

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Rafael Parra Ribeiro

**EFEITO DO TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO A PLASMA NA PRODUÇÃO DE
UMA BICAMADA $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$**

SOROCABA

2017

Rafael Parra Ribeiro

**EFEITO DO TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO A PLASMA NA
PRODUÇÃO DE UMA BICAMADA $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em ciência e engenharia de interfaces, sob a orientação da Prof.^a Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

Sorocaba

2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Ribeiro, Rafael Parra.

Efeito do tratamento de oxidação a plasma na produção de uma bicamada $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ / Rafael Parra Ribeiro, 2017.
109 f.: il.

Orientador: Elidiane Cipriano Rangel.

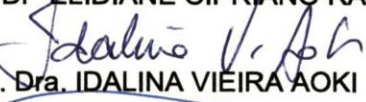
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru, 2017.

1. Aço-carbono. 2. Oxidação. 3. Plasma. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RAFAEL PARRA RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de agosto do ano de 2017, às 13:30 horas, no(a) Anfiteatro da UNESP - Câmpus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^a Dr^a ELIDIANE CIPRIANO RANGEL - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Profa. Dra. IDALINA VIEIRA AOKI do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JUNIOR do(a) Departamento de Física Teórica e Experimental / UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RAFAEL PARRA RIBEIRO, intitulada **Efeito do Tratamento a Plasma na Resistência à Corrosão do Aço Carbono**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^a Dr^a ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Profa. Dra. IDALINA VIEIRA AOKI


Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JUNIOR

A banca solicita a alteração do título do trabalho para

"Efeito do Tratamento de Oxidação a Plasma na Produção de uma Bicamada S_iO_x/S_iO_2 "

*Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão
e meu avô Sergio Parra (in memorian).*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca desistir de mim.

Aos meus pais Rosângela e Silas e ao meu irmão Rodrigo, por todo o apoio e carinho.

À minha orientadora Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, por toda disposição, atenção e confiança.

À Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel, por todo apoio e dedicação, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino Cruz, por todo o apoio e ensinamentos.

Aos Profs. Steven e Bortoleto, pelos ensinamentos transmitidos.

À Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes (Malu), pelo apoio e orientação no estágio docência.

À Dra. Daniela Branco Tavares, por me apresentar ao LaPTec.

Aos colegas de mestrado e doutorado (Lívia, Fábio, Thaís, Michel, Diego, Norma, César, Rosana, Ricardo, Renato, Felipe, Lucas), por todos os ensinamentos e companheirismo.

Aos técnicos do LaPTec, Sandro, Jéssica e Jamille, pelas ajudas nas análises.

Aos alunos de IC, Felipe e Guilherme, pela ajuda e a amizade.

Aos companheiros da UFSCar (Profa. Dra. Adriana, Janine, Bárbara, Daniel, Uanderson) pelas experiências compartilhadas.

Aos Srs. Evandro Martin Lanzoni e Carlos Alberto Rodrigues Costa do laboratório LNNano/CNPEM pela realização das análises de AFM.

À Bruna Pomim Massucato do laboratório LNNano/CNPEM pela realização das análises de XPS.

Ao LCS/LNNano/CNPEM (Campinas-SP, Brasil) pelo uso do microscópio de força atômica, AFM Park NX10.

Ao LMN/LNNano/CNPEM (Campinas-SP, Brasil) pelo uso do espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X, XPS Thermo Scientific K-Alpha.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À FAPESP pelo auxílio financeiro e equipamentos.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho e minha formação, ficam aqui meus sinceros agradecimentos.

“O Homem nada sabe, mas é chamado a tudo conhecer”.

Hermes Trismegistus

RIBEIRO, R.P. **Efeito do Tratamento de Oxidação a Plasma na Produção de uma Bicamada $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$** . 2017. 109 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Sorocaba, 2017.

RESUMO

Devido às suas propriedades mecânicas, soldabilidade e baixo custo, o aço carbono é um material amplamente utilizado nos mais diversos setores. Entretanto, o aço carbono é facilmente oxidado quando exposto ao ambiente. Para evitar esse problema, alguns trabalhos sugerem o desenvolvimento de revestimentos protetivos utilizando técnicas de deposição a plasma baseadas no composto hexametildisiloxano, HMDSO. A partir deste composto pode-se obter desde estruturas organosilicones até as inorgânicas pela alteração dos parâmetros de deposição. Revestimentos tipo óxido de silício são mais resistentes à corrosão que os organosilicones, porém sua estabilidade física é menor. Com o objetivo de associar as propriedades favoráveis de ambos os tipos de revestimentos, investigou-se, no presente trabalho, a possibilidade de revestir o aço carbono com sistemas bicamadas $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ através da combinação de metodologia de deposição e oxidação em plasmas de baixa pressão. Para tanto, filmes do tipo $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ foram depositados a plasma de mistura de HMDSO (70%), O_2 (20%) e Ar (10%) excitado por radiofrequência (150 W). A pressão total da atmosfera de deposição foi de 20 Pa. Os filmes foram depositados por 30 min e, posteriormente, expostos a plasmas de O_2 (3,3 Pa, 10-300 W, 60 min) com o objetivo de criar uma camada superficial inorgânica. Foram investigados os efeitos da potência de excitação do plasma de O_2 na espessura de camada, estrutura química e composição elementar das amostras. Avaliou-se também o efeito da potência do plasma de oxidação nas propriedades de barreira do revestimento depositado sobre aço carbono. Filmes como-depositados foram caracterizados como organosilicones. A exposição ao plasma de oxigênio foi observada remover hidrogênio, carbono e grupos metil da estrutura transformando-a em óxido de silício, sendo, todavia, o grau de conversão e a espessura da camada convertida fortemente dependentes da potência do plasma de oxidação. A resistência do sistema preparado sobre o aço carbono à corrosão foi observada depender da espessura final da camada e também da conectividade da estrutura convertida em sílica mais que do grau de conversão. A condição de tratamento eleita como ótima neste trabalho foi a conduzida com 50 W de potência por criar

uma camada superficial inorgânica fina, compacta, com uma estrutura superficial similar a da sílica além de preservar a espessura do filme e aumentar as propriedades de barreira do sistema.

Palavras-chave: Aço carbono. Resistência à corrosão. $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. SiO_x . PECVD. Oxidação a plasma.

RIBEIRO, R.P. **Effect of Plasma Oxidation Treatment on Production of a $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ Bilayer**. 2017. 109 p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials)- UNESP, Sorocaba, 2017.

ABSTRACT

Due to its mechanical properties, welding and low cost, carbon steel is a material widely used in several sectors. However, carbon steel is easily oxidized when exposed to the environment. To avoid this problem, some work suggests the development of protective coating using plasma deposition techniques based on the compound hexamethyldisiloxane, HMDSO. From this compound it is possible to obtain from organosilicones structures to inorganic by changing the parameters of deposition. Silicon oxide type coatings are more resistant to corrosion than organosilicones, but their physical stability is lower. With the objective of associating the favorable properties of both types of coatings, the present work investigated the possibility of coating the carbon steel with $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ bilayer systems through the combination of deposition and oxidation methodology in low pressure plasmas. For that, $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films were deposited in a mixture plasma of HMDSO (70%), O_2 (20%) and Ar (10%) excited by radiofrequency (150 W). The total pressure of the atmosphere of deposition was 20 Pa. The films were deposited for 30 min and subsequently exposed to O_2 plasmas (3.3 Pa, 10-300 W, 60 min) to create an inorganic surface layer. The effects of the excitation power of the O_2 plasma on the layer thickness, chemical structure and elemental composition of the samples were investigated. The effect of the oxidation plasma power was also evaluated in the barrier properties of the coating deposited on carbon steel. As-deposited films were characterized as organosilicones. Exposure to oxygen plasma was observed to remove hydrogen, carbon and methyl groups from the structure transforming it into a silicon oxide, however, the degree of conversion and the thickness of the converted layer is strongly dependent on the power of the oxidation plasma. The corrosion resistance of the system prepared on carbon steel was observed to depend on the final thickness of the layer and also on the connectivity of the structure converted to silica rather than the degree of conversion. The treatment condition chosen as optimal in this work was the one conducted with 50 W of power by creating a thin, compact, inorganic surface layer with a silica-like surface structure in addition to preserving the film thickness and increasing the barrier properties of the system.

Keywords: Carbon steel. Corrosion resistance. $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. SiO_x . PECVD. Plasma oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática de uma célula eletroquímica típica.	24
Figura 2- Representação esquemática dos diferentes tipos de corrosão.	27
Figura 3- Representação da célula de corrosão formada na superfície do aço carbono exposta à atmosfera.	32
Figura 4- Esquema de um reator de plasma do tipo diodo.	35
Figura 5- Representação do processo de pulverização catódica. (a) Um íon de gás inerte atinge a superfície de um material. (b) Pela transferência de momento, o íon consegue desalojar um átomo do material, que é expelido para a fase plasma.	38
Figura 6- Representação dos mecanismos presentes na ablação química. (a) Uma espécie reativa alcança a superfície e (b) se liga quimicamente a um átomo do material formando (c) um composto volátil. (d) Também é possível a incorporação de uma espécie reativa em uma vacância na superfície do material.	39
Figura 7- Representação do processo de deposição por PECVD. (a) Atmosfera contendo etileno (C_2H_4), argônio (Ar) e elétrons livres. (b) Início do plasma. (c) Reação entre os fragmentos orgânicos e a superfície do substrato. (d) Deposição do filme polimerizado a plasma.	42
Figura 8- Representação esquemática do sistema de tratamento a plasma utilizado neste trabalho.	48
Figura 9- Disposição das amostras no eletrodo inferior do reator.	50
Figura 10- Esquema do sistema utilizado para a criação do degrau utilizado na medida de espessura por perfilometria.	51

Figura 11- (a) Espectros de transmitância do substrato (PA 6), do filme como-depositado e das amostras tratadas em plasmas de oxigênio de diferentes potências. (b) Destaque do mesmo espectro na região da banda de absorção do grupo metilsilil ($1240-1280\text{ cm}^{-1}$)..... 54

Figura 12- (a) Componentes do ajuste do pico de estiramento assimétrico Si-O da amostra tratada em plasma de 100 W de potência do sinal de excitação. (b) Ilustração dos grupos Si-O_4 e SiO_x , onde R= C, Si ou O. 59

Figura 13- Densidade relativa de grupos Si-O_4 e SiO_x nas amostras em função da potência do plasma de oxidação. As grandezas correspondentes para o filme como-depositado são representadas pelas linhas pontilhada e tracejada, respectivamente. 60

Figura 14- Densidade relativa de grupos Si-OH nas amostras em função da potência do plasma de oxidação. A grandeza correspondente para o filme como-depositado é representada pela linha pontilhada. 61

Figura 15- (a) Proporções atômicas de C, O e Si em função de P derivadas das análises (a) XPS e (b) EDS. As proporções atômicas dos elementos encontrados no filme como-depositado são representadas em 0 W..... 63

Figura 16- Representação esquemática das espessuras de camada, inferidas pela união dos resultados obtidos por XPS, EDS e FTIR, para as amostras tratadas com plasma de O_2 com potências de (a) 10 a 50 W, (b) 100 W e (c) 200 e 300 W..... 64

Figura 17- Picos de alta resolução Si 2p com as componentes utilizadas nos ajustes. Estão presentes os picos para o filme como-depositado e as amostras tratadas com plasma de O_2 com potências de 10, 50 e 300 W. Também estão presentes os valores percentuais da área de cada componente, que é relacionada com um tipo de ligação. 65

Figura 18- (a) Estrutura química do polidimetilsiloxano convencional, PDMS, onde n é o número de unidades de repetição; (b) representação da estrutura do filme polimerizado a plasma a partir de mistura contendo HMDSO, O_2 e Ar. (c) Estrutura química do óxido de silício amorfo..... 66

Figura 19- Espessura da camada e taxa de remoção de material em função da potência do plasma de oxidação. A faixa de valores de espessura do filme como depositado é representada entre as linhas pontilhadas.....	70
Figura 20- (a) Micrografia de elétrons secundários e (b) perfil topográfico em 3D para o aço carbono sem revestimento.....	75
Figura 21- (a) Micrografia de elétrons secundários e (b) perfil topográfico em 3D para o filme como-depositado.	75
Figura 22- Micrografia de elétrons secundários (esquerda) e perfis topográficos em 3D (direita) das amostras tratadas em plasmas de oxidação com diferentes potências.....	76
Figura 23- Rugosidade quadrática média das amostras derivadas dos perfis topográficos gerados por AFM em função da potência do plasma de oxidação. Também são apresentados os valores de rugosidade para o filme como-depositado e para o aço carbono sem revestimento.	80
Figura 24- Valores de ângulo de contato para a água destilada em função da potência de excitação do plasma de O ₂ . Também estão presentes os valores para o filme como-depositado, o PDMS, a sílica crescida termicamente e o aço carbono sem revestimento.	81
Figura 25- Diagrama de Bode para o aço carbono sem revestimento imerso em solução de NaCl 0,6 mol.L ⁻¹ (3,5% p/p).....	83
Figura 26- Diagrama de Bode para a amostra com filme como-depositado, imersa em solução de NaCl 0,6 mol.L ⁻¹ (3,5 % p/p).....	85
Figura 27- Diagramas de Bode para as amostras tratadas com plasma de O ₂ de baixas potências (10-50 W), imersas em solução de NaCl 0,6 mol.L ⁻¹ (3,5% p/p).....	86
Figura 28- Diagramas de Bode para as amostras tratadas com plasmas de O ₂ de mais altas potências(100-300W), imersas em solução de NaCl 0,6 mol.L ⁻¹ (3,5% p/p).....	88

Figura 29- Valores de resistência total obtidos no valor máximo de módulo de impedância, $|Z|_{\text{máx}}$, para os filmes tratados com diferentes plasmas de O_2 . Também está presente o valor para o filme como-depositado (0W) e o aço carbono sem revestimento (linha tracejada)..... 90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 Corrosão	21
2.2 Plasma.....	33
2.2.1 Tratamentos a plasma	37
2.2.2 Polimerização a plasma	40
3. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Limpeza dos substratos.....	47
3.2 Aparato experimental	48
3.3 Procedimentos.....	49
3.4 Procedimentos de caracterização.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1 Efeito da potência do plasma de oxidação.....	54
4.1.1 Estrutura Molecular e Composição Química	54
4.1.2 Composição Elementar.....	62
4.1.3 Espessura de Camada e Mecanismos de Remoção de Material.....	69
4.1.4 Morfologia e Topografia	74
4.1.5 Molhabilidade.....	80
4.1.6 Propriedades de Barreira	82
5. CONCLUSÕES.....	92
BIBLIOGRAFIA	93
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	109
TRABALHOS PUBLICADOS.....	109

1. INTRODUÇÃO

Por apresentar excelentes propriedades mecânicas, soldabilidade e baixo custo (DAVIS, 2000) o aço é um material amplamente utilizado na construção. De acordo com Bahadori (2014, p. 105), “cerca de 94% do consumo total mundial de materiais metálicos ocorre na forma de aços e ferro fundido”. A Associação Mundial de Aço (*World Steel Association*) estimou que a produção total de aço bruto dos 67 países maiores produtores de aço entre 2016 e início de 2017 foi de cerca de $1,6 \times 10^9$ toneladas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2017). Entretanto, apesar de suas propriedades versáteis e custo de produção relativamente baixo, o aço apresenta desempenho pobre do ponto de vista de resistência à corrosão (GASKIN, 2007; OUTOKUMPU, 2013; SILVA, et al., 2015). Isto se deve ao fato de que o ferro, principal constituinte do aço, possui como forma estável o óxido de ferro, Fe_2O_3 , de modo que quando exposto à atmosfera ou ambiente propício, o ferro metálico tende a oxidar-se retornando ao estado de óxido (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013).

A corrosão pode afetar a resistência mecânica do metal, podendo resultar na perda da função do componente ou sistema de que este faz parte (BAHADORI, 2014; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010). Os produtos de corrosão também podem contaminar o ambiente que circunda o metal, o que, em alguns casos, pode causar severos prejuízos, como por exemplo, na indústria alimentícia ou em metais utilizados em contato com o corpo humano (BAHADORI, 2014; MATTSSON, 2001; ROPITAL, 2010). Dessa forma, a corrosão causa perdas econômicas diretas e indiretas, além de poder causar risco de vidas e segurança, como no caso de acidentes com pontes e edifícios, podendo também afetar obras de arte e mesmo a estética de construções/artefatos de aço (GENTIL, 1996).

Entretanto, ainda que a corrosão seja um processo natural, ela pode ser evitada. Segundo Davis (2000, p.10), 1/3 dos gastos anuais com corrosão nos EUA poderiam ser evitados. Os métodos utilizados para a prevenção da corrosão são os mais variados: aplicação de revestimentos protetivos, que isolam o metal do meio (BAHADORI, 2014; PETIT-ETIENNE, et al., 2007; TALBOT e TALBOT, 1998); proteção catódica, que consiste na polarização negativa induzida da superfície do metal (BAHADORI, 2014; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2010); proteção do tipo catódica galvânica, com o uso de ânodos de sacrifício (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2010); proteção anódica, que é a polarização positiva na

superfície do metal (BAHADORI, 2014; MATTSSON, 2010), etc. Entretanto, a prevenção consiste, na maioria das vezes, na criação de uma barreira protetiva na superfície do material (OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). Para esse fim, os revestimentos de conversão baseados em cromo são muito utilizados por questões de simplicidade (DELIMI, et al., 2010; KHELIFA, et al., 2015). No caso do aço, têm-se as chamadas ligas de aço inoxidável, com teor de no mínimo 10,5% de cromo. A resistência à corrosão destas ligas se deve à formação de um filme fino passivo de óxido de ferro e cromo que ocorre espontaneamente em ambientes oxidantes (CUI, et al., 2016; OUTOKUMPU, 2013). Tal filme adere fortemente ao metal, protegendo-o assim do ambiente e freando as reações eletroquímicas que levam à corrosão. Apesar das aparentes vantagens, as ligas de aço inoxidável são pouco utilizadas em relação ao aço carbono. Isso se deve principalmente a dois fatores: custo mais elevado e maior impacto ambiental e ao organismo humano. Ainda que o cromo presente na liga na forma metálica não represente um risco à saúde, justificando o amplo uso do aço inoxidável na indústria alimentícia (ACCOMINOTTI, et al., 1998; MAZINANIAN, ODNEVALL WALLINDER e HEDBERG, 2015; SEISHIMA, OYAMA e ODA, 2003; ZHITKOVICH, 2011), quando exposto a condições suficientemente agressivas, como meios muito oxidantes ou muito alcalinos, pode proporcionar a liberação de íons de cromo. Sabe-se que o íon cromo trivalente ($\text{Cr}^{\text{III}+}$) não é prejudicial à saúde, sendo inclusive um elemento necessário ao organismo. Entretanto, o íon cromo hexavalente ($\text{Cr}^{\text{VI}+}$) é reconhecidamente extremamente tóxico e cancerígeno (JIN, et al., 2016; PARK, et al., 2016; XIA, et al., 2016). Segundo Jin et al. (2016, p.1044), o cromo hexavalente está entre os 17 produtos químicos que mais representam perigo ao ser humano. Acredita-se que o cromo hexavalente gere espécies oxidativas reativas que exercem potencial nocivo nas células, sendo que sintomas de curta exposição são alergias na pele e estômago, e uma longa exposição leva a danos nos rins, fígado e tecidos nervosos (JIN, et al., 2016; PARK, et al., 2016). Muito embora as ligas de aço inoxidável apresentem alta resistência à corrosão, sua oxidação lenta pode resultar na liberação limitada de $\text{Cr}^{\text{III}+}$. A geração de $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ pode ocorrer pela oxidação de $\text{Cr}^{\text{III}+}$, entretanto a liberação de cromo hexavalente através de atividades industriais é uma fonte bem mais importante (KOTAS e STASICKA, 2000; MAZINANIAN, ODNEVALL WALLINDER e HEDBERG, 2015; ZHITKOVICH, 2011).

Outros métodos geralmente empregados na proteção contra a corrosão são a aplicação de uma fina camada de zinco sobre o aço, gerando assim o chamado aço galvanizado (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998); um processo chamado de cromatização, que deposita uma camada de cromo sobre o aço (GENTIL, 1996;

MATTSSON, 2001; PARK, et al., 2016) e a fosfatização, que é a conversão da camada superficial do aço com banhos de sais contendo fosfatos (BAHADORI, 2014; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). Em todas as técnicas citadas utilizam-se banhos químicos e, na maioria das vezes, altas temperaturas (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001). Ainda que seja um método comparativamente mais barato e extremamente versátil, o uso de tintas ou sistemas de pinturas anticorrosivas apresenta certos inconvenientes, como a necessidade de um bom preparo da superfície de aplicação, além do uso de formulações com diversos componentes distintos, cada qual com uma função diferente, sendo que alguns deles podem apresentar toxicidade, como é o caso dos pigmentos à base de cromo e chumbo, e os solventes hidrocarbonetos, como o tolueno e o xileno (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; GROYSMAN, 2007; TALBOT e TALBOT, 1998).

Neste contexto, as tecnologias a plasma se apresentam como alternativas interessantes para a aplicação de revestimentos protetivos, uma vez que permitem não só a realização de processos de limpeza na superfície do metal, mas também a subsequente deposição de filmes polimerizados a plasma com um amplo leque de características (AZIOUNE, et al., 2007; DELIMI, et al., 2010; VAUTRIN-UL, et al., 2002). A deposição de vapor químico assistida a plasma (PECVD, do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) é uma técnica que possibilita a deposição de revestimentos a partir de precursores orgânicos nos mais variados tipos de substratos, produzindo filmes com espessuras e características físico-químicas ajustáveis através dos parâmetros do processo (DELIMI, et al., 2010; GANDHIRAMAN, DANIELS e CAMERON, 2007; KHELIFA, et al., 2015). Tal técnica é energeticamente e ambientalmente viável, uma vez que utiliza usualmente sinais de excitação de baixas potências e baixas pressões de gases, não gerando assim resíduos ou emissões atmosféricas apreciáveis (DELIMI, et al., 2010; FRACASSI, et al., 2003; OZKAYA, et al., 2015). Permite ainda a aplicação de revestimentos em substratos de formas complexas, a baixas temperaturas, com altas taxas de deposição e baixo custo por aplicação (ALEXANDER, et al., 1999; OZKAYA, et al., 2015; RANGEL, et al., 2012). Os polímeros a plasma apresentam características distintas dos polímeros convencionais, tendo uma estrutura complexa altamente reticulada e ramificada, o que gera revestimentos aderentes com elevada estabilidade física e química (ALEXANDER, et al., 1999; DELIMI, et al., 2010; KHELIFA, et al., 2015). Estes também podem apresentar alta dureza e resistência ao risco, mantendo, entretanto, deformação elástica (CHOUDHURY, et al., 2011; LACKNER, et al., 2014). Tais propriedades explicam, em parte, a ampla aplicação de tais revestimentos como barreiras (KHELIFA, et al., 2015; KLAGES, et al., 1996; RANGEL, et al., 2012).

Dentre os filmes polimerizados a plasma destacam-se aqueles depositados a partir de precursores organosilanos, cujas propriedades podem ser ajustadas variando-se os parâmetros de deposição, gerando assim revestimentos com composição mais próxima da orgânica ou da inorgânica. Através da adição de O₂ ou outros gases oxidantes na descarga a plasma é possível remover os grupos orgânicos presentes nos precursores e depositar filmes tipo SiO_x, com características semelhantes à sílica (BENISSAD, et al., 1999; RICCI, et al., 2011; TSAI, et al., 2014; WAVHAL, et al., 2006). Tais revestimentos costumam ser isolantes, transparentes, compactos, duros e com boas propriedades de barreira (BENISSAD, et al., 1999; GUOGANG, et al., 2014; WALTHER, HEMING e SPALLEK, 1996). Por outro lado, revestimentos organosilicones do tipo SiO_xC_yH_z apresentam boa adesão, hidrofobicidade, elasticidade e inércia química (CHOUDHURY, et al., 2011; GENGENBACH e GRIESSER, 1999; KHELIFA, et al., 2015; LACKNER, et al., 2014; MITSCHKER, et al., 2015; MOMOSE, et al., 2003).

Dentre os precursores organosilanos mais utilizados para preparar tais estruturas encontra-se o hexametildisiloxano (HMDSO) [(CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃]. Este possui baixa toxicidade, não é explosivo, apresenta pressão de vapor adequada em temperatura ambiente e é facilmente obtido comercialmente (BLANCHARD, et al., 2015a; LACKNER, et al., 2014; PETIT-ETIENNE, et al., 2007). Os filmes depositados a partir de HMDSO apresentam, em geral, estrutura reticulada, boa adesão, alta taxa de deposição e são estáveis em água (BLANCHARD, et al., 2015a; KHELIFA, et al., 2015; GANDHIRAMAN, DANIELS e CAMERON, 2007).

Grandes avanços foram obtidos na utilização de filmes polimerizados a partir de plasmas de HMDSO como barreiras na proteção contra a ação de espécies oxidativas tanto em superfícies metálicas (titânio e suas ligas, bronze, ligas de alumínio, aço, aço galvanizado e aço inoxidável) quanto poliméricas (ANGELINI, et al., 2002; ANGELINI, et al., 2003; CHOUDHURY, et al., 2011; COCLITE, et al., 2009; COCLITE, et al., 2010a; PETIT-ETIENNE, et al., 2007; RANGEL, et al., 2012; VAUTRIN-UL, et al., 2002; ZHOU, et al., 2012). Para tal aplicação, os filmes são preparados a partir de plasmas de HMDSO diluído em gases reativos (atmosfera, O₂, N₂) e/ou nobres (Ar).

Rangel et al. (2012) aplicaram no aço carbono revestimentos preparados a partir de plasmas de misturas de HMDSO e O₂ após prévia limpeza da superfície em plasmas de misturas de 50% Ar e 50% H₂, obtendo aumento de cerca de 10.000 vezes na resistência total do sistema em testes eletroquímicos de corrosão. A camada do tipo organosilicone, que foi observada estar fortemente aderida ao substrato, associava estabilidade física, propriedades de

barreira e inércia química. Além disto, em estudo desenvolvido por Lopes et al. (2012) foi demonstrado que filmes organossilicones depositados a partir de HMDSO e O₂ apresentam elevada elasticidade. Mesmo utilizando-se cargas de indentação ou de risco elevadas, deformações permanentes não foram produzidas nesta camada. Aliando-se esta propriedade à transparência na região do visível, pôde-se indicar tais materiais como camadas protetivas para uma série de dispositivos práticos. Klages et al. (1996) demonstraram que a proteção contra a corrosão por meio dos revestimentos poliméricos se deve à inibição das reações eletroquímicas na ausência de água líquida na interface revestimento/metal, de modo que uma proteção muito boa pode ser atingida se defeitos nos filmes forem cuidadosamente evitados.

É consenso na literatura que filmes com baixas proporções de orgânicos são mais eficientes para a proteção contra a corrosão (BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000; CLERGEREAUX, et al., 2007; ZHOU, et al., 2012) que os organossilicones em virtude de sua maior densidade e inércia química. Contudo, fatores como a adesão da sílica ao substrato (metálico ou polimérico), a rigidez mecânica e principalmente os defeitos inerentes ao processo de deposição ou ao acabamento do substrato afetam a estabilidade física e eficiência da sílica e, por conseguinte, sua aplicação prática. Petit-Etienne et al. (2007), por exemplo, determinaram a porosidade de filmes de sílica depositados a partir de plasmas de HMDSO encontrando que a concentração destes defeitos diminui com o aumento da intensidade do bombardeamento iônico. Isto demonstra que muito embora a deposição ocorra em escala atômica e molecular, defeitos são incorporados e a minimização destes é de crucial importância para as propriedades de barreiras dos filmes. De modo a minimizar a influência desses defeitos nas propriedades de barreira da sílica, e tirando vantagem de suas importantes características para a proteção contra corrosão, Coclite et al. (2010b) prepararam estruturas multicamadas consecutivas de organossilicones (SiO_xC_yH_z) e sílica (SiO₂) depositadas, respectivamente, por CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e a plasma usando um outro composto: hexavinildisiloxano. As estruturas multicamadas foram preparadas sobre um polímero para atuarem como barreiras contra a permeação de oxigênio e vapor d'água, assunto de grande importância na eletrônica orgânica. Foi observado que, alternando-se camadas inorgânicas com camadas mais flexíveis de SiO_xC_yH_z, diminui em até 100 vezes a permeação de vapor d'água quando comparada com a camada única de sílica com a mesma espessura da multicamada. O mecanismo de melhora induzido pela intercalação da camada orgânica ainda está sendo debatido na literatura, mas existem propostas (GRAFF, WILFORD e BURROWS, 2004) de que ela desacople os defeitos da camada inorgânica forçando as

espécies permeantes por um caminho mais difícil e longo, que não diminuiria a difusividade das espécies, mas sim o tempo para atingir o substrato.

Diante destes resultados, torna-se evidente a importância dos defeitos e da porosidade das camadas depositadas a plasma para as propriedades de barreira do sistema. Como tais defeitos podem ser originados na superfície do substrato, o pré-tratamento do mesmo pode representar um meio de produzir uma superfície mais apropriada para o crescimento dos filmes a plasma. Além disto, a própria cinética de crescimento da sílica a plasma, que envolve a chegada de espécies com elevadas energias ao substrato, pode induzir defeitos estruturais. Uma proposta alternativa que poderia reduzir a incidência de defeitos do óxido de silício e ainda simplificar o procedimento de criação das multicamadas seria depositar a camada organosilicone, que apresenta uma superfície com ausência de trincas e menos defeitos estruturais que a de SiO₂ (CHOUDHURY, et al., 2011; MITSCHKER, et al., 2015), e subsequentemente transformar uma fração desta camada em sílica. Esta proposta apresenta grande potencialidade quando se consideram os resultados de tratamentos a plasma pós-deposição em materiais à base de silício relatados na literatura (BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000; CLERGEREAUX, et al., 2007; GRANIER, et al., 2006; MANSFELD, 2005; WEI, et al., 2009).

Tratamentos pós-deposição (MANSFELD, 2005) foram conduzidos em resistes à base de silício normalmente empregados em processos de fotolitografia. Foi investigado o efeito da estrutura química do fotoresiste tão bem como da composição química do plasma, tempo de exposição e da associação de bombardeamento iônico durante o tratamento nas propriedades de superfície do material. O pós-tratamento promoveu *etching* de grupos orgânicos transformando a superfície polimérica em óxido. Foi demonstrado ainda que a espessura da camada modificada, rugosidade e taxa de permeação de oxigênio pelo sistema apresentam estreita correlação com os parâmetros de tratamento. Wei et al. (2009) utilizaram o tratamento pós-deposição em plasmas de oxigênio para controlar a molhabilidade e, conseqüentemente, a adesão de células osteoblásticas, na superfície de filmes sintetizados a partir de plasmas de HMDSO. Benítez et al. (2000) expuseram a plasmas de oxigênio organosilicones crescidos em plasmas de HMDSO, visando melhorar suas propriedades mecânicas e tribológicas. O tratamento pós-deposição converteu a superfície organosilicone em material tipo-sílica, mas não foram estudados os efeitos dos parâmetros do plasma de tratamento nas propriedades desta nova superfície. Em um segundo artigo do mesmo grupo (CLERGEREAUX, et al., 2007), é relatado o efeito do tempo de exposição ao plasma de oxigênio e do tipo de descarga elétrica empregada (DC e micro-ondas) nas propriedades finais da camada resultante. Granier et al. (2006), por sua vez, estudaram o mecanismo de conversão de filmes organosilicone

depositados a plasma a partir de HMDSO em revestimentos tipo sílica pelo tratamento com plasma de O_2 . Este estudo demonstrou que a energia dos íons incidentes tem um papel importante na fração de filme convertido. Todavia, em nenhum dos trabalhos citados, os resultados são direcionados para estudar a resistência à corrosão dos sistemas gerados.

Considerando-se tais aspectos, investigou-se, no presente trabalho, a possibilidade de revestir o aço carbono com sistemas multicamadas $SiO_x/SiO_xC_yH_z$ que apresentem propriedades de barreira melhoradas aliando-se, para suas produções, as metodologias de deposição e oxidação em plasmas de baixa pressão. Investigou-se o efeito da potência do plasma de oxidação, com as amostras em potencial flutuante durante o tratamento, na composição elementar, estrutura química, morfologia, topografia e na resistência à corrosão de filmes organosilicones, previamente depositados em plasma de mistura de hexametildisiloxano com oxigênio e argônio. A cinética de corrosão do sistema preparado sobre aço carbono foi investigada por espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corrosão

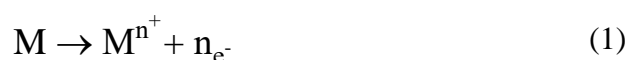
A palavra corrosão vem da expressão em latim “*corrodere*”, cujo significado pode ser traduzido como “roer em pedaços” (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001). Via de regra, a corrosão é um processo de degradação ocasionado pela ação do meio no qual o material está inserido (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010; SILVA, et al., 2015). Por degradação entende-se a perda de propriedades originalmente presentes no material e a aparição de outras de natureza indesejada (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; ROPITAL, 2010). Esse tipo de deterioração pode ocorrer em metais, ligas, polímeros, concretos e cerâmicas (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). Entretanto, o termo corrosão é mais frequentemente associado ao fenômeno de degradação nos materiais metálicos (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; SILVA, et al., 2015). De acordo com Schmitt (2009, p.3), a corrosão tem sido objeto de estudos científicos há mais de 150 anos. Tal interesse está relacionado com o fato da corrosão proporcionar grandes perdas econômicas, além de riscos potenciais ao ser humano e ao meio ambiente (GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013; MATTSSON, 2001; ROPITAL, 2010). Ainda que não exista um método definitivo para calcular o custo total com a corrosão (COMMITTEE ON COST OF CORROSION IN JAPAN, 1999), alguns métodos têm sido empregados, como o método de Uhlig, que leva em conta os gastos em prevenção contra a corrosão durante a produção, ou o método de Hoar, que sumariza os gastos de perda por corrosão dividido por setores industriais (COMMITTEE ON COST OF CORROSION IN JAPAN, 1999; SCHMITT, 2009). Muitos estudos apontam que o custo total com corrosão em países industrializados é da ordem de 3-4% do valor de seu produto interno bruto (PIB) (COMMITTEE ON COST OF CORROSION IN JAPAN, 1999; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; ROPITAL, 2010; SCHMITT, 2009). Os mesmos estudos afirmam que de 25 a 30% desses custos poderiam ser evitados por práticas corretas na prevenção contra a corrosão (DAVIS, 2000; SCHMITT, 2009). Para tanto é necessário um conhecimento adequado dos mecanismos de corrosão.

