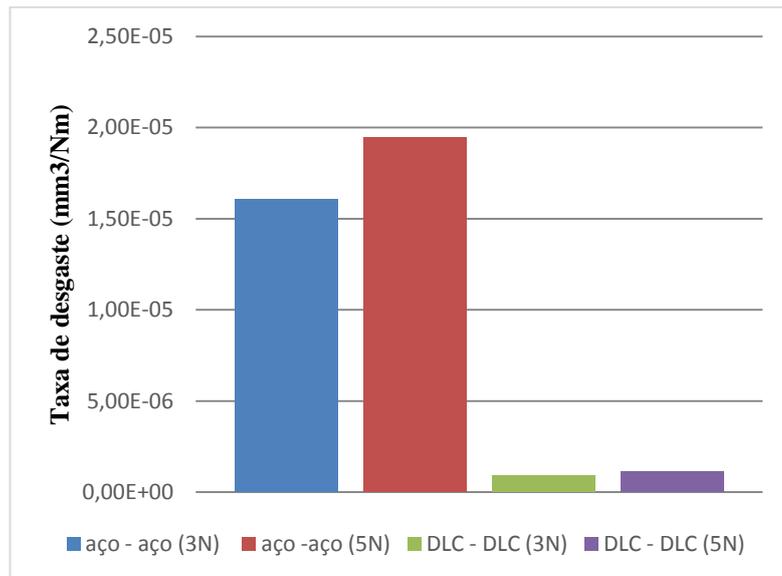


Figura 73: Taxas de desgaste para os pares tribológicos com carga normal de 3N e 5N.

Tabela 8: Valores das taxas de desgaste para os pares tribológicos com carga normal de 3N e 5N.

Amostra	Desgaste W(mm3/ Nm)
aço - aço (3N)	1,607E-05
aço -aço (5N)	1,944E-05
DLC - DLC (3N)	9,089E-07
DLC - DLC (5N)	1,116E-06

11.7. Espectroscopia Raman

Na Figura 74 e Figura 75 estão indicados os espectros Raman para as amostras de aço ABNT 8620 revestidas por DLC não irradiado e irradiado, respectivamente. Analisando os espectros percebe-se que a banda D geralmente situa-se entre 1330-1340 cm^{-1} e a banda G

próximo de 1580 cm^{-1} . A banda D é admitida como banda de desordem, defeito ou, também, como banda do diamante com configuração tetragonal (sp^3) ou desordens nas ligações de hibridização sp^2 . A banda G é conhecida como a banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações sp^2 entre carbonos na configuração planar. A relação I_D/I_G de intensidade ou áreas das bandas D e G permite fazer uma estimativa do nível de desordem ou defeitos da estrutura [132].

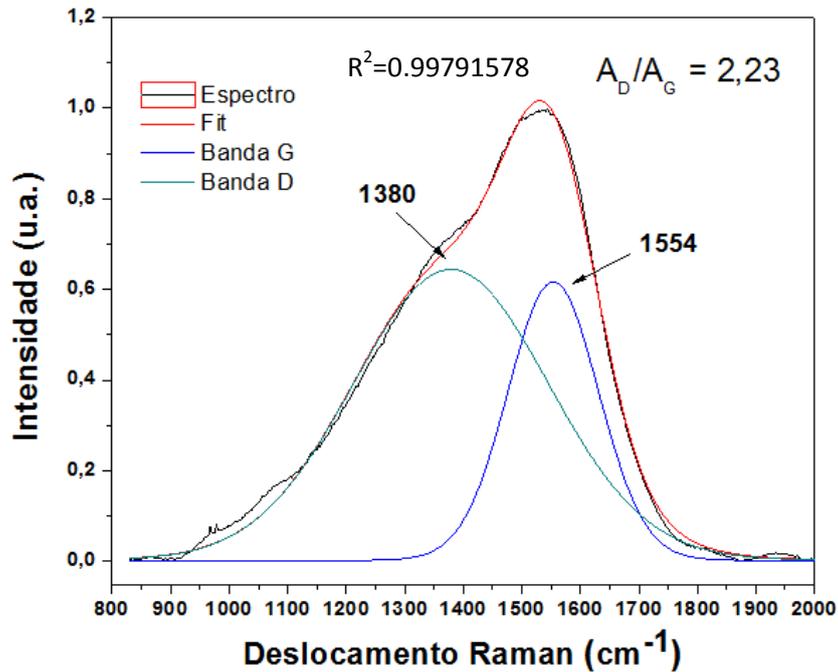


Figura 74: Espectro Raman para o filme DLC não irradiado.

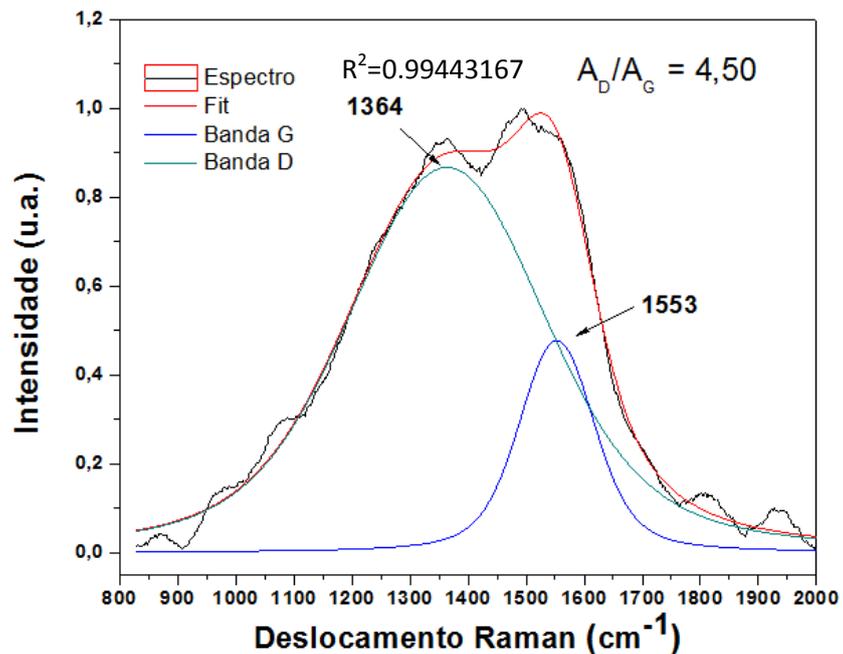


Figura 75: Espectro Raman para o filme DLC irradiado.

Na Figura 75 observa-se um aumento da razão das áreas AD/AG com 4,5 para o revestimento DLC irradiado em comparação ao filme não irradiado com AD/AG igual a 2,5. Os espectros foram ajustados utilizando a função (Voigt) do software Peakfit.

Isto sugere a introdução de defeitos na estrutura do revestimento provocados pela radiação γ . Estas alterações ocorridas na estrutura do filme vão depender do tipo de ligação formada pelo carbono, valor da dose e do fluxo de radiação [131].

Alguns estudos indicam que em doses de até 100 KGy ocorrem a grafitação de algumas estruturas de carbono no entanto para doses superiores a 150 KGy danos são mais significativos na estrutura do filme [133,134]. Pela análise dos espectros, após a irradiação, observa-se queda da intensidade da banda G e aumento da intensidade da banda D indicando, possivelmente, que a estrutura sp^2 é mais susceptível a modificações quando exposta a ondas eletromagnéticas de alta energia. A irradiação gama pode causar danos no revestimento pelo processo indireto de geração de elétrons por espalhamento Compton e produção de pares, podendo deslocar os átomos ou ionizar o material [135, 136].

11.8. Potencial de Circuito Aberto

A seguir são descritos os resultados dos ensaios eletroquímicos. Os gráficos do potencial de circuito aberto estão indicados na Figura 76. As amostras foram imersas em solução de NaCl 3,5% m/v, o valor dos potenciais estabilizou-se após um período de 3600 segundos. O valor de potencial de circuito aberto para o aço em solução de NaCl 3,5% foi mais eletronegativo (-0,675 V) do que o aço revestido (-0,540 V) e o aço revestido e irradiado (-0,460 V). Na amostra de aço não revestido percebe-se uma rápida queda no valor do potencial. O revestimento DLC aumentou o potencial de corrosão. Neste meio, o aço tem um comportamento menos nobre. Há uma tendência da irradiação ter aumentado a nobreza do revestimento deslocando o valor do potencial de corrosão para maiores valores.

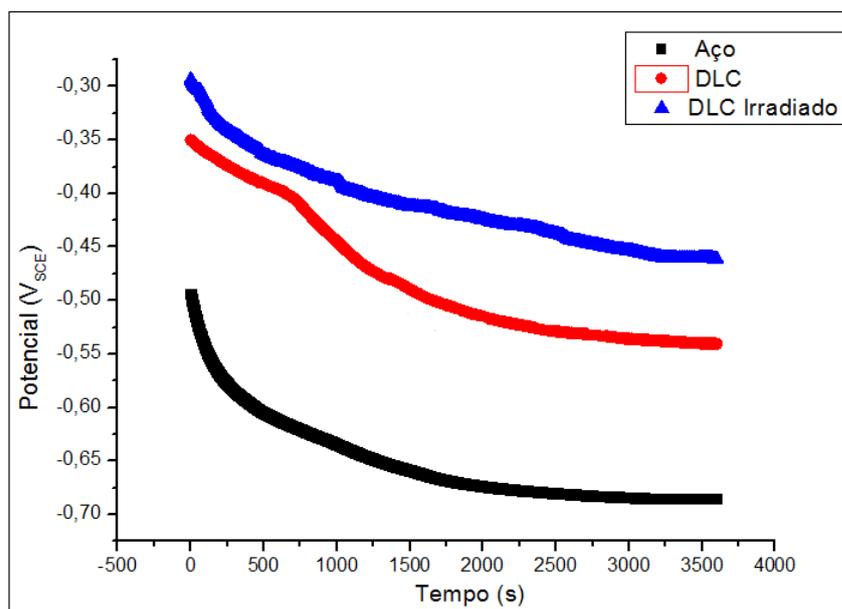


Figura 76: Potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço ABNT 8620, aço revestido com DLC e aço revestido com DLC e irradiado, em solução de NaCl 3,5%.

Na Tabela 9, estão indicados os valores do potencial de corrosão e corrente de corrosão obtidos das curvas de polarização, Figura 77. É possível verificar o aumento nos valores de potencial de corrosão do aço devido ao efeito do revestimento DLC. Além disso, houve queda no valor da densidade de corrente para as duas condições do aço revestido em relação ao material sem revestimento, contribuindo consequentemente para menores taxas de corrosão. Esta redução pode estar relacionada à estabilidade química do filme e, pelo mesmo impor uma barreira entre o substrato/solução. Esta resistência tende a aumentar com o aumento da espessura do filme [137] No teste de polarização, o DLC irradiado apresentou menor potencial e maior corrente de corrosão em relação ao não irradiado.

Tabela 9: Resultados da polarização potenciodinâmica do aço ABNT 8620 revestido com DLC, irradiado e não irradiado, em solução de NaCl 3.5 % .

Amostras	E_{corr} (mV _{SCE})	I_{corr} (μ A/cm ²)
Aço	-0,705 ±0,038	12,7 ± 0,41
DLC	-0,494 ±0,013	8,40 ±0,20
DLC Irradiado	-0,576 ±0,021	9,62 ±0,15

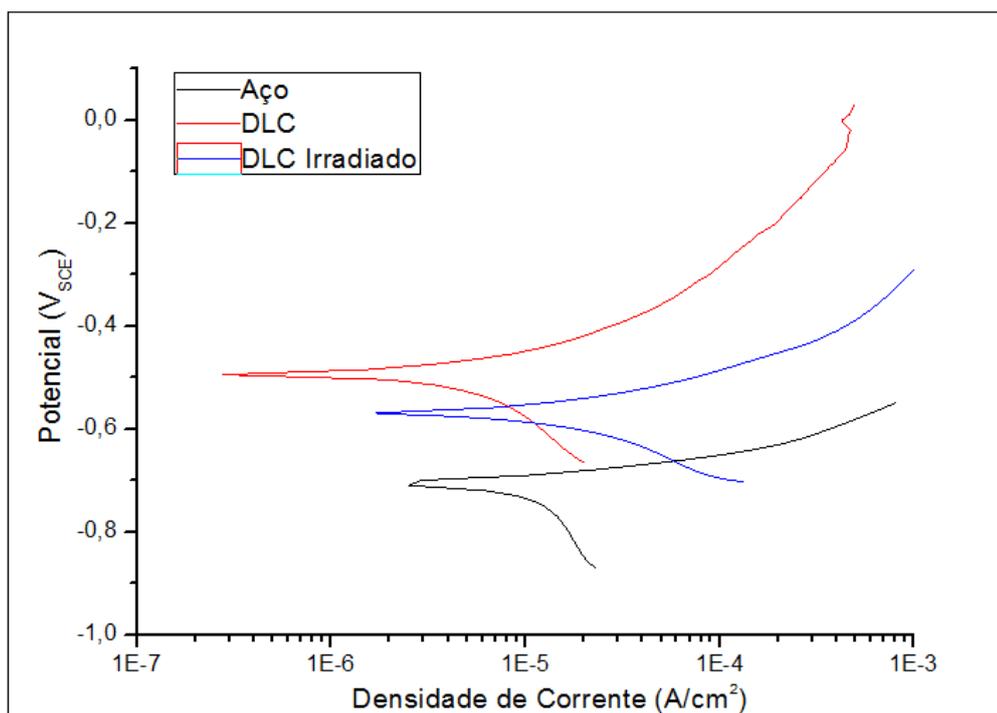


Figura 77: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço ABNT 8620 com e sem revestimento DLC em solução de NaCl 3,5%.