A corrosão é essencialmente um fenômeno dependente da interação entre o material e o meio em que este está inserido (GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). Logo, para determinar a corrosividade, tendência de um dado material sofrer corrosão, é necessário especificar o meio em que este está inserido (DAVIS, 2000; OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). A verdade é que todos os metais estão sujeitos à corrosão se o meio for

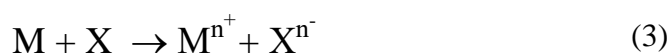
suficientemente agressivo (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). O ambiente pode ser definido por uma série de características, como seu estado físico (líquido, sólido, gasoso), composição química, temperatura e pH (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). Um metal imerso em dado meio pode ter três comportamentos distintos: imune, ativo ou passivo (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013). Um comportamento imune é caracterizado pela ausência de qualquer processo de corrosão, ou seja, o metal não apresenta modificação química e nem alteração em sua massa inicial. Nesse caso, é dito que o metal é a espécie termodinamicamente estável naquele ambiente e o processo de corrosão não pode ocorrer de forma espontânea (DAVIS, 2000; MATTSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). Alguns metais apresentam comportamento imune nos meios mais comuns (ar e água) e, por isso, são chamados de metais nobres. Exemplos são o ouro, a prata e a platina (DAVIS, 2000). Caso o metal apresente corrosão quando inserido em um dado meio, este é dito como tendo um comportamento ativo. O metal se dissolve e forma produtos de corrosão não protetivos, de modo que a corrosão continua a se processar. Esse comportamento é caracterizado por uma progressiva perda de massa do metal (DAVIS, 2000; TALBOT e TALBOT, 1998). Entretanto, o comportamento ativo de um modo geral apenas indica que o metal não é estável em dado meio, mas não indica a cinética do processo de corrosão, sendo que tal pode ocorrer com elevada velocidade, ocasionando uma rápida perda de massa, ou com uma velocidade tão pequena que levem anos para que sinais de corrosão sejam visíveis. Ou seja, um comportamento ativo indica apenas que a corrosão é um processo termodinamicamente espontâneo (BAHADORI, 2014; MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). Por fim, um comportamento passivo é caracterizado pela formação de produtos de corrosão aderentes e protetivos, que diminuem a taxa de corrosão para níveis muito baixos. Esse filme passivador usualmente apresenta espessura da ordem de angstroms (10^{-10} m) e o comportamento passivo do metal depende da integridade da camada protetiva (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). Dois exemplos importantes deste tipo de comportamento são o alumínio e o aço inoxidável. Ambos formam camadas de óxidos aderentes protetivos quando expostos a meios oxidantes, como o ar e a água, o que possibilitam suas utilizações em ambientes em que estes são ativos (DAVIS, 2000).

Do ponto de vista atômico, a corrosão é um processo de transferência de elétrons (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). Devido a sua estrutura atômica, os metais têm tendência a ceder elétrons de suas camadas externas para outras

espécies químicas com maior afinidade eletrônica (TALBOT e TALBOT, 1998). Quando um átomo perde elétrons, é dito que este foi oxidado. Já quando um átomo recebe elétrons, diz-se que ele foi reduzido. Para que um metal seja oxidado é necessário que outra espécie química seja reduzida. Por esse motivo, os processos de corrosão podem ser representados pelas chamadas reações de oxidação-redução, comumente chamadas de reações redox (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; SILVA, et al., 2015). Uma reação redox pode ser dividida em duas meias reações, a reação de oxidação e a reação de redução:



Na equação 1, M representa a espécie que sofre oxidação e n é o número de elétrons perdidos. Já na equação 2, X é uma espécie química receptora de elétrons que sofre redução. A reação redox é a soma das duas meias reações:



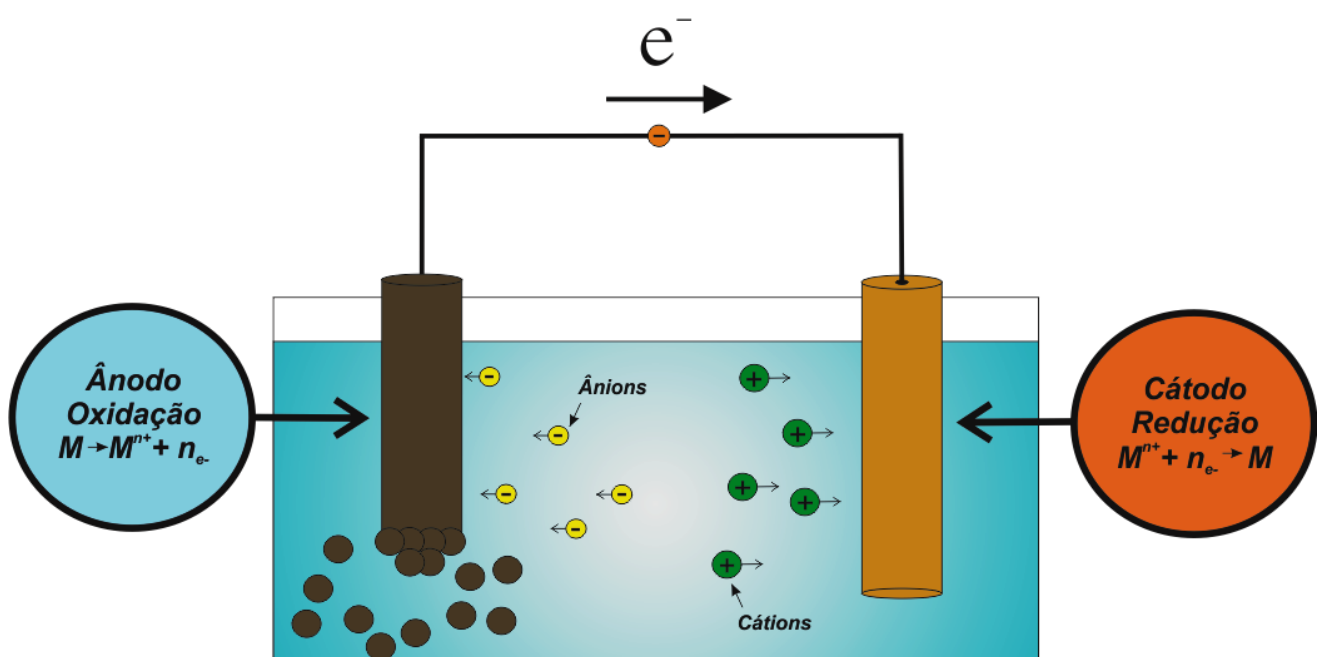
Um exemplo claro é a oxidação do ferro pelo cloro gasoso (OLIVEIRA, 2013):



Na equação 4 o ferro perde dois elétrons que são recebidos pelo cloro gasoso (Cl_2) como demonstra a equação 5. Logo, o ferro é a espécie oxidada e o cloro gasoso é a espécie reduzida. A equação 6 é a soma das duas equações (4 e 5) e tem-se que o ferro é oxidado pelo cloro gasoso e os produtos são o cátion de ferro (II) e dois ânions cloreto. Como ambos possuem cargas opostas, é natural que estes se atraiam e formem o cloreto de ferro II ($FeCl_2$), sendo este o produto de corrosão. A reação citada é um exemplo de corrosão química

(DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). A corrosão pode ser química ou eletroquímica. A corrosão química em metais é caracterizada por um contato direto entre o metal e o agente corrosivo, em temperaturas geralmente elevadas e sem a presença de água, por isso ela também é chamada de corrosão seca ou em meio não aquoso (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). Nesse tipo de corrosão não ocorre a transferência de elétrons de uma área para outra, apenas de átomos para átomos, ou seja, não é estabelecida uma corrente elétrica (OLIVEIRA, 2013). Diferentemente, a corrosão eletroquímica ocorre, em sua maioria, em temperatura ambiente e obrigatoriamente na presença de um eletrólito (solução condutora), levando à formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a presença de corrente elétrica na superfície do metal (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). A grande maioria dos processos de corrosão é do tipo eletroquímico (BAHADORI, 2014; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010). De acordo com Davis (2000, p.23-24), existem quatro requisitos para a formação de uma célula de corrosão eletroquímica. São eles a presença de um ânodo, um cátodo, um caminho eletrônico e um caminho iônico (DAVIS, 2000). A Figura 1 apresenta um exemplo típico de uma célula eletroquímica constituída por dois metais diferentes ligados eletricamente entre si e imersos em uma mesma solução condutora.

Figura 1- Representação esquemática de uma célula eletroquímica típica.



O ânodo é onde a reação de oxidação se processa, ou seja, é nele em que ocorre a corrosão. O cátodo é a região onde ocorre a redução e nele não ocorre corrosão e, portanto, não ocorre perda de massa (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; SILVA, et al., 2015; TAIT, 1994). O caminho eletrônico é o caminho pelo qual a corrente elétrica percorre o metal. Os elétrons gerados no ânodo fluem até o cátodo pelo caminho eletrônico. Por convenção, a corrente elétrica (ou iônica) é o fluxo de cargas positivas, logo, conceitualmente, a corrente elétrica flui do cátodo para o ânodo, no sentido contrário do fluxo de elétrons. No caminho iônico a corrente flui do ânodo para o cátodo através do movimento dos íons na solução. Os íons carregados positivamente, chamados cátions, são gerados no ânodo e se movem pelo eletrólito até o cátodo. No cátodo são gerados os íons carregados negativamente, chamados ânions, que se movem através da solução condutora até o ânodo (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001).

Ânodos e cátodos podem ter dimensões atômicas ou macroscópicas e podem estar separados por distâncias finitas desde que as cargas positivas e negativas possam se mover entre eles no eletrólito para que a neutralidade de carga elétrica seja mantida no metal e no eletrólito (TAIT, 1994). A taxa de corrosão é controlada pelo balanço entre as reações presentes na célula eletroquímica, de modo que a supressão de um dos componentes da célula cessa o processo de corrosão (DAVIS, 2000; TAIT, 1994). Ânodo e cátodo podem tanto ser peças de metais diferentes como partes de uma mesma peça metálica, próximas ou distantes entre si. Contudo, é sempre necessário que haja uma diferença de potencial entre ânodo e cátodo, para que assim seja possível estabelecer uma corrente elétrica, caso contrário não ocorre corrosão (OLIVEIRA, 2013). De acordo com Tait (1994), um eletrodo se torna essencialmente um cátodo quando a diferença de potencial em relação a outro eletrodo é maior ou igual a 50 mV. Algumas razões para que isso ocorra são o contato de ligas ou metais diferentes, a presença de irregularidades microscópicas na superfície do material, diferenças de tratamento térmico de uma região para outra, defeitos ou falhas no revestimento protetor ou camada passivadora, diferença de temperatura, umidade, aeração ou iluminação na peça, entre outras (OLIVEIRA, 2013). As irregularidades microscópicas são as causas mais comuns do estabelecimento da diferença de potencial, sendo estas diferenças entre os grãos que compõem o material metálico, como diferenças no tamanho, orientação, composição química e de fases. Essas heterogeneidades geram uma enormidade de pilhas de corrosão entre os grãos vizinhos que se espalham por toda a superfície metálica. Por essa razão, metais puros ou ligas monofásicas são mais resistentes à corrosão. Entretanto, em metais polifásicos, haverá

sempre diferenças de fases entre os grãos, gerando assim diferenças de potencial. No caso do aço carbono, como este é constituído basicamente por ferrita (ferro alfa, com estrutura cúbica de corpo centrado) e cementita (ferro gama, austenita saturada com carbono, Fe_3C), haverá sempre diferença de fase entre os grãos, sendo que a ferrita geralmente se comporta como ânodo e a cementita como cátodo (KRAUSS, 2015; OLIVEIRA, 2013). Além da diferença de potencial nas fronteiras de grãos, existe uma diferença de potencial entre o interior do grão e sua periferia, devido às diferenças na composição química e no arranjo desordenado dos contornos de grão. Desse modo, pode-se afirmar que qualquer heterogeneidade na peça metálica ou na sua vizinhança causa o aparecimento de uma diferença de potencial e que a presença dos outros componentes necessários para a criação da célula de corrosão leva a formação de uma pilha eletroquímica (OLIVEIRA, 2013).

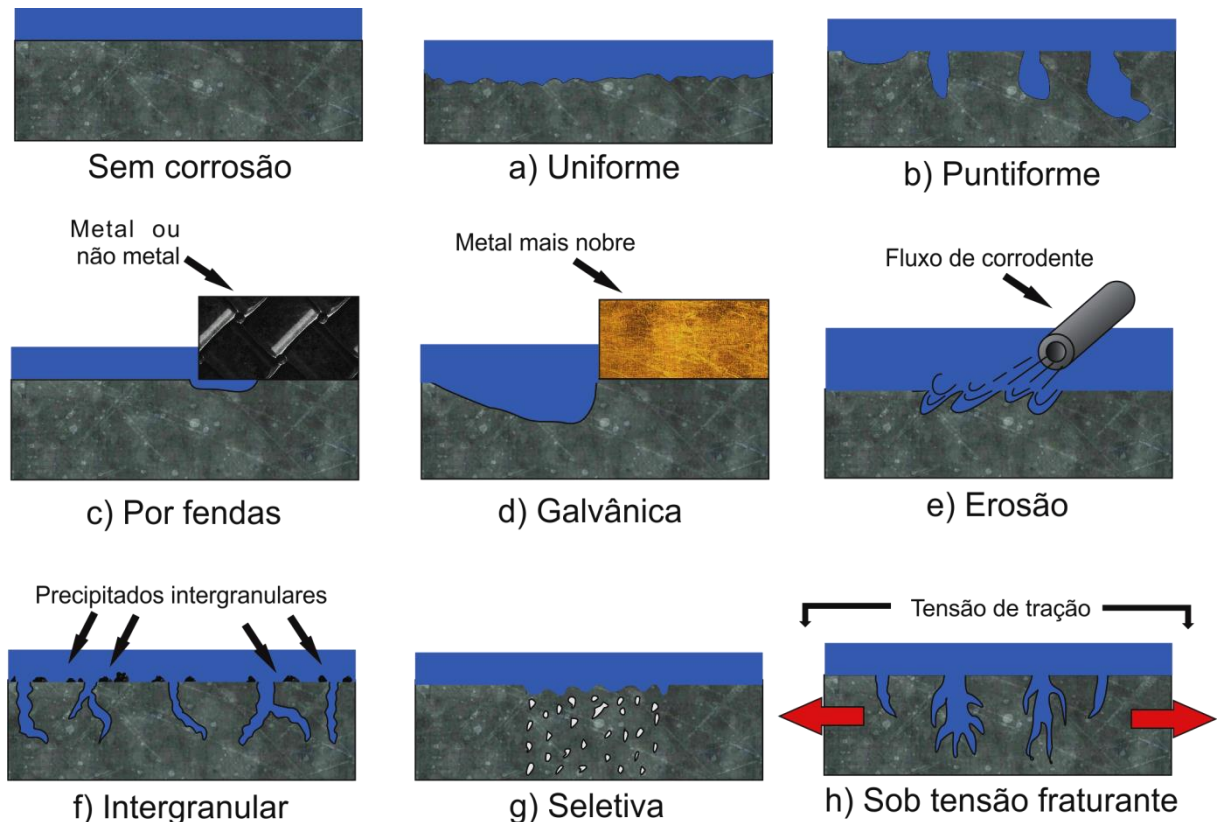
A corrosão pode ser classificada de várias formas, levando, por exemplo, em conta sua aparência, tipo de meio corrosivo ou mecanismo (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). Muitos autores adotam a classificação de acordo com a aparência do metal corroído, pois essa é particularmente útil na análise de falhas (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010). Desse modo a corrosão pode ser classificada em oito tipos diferentes: uniforme, localizada, por frestas, galvânica, por erosão, intergranular, seletiva e fratura assistida pelo ambiente, como demonstrado esquematicamente na Figura 2 (DAVIS, 2000).

Como o próprio nome indica, a corrosão uniforme (Figura 2a) ocorre de forma generalizada sobre a superfície do metal. Isso se deve à criação de múltiplos ânodos e cátodos na superfície do metal em um dado tempo, gerando uma penetração média homogênea (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013). Ainda que seja um tipo de corrosão agressiva e proporcione uma grande perda de material, este tipo de corrosão não é a mais preocupante do ponto de vista técnico, uma vez que a vida útil do equipamento pode ser fielmente estimada pela redução na espessura com o tempo, permitindo assim a aplicação de fatores de segurança no dimensionamento do projeto, ainda que tal medida implique em um aumento nos custos e no peso final (DAVIS, 2000).

Na corrosão localizada, também chamada de corrosão por pites (do inglês, *pit*, poço) ou puntiforme (Figura 2b), a perda de massa se concentra em um ponto isolado da superfície metálica, ocasionando a formação de cavidades de pequenos diâmetros e maior profundidade. Este tipo de corrosão é um dos mais preocupantes, uma vez que pode ser de difícil detecção além de causar a falha do equipamento por perfuração após tempo de uso relativamente

pequeno e com pouca perda na espessura total (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; OLIVEIRA, 2013).

Figura 2- Representação esquemática dos diferentes tipos de corrosão.



Fonte: Adaptado de DAVIS, 2000, p.5.

Segundo Bahadori (2014, p. 47), a corrosão localizada pode ser considerada como um estágio intermediário entre uma corrosão uniforme e uma resistência completa à corrosão. Este tipo de corrosão ocorre quando há a presença de pequenas áreas altamente anódicas em relação às áreas catódicas adjacentes (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; OLIVEIRA, 2013). A taxa de corrosão localizada pode ser de 10 até 100 vezes maior do que a corrosão uniforme (DAVIS, 2000), devido à grande diferença na área superficial do ânodo (pite) e do cátodo (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013). A corrosão localizada é particularmente importante em metais que possuem uma camada passivadora superficial, visto que defeitos nesta expõem o metal que possui uma pequena área anódica em vista da grande área catódica que é a camada passivada. É também importante no caso de

ambientes agressivos à camada passiva, como aqueles contendo íons cloreto (BAHADORI, 2014; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010). Por esses motivos o aço inoxidável quando aplicado em água do mar pode sofrer profunda corrosão localizada, sendo este tipo de liga mais suscetível justamente devido a sua camada superficial passivadora (DAVIS, 2000; ROPITAL, 2010).

A corrosão por frestas (Figura 2c) é uma questão geralmente relacionada ao projeto da peça metálica, uma vez que se deve à estagnação de pequenas quantidades de meio corrosivo em pequenos espaços, como fendas, frestas, cavidades, etc. (DAVIS, 2000; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010). Este tipo de corrosão também é chamado de corrosão por célula de concentração, pois é causada por uma diferença na concentração do oxigênio no eletrólito estagnado e no eletrólito fora da fresta, agindo assim o material dentro da fresta como ânodo e o exterior como cátodo (DAVIS, 2000; ROPITAL, 2010). Este tipo de corrosão também pode ocorrer entre um metal e um revestimento protetivo, formando uma corrosão de aspecto filiforme sob a camada protetiva (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; OLIVEIRA, 2013). Nesse tipo de corrosão, é possível observar uma “cabeça” por onde ocorre a penetração do eletrólito no revestimento e uma “cauda” que se espalha sob a camada protetora (DAVIS, 2000). A corrosão por fendas é especialmente preocupante quando se considera materiais que estão em contato com o corpo humano, como implantes e restaurações. Os fluídos contendo cloretos presentes nos tecidos, com baixos valores de pH, podem se acumular em fendas resultando em risco de corrosão em materiais suscetíveis à corrosão por fendas. A presença de organismos biológicos pode atuar de modo concomitante, acelerando o processo de corrosão por fendas (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013).

A corrosão galvânica (Figura 2d) é particularmente interessante por se tratar de uma corrosão que se processa entre dois metais diferentes ou entre um metal e uma superfície condutora não metálica que estão ligados eletricamente entre si e estão no mesmo eletrólito (DAVIS, 2000; ROPITAL, 2010). A corrosão galvânica é o exemplo clássico e mais facilmente visualizável de uma pilha eletroquímica. Além de estarem ligados eletricamente e compartilharem o mesmo eletrólito, os dois materiais precisam apresentar potenciais superficiais diferentes para que ocorra a corrosão galvânica. Sendo assim, o metal que apresenta o menor potencial se torna o ânodo, enquanto o de maior potencial se torna o cátodo (DAVIS, 2000; ROPITAL, 2010). A corrosão galvânica também é uma questão importante durante o projeto de um equipamento, pois se deve considerar cuidadosamente a presença de peças metálicas ou condutoras que estarão em contato (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; ROPITAL, 2010). Outra área que merece destaque em relação à corrosão galvânica é em

restaurações dentárias. O contato entre restaurações de ligas de ouro com amalgamas, constituídas principalmente por mercúrio, prata e estanho, ocasiona a formação de pilhas de corrosão, resultando na corrosão da amalgama (GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001).

Na corrosão por erosão (Figura 2e) tem-se um aumento na taxa de corrosão devido a uma combinação do processo corrosivo com um desgaste mecânico ou abrasivo. Normalmente este tipo de corrosão é encontrado em peças submetidas ao fluxo constante de um meio corrosivo. A combinação do desgaste mecânico com o a corrosão produz maior perda de matéria do que a dos dois processos isoladamente. Tal corrosão pode ser evidenciada por uma erosão na direção do fluxo, ou seja, ocorre a remoção de material que é carreado pelo meio corrosivo. Mesmo em superfícies metálicas recobertas por filmes protetivos tal corrosão pode ser observada se o fluxo utilizado gerar turbulência, sendo que o material e as condições de operação devem ser cuidadosamente ajustados para prevenir tal ocorrência (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; ROPITAL, 2010).

Segundo Davis (2000, p.151), a corrosão intergranular (Figura 2f) é definida como a dissolução seletiva das fronteiras de grãos, ou regiões adjacentes, sem um ataque apreciável nos próprios grãos. Este tipo de corrosão ocorre devido à diferença no potencial entre os contornos de grão e precipitados ou impurezas localizadas entre estes contornos de grão. A degradação se localiza então nas fronteiras de grãos, causando perda das propriedades mecânicas do material, o que pode levar à fratura com um menor esforço do que o esperado (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013; ROPITAL, 2010). A precipitação de alguns dos componentes da liga usualmente ocorre durante o processo de fabricação, quando os metais são submetidos a temperaturas elevadas (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001). Os contornos de grãos são a localização preferencial da nucleação dos precipitados, pois apresentam numerosos defeitos estruturais, como vacâncias e discordâncias (ROPITAL, 2010). Um conhecido exemplo de corrosão intergranular é o apresentando pelo aço inoxidável como consequência de um tratamento térmico inadequado e a presença de uma alta concentração de carbono (MATTSSON, 2001). Neste caso, ocorre a precipitação de carbeto rico em cromo $[(Fe, Cr)_{23}C_6]$ nos contornos de grão. E como estes estão cercados por metal que é pobre em cromo ocorre uma diferença de potencial que leva ao início do processo corrosivo (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; ROPITAL, 2010). Este processo é conhecido como sensitização e pode ocorrer, por exemplo, durante o processo de solda de uma peça de aço inox, onde o aquecimento também causa a incorporação de carbono na região da solda (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; ROPITAL, 2010).

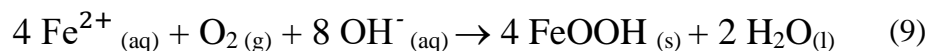
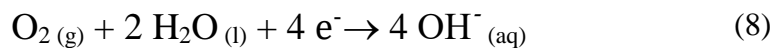
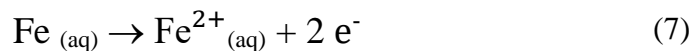
A corrosão seletiva (Figura 2g) é um tipo de corrosão observado em ligas, onde o metal mais ativo é removido seletivamente da liga, deixando para trás o metal mais nobre com uma estrutura porosa (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001). O exemplo mais comum desse tipo de corrosão é a remoção seletiva do zinco em ligas de latão (ligas de Cu-Zn). Este processo é comumente chamado de “dezinficação” (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). Ligas com mais de 15% de zinco, principalmente em soluções salinas e em meio ácido, são suscetíveis a “denzificação” (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996). De acordo com Mattsson (2001, p.41), “na denzificação o zinco é dissolvido seletivamente, enquanto o cobre é deixado como uma massa possuindo pobre força estrutural”. Este processo é facilmente observado a olho nu, pois a liga assume uma coloração avermelhada, característica do cobre, ou esbranquiçada, do óxido de zinco, que contrasta com a cor amarela original do latão (BAHADORI, 2014; GENTIL, 1996). A corrosão seletiva pode ser prevenida pela aplicação da liga em ambientes menos agressivos ou por proteção catódica, entretanto tais métodos não são economicamente viáveis na maioria dos casos. Uma alternativa é a adequação do teor da liga, sendo que ligas com até 15% de zinco, o chamado latão vermelho, são mais resistentes ao processo de corrosão seletiva. A adição de outros elementos de liga, como estanho, arsênio, antimônio ou fósforo também aumenta a resistência a esse tipo de corrosão (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996). A corrosão gráfitica é outro exemplo de corrosão seletiva. Esta ocorre no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996). Na corrosão gráfitica o ferro é oxidado, restando então uma matriz de carbono na forma de grafite. Isto ocorre porque o carbono é catódico em relação ao ferro e a presença de heterogeneidades na estrutura do ferro fundido permite a oxidação do ferro e a criação de uma pilha galvânica (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996). A rede gráfitica remanescente permite que a peça mantenha seu formato, mas sua massa e força originais são significativamente reduzidas, chegando ao ponto de sua superfície ser facilmente cortada (BAHADORI, 2014; MATTSSON, 2001). Uma forma de prevenção desse tipo de corrosão é uso de ferro fundido com menores percentuais de carbono ou a aplicação de inibidores de corrosão e proteção catódica (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996).

A fratura assistida pelo ambiente, também conhecida como corrosão sob tensão fraturante (*Stress Corrosion Cracking-SCC*, em inglês) (Figura 2h), ocorre pela ação simultânea de tensões mecânicas e um ambiente corrosivo específico, geralmente aquoso (BAHADORI, 2014; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; TALBOT e TALBOT, 1998). Ainda que seja mais conhecido por ocorrer em ligas, sob condições desfavoráveis este processo também pode

ocorrer em metais puros (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001). A ação de tensões mecânicas alternadas com o ambiente corrosivo ou apenas de tensões mecânicas sem o ambiente correto não causa a fratura assistida pelo ambiente. Além disso, é necessário que a tensão aplicada seja acima de um determinado nível crítico para que a fratura se inicie (MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). Segundo Mattsson (2001, p.51), “tensões mecânicas de compressão são completamente inofensivas” nesse tipo de processo. A tensão pode ser originária tanto de uma carga externa como de tensões residuais presentes no metal (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001). Uma vez que este tipo de falha ocorre durante a aplicação de tensões mecânicas, usualmente acaba resultando em falhas catastróficas sem aviso, o que representa um alto risco (MATTSSON, 2001). Medidas como modificação na composição da liga, o uso de inibidores e redução das tensões externas podem evitar esse tipo de falha (DAVIS, 2000).

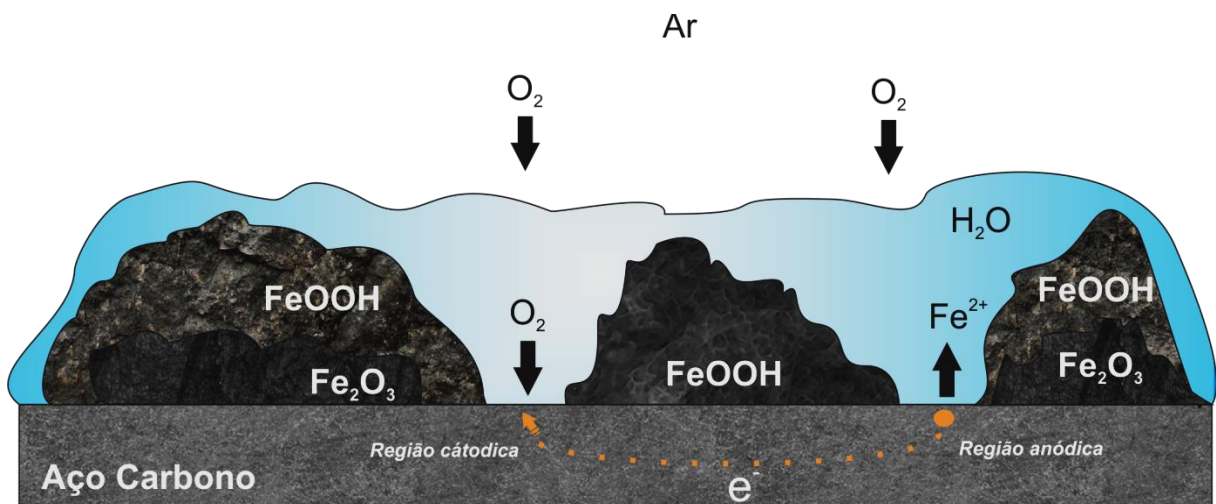
Os meios mais frequentes em que se processa a corrosão do aço carbono são o atmosférico e o aquoso (OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). Quando o aço carbono é exposto à atmosfera, sua superfície é rapidamente recoberta por uma fina camada de produtos de corrosão, sendo que a constituição dessa camada é afetada por condições climáticas e a presença de poluentes (OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). A velocidade com que a camada se forma depende da umidade relativa do ar e da presença de poluentes adsorvidos na superfície do metal, além da temperatura (OLIVEIRA, 2013). A oxidação da superfície do aço carbono ocorre porque o ferro é instável na presença de oxigênio (DAVIS, 2000; SILVA, et al., 2015). A presença de água em conjunto com o oxigênio torna o ambiente ainda mais agressivo, levando à corrosão generalizada do aço (OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). A instabilidade do ferro na presença de oxigênio se deve ao fato de que a conversão do ferro metálico em óxidos de ferro é acompanhada por uma diminuição considerável de energia, sendo então esta reação termodinamicamente favorável (DAVIS, 2000; OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). A camada de produtos de corrosão na superfície do aço carbono é chamada de ferrugem (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; SILVA, et al., 2015). Esta é constituída basicamente por uma mistura de fases de FeOOH, mas a natureza dos produtos de corrosão pode ser influenciada pelos contaminantes presentes na atmosfera (GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001; SILVA, et al., 2015). Em ambientes urbanos e industriais, os óxidos de enxofre (SO_x) são os poluentes mais frequentes, sendo originados principalmente da queima de óleos combustíveis e carvão (GENTIL, 1996; MATTSSON, 2001). A ferrugem consiste de uma camada interna de FeOOH amorfo e Fe₃O₄ (magnetita) cristalina e uma camada externa que é uma mistura das fases alfa e gama de FeOOH, porosa e fracamente aderida ao metal

(MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998). A umidade relativa do ar tem um papel importante no processo de corrosão atmosférica do aço carbono uma vez que em áreas de médias e altas umidades uma fina camada de vapor pode se condensar na superfície do metal formando assim uma pilha de corrosão (SILVA, et al., 2015). Em temperatura ambiente, condições de umidade relativa acima de 70% levam à formação de ferrugem acelerada, enquanto níveis abaixo de 60% diminuem a velocidade de oxidação do aço carbono (OLIVEIRA, 2013). O ferro presente no aço é então oxidado pelo oxigênio dissolvido na fina camada de água depositada sobre a superfície do metal. A transferência de corrente elétrica ocorre através do aço, partindo de uma região anódica onde o processo de oxidação se processa, até uma região catódica onde ocorre a redução do oxigênio. Esse processo pode ser representado pelas seguintes equações (SILVA, et al., 2015):



A Figura 3 apresenta o esquema da pilha eletroquímica formada na superfície do aço carbono em condições atmosféricas.

Figura 3- Representação da célula de corrosão formada na superfície do aço carbono exposta à atmosfera.



Fonte: Adaptado de SILVA, et al., 2015, p.293.

Ainda que a concentração de O_2 (g) presente no ar atmosférico possa ser considerada constante, sua solubilidade em água é muito baixa, sendo, portanto este consumido rapidamente sobre a superfície do aço carbono. O oxigênio é repostado naturalmente, entretanto, este deverá atravessar uma camada de ferrugem cada vez mais espessa para atingir a superfície do metal, que tem uma área exposta cada vez menor. Logo, espera-se que a velocidade de corrosão diminua com o tempo (DAVIS, 2000; OLIVEIRA, 2013; SILVA, et al., 2015). De acordo com Mattsson (2001, p.139), a taxa de corrosão do aço carbono em um ambiente agressivo como a atmosfera industrial pode chegar até 60 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Quando se fala em corrosão em ambiente aquoso no aço carbono, a corrosão em água salgada pode ser considerada a mais agressiva. A água do mar é um ambiente altamente condutivo, com uma concentração de aproximadamente 3,5% em peso de cloreto de sódio (NaCl), além da presença significativa de outros íons, como magnésio, cálcio, potássio, sulfato, entre outros (DAVIS, 2000; TALBOT e TALBOT, 1998). Fatores que contribuem para a corrosividade da água do mar são a concentração de oxigênio, a velocidade do fluxo, a temperatura e a presença de microorganismos, fungos ou bactérias (DAVIS, 2000). O efeito das marés aumenta as taxas de corrosão de peças parcialmente imersas, uma vez que o metal exposto na zona de respingos fica parcialmente molhado e com a presença de sal, gerando assim áreas com diferentes potenciais e uma corrosão acelerada (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; TALBOT e TALBOT, 1998).