11.9. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 78, são apresentados os diagramas de Bode (a) e Nyquist (b) respectivamente, determinadas pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). No gráfico de Bode indicado na Figura 78 (a), verifica-se para baixas frequências uma maior impedância dos revestimentos DLC. No gráfico de Nyquist (b), nota-se um arco capacitivo mais amplo para o aço revestido. O revestimento irradiado apresentou maior resistência de polarização, implicando em maiores valores de resistência a transferência de carga. A espectroscopia Raman indicou um possível aumento do grau de desordem do revestimento irradiado, o que poderia levar um aumento na resistência a corrosão do material devido a maior dificuldade de movimentação dos elétrons por uma estrutura mais desordenada [138 a 142]. Nas regiões de baixa frequência, conforme indicado na Figura 78 (b), nota-se a formação de arcos com caráter indutivo que pode estar associado a fenômenos controlados por adsorção tanto nos poros do revestimento quanto na superfície do aço. Na corrosão do aço, o mecanismo envolve a formação de espécies $\text{Fe(OH)}^+_{\text{ads}}$ que ficam adsorvidas na superfície do aço e geram o arco indutivo [101, 143 a 145].

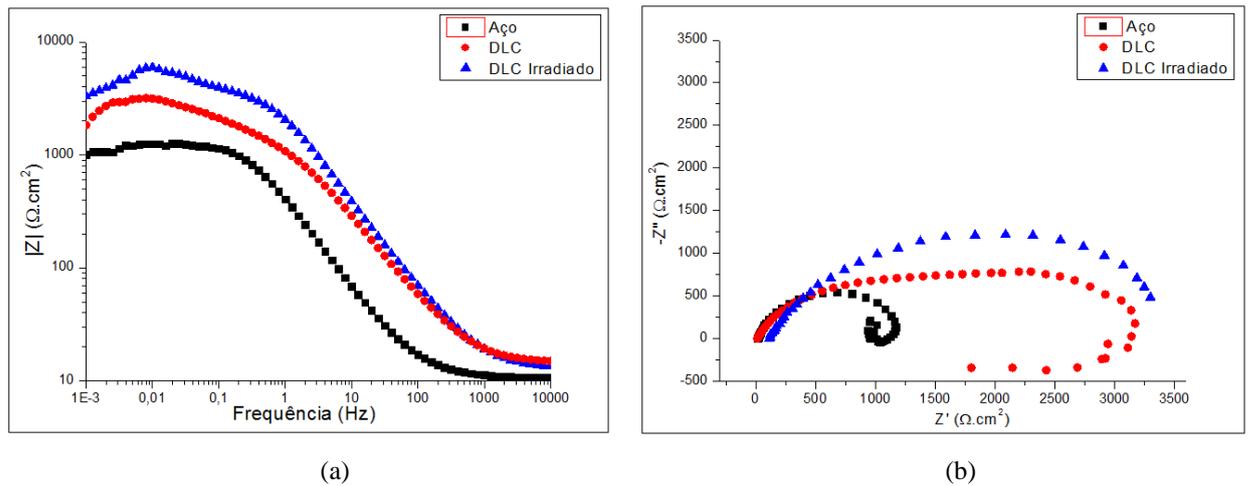


Figura 78: Diagrama de Bode (a) e Nyquist (b) para os três estados de superfície aço, aço revestido e aço revestido irradiado em solução de NaCl 3,5%.

No gráfico de Bode, Figura 79, para as três condições os materiais apresentaram pouca diferença em relação ao valor do ângulo de fase. Porém as curvas dos revestimentos DLC apresentam um alargamento dos picos podendo estar associado a duas constantes de tempo formadas em frequência mais elevadas. O filme é inerte. Assim, a corrosão deve ser através de poros ou defeitos.

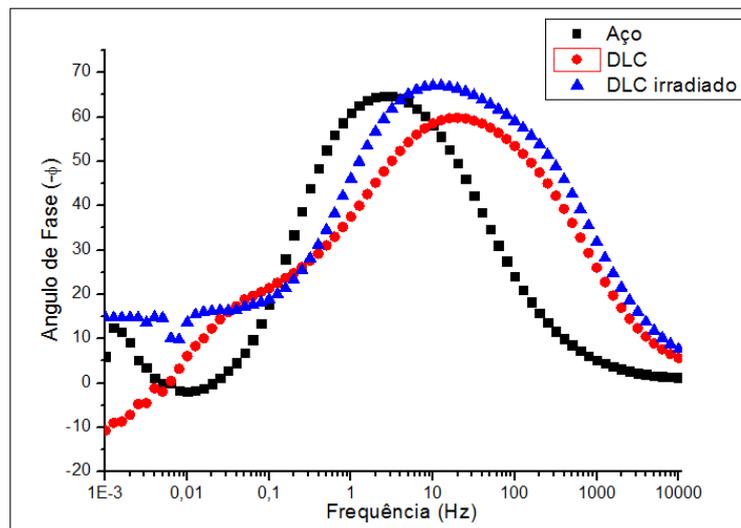


Figura 79: Diagrama de Bode do aço ABNT 8620 com e sem revestimento DLC em solução de Na Cl 3,5%.

O revestimento DLC sem irradiar apresentou menor ângulo de fase, o que indica um comportamento mais resistivo, de menor resistência à corrosão neste meio salino.

Na Figura 80, são apresentados os circuitos equivalentes para os sistemas eletroquímicos aço x eletrólito, DLC x eletrólito e DLC irradiado x eletrólito. Na Tabela 10 estão indicados os valores das resistências obtidas em cada sistema. Sendo a resistência do eletrólito representada por (R1), (R2) resistência associada aos produtos de corrosão, (R3) resistência à transferência de carga na interface metal/produto e resistência a polarização (RP). CPE e L representam capacitores e indutores respectivamente. O valor da resistência do eletrólito foi próximo de 14 ohms para os três sistemas eletroquímicos. Os indutores presentes nos circuitos (a) e (b) da Figura 80 podem estar associados à adsorção de espécies químicas na superfície [145].

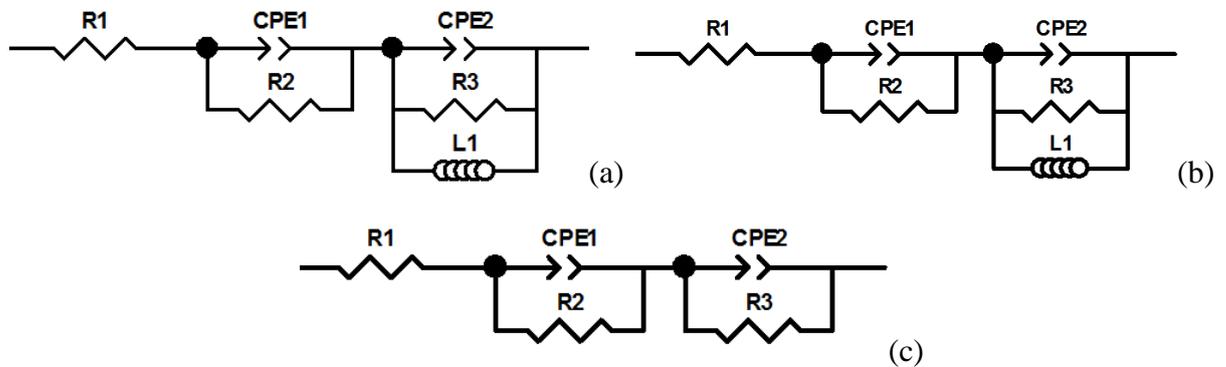


Figura 80 Circuitos equivalentes para os sistemas eletroquímicos aço x eletrólito (a), DLC x eletrólito (b) e DLC irradiado eletrólito (c).

Os maiores valores de resistência à polarização são para o aço revestido por DLC, indicando melhor comportamento eletroquímico frente à corrosão em relação ao aço não revestido (Tabela 10).

Tabela 10: Valores das resistências dos elementos dos circuitos equivalentes indicados na Figura 80.

	R2 (Ω)	R3(Ω)	RP = (R2+R3) (Ω)
Aço	996	268	1264
DLC	2118	1373	3491
DLC Irradiado	2344	1360	3704

A melhora no comportamento eletroquímico do aço revestido por DLC pode estar associada à elevada estabilidade química do elemento carbono presente no filme. O filme promove um comportamento passivo criando uma barreira à ação dos íons e impedindo a dissolução do metal para o meio eletrolítico.

Grande parte desta elevada resistividade elétrica pode ser atribuída à hibridização sp^3 presente na estrutura do filme DLC. Nessa configuração, o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução é na ordem de 5,4 eV favorecendo o isolamento elétrico [28,149 a 151].

Na Figura 81 (c) e (d) são mostrados os dois estados de superfície para o aço ABNT 8620 após os ensaios eletroquímicos.

É possível observar que na amostra não revestida ocorreram vários pontos de corrosão indicando baixa resistência do aço ao meio eletrolítico, Figura 81 (a) e (c). Com aplicação do revestimento, percebe-se que a superfície permanece íntegra indicado na Figura 81 (b) e (d). Não houve diferença morfológica das superfícies para os revestimentos DLC com e sem irradiação gama.

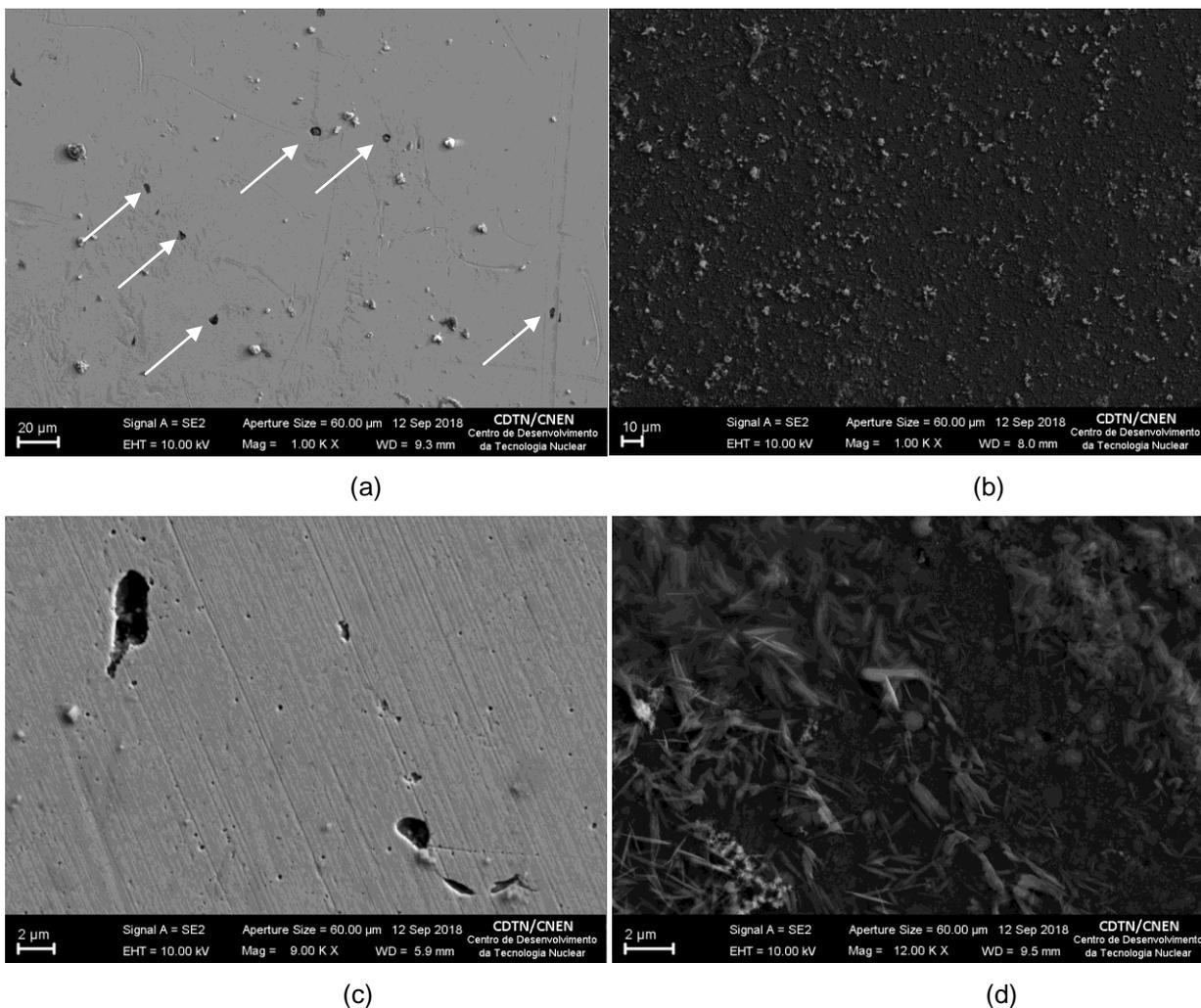


Figura 81: Superfície do aço ABNT 8620 sem revestimento (a, c) e com revestimento DLC (b, d) após ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 3,5%.

Na Figura 82 são indicados alguns pontos de falha no revestimento depositado sobre o aço ABTN 8620. Durante o processo de deposição, algumas áreas da superfície do substrato podem não apresentar-se totalmente recobertas pela camada de carbono, apresentando, como consequência, microporosidades e/ou defeitos [146]. O eletrólito pode penetrar nesses defeitos e nos poros presentes na superfície do revestimento.

Essas discontinuidades no filme podem facilitar à difusão de íons reduzindo à resistência do filme a transferência de carga podendo provocar a perda de adesão do mesmo com o substrato [147, 148].

Nesses pontos, uma pequena área do metal (Fe), indicado pela cor vermelha na análise por EDS na Figura 82 (b), pode possuir caráter anódico em relação ao filme de carbono (C) [93]. A densidade de corrente nessas discontinuidades pode ser elevada, gerando uma rápida evolução da corrosão no local, a qual provoca a perda da proteção do revestimento.

A área exposta tende a aumentar com a evolução do processo corrosivo causando danos na superfície como indicado na Figura 83. De todas as amostras revestidas por DLC testadas nos ensaios de EIS apenas uma apresentou este comportamento. Ao final do processo, foram observadas regiões acastanhadas, laranjas e depósitos brancos próximos à região de alguns pontos de dano na superfície do aço revestido após os ensaios eletroquímicos, Figura 84.

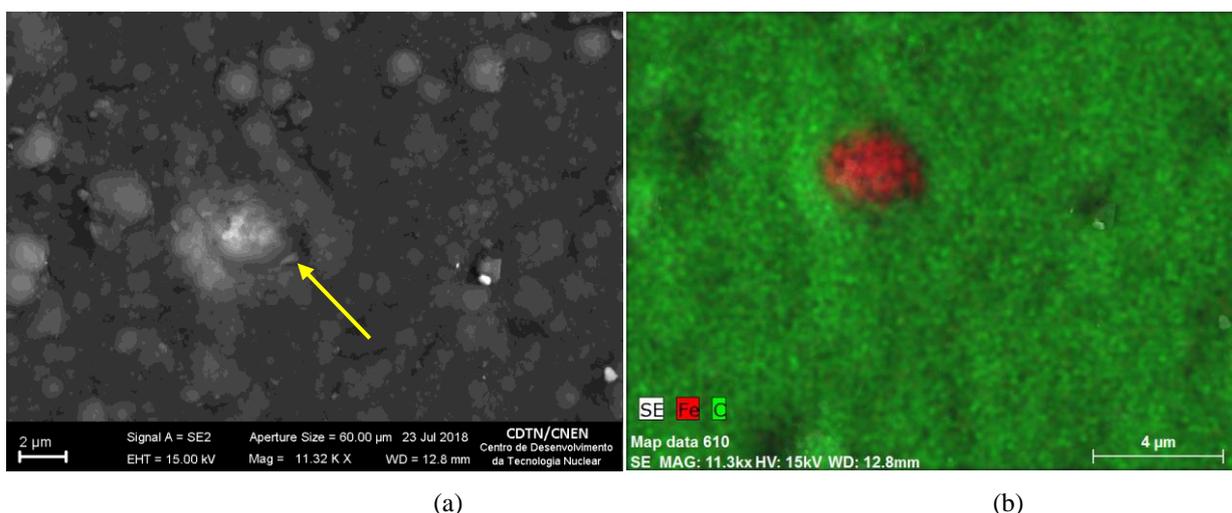


Figura 82: Defeito na superfície do revestimento em (a) imagem obtida por MEV, (b) análise química por EDS indicando o substrato metálico (vermelho) abaixo do revestimento DLC (verde). Imagens obtidas antes dos ensaios eletroquímicos.

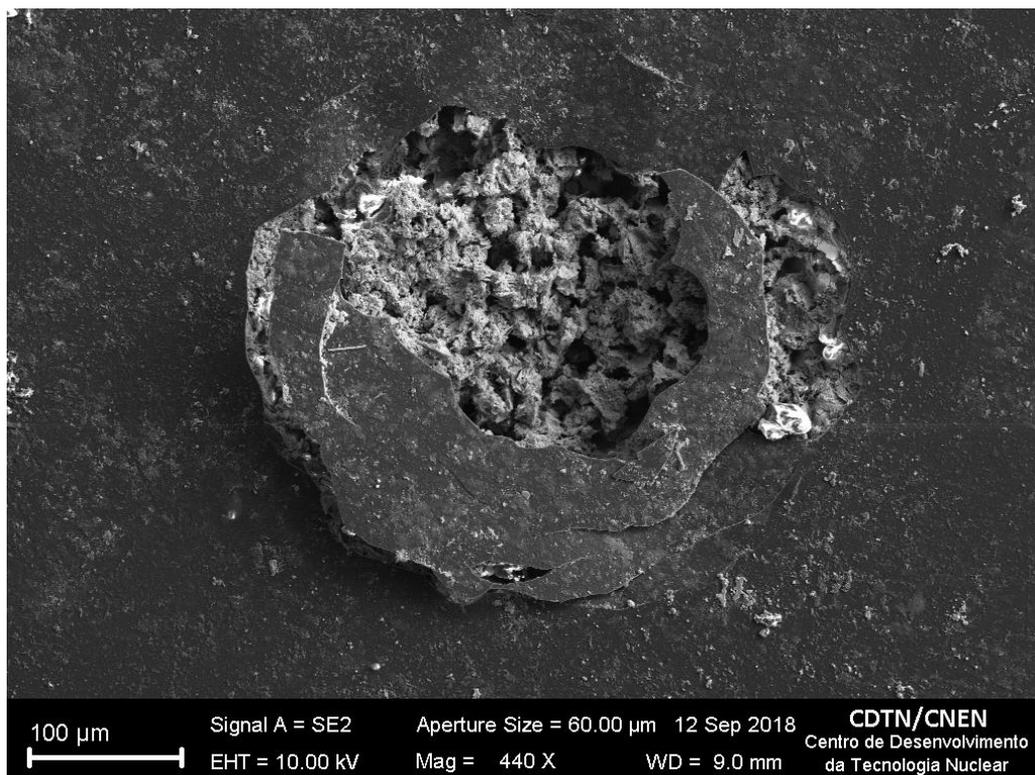


Figura 83: Superfície do aço ABNT 8620 revestido por DLC após ensaio eletroquímico em meio de NaCl 3,5%.

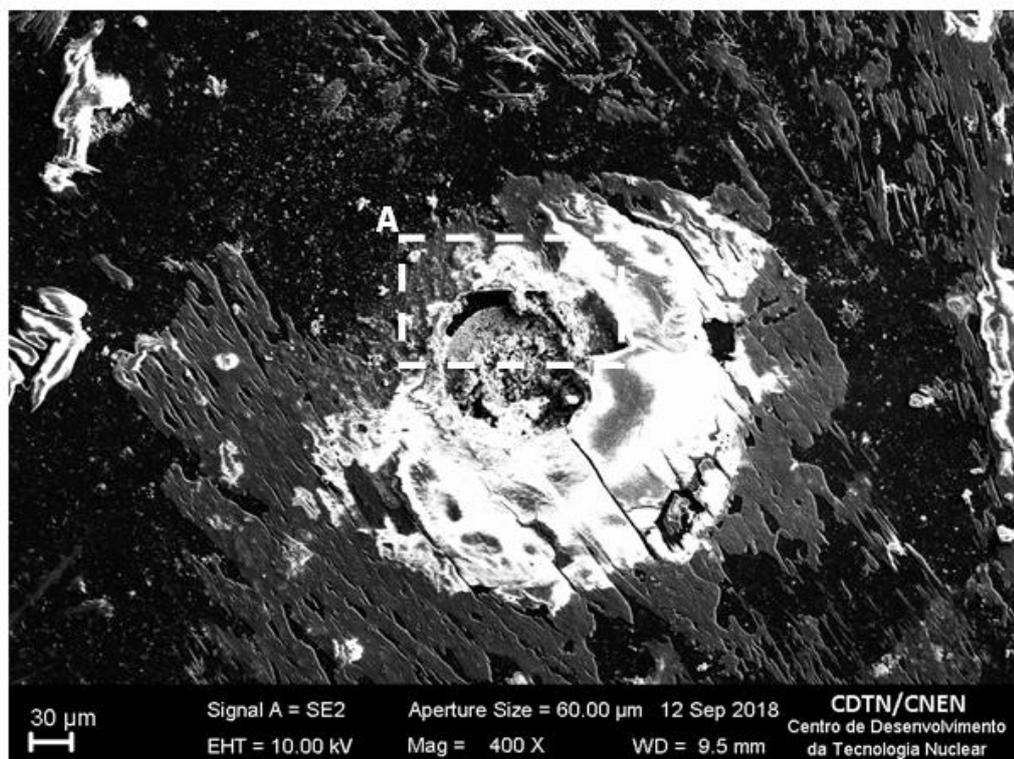
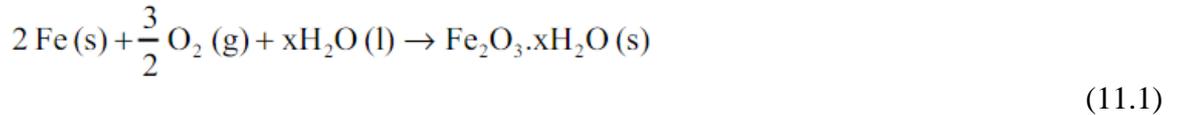


Figura 84: Superfície do aço ABNT 8620 revestido por DLC após ensaio eletroquímico em meio de NaCl 3,5%.

Esses produtos de corrosão possivelmente são óxido de ferro hidratado e sal. As possíveis reações envolvendo o substrato metálico, oxigênio e íons presentes na solução podem ser descritas pelas seguintes equações [145]:



Devido a presença de NaCl na solução ocorrem as seguintes reações envolvendo a oxidação do substrato metálico e a redução do sal que fica depositado na superfície, próximo a região corroída, como pode ser observado na análise química indicada na Figura 85 e os possíveis produtos formados.

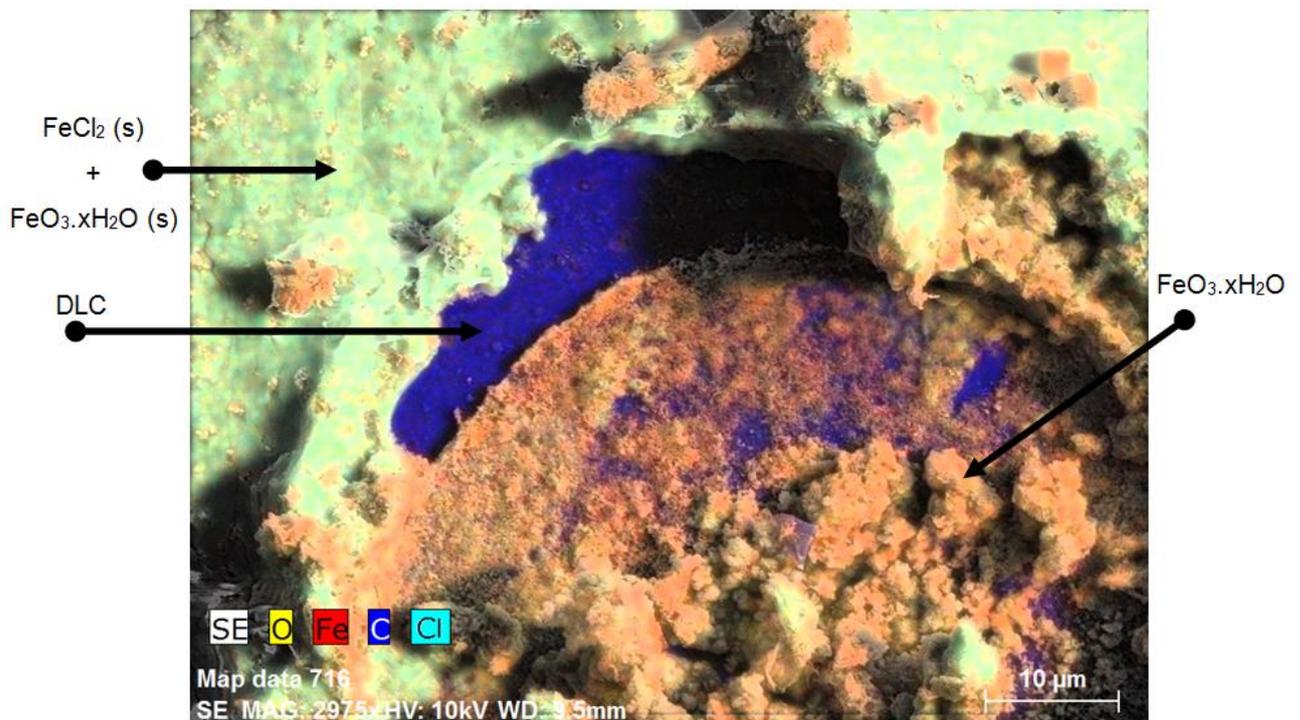
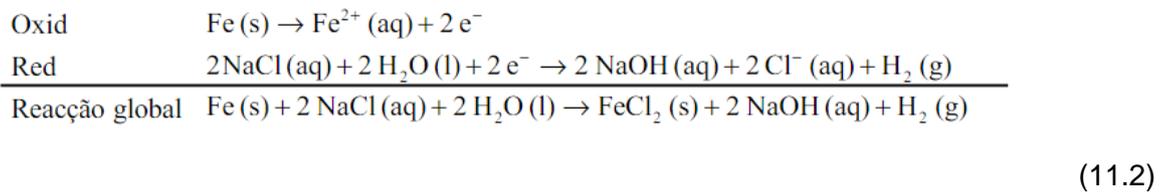


Figura 85: Superfície corroída do aço ABNT 8620 revestido por DLC após ensaio eletroquímico em solução de NaCl 3,5%. Detalhe (A) da Figura 84.