2.2 Plasma

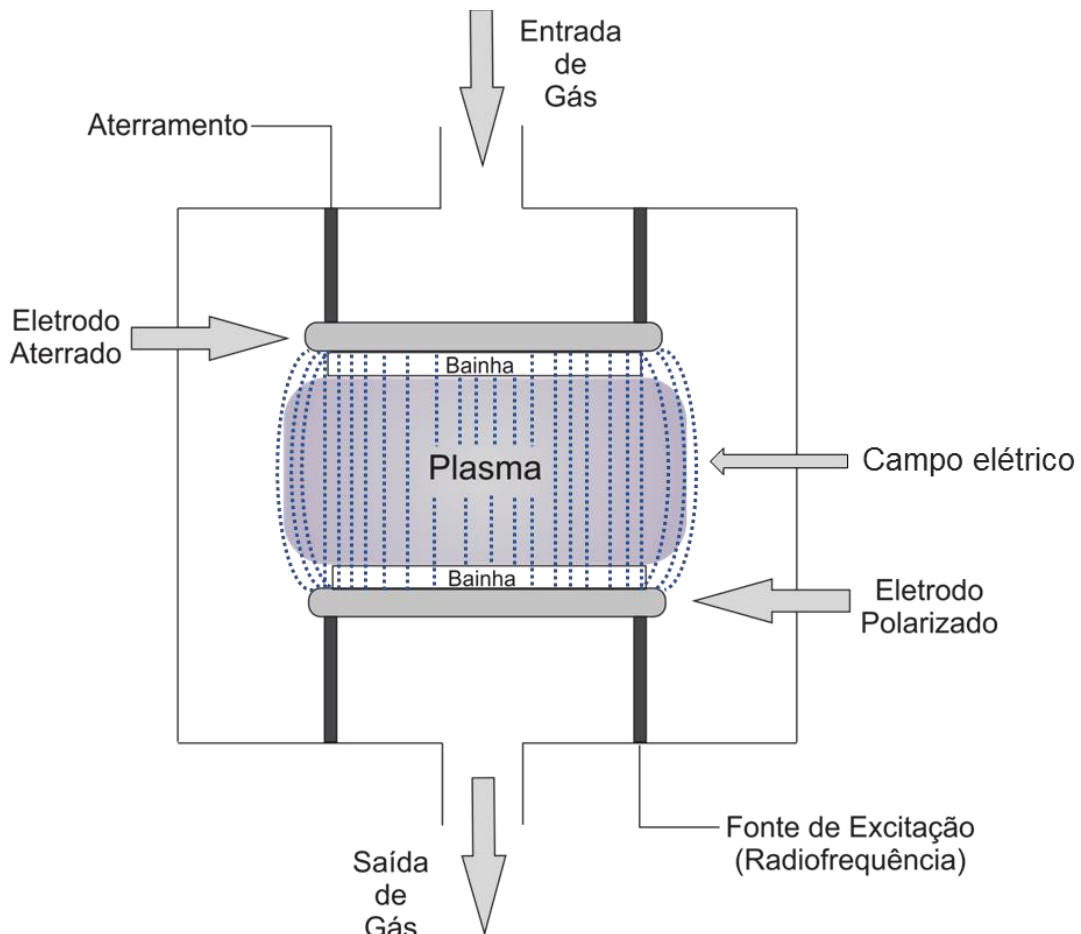
Pode-se gerar um plasma de baixa temperatura de modo relativamente simples através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos contidos em um sistema hermeticamente fechado contendo um gás e com pressão suficientemente baixa (ALVES JR., 2001; CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; GERMAN FEDERAL MINISTRY OF EDUCATION AND RESEARCH, 2001). A aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos faz com que os elétrons livres sejam acelerados pelo campo elétrico, adquirindo assim energia cinética o suficiente para ionizar, através de colisões, os átomos e moléculas presentes na atmosfera do sistema. As colisões ionizantes produzem, além dos íons, novos elétrons que também são acelerados pelo campo elétrico gerando assim um efeito em cascata que resulta na descarga luminescente (ALVES JR., 2001; CHEN, 2008;

GERMAN FEDERAL MINISTRY OF EDUCATION AND RESEARCH, 2001). Além das colisões ionizantes, ocorrem também colisões com elétrons com energia inferior à necessária para a ionização do átomo ou molécula, mas o suficiente para promover elétrons da partícula para um nível de maior energia, gerando assim um estado excitado. Este átomo ou molécula excitado pode então transferir essa energia para outra partícula através de impacto ou então emitir essa energia como um fóton, processo que é o responsável pela luminosidade característica dos plasmas (ALVES JR., 2001; YASUDA, 1985).

Ainda que seja possível a geração de plasmas de baixa temperatura em pressão atmosférica, estes são mais facilmente gerados em largas escalas a baixas pressões. Para tanto é necessário um sistema contendo três itens básicos: uma câmara de vácuo, normalmente possuindo vários centímetros de diâmetro; um sistema de injeção de gás e eletrodos, ou antenas, para aplicar o sinal elétrico (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011). O sinal de excitação do plasma pode ser contínuo ou alternado de baixa (60 Hz), média (KHz) e altas (MHz-GHz) frequências. Plasmas gerados por tensões alternadas, como aqueles gerados por fontes de radiofrequência, permitem o tratamento de materiais isolantes e semicondutores, sem o efeito de carregamento apresentado em plasmas excitados por tensão contínua (COLPO, MEZIANI e ROSSI, 2008; PLASMA SCIENCE COMMITTEE, 1991). A faixa de radiofrequência, usualmente entre 1 até 200 MHz, é interessante devido ao fato de que no seu extremo inferior todos os íons, excetos os mais pesados, conseguem acompanhar a alternância do campo, enquanto no extremo superior todos os íons ficam confinados em inércia, obedecendo somente a orientação do campo. Por outro lado, os elétrons são capazes de responder instantaneamente aos campos alternados de alta frequência (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011). No domínio da RF, a frequência de 13,56 MHz é adotada na maioria das fontes de excitação de plasma por ser uma frequência industrial padrão, reservada para aplicações industriais e médicas, enquanto as demais são reservadas para as telecomunicações (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; COLPO, MEZIANI e ROSSI, 2008). Considerando-se a configuração elétrica, os três principais tipos de acoplamento são o capacitivo (em inglês *Capacitively Coupled Plasma-CCP*), o indutivo (em inglês *Inductively Coupled Plasma-ICP*) e a fonte de onda helicoidal (em inglês *Helicoidal Wave Source-HWS*) (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; CHEN, 2008; COLPO, MEZIANI e ROSSI, 2008). O plasma capacitivamente acoplado (CCP), também conhecido como plasma diodo, se destaca dentre os três devido ao seu arranjo simples e relativamente barato, o que justifica sua ampla utilização na geração de descargas luminescentes (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; CHEN, 2008; COLPO, MEZIANI e ROSSI, 2008). Em sua forma mais simples, uma tensão é aplicada

através de duas placas metálicas paralelas gerando um campo elétrico entre elas (Figura 4). Para que a transferência de potência entre a fonte e o plasma seja maximizada, a impedância de saída da fonte de alimentação e a impedância de todo o sistema precisam ser iguais.

Figura 4- Esquema de um reator de plasma do tipo diodo.



Fonte: Adaptado de CHEN, 2008, p.100.

Tipicamente, a impedância de saída de uma fonte comum de RF é de 50Ω . A impedância da carga aplicada no plasma obviamente não é a mesma, variando de acordo com muitos parâmetros como o tamanho e a geometria da câmara, o formato e o tamanho dos eletrodos, etc. A impedância de carga também varia alterando-se as condições do plasma, como pressão, tipo de gás ou potência aplicada. Para realizar o acoplamento entre a impedância de saída da fonte de RF e a impedância do sistema todo, um circuito casador é inserido entre a fonte de alimentação e a carga, a fim de adaptar a impedância vista pelo gerador de RF para um total de 50Ω . Normalmente utiliza-se um casador de impedância de

circuito tipo Γ , que é constituído por dois capacitores variáveis e uma indutância em série. Para uma operação correta, a impedância global observada pelo gerador, que inclui a impedância da carga e a impedância do casador deve ser igual à impedância do gerador (CHEN, 2008).

Em baixas frequências o plasma age como um condutor, mas em frequências suficientemente altas, como na faixa da radiofrequência, sua resposta é mais característica de um meio dielétrico (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011). Isto se deve principalmente a diferença na mobilidade dos elétrons e dos íons positivos presentes no plasma. Em uma descarga luminescente em baixa pressão, o plasma tipicamente ocupa todo o volume da câmara, entretanto, surge uma separação entre o plasma e as paredes da câmara e outras superfícies. Tal separação corresponde a uma região estreita de espaço com carga positiva e que é designada por bainha. A bainha usualmente se estende por uma distância inferior a 1 centímetro da superfície. As bainhas também são formadas próximas aos eletrodos (Figura 4), promovendo um campo elétrico perpendicular à suas superfícies e uma queda de potencial que repele os elétrons. Ao mesmo tempo, o campo elétrico na bainha acelera os íons para atingir a superfície do eletrodo, sendo que tal efeito é de importância fundamental nas características das amostras tratadas. Se a fonte de excitação é composto por RF, a queda de potencial e a espessura da bainha vão oscilar na frequência da radiofrequência aplicada e mesmo que um dos eletrodos seja aterrado o potencial do plasma vai oscilar de modo que as duas bainhas sejam idênticas, mas fora de fase.

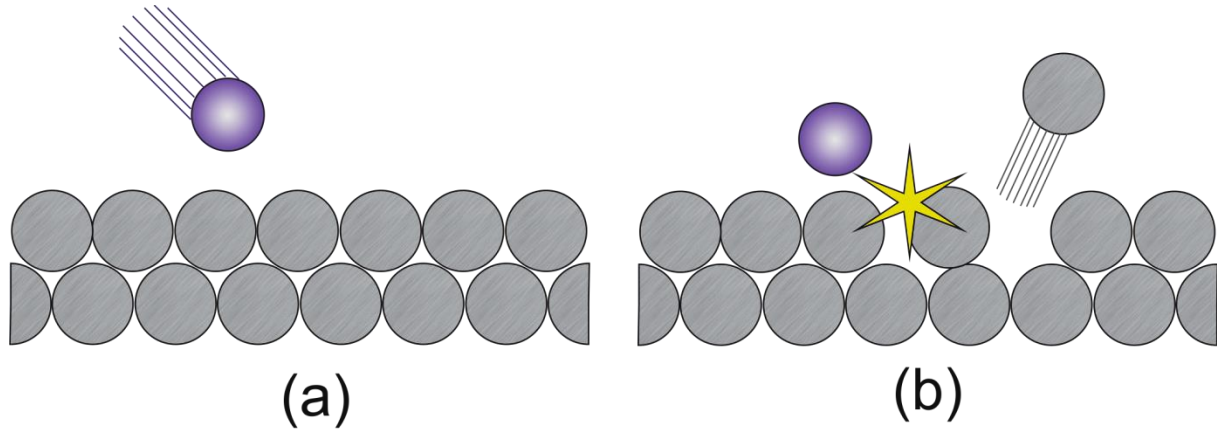
Durante a descarga luminescente alguns elétrons são capturados pela superfície do reator causando um carregamento negativo, o que posteriormente atrai cargas positivas e causa recombinação. Contudo, uma vez que os elétrons têm maior mobilidade, é de se esperar que ocorra uma carga parcial negativa nas superfícies do reator, incluindo no eletrodo. O eletrodo onde se aplica a radiofrequência, chamado de eletrodo polarizado, desenvolve uma carga parcial negativa que gera uma diferença de potencial mais acentuada em relação ao potencial do plasma. Tal diferença de potencial é conhecida como tensão de autopolarização (em inglês, *self-bias*) e é responsável por um bombardeamento iônico mais acentuado nas amostras posicionadas no eletrodo polarizado, ao contrário do que ocorre no eletrodo aterrado, onde as condições são mais amenas (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; COLPO, MEZIANI e ROSSI, 2008; YASUDA, 1985).

2.2.1 Tratamentos a plasma

O termo tratamento a plasma é usualmente empregado quando se utilizam gases em descargas luminescentes que não resultam na deposição de filmes. Para tanto pode-se utilizar tanto gases inertes como gases reativos (AMANATIDES e MATARAS, 2008; AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990). Em plasmas gerados a partir de gases inertes, estes são ionizados por colisões inelásticas com os elétrons primários e depois acelerados pelo campo elétrico até atingirem as superfícies expostas à descarga, o que inclui os substratos que se pretende tratar. Usualmente, utilizam-se descargas geradas por gases nobres (He, Ar, Kr, Ne, Xe) ou nitrogênio (N_2) (AMANATIDES e MATARAS, 2008; MOROSOFF, 1990). Ainda que o nitrogênio seja capaz de reagir quimicamente, diferentemente dos gases nobres, a presença da tripla ligação em sua estrutura molecular torna mais fácil a geração de um íon N_2^+ do que a geração de nitrogênio atômico pela cisão das ligações covalentes (CHAMBERS e HOLLIDAY, 1975). Quando uma superfície é submetida a um plasma gerado a partir de um gás não reativo esta sofre um bombardeamento iônico, cuja intensidade é proporcional a diferença de potencial entre a superfície e o plasma. O eletrodo no qual é aplicado o sinal de excitação é chamado de cátodo devido ao fato deste atrair as partículas com carga positiva geradas no plasma. Se um substrato é colocado neste eletrodo, os íons incidentes atingem sua superfície (Figura 5a) e através da transferência de momento podem desalojar átomos constituintes do material que são ejetados para a fase gasosa (Figura 5b). Este processo de ablação física é conhecido como pulverização catódica ou, em inglês, *sputtering*.

Para que um átomo seja ejetado do material, é necessário que o íon incidente transfira energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície. Esta energia é chamada de energia de sublimação (ALVES JR., 2001). A pulverização catódica permite a remoção de contaminações superficiais em substratos como vidro, metais, óxidos, etc. (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008).

Figura 5- Representação do processo de pulverização catódica. (a) Um íon de gás inerte atinge a superfície de um material. (b) Pela transferência de momento, o íon consegue desalojar um átomo do material, que é expelido para a fase plasma.



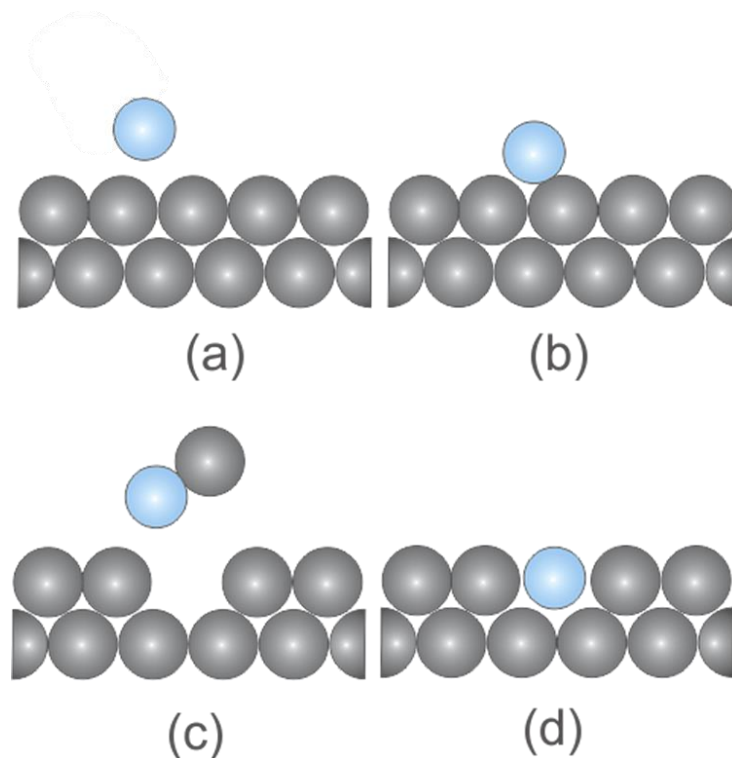
Fonte: Elaborado pelo autor.

Digno de nota são os efeitos causados pela pulverização catódica em substratos poliméricos. O bombardeamento iônico pode gerar a quebra das ligações químicas nas camadas mais externas do polímero e geração de radicais que podem se recombinar gerando reticulação das cadeias (*crosslinking*, em inglês). Além de causar a densificação de uma camada nanométrica do polímero, este tipo de tratamento também pode provocar alterações na energia livre superficial e, por tanto, na molhabilidade. A presença de radicais livres após o tratamento também permite a reação da superfície com espécies presentes na atmosfera (O_2 , H_2O , etc.) o que ocasiona a incorporação de novos grupos funcionais (AMANATIDES e MATARAS, 2008; AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990).

Diferentemente da ablação física, causada por plasmas gerados por gases inertes, descargas luminescentes geradas a partir de gases reativos podem ocasionar a ablação química das superfícies tratadas (Figura 6), também conhecida como *etching*. Tal processo consiste na reação química entre espécies ativadas pelo plasma (Figura 6a) e os átomos constituintes da superfície do material (Figura 6b), gerando produtos estáveis voláteis que são retirados da câmara pelo sistema de vácuo (Figura 6c). Para tanto, os átomos da superfície do material tratado devem ter afinidade química pelas espécies presentes no plasma. Os íons de flúor e cloro, por exemplo, têm afinidade por átomos de silício, o que justifica seu emprego na ablação de materiais à base de silício e na criação de estruturas em escala nanométrica, na

indústria de semicondutores, por exemplo (ALVES JR., 2001; CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; CHEN, 2008; YASUDA, 1985).

Figura 6- Representação dos mecanismos presentes na ablação química. (a) Uma espécie reativa alcança a superfície e (b) se liga quimicamente a um átomo do material formando (c) um composto volátil. (d) Também é possível a incorporação de uma espécie reativa em uma vacância na superfície do material.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se destacar também o uso de descargas luminescentes geradas a partir de atmosferas de O_2 para a oxidação de contaminações orgânicas e a partir de H_2 para a redução de contaminantes inorgânicos, como óxidos e sulfetos (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008). Além do *etching*, pode ocorrer a incorporação de novos grupos funcionais na superfície da amostra em tratamento (Figura 6d). Tal processo é conhecido como *grafting* (enxerto, em inglês) ou funcionalização (AMANATIDES e MATARAS, 2008; AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008). Uma ampla aplicação desse tipo de tratamento é encontrada no aumento de adesão entre duas interfaces que originalmente não possuem afinidade, como as fibras utilizadas em compósitos. Além disso, é possível promover o enxerto superficial de outras moléculas que não aquelas presentes no plasma através dos sítios

radicais gerados na superfície em um processo de ancoragem química. Tal processo é muito aplicado com ácido acrílico e meta metacrilato (MOROSOFF, 1990). É importante salientar que o bombardeamento iônico também pode acontecer no processo de *etching* pela presença dos íons positivos em qualquer condição de plasma. Portanto, tanto os processos de ablação química, quanto ablação física podem ocorrer simultaneamente, além da incorporação e/ou criação de novos grupos funcionais. Através de ajustes nos parâmetros do plasma é possível favorecer um ou outro processo, mas dificilmente eliminar um deles por completo (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; CHABERT e BRAITHWAITE, 2011; CHEN, 2008; YASUDA, 1985).

2.2.2 Polimerização a plasma

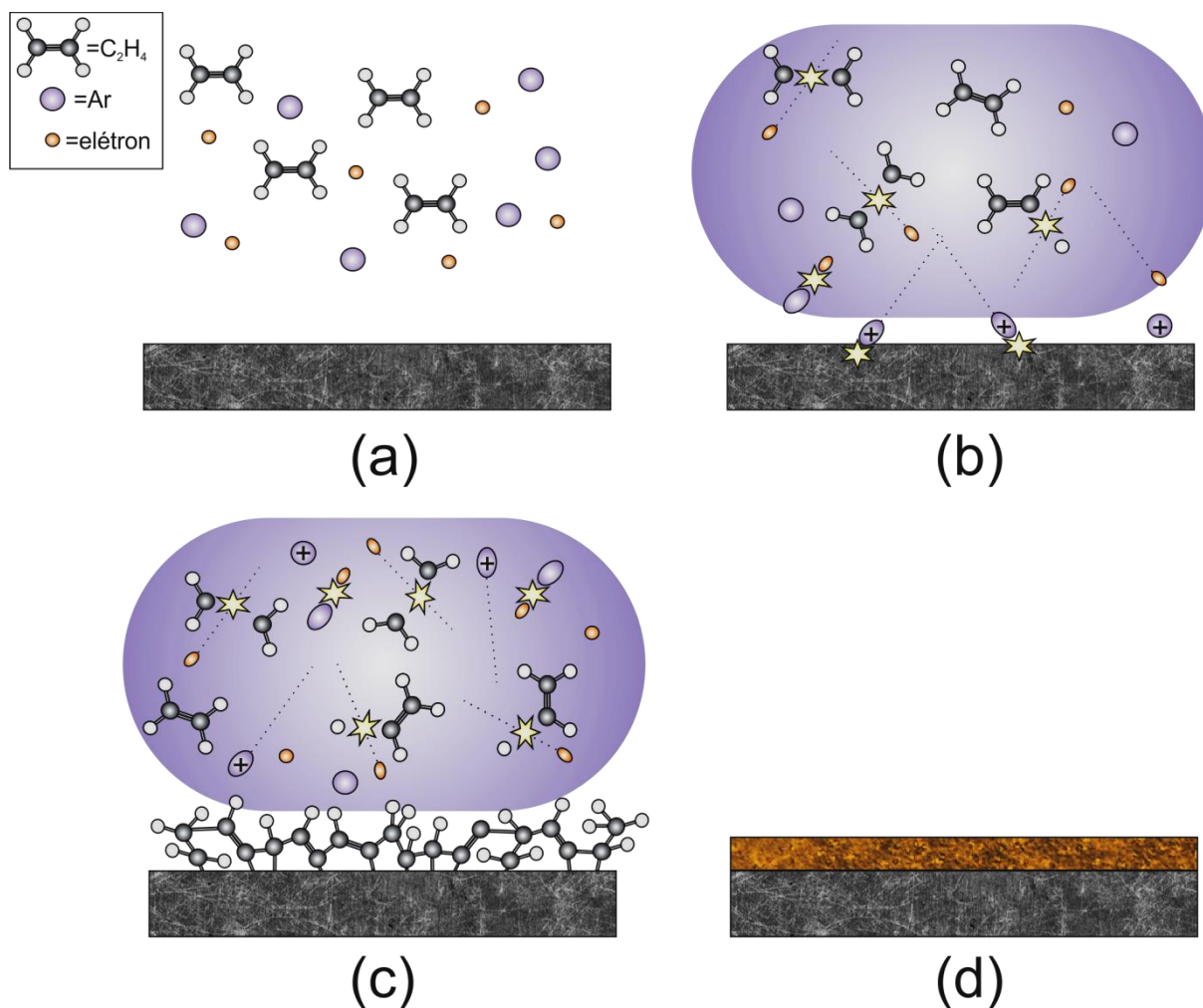
Diferentemente do que ocorre nos tratamentos a plasma, quando se utiliza um composto orgânico na atmosfera de plasma possibilita-se a deposição de um filme fino que se deposita sobre as superfícies em contato com o plasma. Ainda que o reconhecimento da formação de tais filmes ou pós em descargas luminescentes date do ano de 1874, a investigação sistemática da polimerização a plasma só se iniciou na década de 1960 (MOROSOFF, 1990). Inicialmente, o depósito foi considerado um subproduto indesejado da descarga luminescente que sujava o aparato, mas logo foi reconhecido como um revestimento, uma vez que apresentava excelente adesão nos mais variados tipos de substratos e forte resistência química (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990; YASUDA, 1985). A aparente similaridade com os polímeros convencionais fez com que tais depósitos fossem alocados na mesma categoria. Entretanto, uma análise mais detalhada torna evidente que o termo polímero não é estritamente correto, uma vez que os filmes depositados, quando orgânicos, não apresentam unidades repetitivas ao longo de uma cadeia, como nos polímeros (MOROSOFF, 1990). Ao invés disso, os polímeros a plasma usualmente apresentam uma estrutura muito ramificada e altamente reticulada (YASUDA, 1985). Os filmes depositados a plasma também podem apresentar estrutura muito diferente daquela do seu “monômero” original, sendo que a partir de um mesmo precursor é possível obter-se filmes com diferentes estruturas através da alteração nos parâmetros de deposição (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008). Outra diferença com a polimerização convencional é o fato de que o precursor não necessita possuir nenhum sítio ativo para que a reação de polimerização se processe. Uma consequência disto é que muitas moléculas que não sofrem

polimerização através de vias convencionais podem formar filmes poliméricos a plasma. É possível, por exemplo, depositar um filme polimérico a partir de uma molécula simples como o metano (CH_4), o que não ocorre na polimerização convencional (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008). Alguns precursores monoméricos mais utilizados são os hidrocarbonetos contendo ou não grupos polares, fluorocarbonetos, organossilicones e organometálicos (MOROSOFF, 1990). É possível ainda introduzir novos grupos funcionais não existentes originalmente no precursor monomérico através da mistura do mesmo com gases não polimerizantes, como por exemplo, N_2 , O_2 , H_2O , etc. (MOROSOFF, 1990). Uma vez que usualmente o precursor monomérico é admitido no reator na forma de vapor ou gás, a técnica de polimerização a plasma é nomeada como deposição química na fase vapor assistida por plasma (em inglês *Plasma-enhanced chemical vapor deposition*, ou PECVD). O PECVD difere da deposição química em fase vapor convencional (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) por não necessitar do aquecimento do composto ou utilizar temperaturas menores de aquecimento (CHABERT e BRAITHWAITE, 2011). Além da vantagem de permitir o tratamento de substratos sensíveis à temperatura elevada, o fato de o plasma ocorrer em não equilíbrio termodinâmico permite que ocorram reações químicas sem a degradação dos reagentes e produtos (MOROSOFF, 1990).

O mecanismo de polimerização a plasma é complexo e mesmo atualmente não é totalmente compreendido. A polimerização a plasma é um tipo específico de química do plasma que envolve reações entre espécies do plasma, entre plasma e espécies da superfície e entre espécies da superfície (MOROSOFF, 1990). O mecanismo mais aceito é aquele que envolve reações entre radicais livres gerados no plasma. Basicamente, o que ocorre é a quebra de ligações do precursor monomérico na atmosfera de plasma, seja por impacto de elétrons ou por impacto/reação com íons, seguida da recombinação dos fragmentos através dos radicais livres que resultam no material depositado (MOROSOFF, 1990). A Figura 7 é uma representação do processo de deposição de um filme por PECVD a partir de mistura de um composto orgânico simples (etileno, C_2H_4) e um gás inerte (argônio, Ar).

Elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico da tensão de excitação, adquirindo energia cinética que pode ser suficiente para causar a quebra de ligações das moléculas orgânicas, a excitação e a ionização das moléculas e átomos presentes na atmosfera (Figura 7b). A quebra de ligações na molécula de etileno ocasiona o aparecimento de fragmentos com radicais livres que podem reagir entre si e com a superfície do substrato (Figura 7c), levando ao crescimento de um filme (Figura 7d).

Figura 7- Representação do processo de deposição por PECVD. (a) Atmosfera contendo etileno (C_2H_4), argônio (Ar) e elétrons livres. (b) Início do plasma. (c) Reação entre os fragmentos orgânicos e a superfície do substrato. (d) Deposição do filme polimerizado a plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Yasuda (1985), a deposição pode ser descrita como um processo em que uma espécie polimérica gerada no plasma atinge uma superfície e falha em retornar à fase plasma, seja por perda de energia cinética ou pela formação de uma ligação química com a superfície. Obviamente a formação de ligações químicas entre espécies do substrato e do filme depositado resulta em uma maior adesão. Entretanto, tal processo depende, em grande parte, da interação entre o plasma e a superfície (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008). Da mesma forma que nos tratamentos a plasma, onde diferentes tipos de interação ocorrem

simultaneamente na interface plasma-substrato, na polimerização a plasma ocorrem também processos de ablação química, física e mesmo a modificação do filme durante seu crescimento pela incorporação de diferentes grupos funcionais presentes na descarga (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990). Yasuda também ressalta que durante o processo de deposição ocorre uma competição entre ablação e polimerização, o qual ele nomeou CAP (do inglês, *Competitive Ablation and Polimerization*). Isso significa que, enquanto o filme é depositado na superfície, também ocorre a retirada do material já depositado, ou seja, ambos processos sempre estarão presentes na polimerização a plasma, sendo que ajustes nos parâmetros de deposição podem favorecer um deles (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; YASUDA, 1985).

O mecanismo de polimerização a plasma pode ser descrito sistematicamente em cinco etapas, no modelo conhecido como “modelo de crescimento ativado” (do inglês, *Activated Growth Model*, AGM) (MILELLA, PALUMBO e D'AGOSTINO, 2008). Ainda que este modelo tenha sido proposto originalmente para filmes fluorados, ele também pode ser aplicado para outras famílias de filmes polimerizados a plasma, como os depositados a partir de monômeros organosilanos (MILELLA, PALUMBO e D'AGOSTINO, 2008; THIRY, et al., 2016). As etapas do modelo AGM são as seguintes (MILELLA, PALUMBO e D'AGOSTINO, 2008):

- 1) Fragmentação do precursor no plasma: além de gerar os fragmentos que se combinarão para formar o filme, ocorre a formação de muitas espécies que favorecem o *etching*, levando assim à criação de uma rota de ablação que competirá com a deposição (CAP).
- 2) Formação de compostos de adição pesados: os fragmentos do precursor podem se recombinar na fase plasma gerando compostos com elevado peso molecular. Usualmente tais compostos estão na forma de pó, que possui carga negativa em relação ao plasma. Tais partículas não contribuem efetivamente no processo de deposição e permanecem flutuando no plasma até que a descarga seja desligada, o que permite que eles assentem na superfície da amostra. Descargas luminescentes com alta produção de radicais (grande fragmentação do precursor monomérico) e diminuição na difusão para o substrato favorecem a produção de compostos de adição pesado. Condições de plasma que atendem esses requisitos são a aplicação de altas potências de excitação e o uso de altas pressões.

- 3) Ativação iônica do revestimento/substrato: o bombardeamento iônico no substrato, antes da deposição de uma camada espessa de filme, provoca a criação de sítios defeituosos na superfície (ligações pendentes) que permitem a quimissorção preferencial dos fragmentos do precursor monomérico. Após a deposição do filme, o efeito do bombardeamento iônico no revestimento depende da energia dos íons incidentes, que por sua vez depende dos parâmetros do plasma. Em baixas energias, os íons também criam sítios defeituosos na superfície do revestimento onde pode ocorrer a quimissorção de novos fragmentos, contribuindo assim para a deposição. Porém, acima de certa energia, o bombardeamento iônico induz a dessorção dos precursores, o que diminui a taxa de deposição. Em altas energias, pode ocorrer processo de *sputtering* do revestimento. O passo de ativação iônica influencia muito a taxa de deposição, além da composição e o grau de reticulação do revestimento.
- 4) Equilíbrio de adsorção e dessorção dos radicais no substrato/revestimento: o crescimento do revestimento depende do deslocamento deste equilíbrio no sentido de adsorção dos fragmentos do precursor monomérico no substrato e posteriormente sobre o revestimento já depositado.
- 5) Polimerização dos radicais com os sítios superficiais ativos: fragmentos adsorvidos na superfície do revestimento podem reagir com os sítios superficiais que foram ativos pelo bombardeamento iônico gerando polimerização que contribui para o crescimento do filme.

A temperatura afeta as reações 4 e 5 de modos diferentes. Um aumento na temperatura desloca o equilíbrio no sentido da dessorção dos radicais, uma vez que aumenta sua mobilidade. Por outro lado, tal aumento na temperatura também aumenta a taxa de polimerização entre os radicais e os sítios ativos na superfície, novamente pelo aumento na mobilidade dos radicais adsorvidos na superfície do revestimento. No geral, um aumento na temperatura do substrato ocasiona uma queda na taxa de deposição devido à maior remoção de radicais adsorvidos e o rápido consumo dos radicais remanescentes e dos sítios ativos. Entretanto, uma vez que na maioria das vezes os processos de PECVD ocorrem em temperatura próxima à do ambiente, a cinética de crescimento do filme é influenciada pelos parâmetros de plasma (MILELLA, et al., 2006). Em descargas no modo contínuo, onde o sinal de excitação está ligado durante todo o processo, ou nas de radiofrequência em que o potencial de autopolarização é constantemente presente, o bombardeamento iônico possui um

papel importante. Há um alto fluxo de fragmentos carregados chegando até o substrato e também uma alta concentração de sítios superficiais ativos gerados pelo bombardeamento iônico, enquanto a mobilidade superficial é desprezível. O resultado é um revestimento amorfo plano (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MILELLA, PALUMBO e D'AGOSTINO, 2008). Entretanto, uma característica de filmes depositados dessa maneira é a permanência de radicais livres presos na estrutura após o término da deposição. Tais radicais podem ter tempos de vida longos, de meses a anos, podendo reagir com espécies presentes na atmosfera em um processo conhecido como envelhecimento, no qual novos grupos funcionais são incorporados na superfície do revestimento (MOROSOFF, 1990; YASUDA, 1985).

Assim como as demais características dos filmes depositados a plasma, a densidade de radicais livres aprisionados no polímero é dependente dos parâmetros do plasma. Além dos parâmetros de geração da descarga luminescente, como pressão dos gases, potência e frequência de excitação, a própria geometria da câmara de deposição, bem como a localização da injeção dos gases e do precursor monomérico afetam as características do material depositado (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990; YASUDA, 1985). Isso torna a comparação entre filmes depositados em diferentes sistemas trabalhosa e mesmo o escalonamento para processos em escala industrial desafiador. Buscando superar esta dificuldade, Yasuda instituiu um parâmetro que serve como um guia para a geração de filmes com propriedades similares em diferentes condições de deposição. Tal parâmetro ficou conhecido como o “fator Yasuda” (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990; YASUDA, 1985):

$$Y = W / FM \quad (10)$$

onde W é a potência de excitação do plasma, F é o fluxo do precursor monomérico e M é a massa molecular do precursor monomérico, que se relaciona com o tamanho da molécula. O fator Yasuda permite inferir sobre o grau de fragmentação do monômero e a similaridade entre o filme depositado e o precursor monomérico. Quando o filme é depositado em um regime no qual o fator Yasuda tem um valor baixo, ou seja, o valor de FM é superior a W , tem-se uma baixa fragmentação do precursor monomérico e a estrutura do filme tende a ser mais similar a estrutura original do monômero. No caso oposto, onde o valor de W é superior

ao valor de FM, ocorre um alto grau de fragmentação, espera-se que o filme depositado tenha uma estrutura pouco similar ao monômero. No primeiro caso é dito que se trabalha em um regime deficiente em energia, enquanto no segundo caso se trata de um regime deficiente de monômero. Ainda que o fator Yasuda não leve em conta todos os fatores presentes na deposição, ele se mostra um bom guia para a reprodução de filmes com características similares em diferentes sistemas, bem como sua implementação em escala industrial (AREFI-KHONSARI e TATOULIAN, 2008; MOROSOFF, 1990; YASUDA, 1985).

3. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Limpeza dos substratos

Visando uma adequada caracterização dos revestimentos obtidos, utilizaram-se três tipos de substratos diferentes: vidro, poliamida 6 (PA 6) e aço AISI 1020. As placas de vidro, confeccionadas a partir de lâminas de vidro para microscopia do tipo soda-cal-sílica, e as de poliamida 6, preparadas a partir de placas de Nylon 6[®], foram cortadas com dimensões de 10 mm x 20 mm. Já as placas de aço AISI 1020 foram cortadas em duas dimensões diferentes: 10 mm x 20 mm e 30 mm x 30 mm. Estas foram lixadas até grana 1200, polidas com alumina em suspensão 1,0 µm para polimento metalográfico e armazenadas em invólucros de papel contendo óleo anticorrosivo (WD-40, WD-40 Company). Os substratos de vidro e poliamida 6 foram colocados em béqueres contendo solução de detergente para a remoção de contaminantes orgânicos (Det Limp S32, Chemco) em água destilada e levados à cuba ultrassônica (Cristófoli) onde foram submetidos a um ciclo de limpeza de 480 segundos. Após o término, as amostras foram enxaguadas em água corrente, uma a uma, para remoção de resíduos do detergente e submetidas a novo ciclo de banho ultrassônico de 480 segundos, desta vez utilizando-se apenas água destilada. Por fim, os substratos foram imersos em banho ultrassônico contendo álcool isopropílico de pureza analítica por mais 480 segundos. Em seguida, as amostras foram secas com soprador térmico (HG2000K, Black&Decker) e armazenadas em placas de Petri revestidas com papel toalha até o seu uso (MANCINI, et al., 2013). Para evitar a oxidação, as amostras de aço carbono foram limpas imediatamente antes do início dos experimentos. Inicialmente as placas de aço foram limpas com papel toalha embebido em álcool isopropílico para remover o óleo anticorrosivo. Em seguida, foram limpas em banho ultrassônico de álcool isopropílico por 480 segundos. Estas foram então retiradas e enxaguadas com álcool isopropílico, uma a uma, e levadas novamente ao banho ultrassônico por mais 480 segundos. Por fim, foram secas utilizando-se o soprador térmico e posicionadas no eletrodo inferior do sistema de tratamento a plasma.

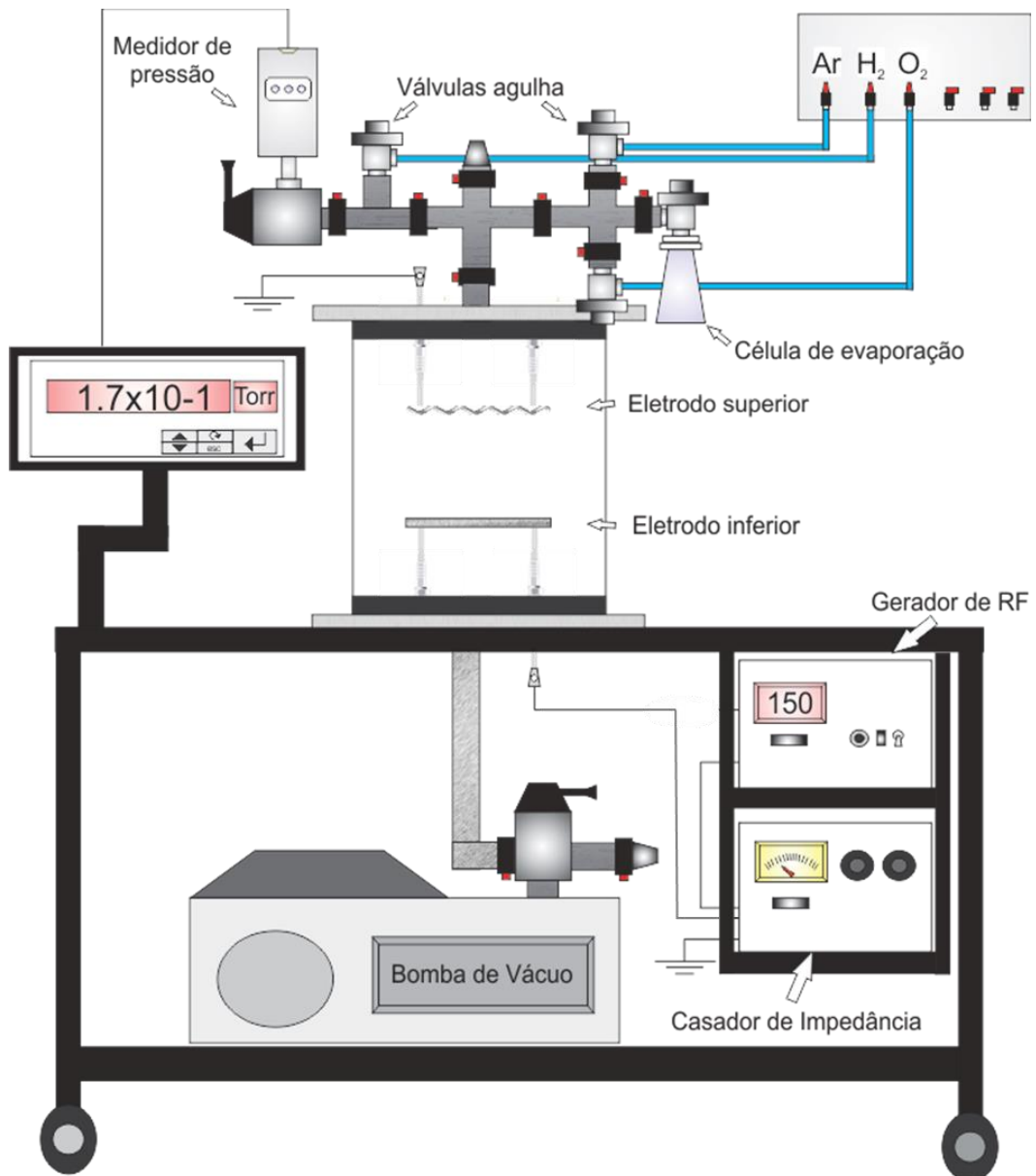
Antes da deposição dos filmes organossilicone as amostras foram submetidas a plasma de limpeza composto por hidrogênio e argônio. Tal procedimento foi demonstrado (OLIVEIRA, 2008) ser eficaz na remoção do óxido nativo do aço carbono que apresenta uma estrutura defeituosa e não protetiva (OLIVEIRA, 2008; RANGEL, et al., 2012), além de

evitar possíveis efeitos prejudiciais na adesão do filme protetivo (OLIVEIRA, 2008). As condições em que a limpeza a plasma foi realizada são descritas na próxima seção.

3.2 Aparato experimental

A Figura 8 apresenta o sistema de tratamento a plasma instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba, utilizado neste trabalho para a deposição e os tratamentos dos filmes.

Figura 8- Representação esquemática do sistema de tratamento a plasma utilizado neste trabalho.



O sistema é composto por uma câmara cilíndrica de vidro com 20 cm de diâmetro e 28 cm de altura com volume de aproximadamente 7 litros, vedada por dois flanges de alumínio. No interior da câmara se localizam dois eletrodos circulares paralelos, sendo o inferior um disco maciço de aço inoxidável e o superior uma tela também de aço inoxidável. O diâmetro dos eletrodos é de 15 cm e eles estão separados por uma distância de 5,5 cm. A câmara está ligada a uma bomba rotativa de palhetas (E2M18, Edwards) através de uma mangueira flexível localizada abaixo do eletrodo inferior. A pressão do sistema é monitorada por um medidor do tipo Pirani (APGX, Edwards) conectado no flange superior do reator. Os gases, advindos de cilindros, chegam até o reator através de um distribuidor de aço inoxidável acoplado a mangueiras poliméricas flexíveis e o controle de fluxo dos gases é feito através de válvulas agulha (LV-10K, Edwards). O precursor monomérico hexametildisiloxano, HMDSO, é acondicionado em um Erlenmeyer de vidro borossilicato de 100 mL acoplado a uma válvula agulha que, assim como os gases, está localizada em conexões de aço inoxidável no flange superior do reator.

O sistema também é munido de uma fonte de radiofrequência (RF) de 13,56 MHz (RF-300, Tokyo Hy-Power) com potência variável de 0 a 300 W. A fonte é acoplada ao eletrodo inferior do sistema por um circuito casador de impedância (MB-300, Tokyo Hy-Power) que tem a finalidade de minimizar o potencial refletido de volta para a fonte.

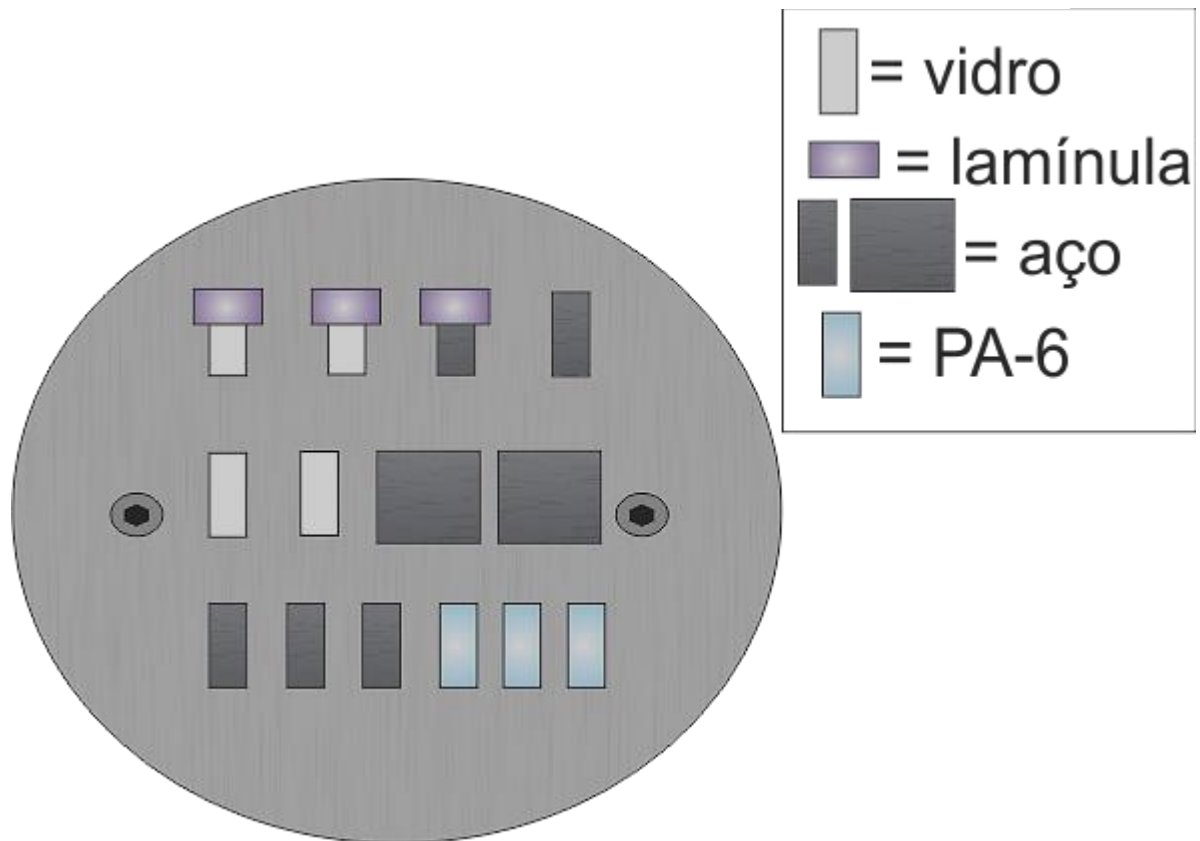
Utilizando-se tal sistema, e com as amostras posicionadas no eletrodo inferior, foram realizados os procedimentos de limpeza, deposição e oxidação a plasma, conforme detalhadamente descrito a seguir.

3.3 Procedimentos

Primeiramente as amostras foram colocadas no eletrodo inferior do reator seguindo sempre a mesma disposição, conforme está esquematizado na Figura 9. O sistema foi então bombeado atingindo a pressão de 1,6 Pa para a realização do procedimento de limpeza a plasma. Para tal, a mistura de 50% de Ar (0,665 Pa) e 50% de H₂ (0,665 Pa) foi admitida no reator produzindo a pressão de trabalho de 2,93 Pa. Sinal de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) foi aplicado durante 600 s no porta-amostras, mantendo-se o eletrodo superior aterrado. Decorrido o tempo de ablação, o plasma foi interrompido bem como o fluxo de gases. A pressão de base de 1,6 Pa foi restabelecida para iniciar o processo de deposição a plasma.

Admitiu-se, neste caso, 14,0 Pa de HMDSO (70%), 4,0 Pa de O₂ (20%) e 2 Pa de Ar (10%) no reator, que atingiu a pressão de trabalho de 21,6 Pa.

Figura 9- Disposição das amostras no eletrodo inferior do reator.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O plasma foi estabelecido aplicando-se sinal de RF (13,56 MHz, 150 W) ao eletrodo inferior enquanto o eletrodo superior permaneceu aterrado. O procedimento de deposição foi mantido durante 1800 segundos. Com a finalização deste processo, o reator foi aberto para retirada das amostras, ou seja, todas as amostras foram expostas à atmosfera antes do procedimento de oxidação. As amostras preparadas sobre os diferentes substratos foram novamente acomodadas no eletrodo inferior do sistema. A câmara foi novamente bombeada até a pressão de base quando admitiu-se 3,3 Pa de oxigênio (GRANIER, et al., 2006), totalizando assim uma pressão de trabalho de 4,9 Pa. Para que o tratamento fosse realizado em potencial flutuante, o sinal de excitação do plasma (13,56 MHz) foi aplicado no eletrodo superior permanecendo o eletrodo inferior sem aterramento. O tempo de tratamento foi fixado em 3600 segundos enquanto a potência do sinal de geração da descarga, P, foi variada na

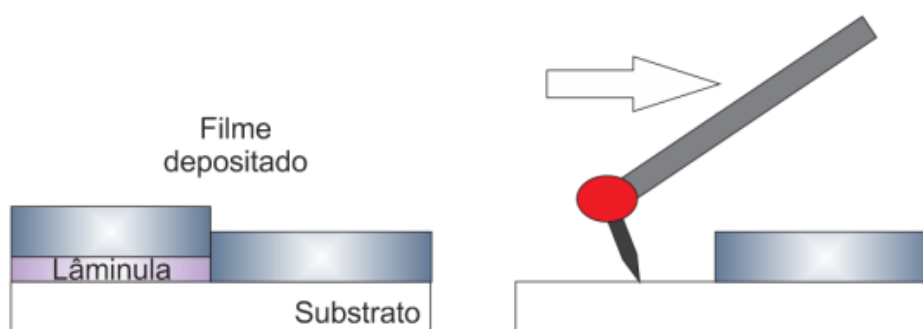
faixa de 10 a 300 W, resultando assim em sete potências de oxidação diferentes: 10, 15, 25, 50, 100, 200 e 300 W. Investigou-se o efeito desta variável nas propriedades dos filmes conforme descrito a seguir.

3.4 Procedimentos de caracterização

Com exceção da espectroscopia de fotoelétrons de raios X, XPS, e a microscopia de força atômica, AFM, todos os procedimentos de caracterização foram realizados em equipamentos pertencentes ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec).

Neste trabalho a espessura dos filmes depositados e tratados foi analisada por perfilometria em amostras de vidro. Para a criação de um degrau, uma região das amostras foi recoberta por uma lamínula, também de vidro, que foi retirada após a deposição (Figura 10).

Figura 10- Esquema do sistema utilizado para a criação do degrau utilizado na medida de espessura por perfilometria.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A altura do degrau foi determinada utilizando-se um perfilômetro modelo Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). Os valores de espessura foram obtidos em cinco diferentes posições da amostra, sendo que em cada posição dez mensurações foram feitas no perfil obtido variando-se a posição dos pontos de altura mínimo e máximo. Dessa forma para cada amostra obtiveram-se 50 valores de espessura. Os valores apresentados correspondem à média e ao desvio padrão desses resultados. A distância de varredura foi de 2000 μm e a carga aplicada na ponta foi de 3,0 mg. A taxa de remoção da camada, R, foi calculada utilizando-se a seguinte fórmula:

$$R = \frac{(h_f - h_i)}{t} \quad (11)$$

onde, h_i é a espessura do filme como-depositado, h_f é a espessura do filme após o tratamento e t é o tempo do tratamento em minutos.

A estrutura química e composição química das amostras preparadas sobre poliamida 6 foram analisadas, antes e após procedimento de oxidação a plasma, por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para tal, empregou-se equipamento da marca Jasco, modelo 410 FTIR utilizando o modo ATR (MIRacle™ Single Reflection ATR, PIKE) com um cristal de ZnSe e ângulo de incidência de 45°. Para cada amostra, foram realizadas 128 varreduras na faixa de 4000 a 520 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram convertidos para permitir a comparação com espectros de transmitância tradicionais utilizando o próprio software do equipamento.

A molhabilidade das amostras foi determinada pelo método da gota séssil utilizando-se as amostras preparadas sobre aço carbono. Uma vez que a corrosão do aço se processa na maioria das vezes em ambiente aquoso (DAVIS, 2000; MATTSSON, 2001; OLIVEIRA, 2013), utilizou-se água destilada para tal inspeção. As medidas foram realizadas em ambiente com temperatura e umidade controladas em um goniômetro Ramé-Hart 100-00. Foram depositadas 5 gotas em diferentes posições da amostra. Para cada gota, efetuaram-se 20 medidas de ângulo de contato, θ , totalizando 100 valores. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética e ao desvio padrão destes resultados.

Microscopia eletrônica de varredura, MEV, e espectroscopia de energia dispersiva, EDS, foram aliadas neste trabalho para determinação da morfologia superficial e da composição elementar das amostras preparadas sobre aço carbono. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol (JSM-6010LA) no qual é acoplado detector de raios X Dry SD Hyper (EX-94410T1L11) com resolução de 129 a 133 eV para a linha Mn $K\alpha$ à 3000 cps. Para evitar o acúmulo de carga na superfície durante as inspeções, as amostras foram recobertas com um filme fino condutor preparado pelo processo de *sputtering* a partir de alvo da liga Au-Pd. A deposição foi realizada com corrente de 30 mA por 60 segundos em metalizadora modelo Desk V, da fabricante Denton Vacuum.

Micrografias de elétrons secundários foram adquiridas em ampliações de 5000 x, utilizando-se uma tensão de aceleração de 3 kV, com um *spot size* de 25, o que corresponde a um diâmetro de feixe de 3,5 nm. Espectros de EDS foram adquiridos em ampliações de 2500

x, utilizando-se uma tensão de aceleração de 5 kV, com um *spot size* de 70, o que corresponde a um diâmetro de feixe de 6 nm. Foram realizadas análises em cinco pontos de cada amostra e os valores correspondem à média aritmética destas medidas. Os resultados foram convertidos em proporções atômicas utilizando-se o software do próprio equipamento, que faz uso do método de correção ZAF.

A composição química superficial e o estado químico dos elementos detectados foram investigados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X, XPS, utilizando-se um equipamento modelo K-Alpha da marca Thermo Scientific do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas, SP. Utilizou-se uma fonte de radiação monocromática Al K α . As análises foram conduzidas em filmes depositados sobre vidro e, para evitar o carregamento, utilizou-se o canhão de elétrons. A varredura exploratória foi realizada utilizando-se *pass energy* de 200.000 eV e número de varredura de 10, enquanto os espectros de alta definição foram adquiridos com *pass energy* de 100.000 eV, número de varreduras de 10 e *energy step* de 0,05 eV. Os espectros foram analisados utilizando-se o software Casa XPS 2.3.17.

A topografia das amostras aqui produzidas também foi avaliada por microscopia de força atômica, AFM, em amostras preparadas sobre aço carbono, com o auxílio de um microscópio Park Systems (Park NX10) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) localizado em Campinas, SP. Perfis topográficos foram adquiridos no modo de contato intermitente, utilizando-se sonda NanoSensors (modelo PPP-NCHR), com taxas de varredura de 0,5 Hz, frequência de ressonância de 330 kHz e constante de força de 42 N/m. Utilizaram-se áreas de varredura de 10 x 10 μm . Foram tomados três perfis em pontos diferentes da amostra para avaliar a rugosidade quadrática média (RMS) da superfície.

Neste trabalho as medidas de resistência à corrosão foram investigadas através espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, utilizando-se uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos e um potenciostato Autolab (PGSTAT 128N) do LaPTec. Amostras de aço carbono e aço carbono com revestimento, com área exposta de 0,7854 cm², foram utilizadas como eletrodo de trabalho, enquanto o contra eletrodo e eletrodo de referência foram platina e Ag/AgCl/KCl 3M, respectivamente. Solução aquosa de cloreto de sódio 0,6 mol.L⁻¹ (3,5% em peso) foi utilizada como eletrólito. Cada medida utilizou um volume de 50 mL de eletrólito. O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido durante um tempo de imersão de 36000 segundos (10 horas). As medidas de EIE foram tomadas em relação ao OCP com a aplicação de uma perturbação de 4 mV variando-se a frequência na faixa de 10⁵ à 10⁻³ Hz.

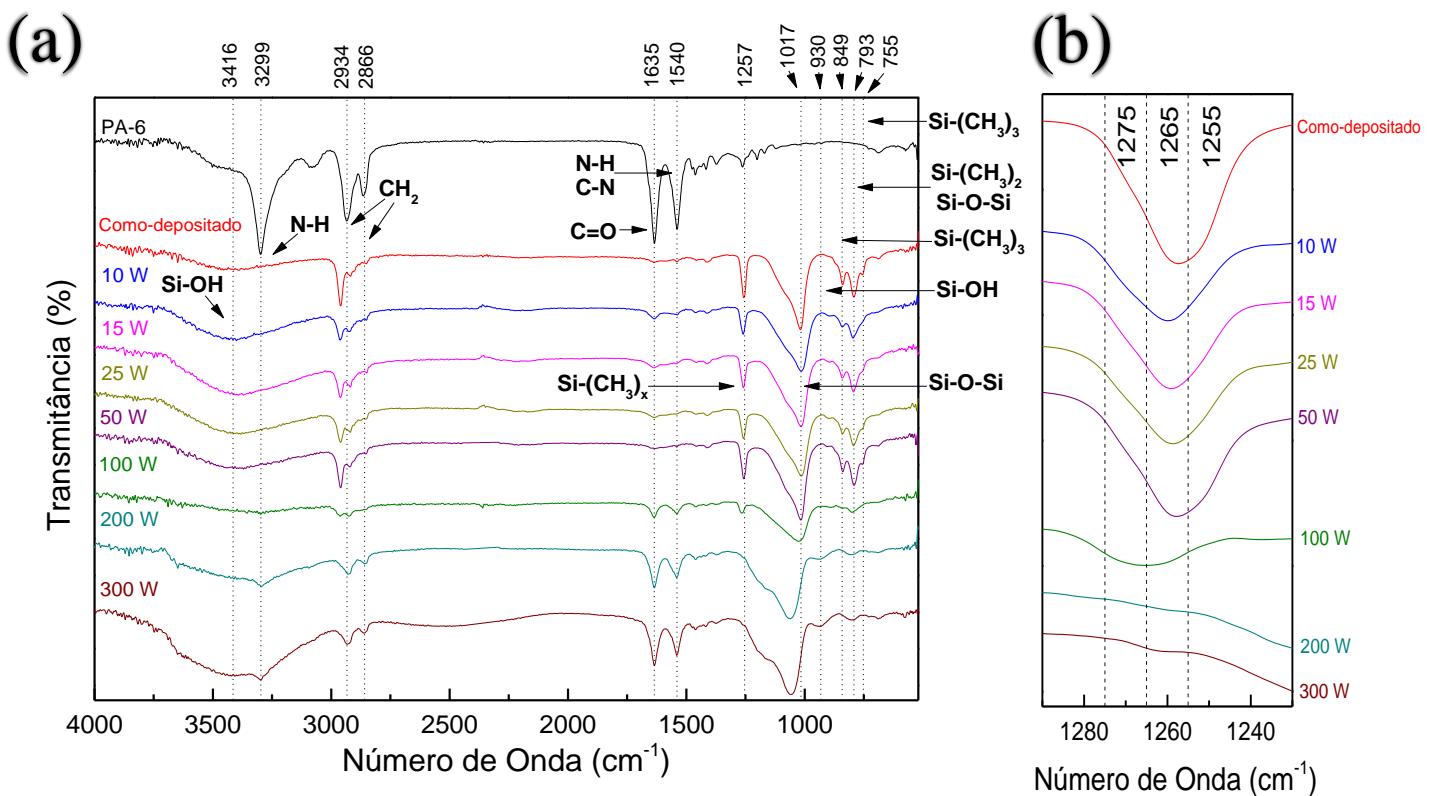
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito da potência do plasma de oxidação

4.1.1 Estrutura Molecular e Composição Química

A Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho do filme como-depositado e das amostras expostas ao tratamento em plasma de oxigênio de diferentes potências. O espectro da poliamida 6 (PA 6) comercial, utilizada como substrato nesta análise, também é apresentado.

Figura 11- (a) Espectros de transmitância do substrato (PA 6), do filme como-depositado e das amostras tratadas em plasmas de oxigênio de diferentes potências. (b) Destaque do mesmo espectro na região da banda de absorção do grupo metilsilil ($1240\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As contribuições mais importantes no espectro da PA 6 aparecem acima de 1500 cm^{-1} . A primeira, em torno de 1540 cm^{-1} , é uma sobreposição da absorção causada pela

deformação do funcional N-H e pelo estiramento de grupos C-N em amidas secundárias (HERNANDEZ, GIACIN e GRULKE, 1992; LEE, et al., 2008; PORUBSKÁ, et al., 2012; UPADHYAY, et al., 2004). Já a contribuição em 1635 cm^{-1} é identificada como o modo primário das amidas e é devido principalmente ao estiramento em C=O deste grupo (HERNANDEZ, GIACIN e GRULKE, 1992; LEE, et al., 2008; UPADHYAY, et al., 2004). Em maiores números de onda (2800 a 3300 cm^{-1}) observam-se picos referentes aos estiramentos simétrico (2866 cm^{-1}) e assimétrico (2934 cm^{-1}) de C-H em CH_2 e ao estiramento N-H (3299 cm^{-1}) (HERNANDEZ, GIACIN e GRULKE, 1992; HOOPER e TOMPKINS, 2001; UPADHYAY, et al., 2004), característicos da poliamida. O pico em torno de 3080 cm^{-1} é um sobretom (*overtone*) da absorção N-H em 3299 cm^{-1} (LEE, et al., 2008; UPADHYAY, et al., 2004).

Quando o filme é depositado sobre a poliamida, as contribuições relacionadas ao substrato desaparecem do espectro, indicando que a análise reflete a estrutura molecular do filme. Os números de onda dos principais picos detectados no espectro do filme como-depositado, bem como suas atribuições e literatura correspondente são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1-Número de onda dos picos do espectro de infravermelho do filme como-depositado com as respectivas atribuições e suas referências bibliográficas.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
755	Si-(CH_3) ₃ deformação de em CH_3	(RANGEL, et al., 2012)
793	Balanço de CH_3 em Si-(CH_3) ₂ ou deformação em Si-O-Si	(BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000)
849	Si-(CH_3) ₃ (estiramento do Si-C sobreposto com balanço do Si- CH_3)	(LOMMATZSCH e IHDE, 2009)
1017	Estiramento assimétrico Si-O-Si	(LOMMATZSCH e IHDE, 2009)
1257	CH_3 [deformação simétrica em Si-(CH_3) _x]	(BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000)
2851	CH_2 estiramento simétrico	(RAU e KULISCH, 1994)
2919	CH_3 estiramento simétrico	(CLERGEREAUX, et al., 2007)
2960	CH_3 estiramento assimétrico	(RAU e KULISCH, 1994)
3416	Si-OH (estiramento em OH)	(KONDOH, et al., 2000)

É possível notar que as absorções relativas aos estiramentos em C-H também estão presentes no espectro do filme como-depositado, porém em número de onda ligeiramente deslocado do encontrado no espectro da PA 6 como-recebida. Sabe-se que filmes polimerizados em plasmas contendo HMDSO podem possuir uma estrutura similar à do silicone ou polidimetilsiloxano, PDMS, onde os átomos de silício são cercados, em média, por 2 átomos de oxigênio e 2 grupos metil (BLANCHARD, et al., 2015a; GRANIER, et al., 2006; RAU e KULISCH, 1994; VAUTRIN-UL, et al., 2000). Assim, o intenso pico de absorção próximo a 1020 cm^{-1} , atribuído ao estiramento do Si-O em Si-O-Si do esqueleto da cadeia siloxânica (LOMMATZSCH e IHDE, 2009), é consistente com tal estrutura. De acordo com Gengenbach e Griesser (1999), o carbono presente em filmes polimerizados a partir de plasma de HMDSO é predominantemente incorporado na forma de grupos metil, como demonstram as absorções relacionadas a grupos metilsilil em torno de 790 cm^{-1} [deformação Si-(CH₃)₂], 850 cm^{-1} [estiramento, balanço em Si-(CH₃)₃] e 1257 cm^{-1} [estiramento Si-(CH₃)_x]. A presença do grupo Si-(CH₃)₂, considerado um propagador de cadeia no PDMS, é um indicativo da formação de cadeias longas de material organosilicone. Entretanto, o filme não consiste de uma cadeia Si-O-Si repetitiva, mas sim intercalada com grupos Si-Si e Si-(CH₃)_x (GENGENBACH e GRIESSER, 1999). Nesta estrutura, a ligação -Si-CH₂-Si- deve ser destacada por representar um dos mecanismos de polimerização e pontos de reticulação das longas cadeias siloxanas (BENISSAD, et al., 1999; BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000; BLANCHARD, et al., 2015a; RAU e KULISCH, 1994). Entretanto, a indentificação deste grupo no espectro de infravermelho pode ser mascarada pela forte absorção relacionada ao siloxano (Si-O-Si) que aparece no mesmo número de onda, ou seja, 1020 cm^{-1} (GRUNDMEIER e STRATMANN, 1999; GRUNDMEIER, et al., 2004; RAU e KULISCH, 1994). Outras possibilidades de reticulação ocorrem pela formação de ligações Si-Si e Si-O-Si. Em todos os casos, a conexão pressupõe a perda de átomos de H ou de grupos metil.

É interessante notar a ausência de bandas relacionadas ao estiramento ($2100\text{ a }2250\text{ cm}^{-1}$) (BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000; CLERGEREAUX, et al., 2007) e à deformação ($800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) (CLERGEREAUX, et al., 2007; ZHOU, et al., 2012) de grupos Si-H no espectro do filme como-depositado. A não incorporação deste funcional tem implicações estruturais importantes uma vez que este grupo é considerado um ponto onde o processo de hidrólise pode iniciar a degradação da estrutura quando o material está em contato com água ou seu vapor (GENGENBACH e GRIESSER, 1999; HAACKÉ, et al., 2016). Além disto, a densidade do filme é fortemente dependente da fração de H que substitui

grupos metil na cadeia siloxana. A entrada de H em sítios onde inicialmente encontravam-se grupos metil reduz a probabilidade de reticulação, portanto, a densidade do material.

Por fim, têm-se uma pequena contribuição em torno de 3400 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento OH (DELIMI, et al., 2010; KONDOH, et al., 2000; SCHÄFER, et al., 2011). Tal banda pode ser devida tanto à umidade adsorvida após a exposição do filme ao ambiente (LASORSA, MORANDO e RODRIGO, 2005; WANG, et al., 2005) quanto à formação de grupos Si-OH (COCLITE, et al., 2010b; GHALI, et al., 2014; LASORSA, MORANDO e RODRIGO, 2005) durante o processo de deposição.

Após o tratamento de oxidação são observadas alterações nos espectros das amostras. Primeiramente, picos referentes a grupos do substrato surgem em alguns espectros. Tal fato é um indicador de que a espessura da camada esteja sendo reduzida com o aumento da potência do plasma de oxidação. De acordo com previsões teóricas (CHUNG, LEE e CHOE, 2004; PIKE TECHNOLOGIES, 2015; SCHUTTLEFIELD e GRASSIAN, 2008), o feixe infravermelho no modo ATR alcança alguns micrômetros de profundidade em materiais poliméricos. Como o filme como-depositado não apresenta picos relacionados ao substrato, estima-se que a espessura do mesmo seja maior que $1\text{ }\mu\text{m}$. Já para as amostras oxidadas em plasmas de maiores potências, espessuras menores que $1\text{ }\mu\text{m}$ são esperadas.

Há também um aumento na intensidade das bandas relacionadas a grupos hidroxilas (3400 cm^{-1}) com o aumento de P. Esta contribuição pode estar relacionada com a presença de grupos silanol (Si-OH) como também de água adsorvida (BENISSAD, et al., 1999; KONDOH, et al., 2000; LASORSA, MORANDO e RODRIGO, 2005). O aparecimento de um pico em 930 cm^{-1} , referente à deformação de O-H em Si-OH, confirma a formação deste grupo na estrutura tratada (BOSCHER, et al., 2010) e a possível contribuição deste para a banda em 3400 cm^{-1} .

De uma forma geral há redução na intensidade dos picos relacionados a grupos orgânicos com o aumento da potência do plasma de oxidação. Observa-se também um deslocamento do pico atribuído ao grupo Si-(CH₃)_x entre 1256 e 1265 cm^{-1} , fato normalmente relacionado à diminuição do número de grupos CH₃ ligados ao esqueleto siloxano (BOSCHER, et al., 2010). De acordo com Vendemiatti et al. (2015) em filmes organosilicones o siloxano da cadeia principal pode estar ligado a um, dois ou três grupos metil, produzindo absorções em 1275 , 1265 e 1255 cm^{-1} , respectivamente. Ou seja, à medida que grupos metil são removidos, há deslocamento do pico para maiores números de onda, como constatado nos resultados da Figura 11b. Além de se deslocar, observa-se que este pico

desaparece com o aumento da potência do plasma de oxidação além de 200 W, corroborando a ideia de depleção de grupos metil e de transformação da camada organosilicone em sílica.