O aumento da resistência também pode ser atribuído à estrutura amorfa do revestimento por apresentar um arranjo estrutural diferente do metal. Essa estrutura é isenta de defeitos, como

por exemplo, discordâncias, segregações, contornos de grão e precipitados, os quais, geralmente, apresentam “instabilidade química”, sendo mais reativos e, como consequência, passíveis de corrosão quando em contato com um meio eletrolítico. A radiação gama pode ter induzido ao revestimento uma condição mais instável devido ao seu efeito ionizante. Esta ionização é decorrente da interação dos elétrons que são removidos dos orbitais pela ação de ondas eletromagnéticas de alta energia, resultando em elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres, quando ocorre à quebra de ligações químicas no filme, o que possibilitaria a maior interação material/meio favorecendo a corrosão. Outro fato que se opõem a esta observação poderia estar associado ao nível de desordem provocada pela radiação no filme, observado no espectro Raman. Com o aumento da desordem na estrutura do revestimento, a resistência do filme frente à corrosão poderia ser aumentada pela dificuldade de mobilidade dos elétrons e íons na rede desordenada do filme. Porém, com a dose de 1 MGy não houve alteração no comportamento eletroquímico do aço ABNT 8620 revestido por DLC em solução de NaCl 3,5% em comparação com o filme irradiado. O revestimento manteve-se estável.

12. Limite de resistência à fadiga método up-and-down

Na Figura 86 e Figura 87 são apresentados os gráficos dos resultados dos ensaios de fadiga utilizando-se a metodologia descrita no item 10.7. Na Figura 86 são apresentados os resultados para os ensaios do aço não revestido e na Figura 87 para o aço revestido por DLC. Os corpos de prova que falharam antes do valor de censura estão marcados com X.

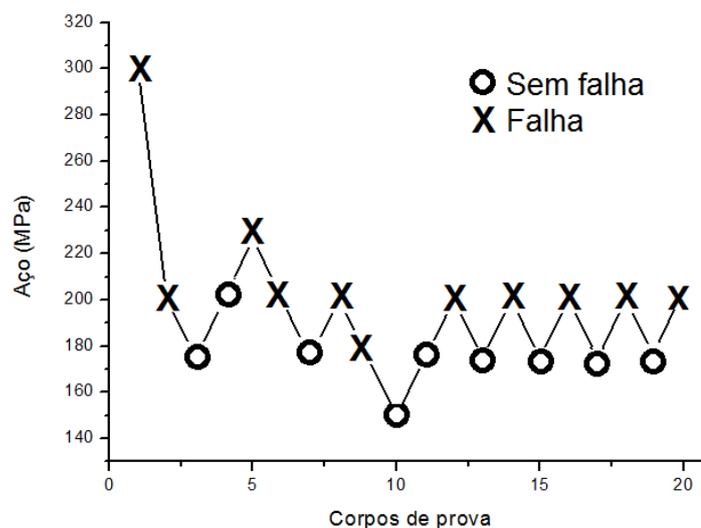


Figura 86: Resultado do método up-and-down para o aço ABNT 8620.

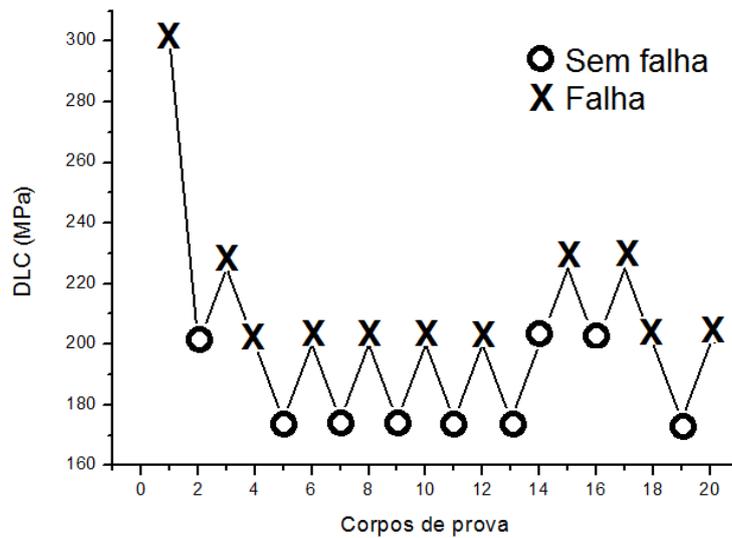


Figura 87: Resultado do método up-and-down para o aço ABNT 8620 revestido por DLC.

Os dados obtidos nos ensaios de fadiga são apresentados na Figura 88. Os valores do limite de resistência à fadiga (S_e), com 95% de confiabilidade, para o aço ABNT 8620 revestido por DLC foram $191 \pm 13 MPa$ e para o aço ABNT 8620 não revestido de $187 \pm 13 MPa$. Nota-se que estatisticamente não foi possível verificar mudança no valor do limite de resistência à fadiga, indicando que o revestimento não alterou o comportamento em fadiga do material.

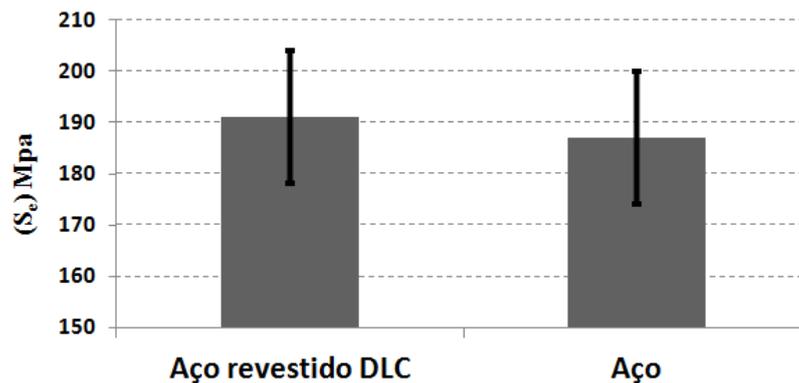


Figura 88: Limites de resistência à fadiga dos aços ABNT 8620 revestido por DLC e ABNT 8620 determinados pelo método up-and-down.

A não alteração no valor do limite de resistência a fadiga do aço SAE 8620 pode ser entendida como um ponto favorável em relação à aplicação do revestimento DLC. Isso é justificado, pois ao final do processo de deposição de alguns revestimentos bem difundidos

industrialmente, os materiais apresentam um elevado nível de tensões residuais trativas na superfície como na deposição de cromo duro ou carboneto de titânio. Essas tensões trativas contribuem para uma redução de vida de componentes mecânicos quando submetidos a carregamentos cíclicos, pois favorecem a nucleação e propagação de trincas [152].

Os corpos de prova revestidos por DLC podem apresentar uma distribuição de tensões residuais compressivas como esquematizado na Figura 89 [153]. O valor dessas tensões no revestimento pode variar em função do processo de deposição e da espessura da camada depositada com valores de tensões entre -0,5 a -12,5 GPa [154 a 156].

Estas tensões poderiam ter aumentado a vida do aço ABNT 8620 sob fadiga por induzir tensões compressivas na superfície do aço dificultado a iniciação e propagação de trincas, fato não observado. Isso pode estar relacionado à espessura do revestimento que variou bastante como indicado nas figuras 89, 90 e 92. Por existir uma relação direta entre espessura de camada, propriedades mecânicas e nível de tensões, a mesma não foi suficiente para promover o aumento de vida do material devido a ação das tensões compressivas que poderiam inibir ou retardar a nucleação de trincas por fadiga na superfície do material [157 a 160].

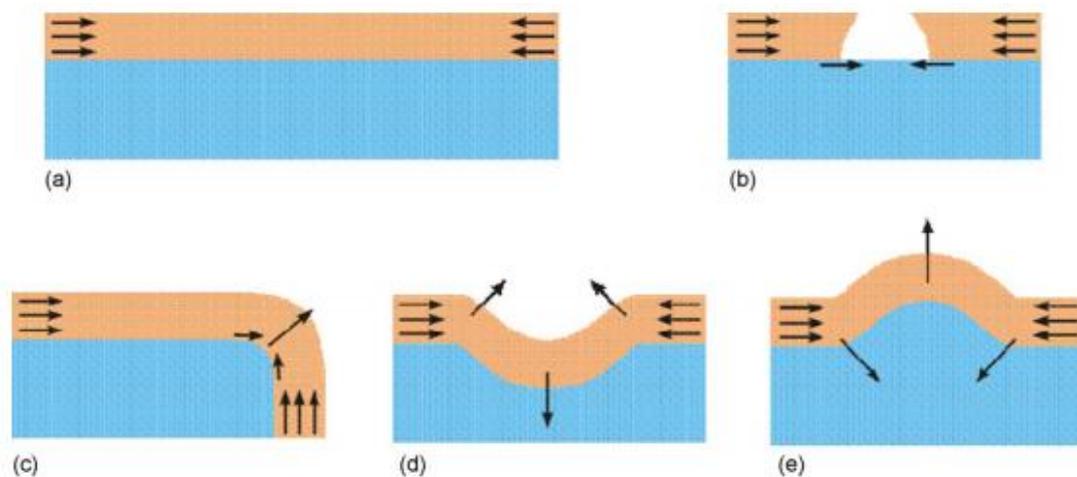


Figura 89: Esquema da distribuição de tensões residuais de compressão induzidas em uma superfície quando (a) revestimento em uma superfície plana e lisa, (b) incluindo um poro, (c) revestimento sobre uma borda, (d) em um vale e (e) em uma crista [153].

A espessura do filme DLC depositado sobre os corpos de prova variou em uma faixa de valores entre 3,7 μm , como indicado na Figura 90, até aproximadamente 1,2 μm Figura 91.



Figura 90: Superfície de fratura de um corpo de prova revestido por DLC.

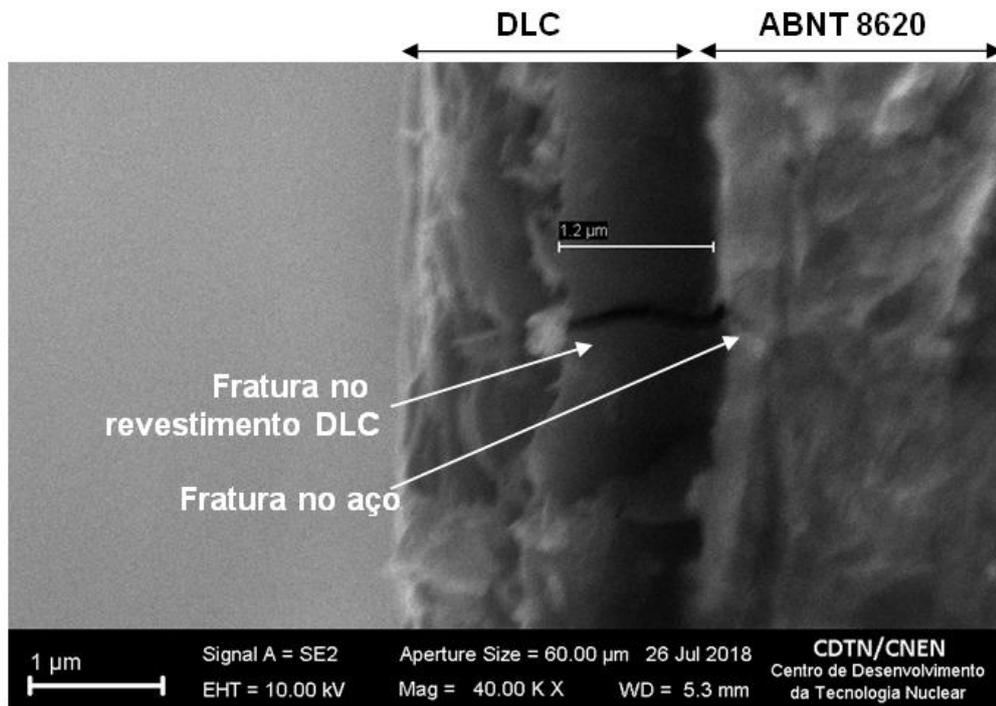


Figura 91: Fratura no revestimento DLC com ramificações para o substrato metálico detalhe (B) da Figura 92.

Estas imagens foram obtidas da secção transversal dos corpos de prova fraturados após os ensaios de fadiga. Uma possível baixa adesão do revestimento ao substrato metálico também poderia ser a causa para não alteração no valor do limite de resistência à fadiga, indicando que o

revestimento delamina-se logo nos primeiros ciclos de carregamento. De acordo com a literatura, essa fraca adesão poderia ser atribuída ao insuficiente bombardeamento iônico devido à baixa tensão de polarização no estágio inicial de deposição do revestimento [161]. Outra possibilidade seria a elevada dureza do revestimento em comparação ao substrato. A camada de DLC pode não ter acompanhado as deformações impostas ao substrato metálico durante os ciclos de tensão e, como consequência, ter sofrido uma série de fraturas em sua superfície. Essas microfaturas geradas durante os ciclos iniciais de carregamento podem ter provocado localmente o alívio das tensões residuais compressivas do revestimento, o que possivelmente inibiria seus efeitos na superfície do aço [153]. Na Figura 91 é possível observar uma fratura ocorrida no revestimento com ramificações para o substrato metálico. E na Figura 92 esta indicada à fratura total ocorrida após a falha do corpo de prova. A região de início de falha é mostrada no detalhe (B), as setas indicam o sentido de propagação da trinca. A nucleação de trincas de alguns corpos de prova provavelmente ocorreu em pontos de falha do revestimento semelhantes ao indicado na Figura 91, estas fraturas podem iniciar na superfície do revestimento ou na interface DLC/substrato [163]. Próximo à região de início de fratura indicada na Figura 92 foi realizado o perfil linear de composição química por EDS. Nesta análise, nota-se a queda no valor da concentração de carbono dentro do intervalo de aproximadamente 1,2 μm até o mesmo tornar-se constante, indicando de forma aproximada a espessura do revestimento, Figura 93.

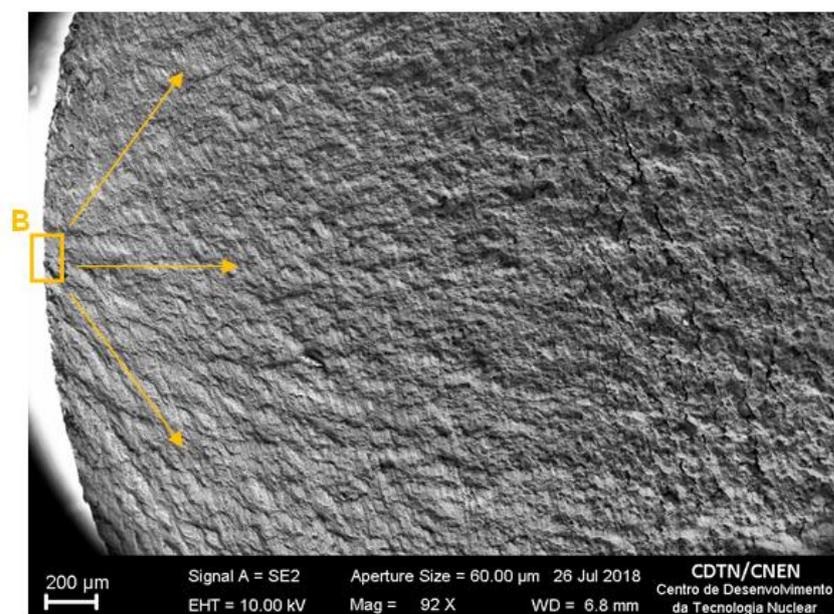


Figura 92: Superfície de fratura do corpo de prova revestido por DLC após os ensaios de fadiga. O detalhe (B) é indicado na Figura 91.

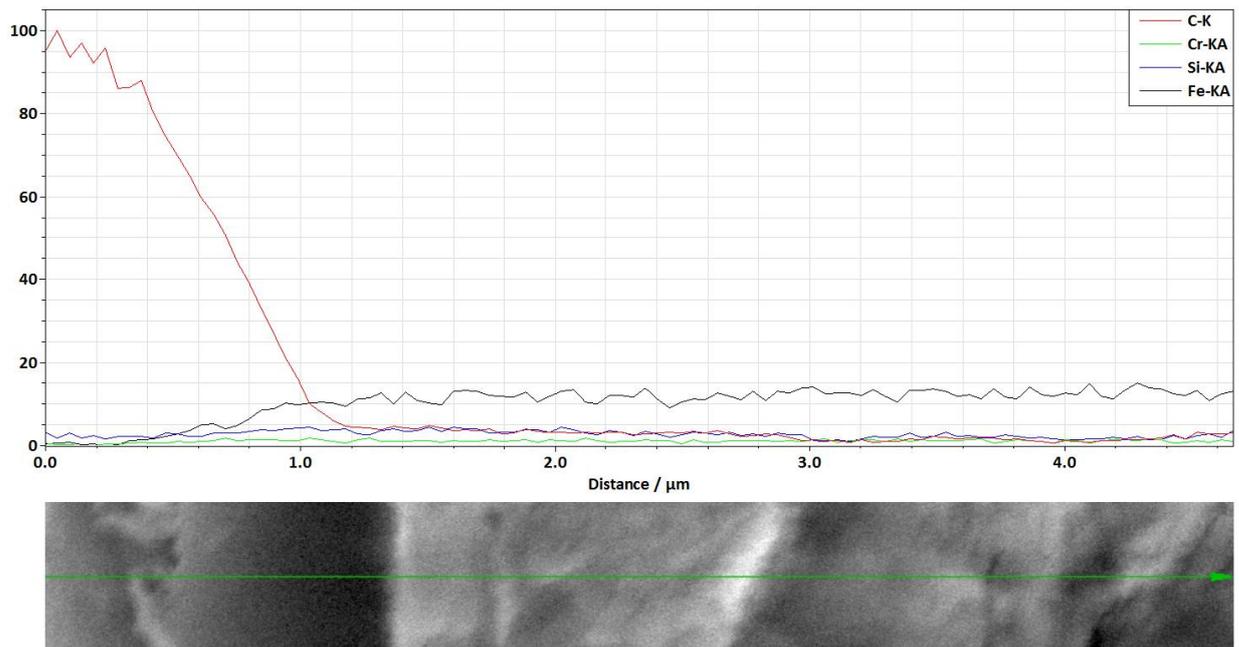
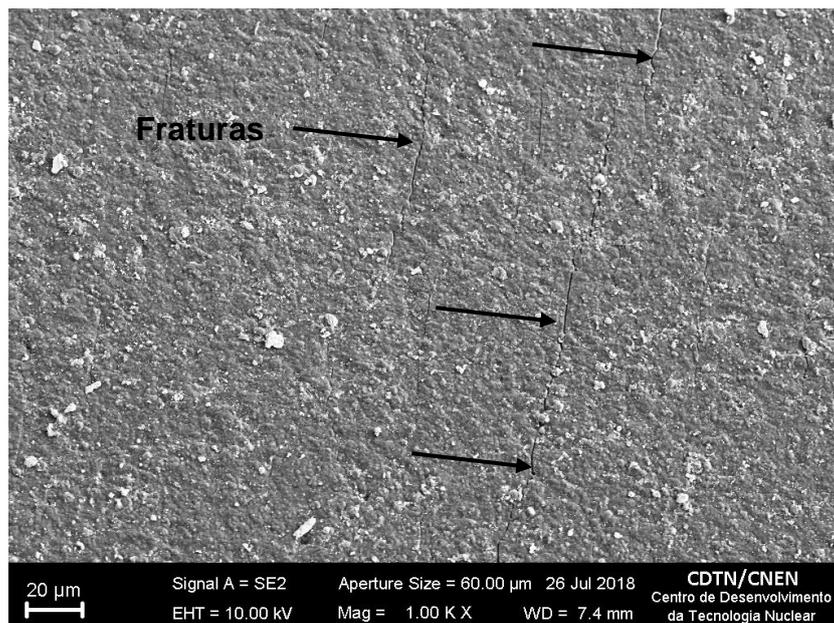
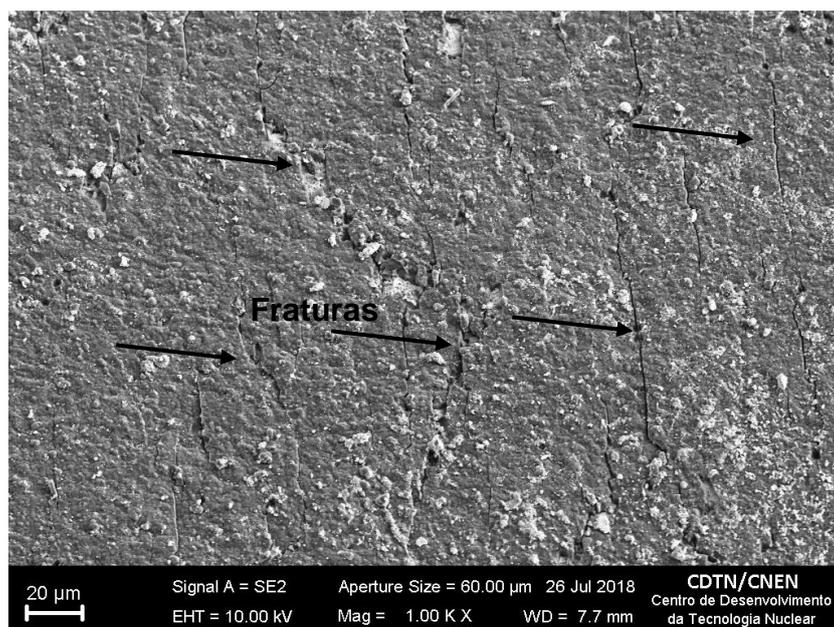


Figura 93: Análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) indicando a variação da concentração dos elementos C, Cr, Si e Fe da superfície de fratura de um corpo de prova revestido por DLC.

Na tentativa de determinar o início de fratura, sete corpos de provas foram escolhidos aleatoriamente e revestidos por DLC. Posteriormente, estes corpos de provas foram ensaiados com 1.000, 10.000, 100.000, 500.000, 1.000.000, 1.500.000 e 2.000.000 de ciclos com tensão alternada de 175 MPa. Após os ciclos de carregamento, a secção útil dos corpos de prova foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Foram observadas fraturas apenas nos corpos de prova ensaiados com 500.000 (Figuras 93a) e 1.500.000 de ciclos (Figura 94b). Para o corpo de prova testado até a censura (2.000.000 de ciclos) não foram observadas fraturas na superfície indicando que o revestimento pode ter acompanhado as deformações do substrato durante os ciclos de carregamento. Estes diferentes comportamentos podem indicar que a ocorrência de falha vai depender da natureza do revestimento depositado, tais como defeitos presentes no filme, adesão, nível de tensão do mesmo com o substrato metálico e espessura da camada. Todos estes fatores somados a aplicação de uma carga dinâmica externa podem influenciar diretamente no comportamento mecânico do filme provocando ou não a falha [1, 149, 158, 161, 164].



(a)



(b)

Figura 94: Fraturas na superfície dos corpos de prova revestidos por DLC após o ensaio de fadiga com tensão de 175 MPa em (a) 500.000 ciclos e (b) 1.500.000 ciclos.

Outro fator que poderia estar relacionado a não alteração do valor do limite de resistência à fadiga seria a presença de defeitos e/ou precipitados na microestrutura do aço SAE 8620. Estas estruturas geralmente não apresentam boa compatibilidade com a matriz metálica e dependendo da sua morfologia durante os cíclicos de carregamento poderiam agir como concentradores de tensões, onde, possivelmente, seria facilitada a nucleação e posterior propagação de trincas.

Tanto na Figura 95 para o material revestido, quanto na Figura 96 para o mesmo sem revestimento foram identificados precipitados próximos a região de início de falha.