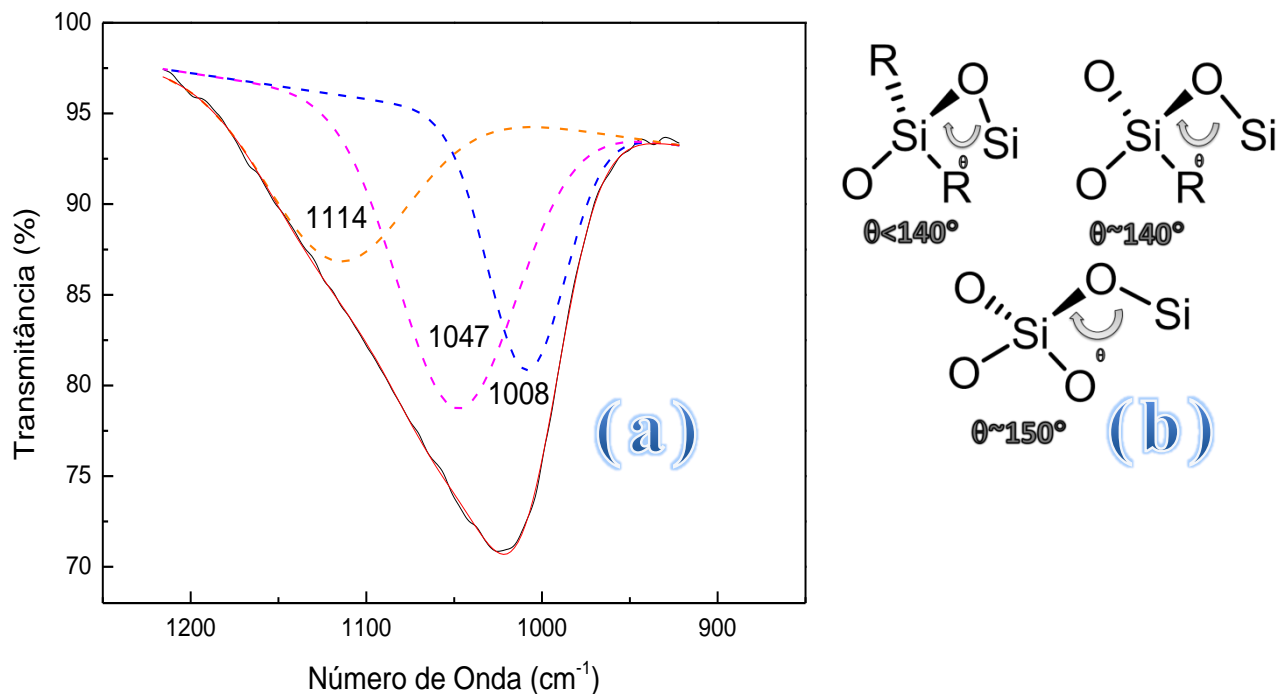
Outra constatação importante é a substancial diminuição na intensidade da banda centrada em torno de 790 cm^{-1} com o aumento de P. Esta banda pode ter a contribuição de grupos orgânicos $[\text{Si}-(\text{CH}_3)_2]$ (RICCI, et al., 2011) e de inorgânicos (Si-O-Si) (BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000; LEHMANN, et al., 2015; SCHÄFER, et al., 2011). Logo, a permanência desta banda nos filmes oxidados em plasmas de 200 e 300 W, juntamente com o desaparecimento da banda relacionada a grupos metilsilil ($\sim 1260\text{ cm}^{-1}$) dos espectros destas amostras indica que a contribuição remanescente é devida aos grupos já oxidados Si-O-Si. Isto implica em uma conversão total do filme organosilicone em um filme tipo SiO_x para as amostras tratadas com as potências de oxidação mais elevadas (200-300 W). Para as demais amostras, pode ter ocorrido a conversão somente de camadas superficiais em óxido de silício e a manutenção das organosilicones mais profundas. Isto ocorreria tanto pela formação de um óxido denso na superfície organosilicone, que inibiria a ação do tratamento em regiões abaixo dela, como pela incompleta remoção de grupos metil das camadas mais profundas. No caso dos filmes totalmente convertidos em SiO_x , a camada superficial densa não foi criada e, por isso, o processo de oxidação pôde converter toda a camada em óxido.

Além disto, é notório o alargamento da banda relacionada ao estiramento de grupos Si-O ($\sim 1020\text{ cm}^{-1}$), que pode ser atribuída à alterações químicas na vizinhança do grupo Si-O-Si (GRILL e NEUMAYER, 2003; INOMATA, et al., 1994; KUROSAWA, et al., 2006; VAUTRIN-UL, et al., 2000). Relatos na literatura mostram que a posição do pico de estiramento assimétrico Si-O está relacionada à estequiometria do filme SiO_x , sendo um aumento no número de onda desta contribuição um indicador do aumento no grau de oxidação do filme (BENISSAD, et al., 1999; KUROSAWA, et al., 2006; SCHÄFER, et al., 2008). Grill e Neumayer (2003) afirmam que um deslocamento na frequência da banda de estiramento assimétrico Si-O indica uma mudança no ângulo da ligação e que para SiO_2 crescidos a baixas temperaturas o pico aparece em torno de 1060 cm^{-1} . Segundo Zajícková, Janca e Perina (1999), o número de onda do pico de estiramento Si-O diminui com o aumento da densidade do filme. Tanto o espectro do filme como-depositado quanto dos tratados com potências de oxidação inferiores à 100 W o pico (1010 cm^{-1}) encontra-se na mesma posição daquela existente no espectro do PDMS, revelando a natureza predominantemente organosilicone destas amostras (SCHÄFER, et al., 2008). Já nos espectros dos filmes tratados, o pico do siloxano aparece em 1025 (100 W), 1061 (200 W) e 1056 cm^{-1} (300 W), deslocando-se para maiores números de onda sem, todavia, alcançar o valor apresentado pela sílica térmica (1090

cm^{-1}) (BENISSAD, et al., 1999). Este deslocamento aponta para uma queda na densidade dos filmes com o aumento da potência de oxidação apesar da transformação da estrutura organossilicone em sílica.

A banda referente ao estiramento Si-O (1020 cm^{-1}) pode fornecer informações estruturais adicionais quando deconvoluída em suas componentes, conforme ilustrado na Figura 12a, que mostra o espectro da amostra tratada em plasma de 100 W de potência.

Figura 12- (a) Componentes do ajuste do pico de estiramento assimétrico Si-O da amostra tratada em plasma de 100 W de potência do sinal de excitação. (b) Ilustração dos grupos Si-O_4 e SiO_x , onde $\text{R} = \text{C}, \text{Si}$ ou O .



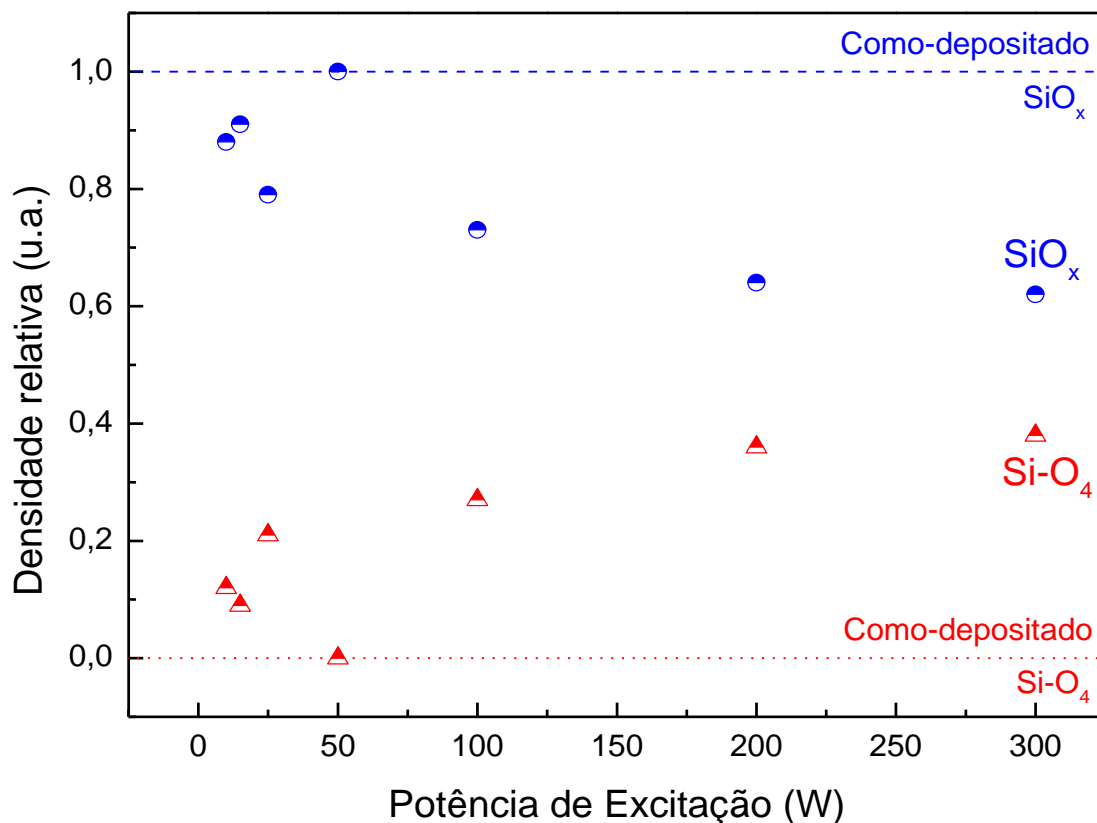
Fonte: Elaborado pelo autor.

Três componentes aparecem centradas em torno de 1114, 1047 e 1008 cm^{-1} . Na literatura, a componente acima de 1100 cm^{-1} é normalmente atribuída à ligação SiO_2 , em que o átomo de Si está ligado a quatro átomos de O formando um ângulo de 150° (GRILL e NEUMAYER, 2003; LOMMATZSCH e IHDE, 2009; WANG, YANG e CHEN, 2014) conforme esquematicamente ilustrado na Figura 12b. Esta configuração é a que apresenta a estrutura mais próxima à do óxido estequiométrico (GRILL e NEUMAYER, 2003; HUANG, et al., 2008; SUPIOT, et al., 2006). Os picos em menores números de onda são referentes à subóxidos de Si, ou seja, Si ligado a até três átomos de oxigênio formando menores ângulos

de ligação (GRILL e NEUMAYER, 2003; LOMMATZSCH e IHDE, 2009; WANG, YANG e CHEN, 2014) cujas estruturas também estão ilustradas na Figura 12b.

Somente o filme como-depositado e o oxidado em plasma de 50 W não apresentaram a componente relacionada ao óxido tetraédrico indicando que, nestas amostras, estão presentes somente subóxidos de silício. Para todas as demais amostras, a componente relacionada ao óxido estequiométrico foi identificada. Uma estimativa da tendência na densidade destes grupos foi obtida pelo método de absorção integrada (LANFORD e RAND, 1978) utilizando-se as componentes da deconvolução. Os resultados obtidos, que foram normalizados à unidade, são mostrados na Figura 13 em função de P. As linhas pontilhada e tracejada neste gráfico representam, respectivamente, a densidade relativa de óxido tetraédrico e dos subóxidos para o filme como-depositado.

Figura 13-Densidade relativa de grupos Si-O_4 e SiO_x nas amostras em função da potência do plasma de oxidação. As grandezas correspondentes para o filme como-depositado são representadas pelas linhas pontilhada e tracejada,

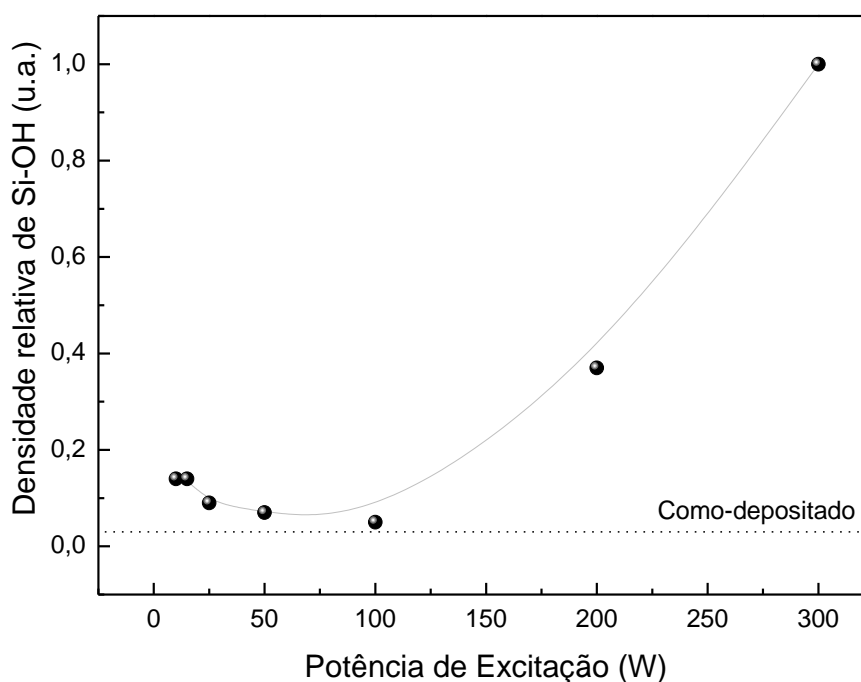


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o filme como-depositado não há evidência da presença do óxido tetraédrico (linha pontilhada) sendo os subóxidos (linha tracejada) predominantes na estrutura. Com o tratamento de oxidação a plasma, todavia, alterações são detectadas. Há tendência de queda na densidade relativa de subóxidos e de crescimento na de óxido estequiométrico de forma complementar confirmando a conversão de um tipo de estrutura em outra e que, quando realizado em condições mais extremas (200 e 300 W), ocorre de forma substancial.

Estudos na literatura (LEHMANN, et al., 2015; MILELLA, et al., 2007; NOWLING, et al., 2005; SCHÄFER, et al., 2011; ZAJÍCKOVÁ, JANCA e PERINA, 1999) mostram que o aumento na densidade de grupos SiO_4 é acompanhado por uma queda na densidade volumétrica do material como consequência do aumento em sua porosidade (GRILL, et al., 2003). Interessante observar ainda que as amostras com maiores densidades do óxido tetraédrico também apresentaram maior contribuição da banda devida ao Si-OH (Figura 11a). Esta tendência também é confirmada pela densidade relativa de grupos Si-OH, calculada pelo método de absorção integrada a partir da banda em 3400 cm^{-1} , apresentada na Figura 14 em função de P.

Figura 14- Densidade relativa de grupos Si-OH nas amostras em função da potência do plasma de oxidação. A grandeza correspondente para o filme como-depositado é representada pela linha pontilhada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

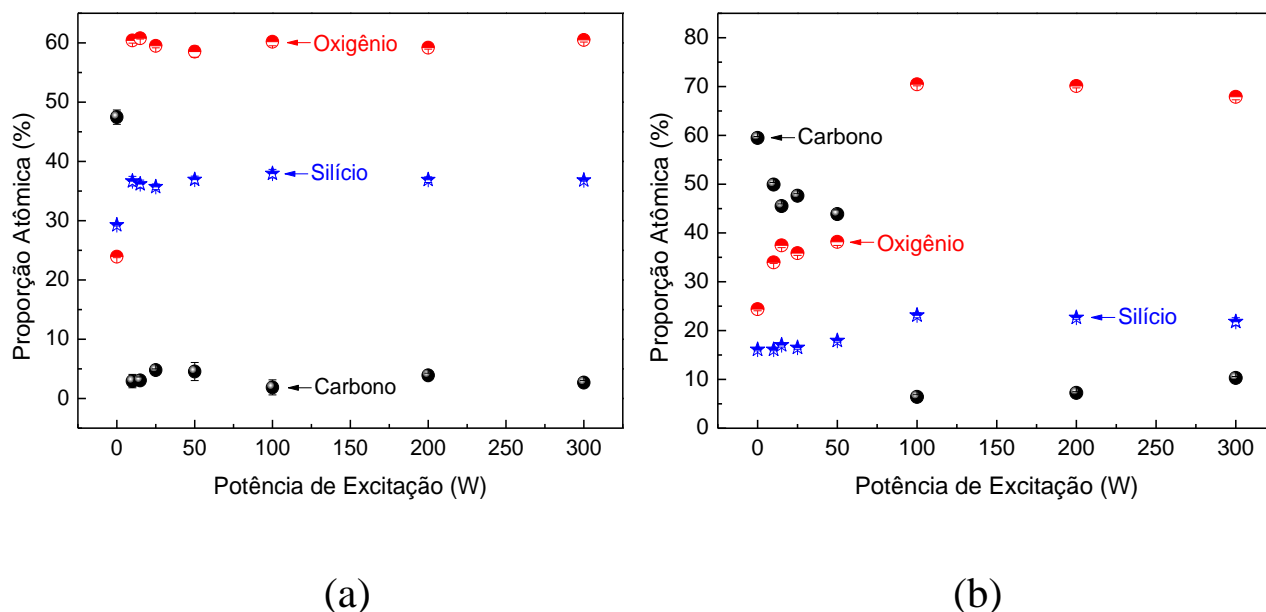
Para as amostras submetidas ao processo de oxidação conduzido em baixas potências (10 a 100 W) a densidade relativa de grupos Si-OH é muito parecida com a do filme como-depositado. Para maiores potências de oxidação, a densidade relativa de grupos silanol cresce, muito possivelmente pelo aumento na disponibilidade de subprodutos gerados durante o processo de oxidação. Estes recombina-se com os radicais gerados pela abstração de grupos metil inibindo a reticulação de cadeias, fator que afeta a densidade volumétrica da estrutura. Kondoh et al. (2000) também observaram uma relação entre a diminuição na espessura do filme e o aumento na quantidade de grupos hidroxila. No presente trabalho, os filmes oxidados em plasmas de potências de 200 e 300 W apresentam maiores contribuições dos picos referentes ao SiOH e SiO₂ o que caracteriza um filme com maior porosidade e menor densidade. Já os filmes oxidados em plasmas de menores potências (< 25 W) o comportamento inverso foi constatado.

Portanto, a análise da estrutura química das amostras permite constatar a natureza organosilicone do material de partida com grau de reticulação maior que o encontrado no silicone convencional. Observa-se também que o tratamento em plasma de oxigênio tem ação oxidativa sobre a camada quando remove grupos metil e incorpora oxigênio e hidroxila nos sítios onde inicialmente encontravam-se grupos metil. Indicações de variação da densidade da camada induzida pela oxidação também são obtidas por estas análises.

4.1.2 Composição Elementar

A Figura 15 mostra as proporções atômicas de C, O e Si nos filmes em função de P, derivadas das análises de XPS (a) e EDS (b). Considerando-se os resultados de XPS, nota-se que o filme como-depositado (0 W) apresenta 47% de C, 24% de O e 29% de Si. O silicone convencional idealmente apresenta uma composição de 50% de C, 25% de O e 25% de Si. Ou seja, o filme como-depositado é um organosilicone com menor teor de C e, por conseguinte, mais reticulado que o polímero convencional. Com o tratamento em plasma de oxigênio nota-se a perda de C e a elevação na proporção de O. Após tratamento de oxidação em plasmas de maiores potências, 37% de Si e 61% de O compõem o material produzindo uma estequiometria próxima à da sílica. Ou seja, o tratamento converte a superfície organosilicone em um óxido de silício com contaminações de C. Mesmo para o tratamento em plasma de potência moderada (50 W), observa-se 37% de Si, 59% de O e aproximadamente 4% de C.

Figura 15- (a) Proporções atômicas de C, O e Si em função de P derivadas das análises (a) XPS e (b) EDS. As proporções atômicas dos elementos encontrados no filme como-depositado são representadas em 0 W.

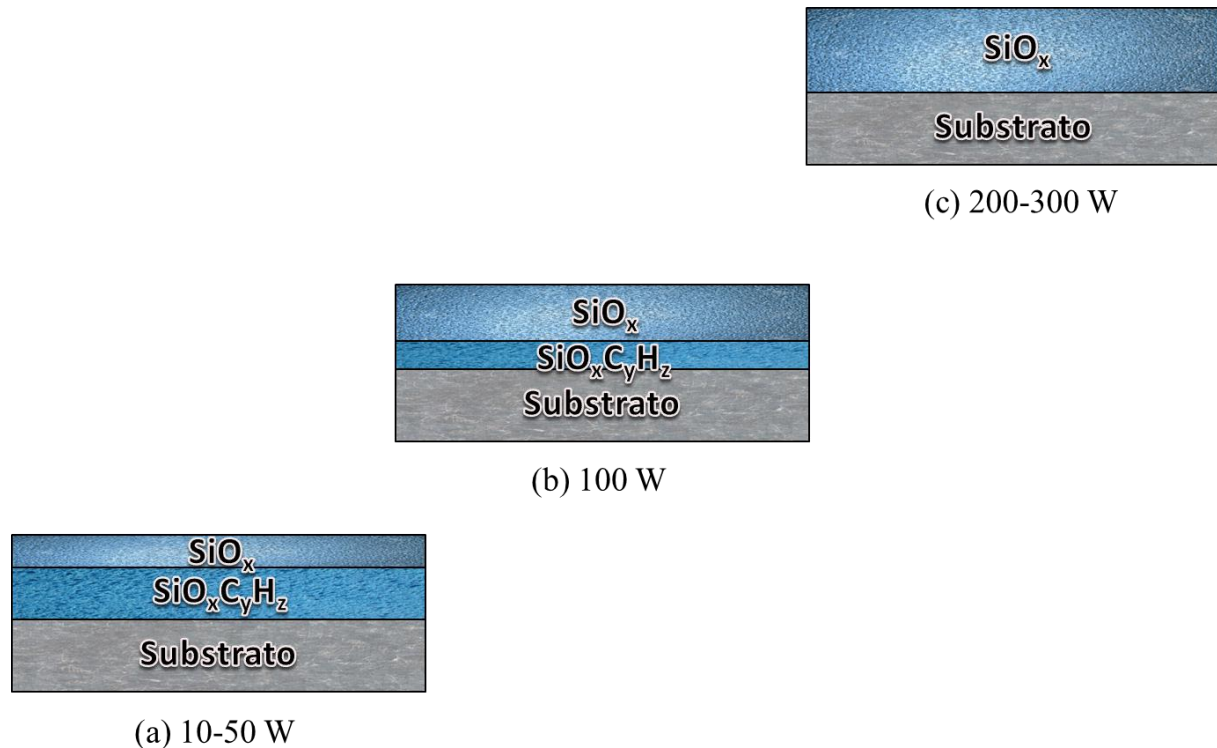


Fonte: Elaborado pelo autor.

Aliando-se os resultados de XPS (Figura 15a) aos de EDS (Figura 15b) pode-se afirmar que, para baixas potências de oxidação (10-50 W), a superfície é convertida em óxido enquanto regiões mais profundas são mantidas organossilicones, conforme representado esquematicamente na Figura 16a. Utilizando-se o software CASINO versão 2.8 (DROUIN, et al., 2007) foi possível estimar a penetração média do feixe de elétrons na análise de EDS. O valor encontrado foi de aproximadamente 375 nm. Por sua vez, de acordo com a literatura, a profundidade total da análise de XPS é de cerca de 10 nm (AZIOUNE, et al., 2007; BRUCE, et al., 2010; HAMZE, et al., 2014; SCHÄFER, et al., 2008).

De acordo com os resultados de EDS, para potências acima de 50 W todas as amostras podem ser caracterizadas como óxidos. Todavia, os espectros de infravermelho, que detectam regiões mais profundas, revelam a presença de grupos orgânicos mesmo para as amostras tratadas em plasmas de 100 W. Ou seja, embora a amostra exposta ao tratamento de 100 W não tenha sido completamente convertida, há substancial aumento na espessura da camada convertida (Figura 16b). Por sua vez, a ausência de picos relacionados a grupos orgânicos nos espectros dos filmes tratados a 200 e 300 W aliada aos resultados de XPS e EDS apontam para a conversão de toda a espessura destas camadas em óxidos não estequiométricos (Figura 16c).

Figura 16- Representação esquemática das espessuras de camada, inferidas pela união dos resultados obtidos por XPS, EDS e FTIR, para as amostras tratadas com plasma de O_2 com potências de (a) 10 a 50 W, (b) 100 W e (c) 200 e 300 W

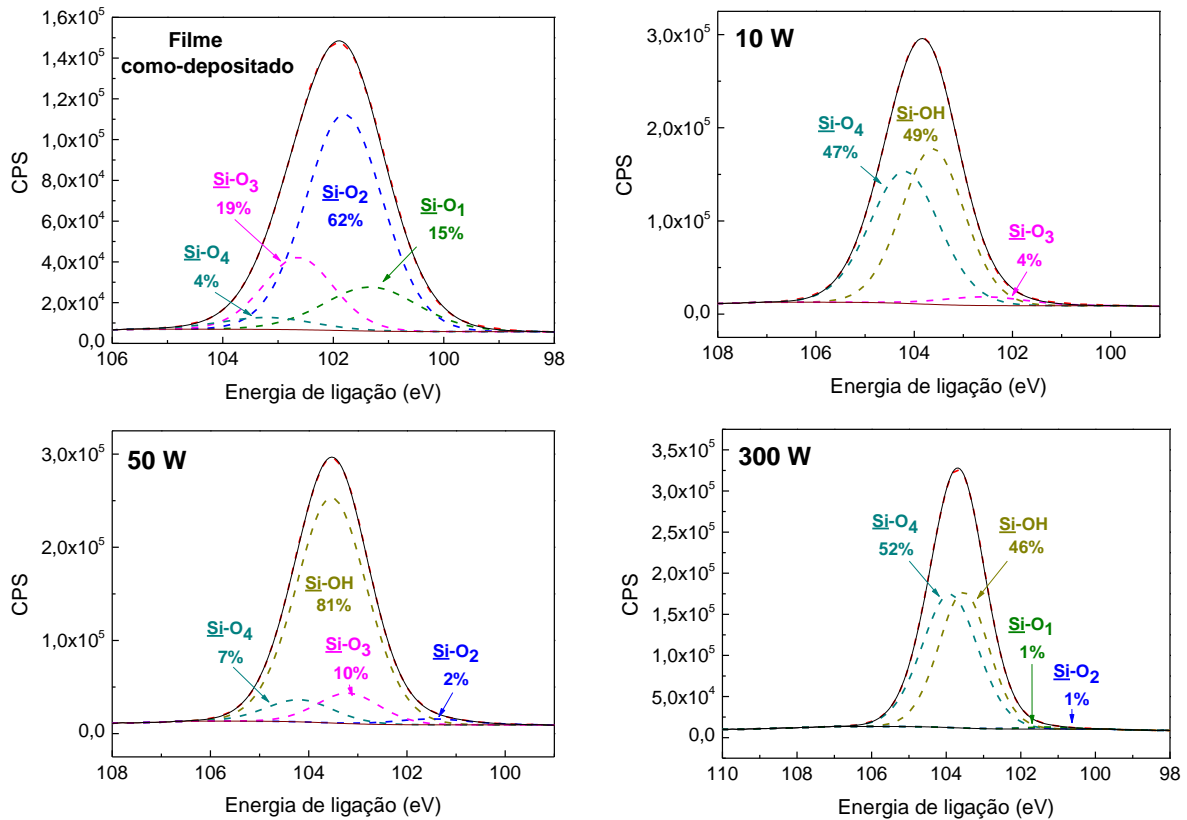


Fonte: Elaborado pelo autor.

O ajuste dos picos de alta resolução, obtidos pela análise de XPS, permite determinar o ambiente químico das unidades siloxanas superficiais que constituem o revestimento (BOSCHER, et al., 2010). A Figura 17 apresenta os picos de alta resolução Si 2p com as componentes utilizadas no ajuste para o filme como-depositado e os filmes tratados com plasmas de oxigênio com potência de 10, 50 e 300 W. Cada componente utilizada está relacionada a um tipo de ligação do silício e os valores percentuais de cada uma delas, em relação à área total do pico, foram determinados e são apresentados na Tabela 2.

O filme como-depositado apresenta o pico Si 2p centrado em 102 eV. Este valor está na faixa encontrada na literatura para o pico Si 2p no PDMS (GENGENBACH e GRIESSER, 1999; LACKNER, et al., 2014). O ajuste deste pico foi realizado com 4 componentes (ALEXANDER, et al., 1999; BLANCHARD, et al., 2015a; BOSCHER, et al., 2010; SCHÄFER, et al., 2008; WAVHAL, et al., 2006).

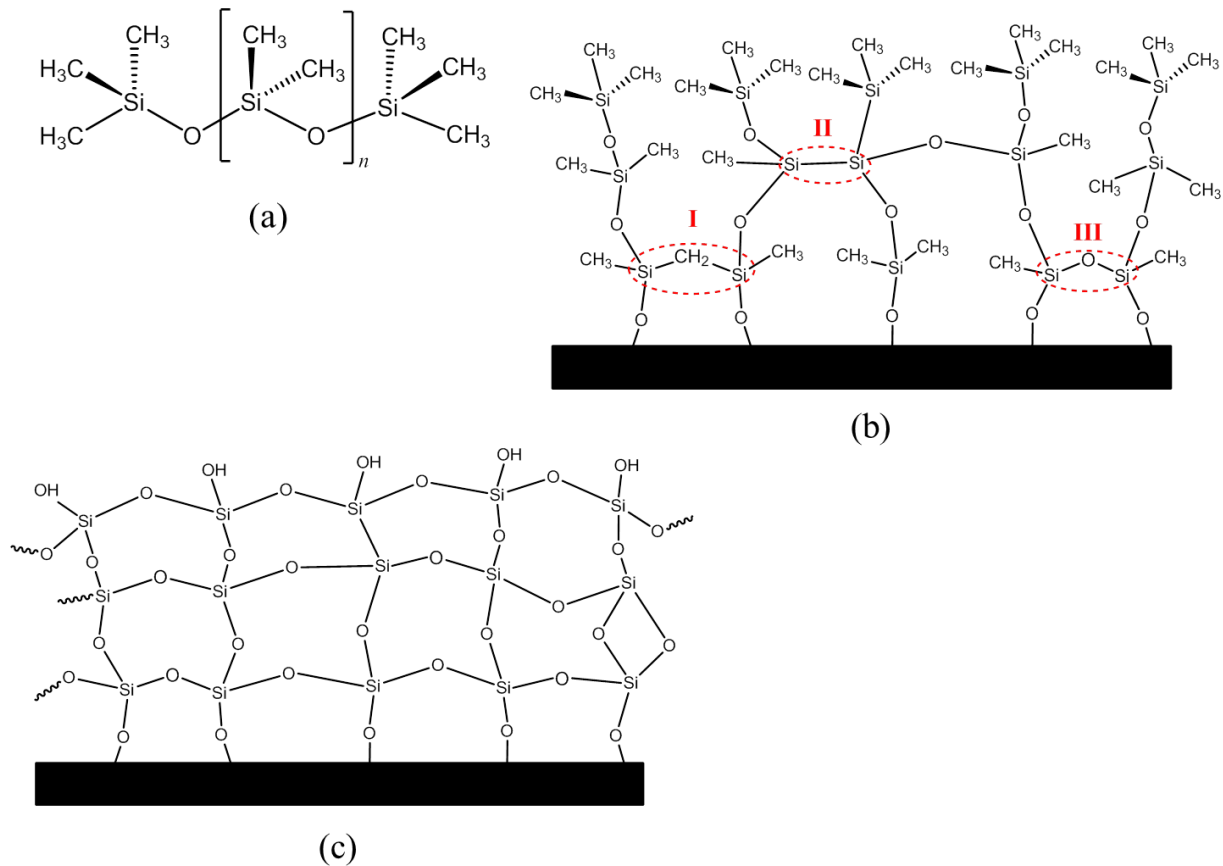
Figura 17- Picos de alta resolução Si 2p com as componentes utilizadas nos ajustes. Estão presentes os picos para o filme como-depositado e as amostras tratadas com plasma de O₂ com potências de 10, 50 e 300 W. Também estão presentes os valores percentuais da área de cada componente, que é relacionada com um tipo de ligação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As componentes em 101,3 e 101,9 eV são atribuídas, respectivamente, aos grupos SiO(CH₃)₃ e SiO₂(CH₃)₂ (BLANCHARD, et al., 2015a), enquanto as componentes em 102,6 e 103,3 eV são devidas aos grupos SiO₃(CH₃) e SiO₄, respectivamente (BOSCHER, et al., 2010; CHOUDHURY, et al., 2011). A análise das áreas percentuais das componentes, em relação à área total do pico (Tabela 2), demonstra uma predominância da ligação Si-O₂. Este resultado é consistentemente com a formação de uma estrutura siloxana similar à do PDMS (Figura 18a) em que o silício está cercado por dois oxigênios e por dois grupos CH₃, conforme ilustrado na Figura 18b. Nesta estrutura são destacadas as ligações Si-CH₂-Si (ponto I), Si-Si (ponto II) e Si-O-Si (ponto III) por representarem possíveis pontos de reticulação entre cadeias adjacentes que constituem o filme organossilicone.

Figura 18- (a) Estrutura química do polidimetilsiloxano convencional, PDMS, onde n é o número de unidades de repetição; (b) representação da estrutura do filme polimerizado a plasma a partir de mistura contendo HMDSO, O₂ e Ar. (c) Estrutura química do óxido de silício amorfo.



Fonte: (a) e (c) Elaborado pelo autor. (b) Adaptado de Blanchard et al., 2015, p.36.

Já os filmes que foram submetidos ao processo de oxidação revelaram substanciais alterações nos espectros de alta resolução. Para as amostras expostas a plasmas de baixas potências (10-25 W), o pico Si 2p sofre um deslocamento para maiores valores de energia de ligação (~103,8 eV) adequando-se à faixa de valores obtida para o Si no quartzo (LACKNER, et al., 2014). O número de componentes necessárias para o ajuste diminui, indicando uma estrutura superficial com menor variedade de ambientes químicos para o silício. Nestas amostras, o ajuste proporcionou componentes centradas em 102,6 eV (Si-O₃) (BLANCHARD, et al., 2015a), 103,6 (Si-OH) e 104,2 eV (SiO₄) (CLERGEREAUX, et al., 2007; CONG, et al., 2014).