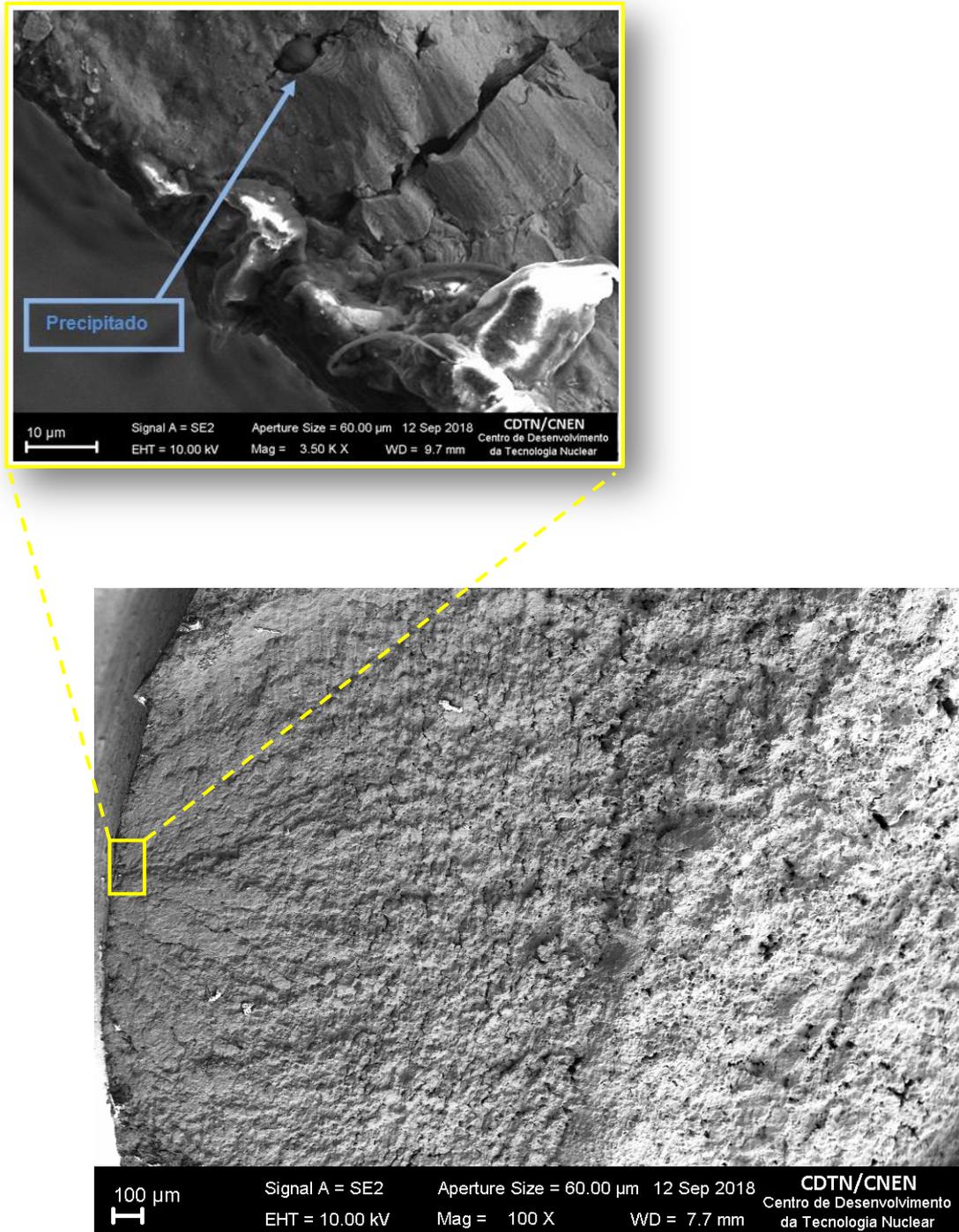


Figura 95: Fratura no corpo de prova de aço SAE 8620 revestido por DLC após ensaio de fadiga, no detalhe (A) um precipitado no aço próximo à região de início de falha.

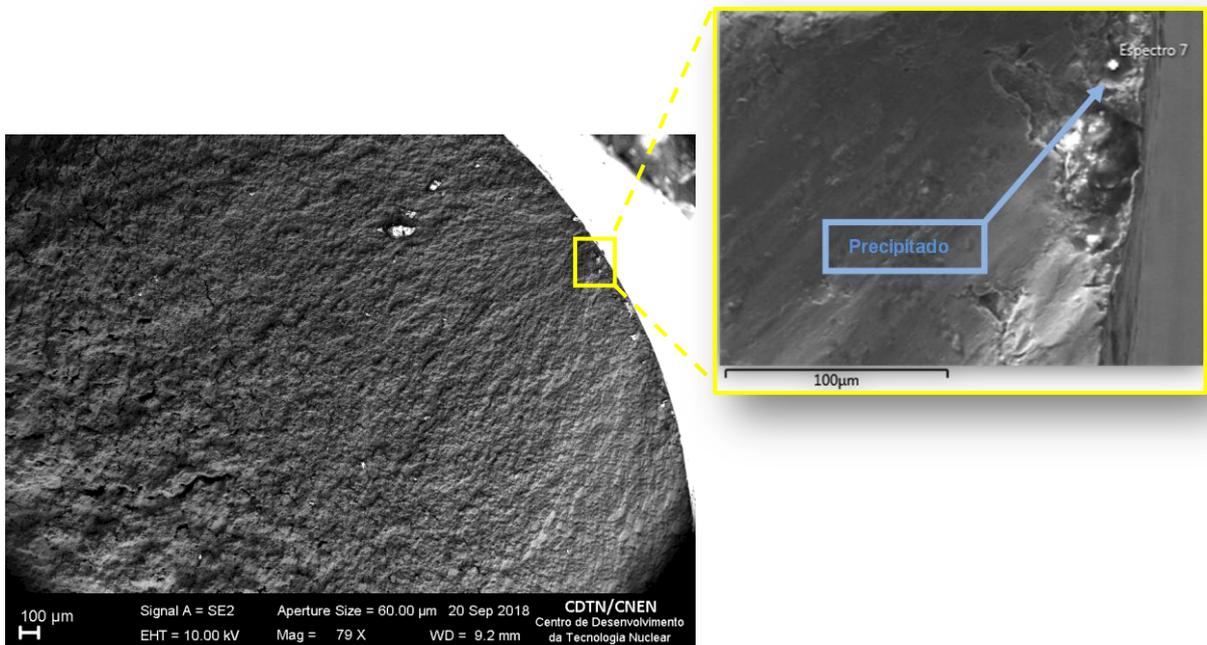


Figura 96: Fratura no corpo de prova de aço SAE 8620 após ensaio de fadiga, no detalhe (B) um precipitado próximo à região de início de falha.

Na Figura 97 é indicada a composição química do precipitado localizado próximo à região de falha no detalhe da Figura 96. A partir dos valores elevados de Fe e C indicados no espectro, ocorreu, provavelmente, a formação de um precipitado de carboneto de ferro. O mesmo pode ser formado a partir de soluções sólidas supersaturadas, onde os núcleos são formados, preferencialmente, nos defeitos da rede cristalina do material.

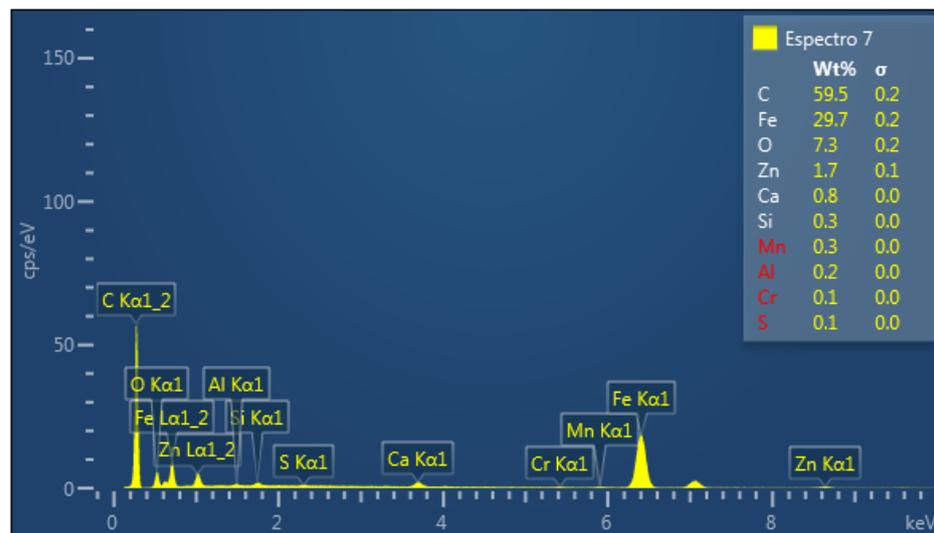


Figura 97: Espectro indicando à composição química de um precipitado próximo a região de falha do corpo de prova de aço SAE 8620 sem revestimento.

A nucleação desses precipitados ocorre em regiões de alta energia, tais como, deslocamentos, contornos de grão e falhas de empilhamento na matriz metálica [166, 167].

O efeito dessas discontinuidades dentro e/ou próximo à superfície do aço ABNT 8620 poderia ser mais expressivo em relação ao efeito do revestimento na superfície do aço, quando o mesmo é submetido a um ciclo de tensões. Estas discontinuidades ou precipitados quando submetidos a cargas cíclicas podem agir como concentradores de tensões, sendo pontos preferenciais para nucleação e, posterior propagação de trincas que provocarão a fratura e, conseqüentemente, a falha do material [167 a 171].

13. Conclusões

Neste estudo foi avaliado o comportamento à fadiga, corrosão e desgaste do aço estrutural ABNT 8620 revestido por Diamond like carbon. O aço revestido por DLC quando submetido a cargas cíclicas não sofreu alteração no limite de resistência a fadiga. O mesmo apresentou comportamento mecânico semelhante ao não revestido. Os efeitos da espessura do revestimento DLC para o tipo/nível de sollicitação mecânica estudada foi pouco relevante. Os efeitos da microestrutura do material como discontinuidades e precipitados podem ter sido mais significativos no processo de falha superando os efeitos da camada depositada.

A camada de DLC elevou a rugosidade do conjugado. A mesma promoveu uma redução significativa no coeficiente de atrito e redução na taxa de desgaste do material quando comparado ao aço ABNT 8620 sem revestimento. Esta melhora no comportamento tribológico pode estar associada à grafitização que pode ocorrer nas interfaces dos materiais revestidos, causada pelo aumento de temperatura durante os ensaios tribológicos, reduzindo a resistência ao cisalhamento nas interfaces DLC/DLC, DLC/aço e DLC/ óxido. Os óxidos formados durante o deslizamento e revestimento quando fragmentados agem como elementos abrasivos acelerando o processo de desgaste, porém os mesmos quando aderidos à superfície e paralelos ao plano de deslizamento podem inibir os sulcos.

Em relação ao comportamento eletroquímico ocorreu aumento do potencial de corrosão e queda no valor da densidade de corrente do aço revestido por DLC em comparação ao material não revestido. O revestimento promoveu também aumento nos valores de resistência a polarização em solução de NaCl 3,5%. Estes fatores contribuíram para a redução das taxas de corrosão tornando a superfície com caráter mais nobre. O revestimento é inerte, representa uma barreira física ao processo corrosivo.

Esta redução pode estar relacionada à estabilidade química do filme e, pelo mesmo impor uma barreira à ação dos íons presentes na solução. Isto é reforçado pela estrutura amorfa do revestimento que pode dificultar a movimentação dos íons e elétrons retardando e/ou inibindo a dissolução do metal.

A radiação gama provocou um aumento do nível de desordem da estrutura do filme, no entanto o comportamento eletroquímico não foi alterado com uma dose de 1 MGy, o mesmo manteve-se estável. Estes resultados convergem para um possível aumento da integridade estrutural do aço ABNT 8620 quando revestido por DLC, visando aplicações no setor nucleoeletrônico, porém mais pesquisas devem ser realizadas para complementar os resultados obtidos neste trabalho avaliando a estabilidade do filme na ação combinada dos fenômenos aqui estudados.

14. Sugestões para trabalhos futuros

O estudo desenvolvido poderá ser desdobrado em diversas frentes de pesquisa, como por exemplo: verificar os efeitos nos materiais quanto à tribocorrosão e corrosão-fadiga; avaliar a eficiência do filme em relação à blindagem da radiação; o comportamento tribológico do filme irradiado; a resistência do filme ao fenômeno de cavitação; verificar o comportamento tribológico com diferentes cargas em ambientes úmidos e contendo cloretos; o comportamento mecânico com diversas espessuras de DLC; a influência da radiação nas tensões residuais internas do filme; verificar a estabilidade térmica do revestimento; o comportamento eletroquímico com diferentes doses de radiação; a influência do filme DLC na geração de nêutrons térmicos no reator nuclear.

15. Referências

1. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering** , v. 37, p. 129-281, 2002.
2. Dowling, N. E. **Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture and fatigue**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice-hall, 2013. 830 p.
3. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**. Nace International. Disponível em :<<https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>>. Acesso em: 8 de Jul, 2016.
4. GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 353p.
5. DANKO, J. C, **Corrosion in the nuclear power industry**. Metals handbook. v. 13. West Conshohocken : ASTM, 1987. p. p. 927-984.
6. BULISCHEK, T. S.; ROOYEN D. V. Stress corrosion cracking of alloy 600 using the constant strain rate test. **National Association of Corrosion Engineers**, v.37, 597-607. 1981.
7. SCOTT, P. M. An Overview of materials degradation by stress corrosion in PWRs. In: Annual European Corrosion Conference of the European Federation of Corrosion, 12 – 16 de Set., 2004. **Proceedings...** Nice, 2004.
8. ELETRIC POWER RESEARCH INSTITUTE – EPRI. **Justification for extended weld overlay design life**. Topical report. San Jose 1991. (EPRI NP-7103-D)
9. MITEVA, R., TAYLOR, N. G. **General review of dissimilar metal welds in piping systems of pressurized water reactors, including WWER designs**. Petten: European Commission DG-JRC/IE, 2006. (EUR - 22469).
10. FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion engineering**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
11. PATHANIA, R. S.; MCILREE, R. R., HICKLING, J. Overview of PWSCC of Alloys 182/82 in PWRs. Fontevraud International Symposium, 5., 2002. **Proceedings...** Paris, 2002.

12. RAO, G.; MOFFATT, G., MCLREE, A. Metallurgical Investigation of Cracking in the Reactor Vessel Alpha Loop Hot Leg Nozzle to Pipe Weld at V.C. Summer Station. Fontevraud International Symposium, 5, 2002. **Proceedings**...Paris, 2002.

13. **Materials reliability program: alloy 182 pipe butt weld safety assessment for U.S. PWR plant designs.** Palo Alto: EPRI, 2005. (MRP-113).

14. JONES, R. H. **Stress-Corrosion cracking:** materials performance and evaluation. Materials Park: ASM International. 1993. p.135-190.

15. PATHANIA, R. S.; MCILREE, R.R.; HICKLING, J. Overview of PWSCC of Alloys 182/82 in PWRs. **Proceedings**... Fontevraud 5 International Symposium, France, 23-27 de Set., 2002

16. RAO, G., MOFFATT, G., MCLREE, A. Metallurgical investigation of cracking in the reactor vessel alpha loop hot leg nozzle to pipe weld at v.c. summer station. Fontevraud International Symposium,5, Paris, 23-27 de Set., 2002. **Proceedings**...Paris, 2002.

17. SOPPET, K.W.; SHACK, J. W. **Environmentally assisted cracking in light water reactors.** Washington: Argonne National Laboratory, 2007. (NUREG/CR-4667).

18. Eletronuclear. **Angra 1 PWR.** Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Portals/0/RIMAdAngra3/figura06.html>>. Acesso em: 21 out. 2017.

19. IBGE. **População no último censo.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/belo-horizonte/panorama>>. Acesso em: 21 out. 2017.

20. KITUNAI, Y., KOBAYASHI, H., Leakage of primary coolant at Mihama Unit 2 due to failure of SG tube. **Material Science**, v26, n.1p.12-16, 1991.

21. GOMES, P. T. V. **Contribuições para melhoria das metodologias de avaliação de choque térmico pressurizado em vasos de pressão de reatores PWR.** 2005. 132f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: IPEN, 2005.

22. PINTO, J. M. A. **Modelagem de testes acelerados com esforço aplicado em níveis em um estudo de fadiga mecânica.** 2004. 232 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: IPEN, 2004.

23. OLIVEIRA, H. M. S. **Avaliação numérica do comportamento à fratura de um protótipo de vaso de pressão de reator PWR submetido a choque térmico pressurizado.** 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte: CDTN, 2005.

24. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for alloy and structural alloy steel, sheet and strip, hot-rolled and cold-rolled**. West Conshohocken: ASTM, 2000. 4p. (ASTM -A-506).

25. CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 5. ed. New York, NY: John Wiley, 2000. 871p.

26. VAN VLACK, L. H., **Princípio de ciência e tecnologia dos materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

27. TERRONESA, M. Graphene and graphite nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, p.351-372, 2010.

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

29. CHOI, J. *et al.* Nitriding of high speed steel by bipolar PBII for improvement in adhesion strength of DLC films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 272, p. 357–360, 2012.

30. PODGORNIK, B, VIŽINTIN, J. Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings. **Diamond and Related Materials**, v.10, n.12, p. 2232–2237, 2001.

31. PENG, G. *et al.* Stress reduction mechanism of diamond-like carbon films incorporated with different Cu contents. **Thin Solid Films**, v. 640, p. 45-51, 2017.

32. FENG, Y.; TRAINER, D, J.; CHEN, K. Electrical properties of graphene tunnel junctions with high- κ metal-oxide barriers. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 50, n. 15, p.155101, 2017.

33. BAYRAK, O. *et al.* Effect of morphological state of graphene on mechanical properties of nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 8, p. 4037–4046, 2016.

34. JIANG,J.W. Strain engineering for mechanical properties in graphene nanoribbons revisited: the warping edge effect, **Journal of Applied Physics**, v.119, n. 23, 2016.

35. Disponível em: < <https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/portfolio/tecnologias-de-superficie/processos-a-base-de-pvd/sputtering-1/>> Acesso em: 15 jul. 2018.

36. ROINTAN, F. B. **Handbook of deposition technologies for films and coating**. Los Angeles: University of California, 2000. 887p.

37. GOTTARDI, G. *et al.* Plasma enhanced chemical vapor deposition of a-C:H films in CH₄-CO₂ plasma: Gas composition and substrate biasing effects on the film structure and growth process. **Thin Solid Films**, v.516, n. 12, p.3910-3918, 2008.
38. Forsich, C. *et al.* Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating. **Surface and Coatings Technology**, 341, pp. 86-92, 2014.
39. HADINATA, S. S. *et al.* Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel, and brass. **Thin Solid Films**, v. 529, p. 412-416, 2013.
40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard **Terminology Relating to Fatigue and Fracture testing**. West Conshohocken: ASTM, 2010. 23 p. (ASTM-E- 823-96)
41. PUFF, R. **Influência do processo de corte e acabamento superficial na fadiga de aço para molas planas**. 2015, 321f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2002.
42. BUCH, A. **Fatigue strength calculation**. Switzerland: Trans Tech Publications, c1988. 467p.
43. COLLINS, J. A. **Failure of materials in mechanical design: analysis, prediction, prevention**. 2 ed. New York: John Wiley, 1993. 654 p.
44. MANSUR, T. R. **Avaliação e desenvolvimento de modelos de determinação de acúmulo de danos por fadiga em um aço estrutural**. 2003. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
45. DIETER, G. E. **Metalurgia mecânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 653p.
46. PUCHI-CABRERA, E. S.; STAIA, M. H.; OCHOA-PÉREZ, E. A. Fatigue behavior of a 316L stainless steel coated with a DLC film deposited by PVD magnetron sputter ion plating. **Materials Science and Engineering A**, p. 527 498–508, 2010.
47. MORITA, T. *et al.* Effects of plasma carburizing and DLC coating on friction-wear characteristics, mechanical properties and fatigue strength of stainless steel. **Materials Science And Engineering A**, v. 558, p.349-355, 2012.
48. MORITA, T. *et al.* Effect of hybrid surface treatment composed of nitriding and DLC coating on friction-wear properties and fatigue strength of alloy steel. **Materials Science And Engineering A**, v. 661, p.105-114, 2016.
49. UEMATSU, Y. *et al.* Improvement of corrosion fatigue strength of magnesium alloy by multilayer diamond-like carbon coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 8, p.2778-2784, 2011.

50. Uematsu, Y.; Tokaji, K.; Takekawa, H. Fatigue. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 33, p. 607 2010.
51. BARAGETTI, S. *et al.* Fatigue behaviour of 2011-T6 aluminium alloy coated with PVD WC/C, PA-CVD DLC and PE-CVD SiO_x coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, n. 20-21, p.3078-3087, 2009.
52. COSTA, M.Y.P. *et al.* Fatigue behavior of PVD coated Ti–6Al–4V alloy. *International Journal of Fatigue*, v. 33, n. 6, p.759-765, 2011.
53. UEMATSU, Y. *et al.* Effect of interlayer thickness on fatigue behavior in a5052 aluminum alloy with diamond-like carbon/anodic-oxide hybrid coating. *Materials Transactions*, v. 56, n. 11, p.1793-1799, 2015.
54. KOVACD, H. *et al.* Fatigue crack growth behavior of DLC coated AISI 4140 steel under constant and variable amplitude loading conditions. *Surface & Coatings Technology*, v. 304, p.316-324, 2016.
55. TYLCZAK, J. H. **Abrasive wear**. Materials Park: ASM, 1992. p. 185-190, (ASM Handbook)
56. GAHR, K. H. Z. *Microstructure and Wear of Materials*. New York: Elsevier Science, 1987, (Tribology Series, 10).
57. STACHOWIAK, G. W.; BATCHERLOR, A. W. **Engineering tribology**. Amsterdam: Elsevier Science, 1993. 871p.
58. ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, v.24, n. 8, p. 981 – 988, 1953.
59. HUTCHINGS, I. M.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 2. ed. London: Butterworth-Heinemann, 2017. 273p.
60. LIU, E. *et al.* The effect of nitrogen on the mechanical properties of tetrahedral amorphous carbon films deposited with a filtered cathodic vacuum arc. *Surface & Coatings Technology*, v. 120–121, p. 601-606, 1999.
61. LIU, C. L. *et al.* In vitro electrochemical corrosion behavior of functionally graded diamond-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy. *Thin Solid Films*, v. 496, n. 2, p. 457- 462, 2006.
62. NURK, G. *et al.* Electrochemical properties of diamond-like carbon electrodes prepared by the pulsed laser deposition method. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.7, n. 7, p. 421–434, 2001.

63. RAMOS, B. C. *et al.* Diamond-like carbon electrochemical corrosion resistance by addition of nanocrystalline diamond particles for biomedical applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 259, p. 732-736, 2014.
64. PAPAKONSTANTINO, P. LEMOINE, P. Influence of nitrogen on the structure and nanomechanical properties of pulsed laser deposited tetrahedral amorphous carbon. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 2971, 2001.
65. J.F. Zhao, P. Lemoine, Z.H. Liu, J.P. Quinn, J.A. McLaughlin, J. Phys: Condens. Matter 12 9201, 2000.
66. M.T. Pham, K.R.M. Rao, I. Manna, E. Richter, J. Mater. Sci. Lett. 22 1099, 2003.
67. AZZI, M. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: role of interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 24, p. 3986-3994, 2010.
68. HATADA, R. Surface modification and corrosion properties of implanted and DLC coated stainless steel by plasma based ion implantation and deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 256, p.23-29, 2014.
69. MIKI, Y. *et al.* Residual stress measurement in DLC films deposited by PBIID method using Raman microprobe spectroscopy. **Surface & Coatings Technology**, v. 283, p. 274-280, 2015.
70. CASCHERA, D. *et al.* Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films. **Thin Solid Films**, v.519, n. 12, p.4087-4091, 2011.
71. XIAO, Y. *et al.* Residual stress and its effect on failure in a DLC coating on a steel substrate with rough surfaces. **Diamond & Related Materials**, v.66, p.23-35, 2016.
72. DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**, New York: Springer, 2010. 664p.
73. DALIBON, E. L. *et al.* Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v.255, p.22-2725, 2014.
74. KOVACI, H. *et al.* Influence of plasma nitriding treatment on the adhesion of DLC films deposited on AISI 4140 steel by PVD magnetron sputtering. **Journal of Adhesion Science & Technology**, v.31, n. 18, p.2015-2028, 2017.
75. LIU, E.; KWEK, H.W. Electrochemical performance of diamond-like carbon thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p.5201-5205, 2008.

76. DALIBÓN, E. L. *et al.* Plasma nitriding and dlc coatings for corrosion protection of precipitation hardening stainless steel. **Advanced Engineering Materials**, v. 18, n. 5, p.826-832, 2015.
77. OOHIRA, K. Characteristics and Applications of DLC films. **NTN TECHNICAL REVIEW**, n.77, 2009. p. 87-93.
78. Mang Theo, Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication. Edição: 1, Editora: Wiley-VCH, 2010.
79. Peter, S. ; Günther, M. ; Hauschild, D. ; Grambole, D. ; Richter, F. Mid-frequency deposition of a-C:H films using five different precursors , Vacuum, Vol.85(4), pp.510-513, 2010-
80. SILINSKAS, M. *et al.* Hydrogen influence on the structure and properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by direct ion beam. **Thin Solid Films**, v.516, n. 8, p.1683-1692, 2008.
81. HORIUCHIA, T. *et al.* DLC coatings OA 01 P2009-245 evaluation of adhesion strength and wear resistance of DLC films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, Suppl. 1, p. 188-195, 2010.
82. OHANA, T. *et al.* Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 11-12, p. 2211–2215, 2004.
83. DALIBON, E. L. *et al.* Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 255, p. 22-27, 2014.
84. LEE, K. R. Structural dependence of mechanical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by RF plasma-assisted chemical vapour deposition. **Thin Solid Films**, v. 308 / 309, p. 263- 267, 1997.
85. DAMASCENO, J. C. *et al.* Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates. **Surface and Coatings Technology**, v. 133, p. 247-252, 2000.
86. HATADA, R. *et al.* Surface modification and corrosion properties of implanted and DLC coated stainless steel by plasma based ion implantation and deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 256, p.23-29, 2014.
87. PÍSAŘÍK, P. *et al.* Antibacterial, mechanical and surface properties of Ag-DLC films prepared by dual PLD for medical applications. **Materials Science And Engineering: C**, v. 77, p. 55-962, 2017.
88. ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D: applied physics**, v.39, n. 18, p. 311-327, 2006.