Para os filmes tratados com plasmas de maiores potências (>25 W), os subóxidos $\text{SiO}_2(\text{CH}_3)_2$ e/ou $\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$ reaparecem, mas em proporções reduzidas (<3%). De uma forma geral, a superfície pode ser caracterizada como um óxido tetraédrico com elevadas proporções de grupos silanol, cujas contribuições somadas representam mais de 90% da área total do pico Si 2p.

Tabela 2- Valores percentuais das áreas das componentes obtidas pelo ajuste dos picos de alta resolução Si 2p para o filme como-depositado e as amostras tratadas com diferentes plasmas de O_2 .

Componente Amostra	Si-O₁ (%)	Si-O₂ (%)	Si-O₃ (%)	Si-O₄ (%)	Si-OH (%)
Filme como-depositado	15	62	19	4	---
10 W	---	---	4	47	49
15 W	---	---	4	25	71
25 W	---	---	4	23	73
50 W	---	2	10	7	81
100 W	1	1	---	78	20
200 W	2	---	---	46	52
300 W	1	1	---	52	46

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as amostras tratadas com potências inferiores a 50 W, a ausência dos subóxidos $\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{SiO}_2(\text{CH}_3)_2$ e a presença do $\text{SiO}_3(\text{CH}_3)$ juntamente com o óxido tetraédrico aponta para um mecanismo de conversão no qual grupos metil são abstraídos da cadeia organossilicone. Oxigênio do plasma é incorporado nos radicais gerados formando, em menores proporções, $\text{SiO}_3(\text{CH}_3)$ ($\leq 4\%$) e, em elevadas proporções, o SiO_4 (20-47%).

Além disto, há substancial crescimento na proporção de grupos Si-OH. Trabalhos na literatura relatam a incorporação de grupos Si-OH na superfície do óxido de silício (KRON, AMBERG-SCHWAB e SCHOTTNER, 1994; XIE, et al., 2004). A interpretação proposta é baseada no fato da estrutura tipo rede do SiO_2 possuir ângulo de ligação Si-O-Si que torna este grupo reativo quimicamente, devido ao reposicionamento do orbital π antiligante (MASSINES, et al., 2005; THEIL, BRACE e KNOLL, 1994). Desse modo, o grupo Si-O-Si

presente na superfície da sílica reage com a umidade presente no ar para formar grupos terminais Si-OH (FU, et al., 2014; KUDRIAVTSEV, ASOMOZA-PALACIO e MANZANILLA-NAIM, 2017). Outro fenômeno que pode contribuir para o resultado observado é o aumento na concentração de radicais residuais não satisfeitos com o aumento de P (BLANCHARD, et al., 2015a). Ligações pendentes podem reagir com oxigênio e vapor d'água atmosféricos incorporando grupos contendo oxigênio (SiO e SiOH) nas amostras (BLANCHARD, et al., 2015b; HUANG, et al., 2008; KHELIFA, et al., 2015; WANG, et al., 2005). Além destes, outra possível fonte de incorporação de grupos OH na estrutura é pelo próprio mecanismo de oxidação (GHALI, et al., 2014; VAN HEST, et al., 2004).

É interessante comparar, todavia, as tendências no conteúdo de grupos silanol obtido a partir dos resultados de XPS (Tabela 2) e de espectroscopia de infravermelho (Figura 14). Nota-se tendências divergentes para ambos os resultados, corroborando a ideia de um gradiente composicional. Enquanto a densidade relativa de grupos silanol, determinada a partir dos resultados de espectroscopia no infravermelho, é reduzida com o aumento de P até 50 W (Figura 14), a proporção do mesmo grupo, determinada a partir dos resultados de XPS, cresce continuamente para a mesma faixa de potência (Tabela 2). Esta análise permite postular que o aumento no conteúdo de grupos silanol ocorre na região superficial da amostra e não no volume do revestimento. Já para os tratamentos conduzidos com as maiores potências, o grupo silanol parece estar contido em todo o volume do revestimento.

Analisando-se os resultados da Tabela 2, nota-se que a condição de tratamento que resultou na maior proporção de subóxidos (~10%) na estrutura foi a que empregou 50 W de potência. A presença de subóxidos pode favorecer a reticulação da estrutura, gerando camada superficial mais densa e compacta que as demais. Esta interpretação seria consistente com a formação de uma camada de óxido superficial que protegeria da oxidação a estrutura organosilicone mais profunda, conforme proposto a partir dos resultados de EDS e de espectroscopia no infravermelho.

Outra condição de tratamento que deve ser destacada é a que resultou na maior proporção de grupos óxidos tetraédricos (78%) e, na menor proporção de subóxidos (~2%), ou seja, 100W. A proporção de grupos silanol cai nesta amostra como consequência da baixa disponibilidade de radicais deixados nesta estrutura, corroborando a proposta de que a incorporação destes ocorre preferencialmente por reações pós-deposição superfície atmosfera. Conforme resultados anteriores, a espessura da camada oxidada cresce e, embora a conversão não atinja toda a camada do filme, esta é considerada a condição que melhor converte a

superfície organossilicone em óxido tetraédrico. Todavia, a saturação de radicais com a incorporação de O (SiO_4) inibe a reticulação.

De acordo com a discussão anterior, há uma correlação próxima entre a proporção de grupos Si-OH incorporados na estrutura superficial e a proporção de sítios tetraédricos (SiO_4), visto estes últimos definirem a proporção de radicais livres residuais deixados na estrutura. Já a presença de subóxidos parece correlacionar-se com acréscimos de densidade por possibilitarem a reticulação das cadeias siloxanas (BENISSAD, et al., 1999; BENÍTEZ, MARTÍNEZ e ESTEVE, 2000; BLANCHARD, et al., 2015a; RAU e KULISCH, 1994).

O tipo de estrutura criado a partir da oxidação também justifica a proporção de grupos silanol e a densidade do material resultante. O fato da amostra tratada com 50 W apresentar a maior concentração superficial de Si-OH, aliado aos resultados de FTIR, demonstra que este revestimento apresenta uma estrutura do tipo rede, similar à do SiO_2 . Sabe-se que tal estrutura favorece a densificação do material (MILELLA, et al., 2007) por apresentar um alto grau de reticulação (GRILL e NEUMAYER, 2003; LOMMATZSCH e IHDE, 2009). Por outro lado, a menor proporção de Si-OH na superfície das amostras tratadas com potência acima de 50 W, parece indicar uma estrutura tipo gaiola, na qual o ângulo da ligação Si-O-Si é diferente e não tão favorável à incorporação de terminais silanol (FU, et al., 2014) como a configuração tipo rede. A estrutura tipo gaiola apresenta um menor grau de reticulação e maior porosidade (GRILL e NEUMAYER, 2003).

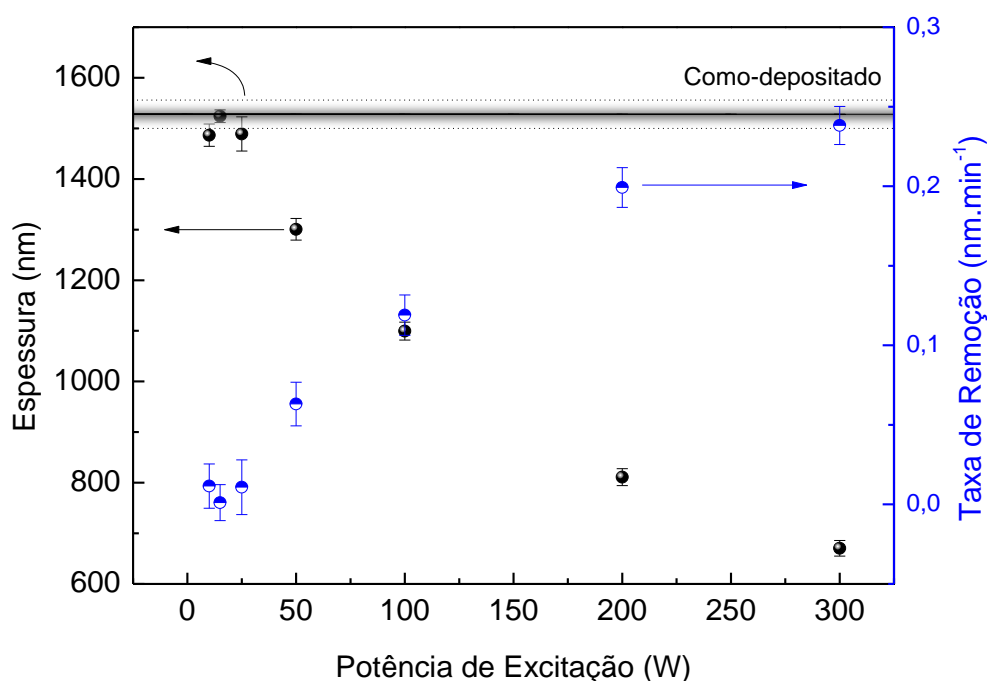
Portanto, os resultados de composição elementar, aliados aos de estrutura química das amostras, mostram que a camada organossilicone é convertida em um óxido não estequiométrico com espessura dependente da potência do plasma. A ausência de absorções devidas a grupos contendo C nos espectros de infravermelho de amostras tratadas em plasmas de alta potência ($> 100 \text{ W}$) sugere a total conversão da camada em um óxido poroso. A conversão somente de uma fração da camada em óxido também foi comprovada para tratamentos com moderadas potências (10-100 W), gerando uma bicamada $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. A análise dos picos de alta resolução Si 2p indica que a potência do plasma de O_2 não influi apenas na espessura da camada convertida como também no grau de conversão.

4.1.3 Espessura de Camada e Mecanismos de Remoção de Material

A Figura 19 mostra a espessura de camada, h , e a taxa de remoção de material durante o plasma de O_2 , R , em função de P .

A espessura do filme como-depositado, representada pela faixa de valores entre as linhas pontilhadas, está em torno de $1,5 \mu\text{m}$ em boa concordância com relatos da literatura para o mesmo tipo de material (RANGEL, et al., 2012; VENDEMIATTI, et al., 2015). Para tratamentos conduzidos em plasmas de baixa potência ($< 50 \text{ W}$) não são observadas variações significativas na espessura. Todavia, uma clara tendência de queda aparece para tratamentos com potências acima de 25 W . Estes comportamentos são devidos ao processo de remoção de espécies da camada pelo plasma ser dependente de P , conforme constatado pelas variações da curva de R da Figura 19. A taxa de remoção do material é progressivamente aumentada com a elevação de P acima de 25 W .

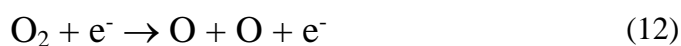
Figura 19- Espessura da camada e taxa de remoção de material em função da potência do plasma de oxidação. A faixa de valores de espessura do filme como depositado é representada entre as linhas pontilhadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além de alterar a estrutura molecular dos filmes pela remoção de hidrogênio, carbono e grupos metil, o *etching* em plasma de oxigênio (CLERGEREAUX, et al., 2007; GRANIER, et al., 2006; KONDOH, et al., 2000; VAN HEST, et al., 2004; WANG, et al., 2005) também pode ser apontado como o mecanismo responsável pelas variações de espessura detectadas no gráfico da Figura 19. Postula-se que a remoção de elementos da camada ocorra principalmente pela ação de oxigênio e íons de O_2^+ , como constatado por

Granier et al. (2006). Em descargas luminescentes geradas a partir de O₂, as espécies ativadas mais prováveis são O, O₂⁺ e O⁺ geradas pelas reações (SOLLER, SHUMAN e ROSS, 1984):

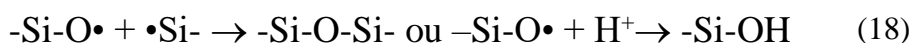


A energia necessária para a quebra da ligação entre dois oxigênios (reação 12) é de aproximadamente 4,5 eV, enquanto que a necessária para a ionização do O₂ (reação 13) é de cerca de 12,2 eV. Já para a ionização do oxigênio atômico (reação 14) necessita-se de cerca de 13,1 eV (SOLLER, SHUMAN e ROSS, 1984). Considerando-se que a temperatura média dos elétrons em descargas desse tipo não ultrapasse 5 eV (SOLLER, SHUMAN e ROSS, 1984; STEINBRÜCHEL, et al., 1986), espera-se que a reação 12 seja a predominante. Esta análise ampara a idéia de que o principal agente responsável pela remoção de grupos orgânicos de camadas organosilicones seja o oxigênio atômico. Além da remoção de espécies da amostra, o oxigênio atômico tem como função criar pontos reativos onde pode ocorrer a quimisorção do O₂ (STEINBRÜCHEL, et al., 1986).

Aumentando-se a potência de excitação do plasma de oxigênio, enquanto os demais parâmetros são mantidos inalterados, ocasiona-se um aumento na energia e/ou densidade média dos elétrons presentes no plasma, elevando a densidade de oxigênio atômico e, por conseguinte, a eficiência de oxidação (CREATORE, PALUMBO e D'AGOSTINO, 2002; RANGEL, et al., 2012). No trabalho de Granier et al. (2006), observou-se, através de medidas de reflectância de raios X, uma diminuição de 38% na espessura da camada para potência do plasma de oxidação de 300 W. No presente trabalho, para a mesma condição de potência, observou-se uma redução de aproximadamente 56%. Entretanto, deve-se ressaltar que no sistema utilizado por Granier et al. as amostras foram dispostas fora da zona de criação do plasma, diferentemente do sistema utilizado no presente trabalho. Como os filmes organosilicones estão imersos na própria zona de criação do plasma, espera-se que a densidade de espécies oxidantes que atinja a superfície seja maior justificando assim a maior taxa de remoção de material.

Sabe-se que camadas de SiO₂ são resistentes ao *etching* em plasmas de O₂ (BRUCE, et al., 2010; RANGEL, et al., 2012; VAN HEST, et al., 2004). Isto significa que a formação de uma camada homogênea e densa de SiO₂ sobre a superfície organosilicone interromperia a oxidação de camadas ainda organosilicones abaixo da superfície, fazendo com que a espessura se mantivesse inalterada, como observado nos tratamentos em plasmas de menores potências. Entretanto, as variações na taxa de remoção de material e na espessura de camada para P > 25 W mostram que o *etching* não é interrompido nestas situações, mas ao invés disto, acentua-se. Isto é confirmado também pela completa transformação da estrutura organosilicone em óxido demonstrada pelos espectros de infravermelho das amostras tratadas em plasmas de maiores potências (Figura 11a). Um processo que explicaria variações de espessura dos filmes com o aumento de P seria a remoção de material pelo processo de *sputtering*. Kondoh et al. (2000) dizem que ocorre uma competição entre a formação e a remoção da camada de SiO₂ pelo *sputtering*, entretanto, como no presente trabalho as amostras foram tratadas em potencial flutuante postula-se que a contribuição de *sputtering* durante o tratamento seja desprezível. Outra possibilidade é que, conforme indicado pela análise da estrutura molecular dos filmes, a camada oxidada não seja densa o suficiente e permita a difusão de espécies oxidativas para regiões além daquelas já alteradas. Nesta situação, a difusão de espécies ativas do plasma através do óxido poroso explicaria a alteração de regiões mais profundas como também as variações de espessura de camada.

Considerando-se os mecanismos de oxidação, a remoção de grupos metil pelo *etching* e a incorporação de oxigênio na estrutura são apontados como os mecanismos essenciais para transformação da estrutura organosilicone em uma estrutura tipo óxido. Algumas das vias para tal conversão são propostos nas reações 15 a 18 (VAN HEST, et al., 2004).



Na reação 15 um grupo metil terminal reage com o oxigênio atômico e ocorre a liberação de um grupo metileno (CH_2) (GHALI, et al., 2014; VAN HEST, et al., 2004), resultando na formação de um silano e de um formaldeído ($\text{O}=\text{CH}_2$). Este subproduto, cuja formação já foi confirmada por van Hest et al. (2004) em plasmas de oxidação, gera CO , CO_2 e H_2O ao recombinar-se com oxigênio, espécie abundante no plasma. Já os subprodutos oxidados são removidos do sistema pela bomba de vácuo (BRUCE, et al., 2010; MAGNI, et al., 2001; VAN HEST, et al., 2004; VAUTRIN-UL, et al., 2002). O grupo silano, que substitui o metil terminal, pode então reagir com o oxigênio atômico (reação 16) para a formação de uma hidroxila e um radical livre na cadeia. A hidroxila resultante pode combinar-se novamente com o radical livre formando um grupo silanol (Si-OH) (GHALI, et al., 2014; VAN HEST, et al., 2004) ou então permitir que o radical siga o mecanismo proposto na equação 17, em que ele reage com outro oxigênio atômico gerando Si-O , com um elétron de valência restante no oxigênio. Este pode se ligar a outro radical livre formando a ponte $-\text{Si-O-Si}-$, característica das sílicas (BLANCHARD, et al., 2015a; GRANIER, et al., 2006; LOMMATZSCH e IHDE, 2009), ou então reagir com o hidrogênio presente na descarga luminescente para também formar o silanol (VAN HEST, et al., 2004), conforme está demonstrado na equação 18. Considerando-se todas estas possibilidades para os resultados discutidos no presente trabalho infere-se que o principal mecanismo de saturação do radical de Si na reação 16 ocorra pela incorporação de oxigênio atômico, uma vez que grupos siloxanos foram encontrados nos espectros de infravermelho enquanto funcionais silano (2100 e 950 cm^{-1}) não.

De acordo com Clergereaux et al. (2007), tanto o Si-H quanto o Si-OH e o Si-CH_3 são grupos terminais que estão diretamente relacionados com a densidade dos filmes. A remoção destes grupos afeta diretamente a densidade do material por possibilitar a formação de ligações cruzadas (BLANCHARD, et al., 2015a; CLERGEREAUX, et al., 2007; LOMMATZSCH e IHDE, 2009; RANGEL, et al., 2012). Além disto, dentre estes terminais, o grupo metil é o terminal mais denso (ALBUQUERQUE, et al., 2014) e então, sua substituição pelo Si-H ou Si-OH , resulta em uma estrutura mais aberta, facilitando a permeação de espécies, fator que permite que o processo de oxidação continue mesmo com a formação do óxido na superfície. Este mecanismo de incompleta oxidação (Si-OH e Si-H) da estrutura explica a ação do plasma em toda espessura da camada.

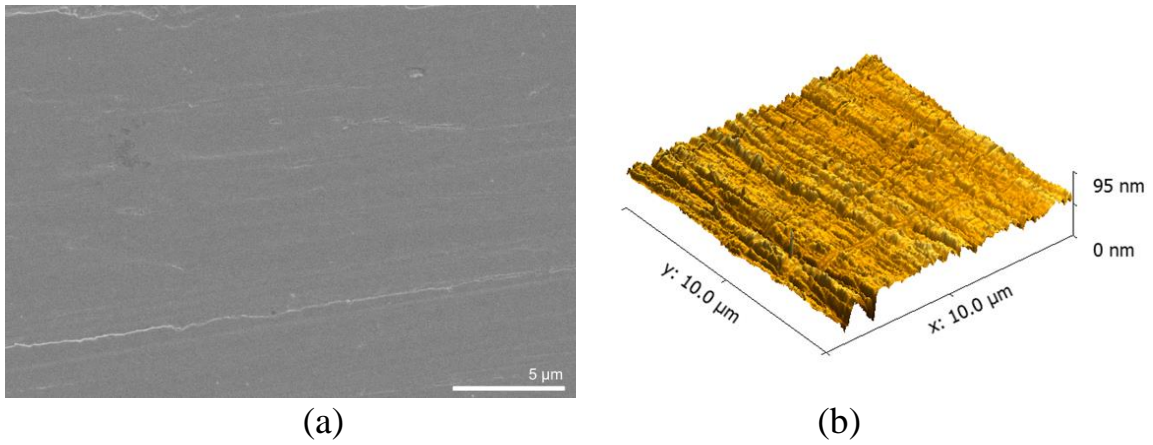
A partir destes relatos torna-se evidente que a densidade da camada oxidada é dependente dos mecanismos dominantes de oxidação a plasma que, por sua vez, são dependentes de P. Para plasmas de menores potências, a constância na espessura de camada

juntamente com o crescimento na proporção de óxido tetraédrico (SiO_4) e de grupos silanol (Tabela 2) são indicadores de um processo incompleto de oxidação. Para plasmas de oxidação de moderadas potências (50-100 W), como o processo é conduzido mais rapidamente, em comparação ao que acontece no regime de menores potências, a oxidação é mais efetiva. Há um aumento na remoção de orgânicos, na incorporação de oxigênio e na geração de radicais residuais aumentando a probabilidade de reticulação, tornando o material menos poroso. A preservação da camada organosilicone sob a camada tipo óxido gera então um sistema multicamadas. Já quando plasmas de altas potências são utilizados, há formação de um subóxido poroso, pela rápida saturação dos radicais por oxigênio e hidroxilas em todo o volume do filme e não somente em sua superfície, cria uma rede menos reticulada que favorece a permeação de espécies oxidativas e a continuidade do processo em camadas mais profundas. Uma camada uniforme de óxido poroso é criada nestas condições. Considerando-se a proposta de melhorar as propriedades de barreira do sistema recoberto pelo filme, a oxidação em plasmas de potências moderadas (50 W) seria a condição mais apropriada por não produzir um óxido poroso e não afetar a espessura da camada organosilicone. Razões energéticas também apoiam tal escolha.

4.1.4 Morfologia e Topografia

A Figura 20 apresenta a micrografia de elétrons secundários, obtida por microscopia eletrônica de varredura, e o perfil topográfico em 3D, obtido por microscopia de força atômica, para o aço carbono sem revestimento. Observa-se que o material como recebido, apesar de passar por polimento, apresenta ranhuras na superfície.

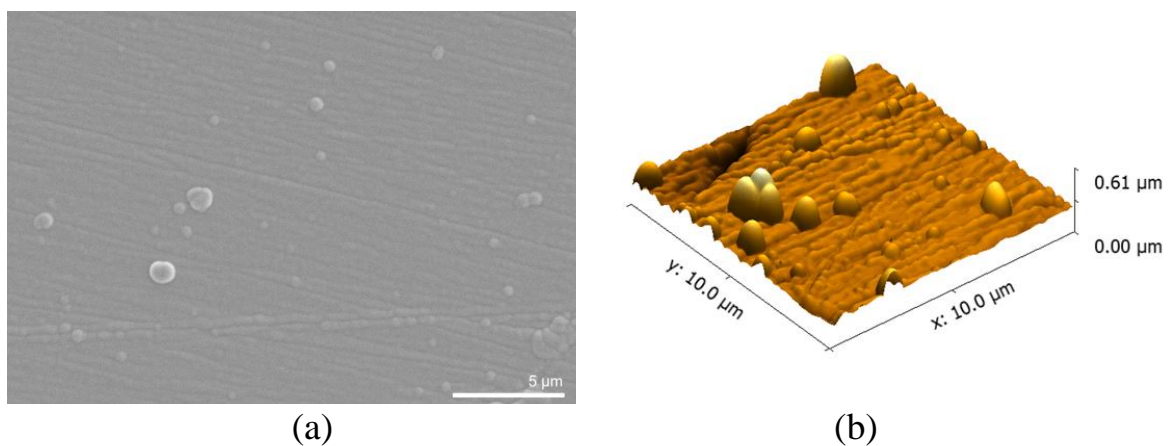
Figura 20- (a) Micrografia de elétrons secundários e (b) perfil topográfico em 3D para o aço carbono sem revestimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 21 apresenta a micrografia e o perfil topográfico em 3D do aço carbono revestido com o filme como-depositado. Após o recobrimento com o filme organossilicone, nota-se que o revestimento acompanha a morfologia do substrato, apresentando, entretanto, estruturas globulares com diâmetros de 500 a 1000 nm.

Figura 21- (a) Micrografia de elétrons secundários e (b) perfil topográfico em 3D para o filme como-depositado.

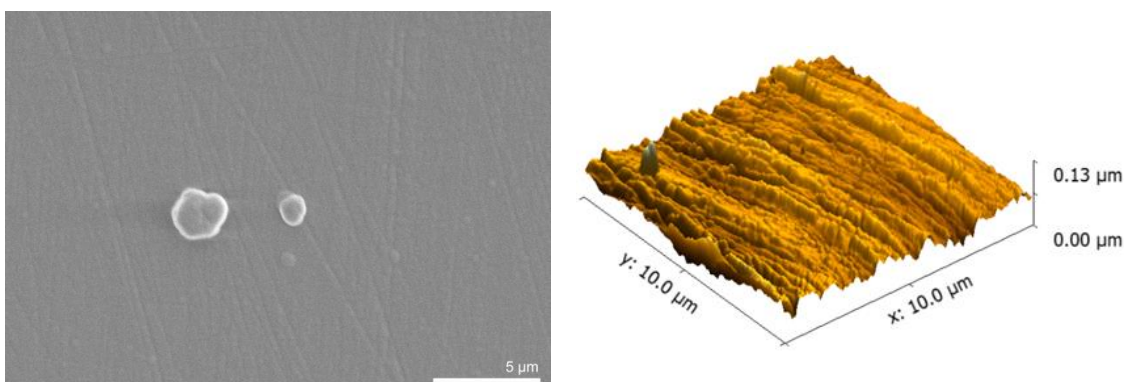


Fonte: Elaborado pelo autor.

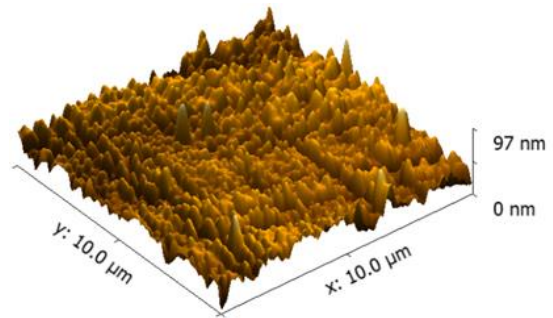
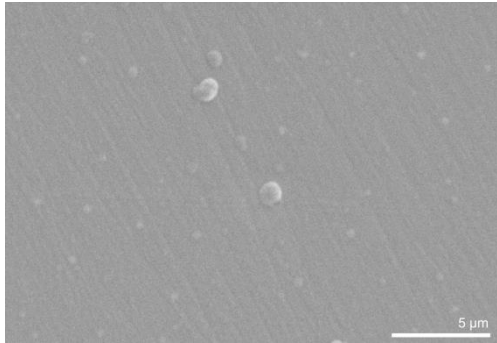
Tais partículas foram observadas anteriormente em outros trabalhos em filmes depositados a partir de misturas de HMDSO e O₂ (GRUNDMEIER, et al., 2004; HAN, et al., 2009; LOPES, et al., 2012; RICCI, et al., 2011). Lopes et al. (2012) observaram que tais estruturas são essencialmente poliméricas e suas proporções e diâmetros aumentam com a proporção de O₂ no plasma. De acordo com Mitschker et al. (2015), grandes fragmentos organosilicones como, por exemplo, Si₂OC₅H₁₅, são gerados na fase plasma mesmo quando altas diluições de O₂ são empregadas. Tais fragmentos são adsorvidos na superfície do substrato e se ligam formando uma estrutura siloxana camada sobre camada. Ricci et al. (2011) afirmam que a presença de gases inertes na mistura, como o Ar, reduz ou suprime completamente a formação de agregados maiores, além de ativar a polimerização. Relatam também que o mecanismo de crescimento de tais partículas é altamente dependente da razão HMDSO, O₂ e Ar (RICCI, et al., 2011). Como no presente trabalho utilizou-se uma maior proporção de O₂ que a de Ar, é justificável a presença de tais partículas em proporções relativamente grandes.

A Figura 22 apresenta as micrografias e as imagens topográficas das amostras que foram expostas a plasmas de oxidação de diferentes potências.

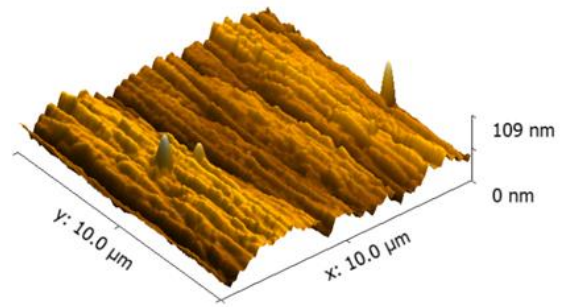
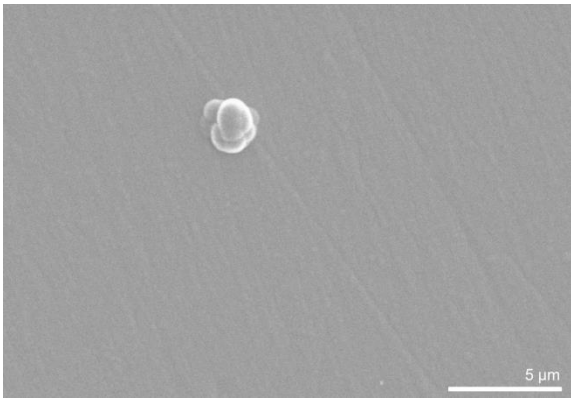
Figura 22- Micrografia de elétrons secundários (esquerda) e perfis topográficos em 3D (direita) das amostras tratadas em plasmas de oxidação com diferentes potências.



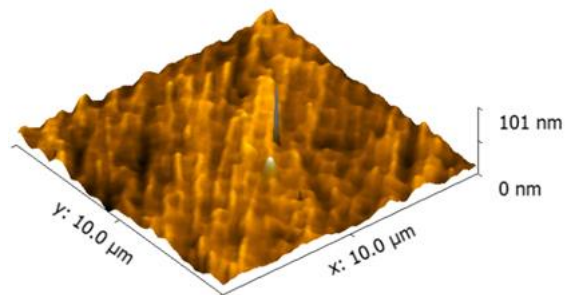
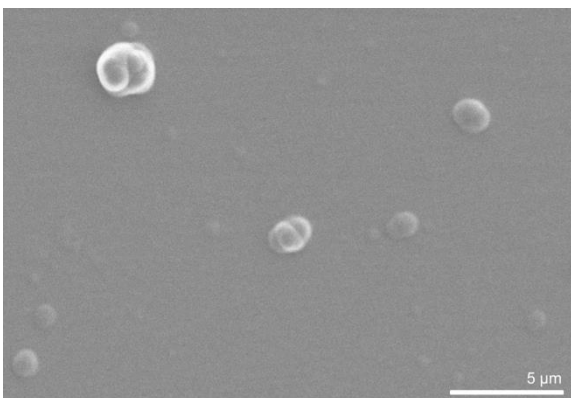
(a) 10 W



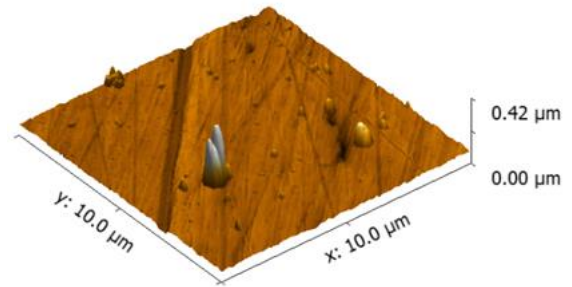
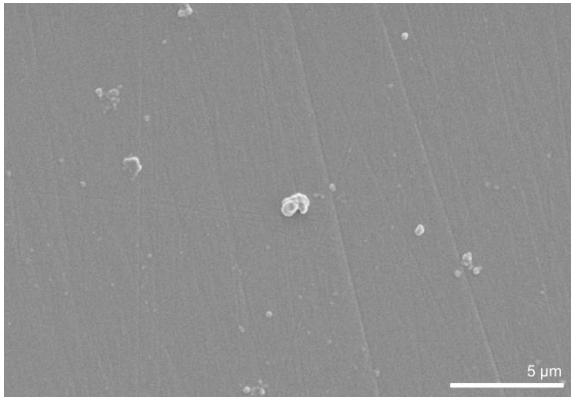
(b) 15 W



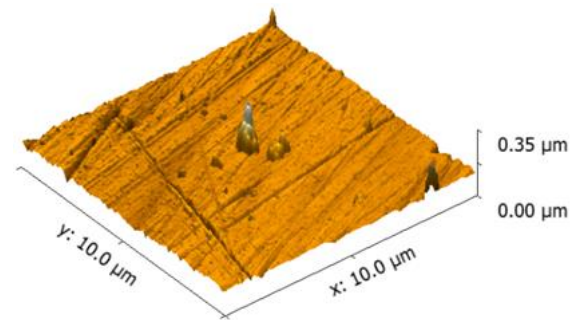
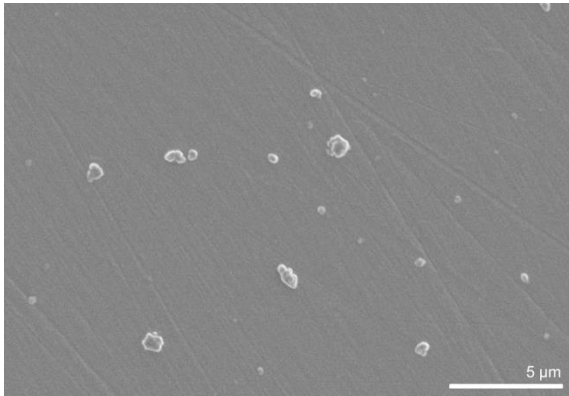
(c) 25 W



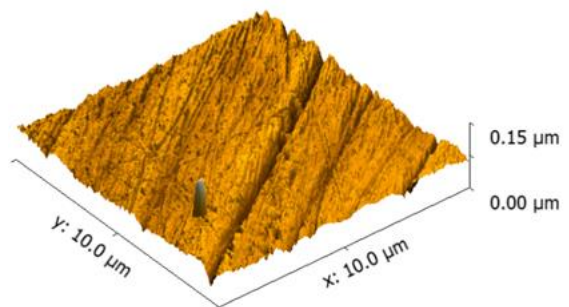
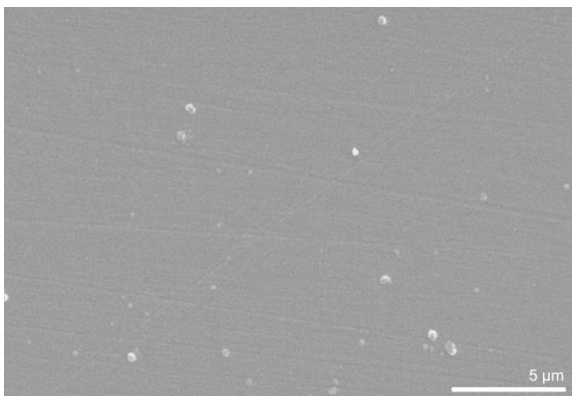
(d) 50 W



(e) 100 W



(f) 200 W



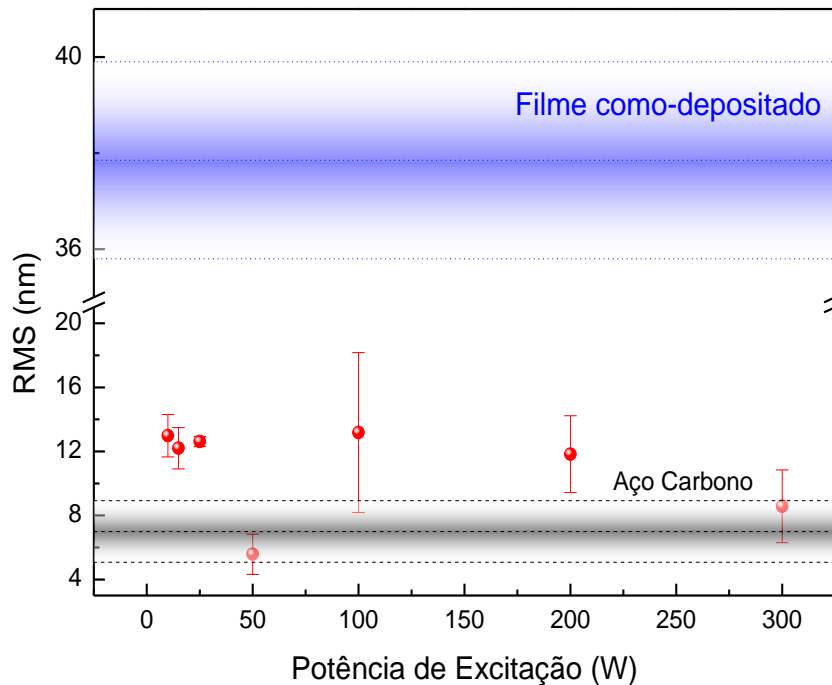
(g) 300 W

Fonte: Elaborado pelo autor.

De uma forma geral, há evidente diminuição no contorno dos grãos do filme, compostos de material organosilicone, após o tratamento de oxidação, originando uma superfície mais contínua que a não tratada. Espera-se que o plasma de O_2 , além de causar a remoção dos grupos orgânicos que constituem os grânulos (LOPES, et al., 2012; MITSCHKER, et al., 2015; RICCI, et al., 2011), ocasione fusão dos grãos com a matriz, gerando camada mais densa (GRUNDMEIER, et al., 2004; HAN, et al., 2009; TESHIMA, et al., 2002). Apesar da preservação dos grânulos maiores, uma estrutura mais compacta e menos granular é sugerida nos perfis topográficos. De acordo com Teshima et al. (2002), a presença de O_2 faz com que os grãos se tornem hidrofílicos e se fundam. Muito embora as superfícies tratadas em plasmas de potências baixas (10 a 50 W) também tenham se convertido em óxido, suas topografias são essencialmente diferentes das oxidadas em plasmas de maiores potências. Esta constatação é mais um indicador de que a estrutura da camada convertida é dependente da cinética do processo de oxidação a plasma.

A Figura 23 apresenta a rugosidade quadrática média, RMS, derivada dos perfis topográficos obtidos por microscopia de força atômica para as amostras tratadas com plasma de O_2 de diferentes potências. Também estão incluídos os valores de rugosidade para o filme como-depositado e para o aço carbono sem revestimento. O filme como-depositado possui rugosidade mais alta que a do substrato. Entretanto, é possível observar que o tratamento com plasma de O_2 resulta, de um modo geral, em redução na rugosidade. Enquanto as amostras tratadas com potências de 10, 15, 25, 100 e 200 W apresentam valores de rugosidade ligeiramente maiores que a do aço carbono sem revestimento, as amostras tratadas em plasmas de 50 e 300 W têm rugosidades na mesma faixa de valores do substrato. No primeiro caso, este resultado pode ser atribuído à regularização superficial causada pela reticulação, enquanto no segundo, à redução na espessura da camada após processo de oxidação. Além disto, nota-se que a amostra tratada com potência de 50 W apresenta valor de rugosidade inferior ao da amostra tratada com mais alta energia, 300 W.

Figura 23- Rugosidade quadrática média das amostras derivadas dos perfis topográficos gerados por AFM em função da potência do plasma de oxidação. Também são apresentados os valores de rugosidade para o filme como-depositado e para o aço carbono sem revestimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

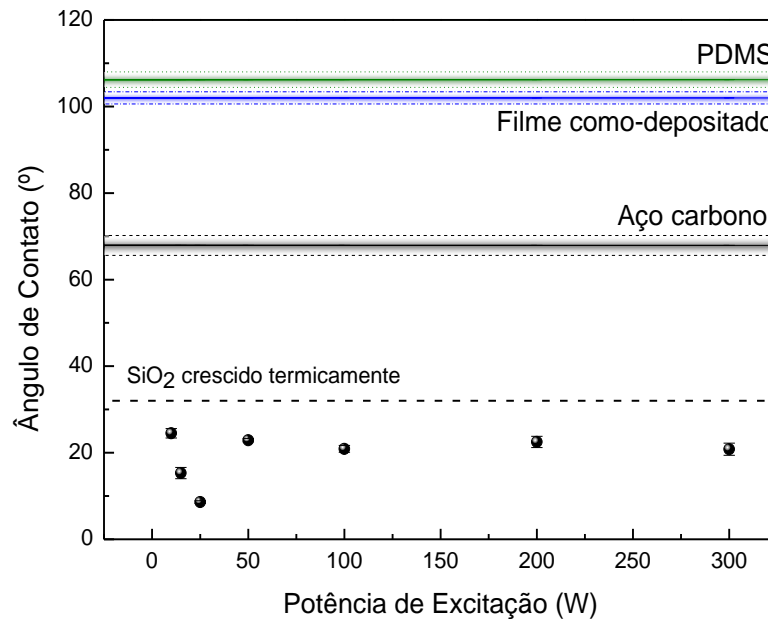
A rugosidade do sistema pode ser atribuída à presença de trincas ou poros que atuam como caminhos de permeação e tornam as propriedades de barreira pobres (DELIMI, et al., 2010; GRUNDMEIER e STRATMANN, 1999; HAN, et al., 2009). Assim, os resultados aqui encontrados indicam que os tratamentos em plasmas de 50 W permitem a obtenção de um sistema com baixa rugosidade, constituindo uma superfície mais lisa e mais compacta que as demais. Tais características indicam a formação de uma camada SiO_x sobre a organosilicone com baixa densidade de defeitos e, possivelmente, com boas propriedades de barreira.

4.1.5 Molhabilidade

A Figura 24 apresenta os valores de ângulo de contato (θ), medidos com água, em função da potência de excitação do plasma de oxidação. São exibidos os valores de θ para as medidas realizadas imediatamente após o tratamento ter sido concluído. Os valores de ângulo de contato para o filme organosilicone como-depositado e para o aço carbono, substrato das

amostras submetidas a esta análise, também estão presentes, bem como os valores para o polidimetilsiloxano (PDMS) (AZIOUNE, et al., 2007) e a sílica crescida termicamente (HAN, et al., 2009).

Figura 24- Valores de ângulo de contato para a água destilada em função da potência de excitação do plasma de O_2 . Também estão presentes os valores para o filme como-depositado, o PDMS, a sílica crescida termicamente e o aço carbono sem revestimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O aço carbono sem revestimento apresenta um valor de ângulo de contato de 68° , indicando que a superfície do aço é receptiva à água, ou seja, hidrofílica (YU, et al., 2013). Este valor é próximo aos valores encontrados na literatura (GHALI, et al., 2014; YU, et al., 2013). Entretanto, deve-se considerar que a molhabilidade de um sólido também é influenciada por sua topografia, além da composição química (BELLEL, et al., 2006; DELIMI, et al., 2010; RANGEL, et al., 2012), de modo que variações na rugosidade da superfície do aço, devido ao polimento, podem ocasionar pequenas alterações no valor de θ . Pode-se observar que, com a deposição do filme polimerizado a plasma, ocorre um aumento no ângulo de contato, atingindo cerca de 100° , valor consistente com os relatados na literatura para filmes polimerizados a partir de HMDSO ou misturas contendo este precursor (HAN, et al., 2009; LACKNER, et al., 2014; RANGEL, et al., 2012; TSAI, et al., 2014; WEI, et al., 2009). É interessante observar a proximidade nos valores de ângulo de contato do filme organossilicone e do silicone comercial (PDMS), que resultou em valores próximos a 106° .

Ainda que a estrutura organossilicone do filme como-depositado apresente altas proporções de grupos polares Si-O-Si, estes são blindados por grupos metil não polares. A presença de grupos metil na superfície, conforme esquematizado na Figura 18b, impede a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água, o que resulta em uma superfície apolar, e consequentemente, hidrofóbica (BLANCHARD, et al., 2015b; GANDHIRAMAN, DANIELS e CAMERON, 2007; GENGENBACH e GRIESSER, 1999; RANGEL, et al., 2012).

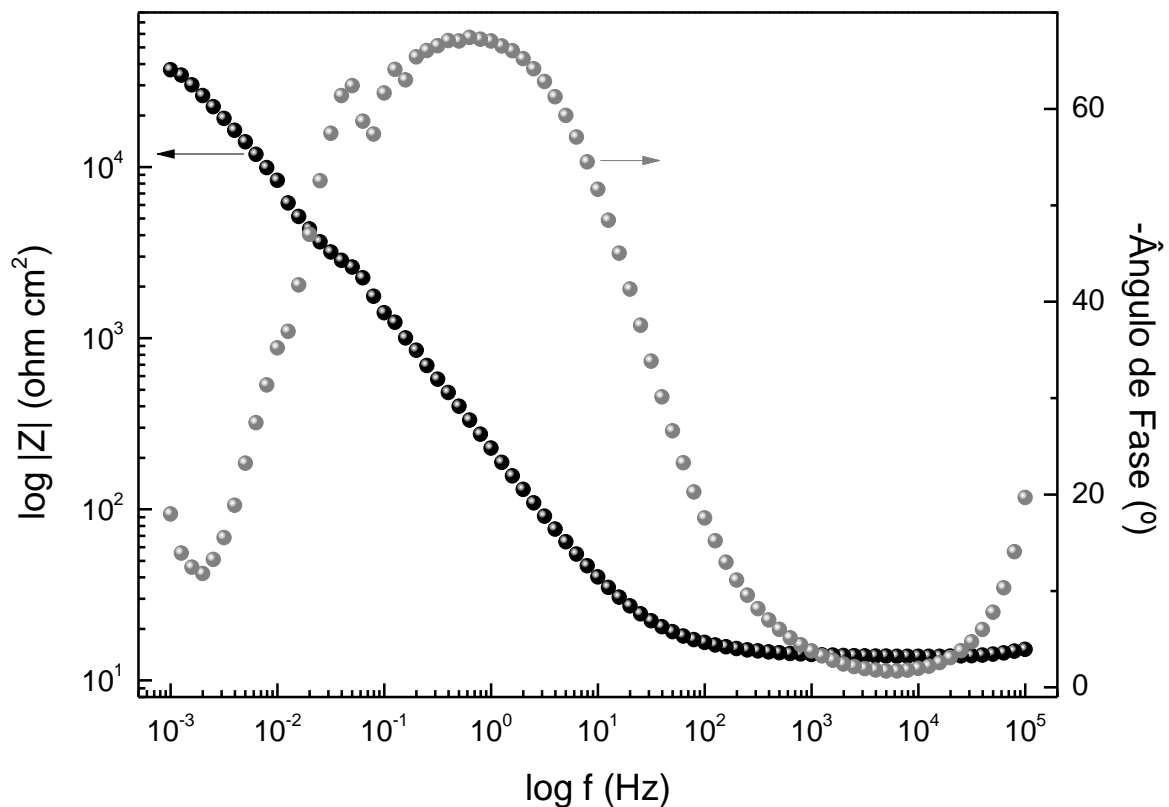
Após o tratamento com plasma de O₂, há diminuição significativa nos valores de ângulo de contato atingindo valores menores que os encontrados para a sílica térmica. Nota-se tendência inicial de queda em θ com o aumento de P até 25 W, obtendo-se valores abaixo de 10°. Como a rugosidade mantém-se inalterada para as amostras tratadas em plasma com esta faixa de potência, este resultado aponta para um crescimento na concentração de grupos polares na superfície (BELLEL, et al., 2006; DELIMI, et al., 2010; GRUNDMEIER, et al., 2004). Quando P é ainda mais aumentada, o ângulo de contato cresce, mas mantém-se inalterado em torno de 25°. As variações de rugosidade, por si, também não são consistentes com tal comportamento. A conversão de uma superfície hidrofóbica para outra hidrofílica é explicada não só pela remoção dos grupos metil, que expõe os grupos hidrofílicos Si-O-Si, mas também pela incorporação de novos grupos polares à base de oxigênio (OH, O₂, H₂O e CO₂) nos radicais gerados pela remoção de orgânicos (BLANCHARD, et al., 2015b; CLERGEREAUX, et al., 2007; GENGENBACH e GRIESSER, 1999; RANGEL, et al., 2012). As diferentes tendências de θ com P podem ser explicadas em termos da dependência da eficiência de oxidação com a potência tão bem como da configuração espacial dos grupos polares incorporados na superfície com o tratamento, conforme Figura 18b.

4.1.6 Propriedades de Barreira

Fazendo uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, é possível avaliar o efeito dos revestimentos na inibição do processo corrosivo e, dessa forma, classificar estes em função de suas propriedades de barreira (FRACASSI, et al., 2003; QI, et al., 2015; VAUTRIN-UL, et al., 2000; VAUTRIN-UL, et al., 2002; ZHOU, et al., 2012). A Figura 25 apresenta os resultados de módulo de impedância, $|Z|$, e defasagem do ângulo de fase, em função da frequência do sinal perturbador, f , para a amostra de aço carbono sem revestimento. Este tipo de representação é conhecido como diagrama de Bode (AMIRUDIN e

THIERRY, 1995; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MCNEIL e RAWSON, 2005; MACDONALD, 2006). Os valores de $|Z|$ e f estão representados em log para melhor visualização.

Figura 25- Diagrama de Bode para o aço carbono sem revestimento imerso em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹ (3,5% p/p).



Fonte: Elaborado pelo autor.

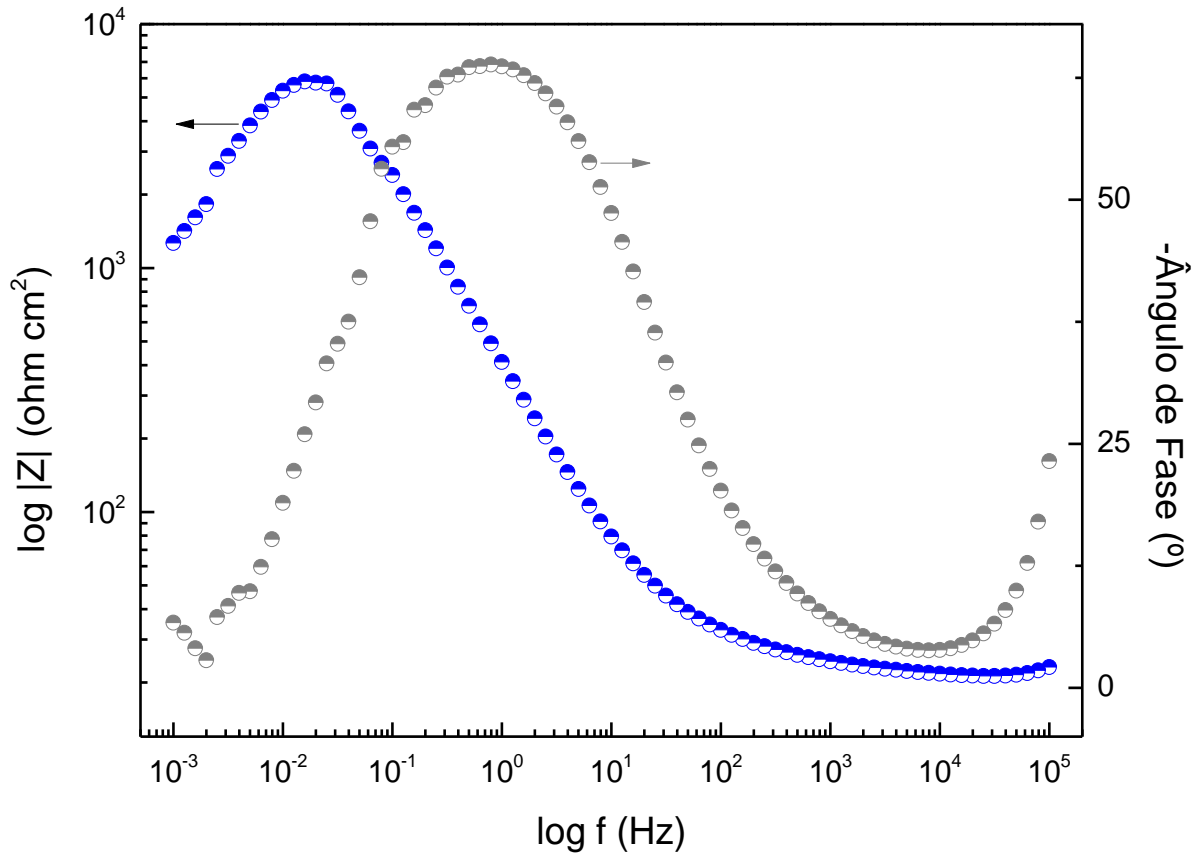
É possível observar que para altas frequências (10³ a 10⁵ Hz) ocorre uma queda nos valores de ângulo de fase, com um mínimo próximo a 0°. Na mesma faixa de frequências, o módulo de impedância apresenta baixa variação com a diminuição da frequência. Estes dois fatores em conjunto são indicativos de um comportamento resistivo (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MCNEIL e RAWSON, 2005; MACDONALD, 2006). Entretanto, quando a frequência do sinal perturbador diminui abaixo de 10³ Hz, ocorre uma tendência de elevação tanto em $|Z|$ quanto no ângulo de fase. Estas alterações, por sua vez, são indicativas de um comportamento capacitivo (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MCNEIL e RAWSON, 2005). A presença de um elemento capacitivo ideal faria com que a defasagem entre corrente e tensão fosse de 90° (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MCNEIL e RAWSON, 2005). Pode-se observar que o aço sem revestimento possui um máximo na defasagem de

67,4°, localizado em $f = 0,63$ Hz. Como tal valor está abaixo de 90°, infere-se que exista uma componente resistiva atuando em conjunto com a componente capacitiva. A união de ambas as componentes é a responsável pela constante de tempo observada no gráfico de ângulo de fase. Tal constante de tempo é um produto da componente resistiva e a componente capacitiva (AMIRUDIN e THIERRY, 1995). É interessante observar que ocorre uma queda no valor de ângulo de fase até $f = 10^{-1}$ Hz e após isso surge novo aumento. Isto parece ser um indicativo de outra constante de tempo, cujo máximo está localizado em $f = 0,05$ Hz, possuindo valor de defasagem de 62,2°. O surgimento de duas constantes de tempo para o aço carbono sem revestimento pode ser explicado pela presença da camada de óxido nativo sob a superfície do metal. Sabe-se que os valores de módulo de impedância em altas frequências estão associados à resistência ôhmica do eletrólito presente entre o eletrodo de referência e a superfície da amostra (DELIMI, et al., 2010; FRACASSI, et al., 2003; SUN, et al., 2016). Desse modo, o comportamento resistivo observado na faixa de 10^3 a 10^5 Hz é atribuído a este fenômeno. Por outro lado, a constante de tempo centrada em 0,63 Hz é atribuída à camada de óxido nativo formado espontaneamente pela exposição ao ar (DÍAZ, et al., 2011; MATSUDAIRA, SUZUKI e SATO, 1981; NISHIMURA, et al., 2000). Devido ao fato da amostra ter sido submetida a um longo tempo de imersão em solução salina (10 horas), pode também ter ocorrido a criação de uma nova camada de produtos de corrosão sob sua superfície. As condições utilizadas na análise, com o eletrólito em repouso e a amostra localizada no fundo da célula eletrolítica, favorecem a permanência desses produtos de corrosão na superfície do aço. Finalmente, a constante de tempo em menores frequências surge devido a resistência a transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica presentes na superfície do metal (BOSCHER, et al., 2010; DELIMI, et al., 2010; SUN, et al., 2016).

Sabe-se que os valores de módulo de impedância em baixas frequências refletem a soma das diferentes componentes resistivas associadas ao sistema em estudo (KHELIFA, et al., 2015; RANGEL, et al., 2012; SUN, et al., 2016; VAUTRIN-UL, et al., 2002). Nesse caso, a soma contém a resistência ôhmica, devido ao eletrólito, a resistência da camada de óxido e a resistência à transferência de carga da superfície do metal. De acordo com a literatura (KHELIFA, et al., 2015; RANGEL, et al., 2012; SUN, et al., 2016; VAUTRIN-UL, et al., 2002), esse valor de resistência é um bom indicativo das propriedades de barreira do sistema em estudo. Para o sistema óxido nativo+aço carbono, este valor no ponto máximo é de $3,7 \times 10^4$ ohm cm^2 .

A Figura 26 apresenta o diagrama de Bode para a amostra com o filme como-depositado.

Figura 26-Diagrama de Bode para a amostra com filme como-depositado, imersa em solução de NaCl 0,6 mol.L⁻¹ (3,5 % p/p).



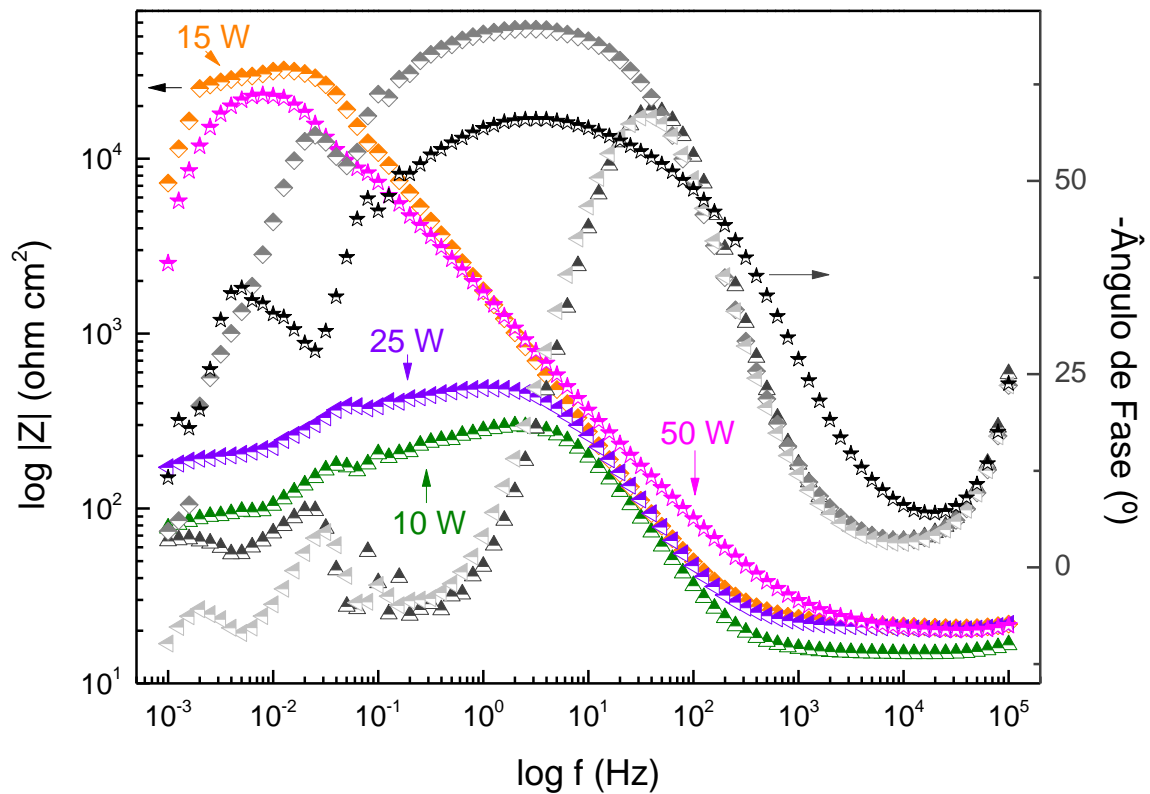
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a deposição do filme organossilicone, observam-se mudanças nas curvas de $|Z|$ e ângulo de fase. Primeiramente, nota-se um deslocamento da posição da principal constante de tempo em relação ao aço sem revestimento. Esta agora aparece em $f=0,79$ Hz, com máximo de $63,8^\circ$. Além disso, pode-se observar uma segunda constante de tempo sobreposta a primeira, como um ombro, com máximo em aproximadamente 0,04 Hz. Por fim, nota-se também uma queda no valor de $|Z|$ em baixas frequências. O valor de resistência total para esta amostra, tomado no máximo de $|Z|$ em baixas frequências, é de $5,8 \times 10^3$ ohm cm^2 . A primeira vista o fato da amostra com recobrimento apresentar um valor de resistência inferior ao aço carbono sem revestimento parece ser incoerente. Entretanto, deve-se levar em conta que as amostras revestidas foram submetidas a um plasma de limpeza, cuja função é a remoção do óxido nativo do aço carbono. Dessa forma, para estas amostras o revestimento é a única barreira protetiva. Além da ausência do óxido nativo, para as amostras recobertas o longo tempo de exposição à solução salina não provoca a deposição de produtos de corrosão

da mesma forma que ocorre no metal sem revestimento. Estes fatores explicam o menor valor de resistência total do sistema filme+aço em comparação ao sistema óxido+aço. Tendo em vista que o óxido nativo se forma espontaneamente assim que a superfície é exposta ao ar, torna-se inviável a realização da análise na amostra submetida ao tratamento de limpeza a plasma. Sendo assim, as duas constantes de tempo observadas podem ser atribuídas ao revestimento e as reações na superfície do metal.

A Figura 27 apresenta os diagramas de Bode para as amostras tratadas com plasmas de O_2 de baixas potências (10-50 W).

Figura 27- Diagramas de Bode para as amostras tratadas com plasma de O_2 de baixas potências (10-50 W), imersas em solução de $NaCl$ $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (3,5% p/p).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se as curvas para a amostra tratada com 10 W, é possível observar um deslocamento do máximo de ângulo de fase para maiores frequências, em comparação com o apresentado para o filme como-depositado. Além desta constante de tempo, são visíveis mais duas constantes de tempo em menores frequências. Uma com o máximo em 0,03 Hz, próxima a uma região de ruído, e a última com máximo em 0,002 Hz. O surgimento de três constantes

de tempo corrobora a estrutura proposta para as amostras oxidadas em plasmas de baixas potências (10-50 W), na qual se tem uma bicamada $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ sobre o aço carbono. Sendo assim, a primeira constante de tempo, em altas frequências, é devido a camada externa tipo óxido de silício, enquanto a segunda constante de tempo em 0,03 Hz corresponde a camada interna tipo organosilicone. Por fim, a constante de tempo no extremo de baixas frequências é atribuída às reações na superfície do metal. É interessante observar que a constante de tempo predominante, devido a camada SiO_x , apresenta um máximo em valor inferior a do filme como-depositado ($59,2^\circ$ contra $63,8^\circ$). Além disso, a constante de tempo está distribuída por uma menor faixa de frequências, indicando assim um menor comportamento capacitivo e, por tanto, menor proteção que o filme como-depositado. Isto se reflete em um menor valor de máximo de módulo de impedância ($3,0 \times 10^3 \text{ ohm cm}^2$), sendo que este também surge em maiores frequências do que no caso do filme como-depositado. Outro fator que baixas propriedades de barreira para este sistema é a inversão do sinal de defasagem do ângulo de fase em aproximadamente 1 Hz. De acordo com a literatura (MACDONALD, 2006; MANSFELD, et al., 1997), tal comportamento indica processos de difusão. Sendo assim, a análise dos resultados de $|Z|$ e ângulo de fase indica uma camada superficial pouco protetiva e que possibilita a difusão do eletrólito até a superfície do metal.

Um aumento na potência do plasma de O_2 para 15 W causa modificações substanciais no diagrama de Bode. Observa-se o surgimento de uma constante de tempo que se estende por uma ampla faixa de frequências, tendo um máximo de $69,6^\circ$ em $f=2,5$ Hz. Sobreposta a esta estão mais duas outras constantes de tempo. Uma localizada em $f=0,1$ Hz e a última, que surge após uma queda mais acentuada, em $f=0,03$ Hz. Assim como no caso da amostra tratada com 10 W, as três constantes de tempo corroboram a formação da bicamada $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ sobre o aço carbono. Todavia, nesse caso a camada SiO_x formada parece ter um caráter protetivo, de modo que o valor de $|Z|$ máximo em baixas frequências ($3,2 \times 10^4 \text{ ohm cm}^2$) não só é superior ao obtido para o filme como-depositado, como também é próximo do encontrado para o sistema óxido+aço carbono, mesmo não possuindo a camada de óxido nativa.

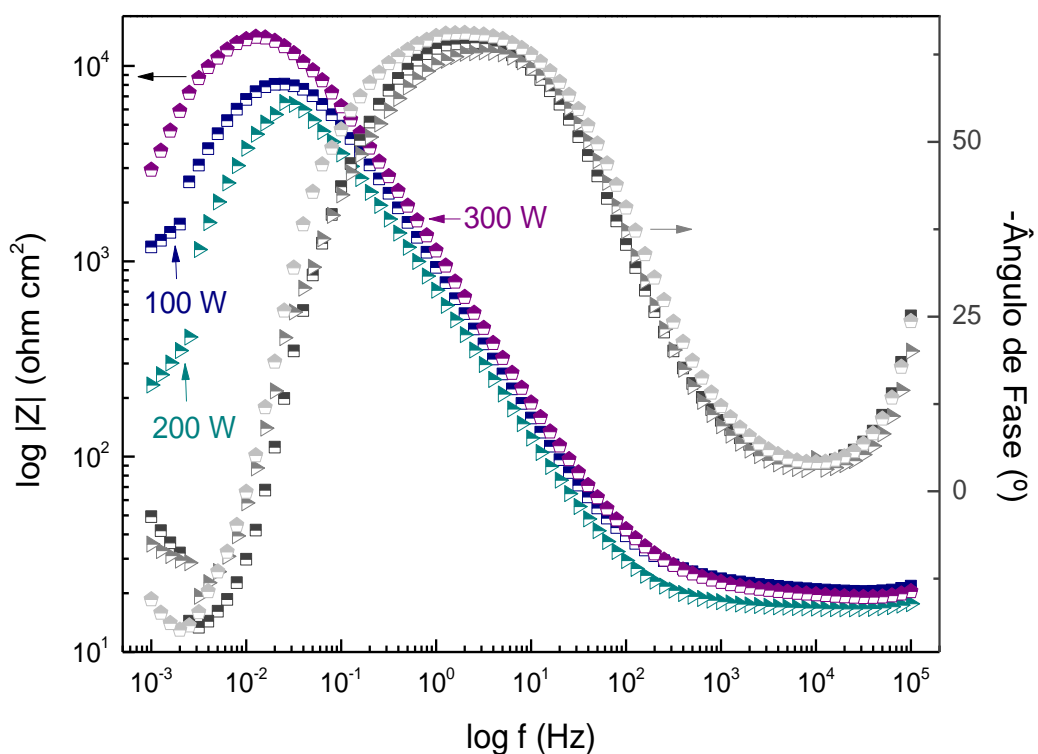
Curiosamente, a criação de uma camada de SiO_x protetiva não parece seguir uma relação linear com o aumento da potência do plasma de O_2 , uma vez que a amostra tratada com 25 W apresenta um diagrama de Bode com características similares a da amostra tratada com 10 W. Novamente são observadas três constantes de tempo bem definidas e centradas em valores de frequência distintos. A primeira, centrada em $f=31,6$ Hz e com máximo de $58,2^\circ$, apresenta novamente uma distribuição por estreita faixa de frequências. Do mesmo modo que

para a amostra de 10 W, esta constante de tempo é atribuída a uma camada SiO_x não protetiva, enquanto as duas outras constantes de tempo em baixas frequências são devido a camada $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ($f=0,03$ Hz) e as reações na superfície do metal ($f=0,002$ Hz), respectivamente. E assim como com a amostra de 10 W, observa-se uma inversão no sinal dos valores de ângulo de fase em baixas frequências, o que indica processo de difusão. A formação de uma camada porosa explica então as baixas propriedades de barreira para este sistema, com um máximo de $4,9 \times 10^3$ ohm cm^2 , valor pouco acima do encontrado para a amostra tratada com 10 W.

Todavia, ao duplicar a potência do plasma de O_2 , observa-se nova melhoria nas propriedades de barreira, com um máximo de $|Z|$ de $2,4 \times 10^4$ ohm cm^2 . Além disso, têm-se novamente uma constante de tempo capacitiva que se estende por uma ampla faixa de frequências, com um máximo localizado em $f=2,5$ Hz. Sobreposta a esta, localiza-se em $f=0,08$ Hz uma segunda constante de tempo. E por fim, em $f=0,005$ Hz, encontra-se a última constante de tempo para esta amostra. Novamente, a constante de tempo predominante, em maiores frequências, é atribuída a camada superficial tipo SiO_x , enquanto aquela em menores frequências são devido a camada $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e as reações na superfície do aço carbono.

A Figura 28 apresenta os diagramas de Bode para as amostras tratadas com mais altas potências (100-300 W).

Figura 28- Diagramas de Bode para as amostras tratadas com plasmas de O_2 de mais altas potências (100-300 W), imersas em solução de NaCl $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (3,5% p/p).