89. LOH, O. *et al.* Carbon-carbon contacts for robust nanoelectromechanical switches **Advanced Materials**, v.24, n.18, p. 2463-2468, 2012.
90. RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K. Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings. In: **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**, Springer, New York, 2008. p. 155-200.
91. HILBERT, J. *et al.* Experimental and simulation-based investigation of the thermal stability of silicon oxide-doped diamond-like carbon. **Tribology and Lubrication Technology**, v.70, n. 3, p. 20, 2014.
92. AL-AZIZI, A. A. *et al.* Surface structure of hydrogenated diamond-like carbon: origin of run-in behavior prior to superlubricious interfacial shear. **Langmuir**, v.31, n.5, p. 1711-1721, 2015.
93. SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: UFMG, 1981.121p.
94. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Enori Gemelli. 2001.
95. FONTANA, M. G., GREENE N. D. **Corrosion engineering**. 2. ed. New York - McGraw-Hill, 1978. 465 p. (McGraw-Hill series in materials science and engineering).
96. SCHMITT, G. Y ROTHMANN, B. Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen- free carbon dioxide solutions; part I. kinetics of the liberation of Hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution. **CO2 Corrosion in oil and gas production NACE**, Houston, v. 163, p. 54, 1984.
97. GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183p.
98. NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. 2. ed. Rio De Janeiro: Interciência, 1998. 178p.
99. HAGIHARA K. *et al.* Crystal-orientation-dependent corrosion behaviour of single crystals of a pure Mg and Mg-Al and Mg-Cu solid solutions, **Corrosion Science**, v.109, p. 68-85, 2016.
100. PAULA, R. G.; FIGUEIREDO, C. A.; MORAGA. G. A. The effect of zinc addition in stress corrosion cracking initiation in nickel alloy 600 in simulated PWR primary water. INTERCORR, 2010. **Proceedings...**Fortaleza: Associação Brasileira de Corrosão, 2010.
101. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. 166p.
102. SHREIR, L. L. **Corrosion**. v. 2. Corrosion control. Oxford: Butterworth Heinemann, 1976. p.1-80 .

103. Syazwan M. **Electrochemical corrosion behaviours of aisi 304 austenitic stainless steel in 3.5 wt. % nacl solutions at different ph.** Perlis: CEGeoGTech, 2018.
104. FRANKEL, G. S. **Pitting corrosion.** ASM Handbook, v. 13A. Ohio: ASM International, 2003. p. 236–241.
105. PAPAKONSTANTINOOU, P. *et al.* Evaluation of corrosion performance of ultra-thin Si-DLC overcoats with electrochemical impedance spectroscopy. **Diamond And Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p.1124-1129, 2002.
106. CAPOTE, G.; CAPOTE, A.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Deposition of hard, adherent and corrosion resistant dlc coatings using a Pulsed-DC PECVD system with an active screen. In: International Conference on Plasma Assisted Technologies, 11. 2018. **Proceedings...** Abu Dhabi: ICPAT, 2018. 201 p.
107. IKEYAMA, M. et al. Effects of Si content in DLC films on their friction and wear **properties** **Surface and Coatings Technology**, v.191, n.1, 38, 2005.
108. SILVA, SABRINA NEVES DA. **Estudo da corrosão no solo de aços para dutos protegidos catodicamente.** 2007. 80 f. Mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre: UFRGS, 2007.
109. CAPOTE, G.; MASTRAPA, G. C.; OLAYA, J. J. Wear and corrosion resistance of DLC coatings deposited on AISI 304 and AISI 1020. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v.35, n. 1, p.134-141, 2014.
110. VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Tech.**, v.143, p.481-485, 2003.
111. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard test method for wear testing with a pin-on-disc apparatus.** 2010. 12p. (ASTM- G-99-05)
112. Bhushan, B. **Tribology: friction, wear and lubrication.** New York: RCR Press, 2000.
113. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **Testing of metals: rotating bar bending fatigue test.** 1975. 4p. (DIN -50113)
114. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.** v. 03.02. West Conshohocken : ASTM, 1997. (ASTM- G -59)

115. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements**. v.03.02, West Conshohocken: ASTM, 1999. (ASTM- G -106)
116. RODRIGUES JR. A. A. **Irradiadores industriais e sua radioproteção**. Maringá: Edição do Autor, 2014. 208 p.
117. BERNAL, R. A. *et al.* Influence of chemical bonding on the variability of diamond-like carbon nanoscale adhesion. **Carbon**, v. 128, p.267-276, 2018.
118. JACOBS, T. D. B. *et al.* The Effect of atomic-scale roughness on the adhesion of nanoscale asperities: a combined simulation and experimental investigation. **Tribology Letters**, v. 50, n. 1, p.81-93, 2013.
119. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for alloy and structural alloy steel, sheet and strip, hot-rolled and cold-rolled**. West Conshohocken: ASTM, 2000. 4p. (ASTM - A-506)
120. OKUBO, H.; TADOKORO, C.; SASAKI, S. Tribological properties of a tetrahedral amorphous carbon (ta-C) film under boundary lubrication in the presence of organic friction modifiers and zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP). **Wear**, v. 332-333, p.1293-1302, 2015.
121. HOLMBERG, K. *et al.* Friction and wear of coated surfaces: scales, modelling and simulation of tribomechanisms. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 4-7, p.1034-1049, 2007.
122. BHOWMICK, S.; BANERJI, A.; ALPAS, A.T. Tribological behavior of Al-6.5%, -12%, -18.5% Si alloys during machining using CVD diamond and DLC coated tools. **Surface & Coatings Technology**, v.284, p. 353-364, 2015.
123. BHUSHAN, B. **Introduction to tribology**. New York: John Wiley & Sons, 2002. 748p.
124. FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
125. FENG, X. *et al.* Comparison of mechanical behavior of TiN, TiNC, CrN/TiNC, TiN/TiNC films on 9Cr18 steel by PVD. **Applied Surface Science**, v. 422, p.266-272, 2017.
126. VEVERKOVA, J.; HAINSWORTH, S.V. Effect of temperature and counterface on the tribological performance of W-DLC on a steel substrate. **Wear**, v. 264, n. 7-8, p.518-525, 2008.
127. DING, X. Z.; ZENG, X. T. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, n. 5-6, p.1372-1376, 2005.

128. BRYANT, P.j.; GUTSHALL, P.I.; TAYLOR, L.h.. A study of mechanisms of graphite friction and wear. *Wear*, [s.l.], v. 7, n. 1, p.118-126, jan. 1964.
129. BERMAN, D.; ERDEMIR, A.; SUMANT, A. V. Graphene: a new emerging lubricant. **Materials Today**, v. 17, n. 1, p.31-42, 2014.
130. BRYANT, P.J.; GUTSHALL, P.L.; TAYLOR, L.H. A study of mechanisms of graphite friction and wear. **Wear**, v. 7, n. 1, p.118-126, 1964.
131. ADLIENĖ, D. *et al.* Radiation induced changes in amorphous hydrogenated DLC films. **Materials Science And Engineering B**, v. 152, n. 1-3, p.91-95, 2008.
132. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Commun**, v. 143, p. 47-57, 2007.
133. SAFIBONAB, B. Improving the surface properties of multi-walled carbon nanotubes after irradiation with gamma rays. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 2, p. 766-773, 2011.
134. XU, Z. *et al.* Nano-structure and property transformations of carbon systems under γ -ray irradiation: a review. **RSC Advances**, v. 3, p. 10579-10597, 2013.
135. CAMPBELL, B. Lattice damage caused by the irradiation of diamond. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, sect. A, v. 476, p.680–685, 2002.
136. KWON, J; MOTTA, A. T. Gamma displacement cross-sections in various materials. **Annals of Nuclear Energy**, v. 27, n. 18, p.1627-1642, 2000.
137. ZHANG, T.f. *et al.* Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti6Al4V substrates. **Surface And Coatings Technology**, v. 273, p.12-19, 2015.
138. HERTSYK, O. M. *et al.* Influence of Alloying on the Corrosion Resistance of Bulk Amorphous Alloys Based on Iron. **Materials Science**, v. 53, n. 3, p.330-336, nov. 2017.
139. HERTSYK, O. M. *et al.* Influence of Alloying on the Corrosion Resistance of Bulk Amorphous Alloys Based on Iron. **Materials Science**, v. 53, n. 3, p.330-336, nov. 2017.
140. ZOHDI, H. *et al.* Corrosion performance and metal ion release of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys under simulated body fluid conditions. **Materials Letters**, v. 94, p.193-196, mar. 2013.
141. BAKARE, M.s. *et al.* Corrosion behaviour of crystalline and amorphous forms of the glass forming alloy Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 527, p.210-218, jun. 2012.

142. MAGUIRE, P. D. et al. Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires. **Diamond and Related Materials**, 14, p.1277–1288, 2005.
143. JACOB, W.; MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Applied Physics Letters**, v. 63, p.1771, 1993.
144. BOBZIN, K. et al. Behavior of DLC coated low-alloy steel under tribological and corrosive load: effect of top layer and interlayer variation. **Surface & Coatings Technology**, v. 215, p. 110–118, 2013.
145. MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. New York: Springer, 2010. 302p.
146. KHUN, N. W.; Liu, E.; Zeng, X. T. Corrosion of N doped DLC thin films in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 2158–2164, 2009.
147. BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, p.1073-1082, 1996.
148. NERY, R. P. O. S.; BONELLI, R. S.; CAMARGO, S. S.. Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p.5472-5477, 2010.
149. YATSUZUKA, M.; TATEIWA, J.; UCHIDA, H. Evaluation of pinhole defect in DLC film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition. **Vacuun**, v. 80, n. 11-12, p. 1351-1355, 2006.
150. VOLLHARDT, P. K.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 1416p.
151. WANG, L.; SU, J. F.; NIE, X. Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p.1599-1605, 2010.
152. RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; HOLMBERG, K. Three dimensional stress analysis of TiN, DLC and MoS₂ coated contacts by 3D FEM modelling. In: The European Conference on Tribology, 6. 2007. **Proceedings ... Slovenia**, 2007, p. 12–15.
153. HOLMBERG, K. *et al.* Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour. **Wear**, v. 267, n. 12, p.2142-2156, 2009.
154. GUPTA, P. ; MELETIS, E. I. Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a-C:H films. Part II. Multinanolayers. **Tribology International**, v. 37, p. 1031–1038, 2004.

155. BHUSHAN, B. Chemical, mechanical and tribological characterization of ultrathin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments, **Diamond and Related Materials**, v.8, p. 1985–2015, 1999.
156. SCHARF, T. W.; SINGER, I. L. Monitoring transfer films and friction instabilities with in situ Raman tribometry. **Tribology Letters**, v. 14, n.1, p. 3–8, 2003.
157. LIN, Y. *et al.* Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress. **Surface & Coatings Technology**, v. 320, p.7-12, 2017.
158. XU, Z. Y. *et al.* Numerical and experimental study of residual stress of multilayer diamond-like carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition. **IEEE Transactions. Plasma Science**, 40, p. 2261-2266, 2012.
159. W. Zhang, A. Tanaka, B.S. Xu, Y. Koga Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application *Diam. Relat. Mater.*, 14, pp. 1361-1367 (2005).
160. ZHANG, W. *et al.* Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application. **Diamond And Related Materials**, v.14, p. 1361-1367, 2005.
161. CHANG, C. L.; WANG, D. Y. Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates. **Diamond And Related Materials**, v. 10, n. 8, p.1528-1534, 2001.
162. Morita, T. *et al.* Effect of hybrid surface treatment composed of nitriding and DLC coating on friction-wear properties and fatigue strength of alloy steel. **Materials Science & Engineering A**, v.661, p. 105-114, 2016.
163. BARAGETTI, S. *et al.* Fatigue behaviour of 2011-T6 aluminium alloy coated with PVD WC/C, PA-CVD DLC and PE-CVD SiO_x coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 20-21, p. 3078-3087, 2009.
164. UEMATSU, Y.; TOKAJI, K.; TAKEKAWA, H. Effect of thick DLC coating on fatigue behaviour of magnesium alloy in laboratory air and demineralised water Uematsu. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v.33, n.9, p.607-616, 2010.
165. KARASEOV, P. A. *et al.* Influence of ion irradiation on internal residual stress in DLC films. **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B**: v. 268, n. 19, p.3107-3110, 2010.
166. NES, E. Mechanism of Repeated Precipitation on Dislocations. **Acta Metallurgical**, v. 22, n. 1, p. 81-87, 1974.

167. PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., SHERIF, M. Y. **Phase transformations in Metals and Alloys. 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 2009, 500 p.**
168. FEKIRINI, H, *et al.* Effect of precipitate–precipitate interaction on residual stress in welded structure. **Computational Materials Science**, v. 65, p.207-215, 2012.
169. DIXON, B.; BARTER, S.; MAZEIKA, R. Quantification of the fatigue severity of porosity in aluminium alloy 7050-T7451 thick plate. **International Journal Of Fatigue**, v. 114, p.217-225, 2018.
170. DENG, D. FEM prediction of welding residual stress and distortion in carbon steel considering phase transformation effects. **Materials and Design**, v.30, p. 359-366. 2009.
171. LAMBRI, O. A. *et al.* Defect's interaction processes in deformed high purity polycrystalline molybdenum at elevated temperatures. **Journal of Nuclear Materials**, v. 453, n. 1-3, p.1-7, 2014.