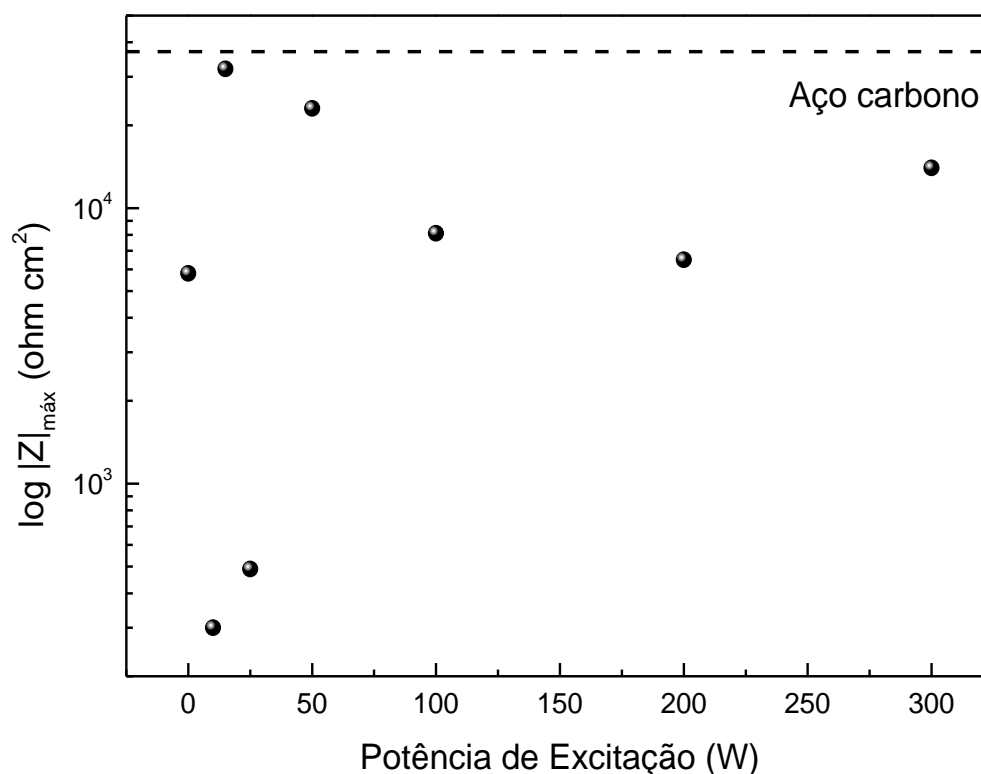
Para as amostras tratadas com maiores potências, começando por 100 W, observa-se um aparente desaparecimento das constantes de tempo em menores frequências. Uma hipótese para este comportamento é que devido a redução na espessura total do revestimento, e o aumento na conversão em óxido, têm-se um aumento na capacitância do revestimento (AMIRUDIN e THIERRY, 1995; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MCNEIL e RAWSON, 2005), o que leva a uma sobreposição entre as demais constantes de tempo. Os resultados de EDS, XPS e FTIR atestam que para a amostra tratada com 100 W ainda existe uma fina camada de filme organosilicone que não foi convertida em SiO_x . A constante de tempo atribuída a esta camada pode ter sido sobrepujada pela constante de tempo predominante no diagrama de Bode da amostra de 100 W, constante de tempo essa que se acredita ser devido a camada SiO_x convertida. No caso da constante de tempo relacionada às reações na superfície do metal, o aumento na capacitância da camada inorgânica pode ter deslocado esta constante para menores frequências. É interessante notar uma elevação no ângulo de fase no extremo de baixas frequências. Esta pode ocorrer devido a constante de tempo das reações que ocorrem na superfície do aço carbono ou àquela atribuída ao filme organosilicone. Entretanto, a primeira hipótese parece ser a mais plausível, visto que até então a constante de tempo atribuída ao filme $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ surgiu como um ombro daquela atribuída a camada SiO_x . Desse modo, a sobreposição das duas constantes de tempo relacionadas ao revestimento parece ser a hipótese válida. Por fim, observa-se uma nova queda no valor máximo de $|Z|$, indo agora para $8,1 \times 10^3 \text{ ohm cm}^2$. Além disso, têm-se novamente a inversão nos valores de ângulo de fase em baixas frequências, indicando processo de difusão.

Tanto para a amostra tratada com 200 W quanto para aquela tratada com 300 W observa-se o mesmo comportamento nos diagramas de Bode que o apresentado pela amostra tratada com 100 W. Novamente têm-se apenas uma constante de tempo aparente. Entretanto, no caso da amostra tratada com 200 W, uma queda em $|Z|$ em baixas frequências parece indicar uma segunda constante de tempo não bem definida na curva de ângulo de fase. Esta parece estar localizada em $f=0,03 \text{ Hz}$. Como para estas duas amostras os resultados anteriores demonstraram a total conversão em um filme tipo SiO_x , espera-se que as constantes de tempo observadas sejam atribuídas apenas à camada tipo sílica e às reações que ocorrem na superfície do metal. Entretanto, a queda no valor de espessura e a mudança esperada na constante dielétrica do revestimento convertido em SiO_x ocasionam um aumento na capacitância (AMIRUDIN e THIERRY, 1995; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MCNEIL e RAWSON, 2005), o que pode ter feito com que a constante de tempo predominante tenha

ocultado a outra constante de tempo. Por fim, observa-se que apesar da espessura do revestimento ter diminuído consideravelmente, os valores máximos de $|Z|$ não decaem tanto, sendo de $6,5 \times 10^3 \text{ ohm cm}^2$ para 200 W e $1,4 \times 10^4 \text{ ohm cm}^2$ para 300 W. Todavia ainda permanece a inversão de sinal nos valores de ângulo de fase em baixas frequências, indicando um processo de difusão do eletrólito.

Seguindo o procedimento descrito por Murray e Hack (1991), a Figura 29 apresenta os valores de resistência total obtidos pelo valor máximo de módulo de impedância ($|Z|_{\text{máx}}$) para os filmes tratados com diferentes plasmas de O_2 , bem como para o filme como-depositado (0 W) e o aço carbono sem revestimento (linha tracejada). Os valores de $|Z|_{\text{máx}}$ estão representados em escala de log para uma melhor visualização.

Figura 29- Valores de resistência total obtidos no valor máximo de módulo de impedância, $|Z|_{\text{máx}}$, para os filmes tratados com diferentes plasmas de O_2 . Também está presente o valor para o filme como-depositado (0W) e o aço carbono sem revestimento (linha tracejada).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o sistema filme organossilicone+aço carbono apresenta uma menor resistência total que o sistema óxido nativo+aço carbono. Entretanto, de modo geral, o

tratamento com plasma de O_2 eleva a resistência total do sistema, tendo um máximo em 15 W. Para potências superiores a 25 W, observa-se nova queda nos valores de resistência total devido ao aumento da reatividade do plasma e a destruição da estrutura SiO_x formada, bem como a diminuição da espessura total do revestimento. Todavia, para a amostra tratada com plasma de 300 W ocorre leve aumento na resistência, a despeito do fato de tal amostra apresentar uma espessura muito menor que as demais. Analisando os resultados obtidos destacam-se três condições: 15 W, 50 W e 300 W. Para a primeira condição, o elevado valor de resistência total pode ser explicado pela união de espessura e estrutura química, com um óxido superficial denso e compacto, mas a preservação das camadas organosilicones mais profundas. A condição de 50 W apresenta características similares, entretanto possui menor espessura que a amostra tratada com 15 W. Desse modo, acredita-se que esta é a condição que melhor gera um sistema bicamada $SiO_x/SiO_xC_yH_z$ com boas propriedades de barreira, visto que neste caso a influência da espessura é menor que na condição de 15 W. Por fim, a amostra tratada com 300 W parece ser a melhor condição para obtenção de uma camada totalmente inorgânica, com baixa espessura e propriedades de barreira interessantes.

5. CONCLUSÕES

Filmes organosilicones, com espessuras de cerca de 1,5 μm , foram uniformemente depositados na superfície do aço carbono, vidro e poliamida. Os filmes apresentam estrutura granular proveniente da oligomerização dos fragmentos de HMDSO na fase plasma e tornam as superfícies revestidas hidrofóbicas. O tratamento pós-deposição com plasma de O_2 ocasiona a remoção de grupos metil, carbono e hidrogênio e a incorporação de oxigênio nos sítios reativos, transformando a região tratada em óxido. O grau de conversão e a densidade da sílica resultante foram observados depender de P. Tratamentos com baixas e moderadas potências (10 a 100 W) resultaram em sistemas bicamadas $\text{SiO}_x/\text{SiO}_xC_y\text{H}_z$, enquanto os de altas potências (100 a 300 W) promoveram a completa conversão da camada organosilicone em sílica. Ou seja, é possível controlar o grau de oxidação do filme organosilicone apenas variando-se a potência de excitação do plasma de O_2 . A resistência do sistema preparado sobre o aço carbono à corrosão foi observada depender da espessura final da camada e também da conectividade da estrutura convertida em sílica mais que do grau de conversão. A condição de tratamento eleita como ótima neste trabalho foi a conduzida com 50 W de potência por criar uma camada superficial inorgânica fina, compacta, com uma estrutura superficial similar a da sílica além de preservar a espessura do filme e aumentar as propriedades de barreira do sistema. Para trabalhos futuros, sugere-se o revestimento de amostras contendo óxido nativo e/ou óxido tratado a plasma com este sistema bicamada.

BIBLIOGRAFIA

ACCOMINOTTI, M. et al. Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. **Contact Dermatitis**, v. 38, p. 305-310, 1998.

ALBUQUERQUE, M. D. F. et al. Effect of self-bias voltage on wettability, chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 73-78, 2014.

ALEXANDER, M. R. et al. A study of HMDSO/O₂ plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level. **Applied Surface Science**, v. 137, p. 179-183, 1999.

ALVES JR., C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. 1^a. ed. Natal: EDFN, 2001.

AMANATIDES, E.; MATARAS, D. Modeling and Diagnostics of He Discharges for Treatment of Polymers. In: D'AGOSTINO, R., et al. **Advanced Plasma Technology**. 1^a. ed. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008. Cap. 6, p. 55-74.

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v.26, p.1-28, 1995.

ANGELINI, E. et al. Surface analysis of PECVD organosilicon films for corrosion protection of steels substrates. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 155-159, 2002.

ANGELINI, E. et al. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of the corrosion behaviour of Mg alloy coated with PECVD organosilicon thin film. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 2, p. 107-111, 2003.

AREFI-KHONSARI, F.; TATOULIAN, M. Plasma Processing of Polymers by a Low-Frequency Discharge with Asymmetrical Configuration of Electrodes. In: D'AGOSTINO, R.,

et al. **Advanced Plasma Technology**. 1^a. ed. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008. Cap. 8, p. 137-174.

AZIOUNE, A. et al. Deposition of polysiloxane-like nanofilms onto an aluminium alloy by plasma polymerized hexamethyldisiloxane: characterization by XPS and contact angle measurements. **Surface and Interface Analysis**, v. 39, p. 615-623, 2007.

BAHADORI, A. **Corrosion and Materials Selection: A Guide for the Chemical and Petroleum Industries**. 1^a. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2014.

BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Plasma processes at atmospheric and low pressures. **Vacuum**, v. 83, p. 522–527, 2009.

BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 6705–6713, 2010.

BELLEL, A. et al. Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 129–135, 2006.

BENISSAD, N. et al. Silicon dioxide deposition in a microwave plasma reactor. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 868-873, 1999.

BENÍTEZ, F.; MARTÍNEZ, E.; ESTEVE, J. Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification. **Thin Solid Films**, v. 377-378, p. 109-114, 2000.

BLANCHARD, N. E. et al. Densification and hydration of HMDSO plasma polymers. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, p. 32-41, 2015a.

BLANCHARD, N. E. et al. Response of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Films to Aqueous Environments. **Langmuir**, v. 31, p. 12944–12953, 2015b.

BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609–658, 2002.

BOSCHER, N. D. et al. Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge and their electrochemical behaviour. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 2438-2448, 2010.

BRUCE, R. L. et al. Molecular structure effects on dry etching behavior of Si-containing resists in oxygen plasma. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 28, p. 751-757, 2010.

CHABERT, P.; BRAITHWAITE, N. **Physics of Radio-Frequency Plasmas**. 1^a. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

CHAMBERS, C.; HOLLIDAY, A. K. **Modern inorganic chemistry**. 1^a. ed. Londres: Butterworth & Co Publishers Ltd, 1975.

CHEN, F. F. Radiofrequency Plasma Sources for Semiconductor Processing. In: D'AGOSTINO, R., et al. **Advanced Plasma Technology**. 1^a. ed. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008. Cap. 6, p. 99-115.

CHOUDHURY, A. J. et al. RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: correlation between discharge parameters and film properties. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8469-8477, 2011.

CHUNG, C.; LEE, M.; CHOE, E. K. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 417-420, 2004.

CLERGEREAUX, R. et al. Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers: effects on structure and properties. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3452-3460, 2007.

COCLITE, A. M. et al. A chemical study of plasma-deposited organosilicon thin films as low-k dielectrics. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, n. 8, p. 512-520, 2009.

COCLITE, A. M. et al. On the relationship between the structure and the barrier performance of plasma deposited silicon dioxide-like films. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 4012-4017, 2010a.

COCLITE, A. M. et al. Plasma deposited organosilicon multistacks for high-performance low-carbon steel protection. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, p. 802-812, 2010b.

COLPO, P.; MEZIANI, T.; ROSSI, F. Plasma Sources and Reactor Configurations. In: D'AGOSTINO, R., et al. **Advanced Plasma Technology**. 1^a. ed. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008. Cap. 2, p. 17-33.

COMMITTEE ON COST OF CORROSION IN JAPAN. Survey of Corrosion Cost in Japan, 1999. Disponível em: <http://www.nims.go.jp/mits/corrosion/corrosion_cost.pdf>. Acesso em: 9 Maio 2016.

CONG, C. et al. Stability of POSS crosslinks and aggregates in tetrafluoroethylenepropyleneelastomers/OVPOSS composites exposed to hydrochloric acid solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 29-36, 2014.

CREATORE, M.; PALUMBO, F.; D'AGOSTINO, R. Deposition of SiO_x films from hexamethylsiloxane/oxygen radiofrequency glow discharges: process optimization by plasma diagnostics. **Plasma Polymers**, v. 7, p. 291-310, 2002.

CUI, Y. et al. Characterization of corrosion scale formed on stainless steel delivery pipe for reclaimed water treatment. **Water Research**, Nova York, v. 88, p. 816-825, 2016.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. 1^a. ed. Ohio: ASM International, 2000.

DELIMI, A. et al. Investigation of the corrosion protection of SiO_x-like oxide films deposited by plasma-enhanced vapor deposition onto carbon steel. **Electrochimica Acta**, Londres, v. 55, n. 28, p. 8921-8927, 2010.

DÍAZ, B. et al. Failure mechanism of thin Al₂O₃ coatings grown by atomic layer deposition for corrosion protection of carbon steel. **Electrochimica Acta**, v.56, p.9609-9618, 2011.

DROUIN, D. et al. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. **SCANNING**, v. 29, p. 92-101, 2007.

FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C.; MCNEIL, C.J.; RAWSON, K. Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. **Trends in Analytical Chemistry**, v.24, n.1, p.37-48, 2005.

FRACASSI, F. et al. Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 107-111, 2003.

FU, C. J. et al. Influence of Zr/Si Molar Ratio on Structure, Morphology and Corrosion Resistance of Organosilane Coatings Doped with Zirconium(IV) n-propoxide. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 2603-2619, 2014.

GANDHIRAMAN, R. P.; DANIELS, S.; CAMERON, D. C. A comparative study of characteristics of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, TiO_x and SiO-TiO oxide-based biocompatible coatings. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, p. S369-S373, 2007.

GASKIN, A. D. The use of coatings to prevent corrosion in process vessels operating at elevated temperatures and pressures. In: HARSTON, J. D.; ROPITAL, F. **Corrosion in refineries**. 1^a. ed. Boca Raton: Woodhead, 2007. p. 86-94.

GENGENBACH, T. R.; GRIESSER, H. J. Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers. **Polymer**, v. 40, p. 5079-5094, 1999.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GERMAN FEDERAL MINISTRY OF EDUCATION AND RESEARCH. **Plasma Technology: Process Diversity + Sustainability**. 1^a. ed. Bonn: BMBF Public, 2001.

GHALI, N. et al. Multilayer coating by plasma polymerization of TMDSO deposited on carbon steel: synthesis and characterization. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 504-516, 2014.

GRAFF, G. L.; WILFORD, R. E.; BURROWS, P. E. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: lag time versus equilibrium permeation. **Journal of Applied Physics** , v. 96, n. 4, p. 1840-1849, 2004.

GRANIER, A. et al. Mechanisms involved in the conversion of ppHMDSO films into SiO₂-like by oxygen plasma treatment. **Plasma Processes and Polymers**, v. 3, p. 365-373, 2006.

GRILL, A. et al. Porosity in plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: A comparative study. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 3427-3435, 2003.

GRILL, A.; NEUMAYER, D. A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. **Journal of Applied Physics** , v. 94, p. 6697-6707, 2003.

GROYSMAN, A. Corrosion of aboveground storage tanks for petroleum distillates and choice of coating systems for their protection of corrosion. In: HARSTON, J. D.; ROPITAL, F. **Corrosion in refineries**. Boca Raton: Woodhead, 2007. p. 79-85.

GRUNDMEIER, G. et al. Tailoring of the morphology and chemical composition of thin organosilane microwave plasma polymer layers on metal substrates. **Thin Solid Films**, v. 446, p. 61-71, 2004.

GRUNDMEIER, G.; STRATMANN, M. Interfacial processes during plasma polymer deposition on oxide covered iron. **Thin Solid Films**, v. 352, p. 119-127, 1999.

GUOGANG, W. et al. **Preparation methods and application of silicon oxide films**. International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC 2014). Shenyang: Atlantis Press. 2014. p. 479-483.

HAACKÉ, M. et al. Microwave PECVD Silicon Carbonitride Thin Films: A FTIR and Ellipsoporosimetry Study. **Plasma Processes and Polymers**, v. 13, p. 258-265, 2016.

HAMZE, H. et al. Influence of processing gases on the properties of cold atmospheric plasma SiO_xC_y coatings. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 531–537, 2014.

HAN, L. et al. Properties of a permeation barrier material deposited from hexamethyldisiloxane and oxygen. **Journal of Electrochemical Society**, v. 156, n. 2, p. H106-H114, 2009.

HERNANDEZ, R. J.; GIACIN, J. R.; GRULKE, E. A. The sorption of water vapor by an amorphous polyamide. **Journal of Membrane Science**, v. 65, p. 187-199, 1992.

HOOPER, A. E.; TOMPKINS, H. G. Convenient calibration of FTIR peak 'size' for thin organic/polymer films. **Surface and Interface Analysis**, v. 31, p. 805-808, 2001.

HUANG, C. H. et al. The formation of a SiO_x interfacial layer on low-k SiOCH materials fabricated in ULSI application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, p. 299-302, 2008.

INOMATA, K. et al. Open air deposition of SiO_2 film from a cold plasma torch of tetramethoxysilane- H_2 -Ar system. **Applied Physics Letters**, v. 64, p. 46-48, 1994.

JIN, W. et al. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review. **Electrochimica Acta**, Londres, v. 191, p. 1044-1055, 2016.

KHELIFA, F. et al. A multilayer coating with optimized properties for corrosion protection of Al. **Journal of Materials Chemistry A**, Londres, v. 3, p. 15977-15985, 2015.

KLAGES, C.-P. et al. Deposition and properties of carbon-based amorphous protective coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 80, p. 121-128, 1996.

KONDOH, E. et al. Effect of oxygen plasma exposure of porous spin-on-glass films. **Journal of Vacuum Science Technology B Microelectron. Nanom. Struct.**, v. 18, p. 1276, 2000.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 263-283, 2000.

KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure, and Performance**. 2^a. ed. Ohio: ASM International, 2015.

KRON, J.; AMBERG-SCHWAB, S.; SCHOTTNER, G. Functional Coatings on Glass Using ORMOCER[®]-Systems. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 2, p. 189-192, 1994.

KUDRIAVTSEV, Y.; ASOMOZA-PALACIO, R.; MANZANILLA-NAIM, L. New insight into water-obsidian interaction. **Revista Mexicana de Física**, v. 63, p. 19-25, 2017.

KUROSAWA, S. et al. Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 506-507, p. 176-179, 2006.

LACKNER, J. M. et al. Plasma polymerization inside tubes in hexamethyldisiloxanes and ethyne glow discharges: effects of deposition atmosphere on wetting and ageing in solvents. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 34, p. 259-269, 2014.

LANFORD, W. A.; RAND, M. J. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 2473-2477, 1978.

LASORSA, C.; MORANDO, P. J.; RODRIGO, A. Effects of the plasma oxygen concentration on the formation of SiO_xC_y films by low temperature PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 194, p. 42-47, 2005.

LEE, K. H. et al. Polarized FT-IR study of macroscopically oriented electrospun nylon-6 nanofibers. **Macromolecules**, v. 41, p. 1494-1498, 2008.

LEHMANN, A. et al. Plasma deposited silicon oxide films for controlled permeation of copper as antimicrobial agent. **Clinical Plasma Medicine**, v. 3, p. 1-7, 2015.

LOMMATZSCH, U.; IHDE, J. Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, p. 642-648, 2009.

LOPES, B. B. et al. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. In: NEMECEK, J. **Nanoindentation in Materials Science**. 1^a. ed. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 8, p. 179-202.

MACDONALD, D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v.51, p. 1376-1388, 2006.

MAGNI, D. et al. Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, p. 87-94, 2001.

MANCINI, S. D. et al. Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 1989-1996, 2013.

MANSFELD, F. et al. Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites. **Progress in Organic Coatings**, v. 30, p.89-100, 1997.

MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: MARCUS, P.; MANSFELD, F. **Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 463-502.

MASSINES, F. et al. Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 1855-1861, 2005.

MATSUDAIRA, M.; SUZUKI, M.; SATO, Y. Investigation of Carbon Steel Passivation Behavior in Deionized Water by Ellipsometry. **Corrosion**, v.36, n.5, p.267-270, 1981.

MATTSSON, E. **Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers**. 2^a. ed. Londres: IOM Communications, 2001.

MAZINANIAN, N.; ODNEVALL WALLINDER, I.; HEDBERG, Y. Comparison of the influence of citric acid and acetic acid as simulants for acidic food on the release of alloy

constituents from stainless steel AISI 201. **Journal of Food Engineering**, v. 145, p. 51-63, 2015.

MILELLA, A. et al. SiO_x structural modifications by ion bombardment and their influence on electrical properties. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 8, n. 6, p. 2003-2010, 2006.

MILELLA, A. et al. Remote plasma deposited silicon oxide-like film densification by means of RF substrate biasing: Film chemistry and morphology. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, p. 621-628, 2007.

MILELLA, A.; PALUMBO, F.; D'AGOSTINO, R. Fundamentals on Plasma Deposition of Fluorocarbon Films. In: D'AGOSTINO, R., et al. **Advanced Plasma Technology**. 1^a. ed. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008. Cap. 9, p. 175-195.

MITSCHKER, F. et al. Spectroscopic and microscopic investigations of degradation processes in polymer surface-near regions during the deposition of SiO_x films. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, p. 1002-1009, 2015.

MOMOSE, Y. et al. Potentiodynamic study of the corrosion protection of aluminum by plasma-polymerized coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 169-170, p. 682-685, 2003.

MOROSOFF, N. An Introduction to Plasma Polymerization. In: D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**. 1^a. ed. Londres: Academic Press, Inc., 1990. Cap. 1, p. 1-93.

MURRAY, J.N.; HACK, H.P. Long-term testing of epoxy-coated steel in ASTM seawater using electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion**, v.47, n.6, p.480-489, 1991.

NISHIMURA, T. et al. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions. **Corrosion**, v.56, n. 9, p.935-941, 2000.

NOWLING, G. R. et al. Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 14, p. 477-484, 2005.

OLIVEIRA, E. M. D. **Avaliação da corrosão de chapas de aço carbono com e sem revestimento organometálico, em contato com sistemas gasolina/etanol e diesel/biodiesel**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

OLIVEIRA, L. C. **Efeitos de tratamentos a plasma na limpeza e na reatividade de aços carbonos**. Sorocaba: UNESP-Faculdade de Ciências, 2008.

OUTOKUMPU. **Handbook of Stainless Steel**. 1ª. ed. Espoo: Outokumpu Oyj, 2013.

OZKAYA, B. et al. Inhibition of interfacial oxidative degradation during SiO_x plasma polymer barrier film deposition on model organic substrates. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, p. 392-397, 2015.

PARK, S. et al. Gene 33/Mig6 inhibits hexavalent chromium-induced DNA damage and cell transformation in human lung epithelial cells. **Oncotarget**, Nova York, v. 7, n. 8, p. 8916-8930, 2016.

PETIT-ETIENNE, C. et al. Deposition of SiO_x-like thin films from a mixture of HMDSO and oxygen by low pressure and DBD discharges to improve the corrosion behaviour of steel. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, p. S562-S567, 2007.

PIKE TECHNOLOGIES. Product Data Sheet: MIRacle ATR-Fast and Easy IR Sampling. **PIKE Technologies**, 2015. Disponível em: <<https://www.piketech.com/files/pdfs/MIRaclePDS1213.pdf>>. Acesso em: 8 Agosto 2016.

PLASMA SCIENCE COMMITTEE. **Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges**. 1ª. ed. Washington, D.C.: National Academies Press, 1991.

PLASMA SCIENCE COMMITTEE. **Plasma Science: From Fundamental Research to Technological Applications**. 1ª. ed. Washington, D.C.: National Academies Press, 1995.

PORUBSKÁ, M. et al. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 523-531, 2012.

QI, P. et al. Multifunctional Plasma-Polymerized Film: Toward Better Anticorrosion Property, Enhanced Cellular Growth Ability, and Attenuated Inflammatory and Histological Responses. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 1, p. 513-524, 2015.

RANGEL, R. C. C. et al. Improvement of the corrosion resistance of carbon steel by plasma deposited thin films. In: RAZAVI, R. S. **Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection**. 1^a. ed. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 5, p. 91-116.

RAU, C.; KULISCH, W. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. **Thin Solid Films**, v. 249, p. 28-37, 1994.

RICCI, M. et al. Influence of argon and nitrogen admixture in HMDSO/O₂ plasmas onto powder formation. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, p. 108-117, 2011.

ROPITAL, F. **Corrosion and degradation of metallic materials**: understanding of the phenomena and applications in petroleum and process industries. 1^a. ed. Paris: TECHNIP, 2010.

SARRA-BOURNET, C. et al. Comparison of Atmospheric-Pressure Plasma versus Low-Pressure RF Plasma for Surface Functionalization of PTFE for Biomedical Applications. **Plasma Processes and Polymers**, v. 3, p. 506–515, 2006.

SCHÄFER, J. et al. Local deposition of SiO_x plasma polymer films by a miniaturized atmospheric pressure plasma jet (APPJ). **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, p. 194010, 2008.

SCHÄFER, J. et al. Complex analysis of SiO_xC_yH_z films deposited by an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S330-S334, 2011.

SCHMITT, G. Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control, 2009. Disponível em: <http://corrosion.org/wco_media/whitepaper.pdf>. Acesso em: 9 Maio 2016.

SCHUTTLEFIELD, J. D.; GRASSIAN, V. H. ATR–FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory- Part I: Fundamentals and Examples. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 2, p. 279-281, 2008.

SEISHIMA, M.; OYAMA, Z.; ODA, M. Cellular Phone Dermatitis with Chromate Allergy. **Dermatology**, v. 207, p. 48-50, 2003.

SHENTON, M. J.; STEVENS, G. C. Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, p. 2761–2768, 2001.

SILVA, M. V. F. et al. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino da química. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 293-296, 2015.

SOLLER, B. R.; SHUMAN, R. F.; ROSS, R. R. Application of emission spectroscopy for profile control during oxygen RIE of thick photoresist. **Journal of Electrochemical Society**, v. 131, p. 1353-1356, 1984.

STEINBRÜCHEL, C. et al. Diagnostics of low-pressure oxygen RF plasmas and the mechanism for polymer etching: a comparison of reactive sputter etching and magnetron sputter etching. **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v. 14, p. 137-144, 1986.

SUN, M. et al. Characterisation and electrochemical evaluation of plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium with plasma enhanced chemical vapour deposition post-treatments. **Plasma Processes and Polymers**, v. 13, p. 266-278, 2016.

SUPIOT, P. et al. Growth and modification of organosilicon films in PECVD and remote afterglow reactors. **Plasma Processes and Polymers**, v. 3, p. 100-109, 2006.

TAIT, W. S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists**. 1^a. ed. Racine: Pair O Docs Publications, 1994.

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion science and technology**. 1^a. ed. Boca Raton: CRC, 1998.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 2-30, 2006.

TESHIMA, K. et al. Growth and structure of silica films deposited on a polymeric material by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 420-421, p. 324-329, 2002.

THEIL, J. A.; BRACE, J. G.; KNOLL, R. W. Carbon content of silicon oxide films deposited by room temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of hexamethyldisiloxane and oxygen. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 12, p. 1365-1370, 1994.

THIRY, D. et al. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p. 19-44, 2016.

TRUICA-MARASESCU, F. et al. Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 7406–7417, 2008.

TSAI, C.-H. et al. O₂/HMDSO-plasma deposited organic-inorganic hybrid film for gate dielectric of MgZnO thin-film transistor. **Plasma Processes and Polymers**, v. 11, p. 89-95, 2014.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries: Iron Ore, 2016. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_ore/mcs-2016-feore.pdf>. Acesso em: 9 Maio 2016.

UPADHYAY, D. J. et al. A comparative study of the surface activation of polyamides using an air dielectric barrier discharge. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.** , v. 248, p. 47-56, 2004.

VAN HEST, M. F. M. et al. Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin films. **Thin Solid Films**, v. 449, p. 40-51, 2004.

VAUTRIN-UL, C. et al. Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, p. 9-15, 2000.

VAUTRIN-UL, C. et al. Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias. **Journal of Materials Chemistry**, Londres, v. 12, p. 2318-2324, 2002.

VENDEMIATTI, C. et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO_xCyHz films. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 32-40, 2015.

WALTHER, M.; HEMING, M.; SPALLEK, M. Multilayer barrier coating system produced by plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD). **Surface and Coatings Technology**, v. 80, p. 200-202, 1996.

WANG, H.; YANG, L.; CHEN, Q. Investigation of microwave surface-wave plasma deposited SiO_x coatings on polymeric substrates. **Plasma Science and Technology**, v. 16, p. 37-40, 2014.

WANG, Y. H. et al. Effect of oxygen plasma treatment on low dielectric constant carbon-doped silicon oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 473, p. 132-136, 2005.

WAVHAL, D. S. et al. Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas. **Plasma Processes and Polymers**, v. 3, p. 276-287, 2006.

WEI, J. et al. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts. **Biomedical Materials**, v. 4, n. 4, p. 1-7, 2009.

WORLD STEEL ASSOCIATION. Fact Sheet: Energy use in the steel industry, 2014. Disponivel em: <https://www.worldsteel.org/publications/fact-sheets/content/02/text_files/file0/document/fact_energy_2014.pdf>. Acesso em: 9 Maio 2016.

WORLD STEEL ASSOCIATION. Monthly Crude Steel Production , 2017. Disponivel em: <<https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/monthly-crude-steel-and-iron-production.html>>. Acesso em: 12 Maio 2017.

XIA, W. et al. A case-control study of maternal exposure to chromium and infant low birth weight in China. **Chemosphere**, Amsterdã, v. 144, p. 1484-1489, 2016.

XIE, X. N. et al. Oxide growth and its dielectrical properties on alkylsilated native-SiO₂/Si surface. **Chemical Physics Letters**, v. 388, p. 446-451, 2004.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. 1^a. ed. Orlando: Academic Press,INC., 1985.

YU, D. et al. Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater. **Electrochimica Acta**, v. 97, p. 409-419, 2013.

ZAJÍCKOVÁ, L.; JANCA, J.; PERINA, V. Characterization of silicon oxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition from octamethylcyclotetrasiloxane/oxygen feeds. **Thin Solid Films**, v. 338, p. 49-59, 1999.

ZHITKOVICH, A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, p. 1617-1629, 2011.

ZHOU, L. et al. Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 2552-2557, 2012.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

RIBEIRO, R.P.; RANGEL, R.C.C.; FERNANDES, F.O.; BARBAZZA, G.R.; CRUZ, N.C.; DURRANT, S.F.; RANGEL, E.C. **Effect of Plasma Treatment on the Corrosion Resistance of Carbon Steel**, XXXVIII CBrAVIC, 2017, São José dos Campos-SP.

RIBEIRO, R.P.; RANGEL, R.C.C.; FERNANDES, F.O.; BARBAZZA, G.R.; CRUZ, N.C.; DURRANT, S.F.; RANGEL, E.C. **Conversion of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ thin films surfaces into SiO_2 -like by O_2 plasma treatment**, XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas-SP.

FERNANDES, F.O.; RANGEL, R.C.C.; BARBAZZA, G.R.; RIBEIRO, R.P.; CRUZ, N.C.; DURRANT, S.F.; RANGEL, E.C. **Influence of the pressure in the corrosion resistance of the $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films deposited by plasma**, XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas-SP.

RIBEIRO, R.P.; RANGEL, R.C.C.; FERNANDES, F.O.; BARBAZZA, G.R.; CRUZ, N.C.; DURRANT, S.F.; RANGEL, E.C. **Efeitos da Variação da Potência na Oxidação de Filme Tipo Organossilicone Depositado a Plasma**, I AFM Workshop, 2015, Campinas-SP.

TRABALHOS PUBLICADOS

SANTOS, N.M.; GONÇALVES, T.M.; DE AMORIM, J. ; FREIRE, C.M.A.; BORTOLETO, J.R.R.; DURRANT, S.F.; RIBEIRO, R.P.; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C. Effect of the plasma excitation power on the properties of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films deposited on AISI 304 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 311, p. 127-137, 2016.

OSÉS, G.L.; PETRI, S.; BECKER-KERBER, B.; ROMERO, G.R.; RIZZUTTO, M. A.; RODRIGUES, F.; GALANTE, D.; DA SILVA, T.F.; CURADO, J. F.; RANGEL, E.C.; RIBEIRO, R. P.; PACHECO, M.L.A.F. Deciphering the preservation of fossil insects: a case study from the Crato Member, Early Cretaceous of Brazil. **Peer J**, v. 4, p. e2756, 2016.