

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Daniela Branco Tavares Mascagni

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES DEPOSITADOS A
PLASMA SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO 2024**

**SOROCABA
2009**

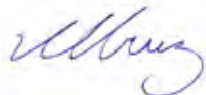
Daniela Branco Tavares Mascagni

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES DEPOSITADOS A
PLASMA SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO 2024**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Interfaces, sob a orientação da Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

Sorocaba, 12 de agosto de 2009.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP – Sorocaba



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP – Campinas



Prof. Dr. Antônio Riul Júnior

Instituição: Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR - Sorocaba

**SOROCABA
2009**

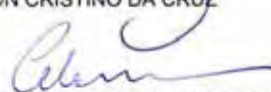
FOLHA DE APROVAÇÃO

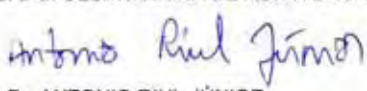


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DANIELA BRANCO TAVARES MASCAGNI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 12 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Auditório da Unesp/Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Profa. Dra. CÉLIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DANIELA BRANCO TAVARES MASCAGNI, intitulada "Estudos das Propriedades de Barreira de Filmes Depositados a Plasma sobre a Liga de Alumínio 2024". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVA DA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ


Profa. Dra. CÉLIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE


Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel por aceitar a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelo aprendizado.

À Profa. Dra. Maria Eliziane Pires de Souza pelas análises de espectroscopia de impedância e polarização, pela amizade e pelas correções.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pelas inúmeras tentativas de sinal Raman em minhas amostras.

À Selma Luiza pelas imagens de MEV com EDS e ao Marcelo pela ajuda total.

Ao Sr Ricardo Cumino da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA por permitir a utilização do MEV e EDS, especialmente ao Gilvan pela dedicação às minhas amostras.

À Sabó Indústria e Comércio de Autopeças Ltda pelo ensaio de névoa salina, principalmente à Adriana Ignácio Roque pela paciência e dedicação.

À Prof. Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes pelo estágio docência.

Aos professores: Prof. Dr. Antônio Riul Junior, Prof. Dr. Steven F. Durrant, Prof. Dr. José Roberto Bortoleto e Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini.

À Andressa e ao pessoal da secretaria da POSMAT pela ajuda.

Aos colegas de laboratório e à todos que me ajudaram com o reator: muito obrigada!

Aos meus filhos por suportar minha ausência mesmo presente e por aturar meu mau humor nos momentos difíceis. A mamãe ama vocês! À Nina pelo seu amor incondicional.

Ao Junior pelo amor e dedicação. Amo você!

À minha mãe que sempre torceu por mim. Espero em Deus poder encontrar você um dia... Ao meu pai por eu existir.

Aos meus irmãos, especialmente ao Rafa e à minha afilhada e sobrinha Elis.

À Dri pelo amor, pela presença mesmo distante e por acreditar em mim, ao André e aos amados Zeca, Cezar e Juninho.

Às amigas: Selma pelo apoio emocional, Karina pela presença, Vivi pelo apoio total, Elaine pela força e Nádia pelo exemplo.

À Capes pelo apoio financeiro.

**Aos meus amores eternos: Pietro e
Mateus.**

MASCAGNI, D. B. T. **Estudo das Propriedades de Barreira de Filmes Depositados a Plasma sobre a Liga de Alumínio 2024**. 2009. 137f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Sorocaba, 2008.

RESUMO

A liga de alumínio 2024 é largamente utilizada pelas indústrias aeronáutica e automobilística devido a sua dureza e baixa densidade. No entanto, a presença de cobre em sua composição, torna a liga suscetível à corrosão estimulada por meios agressivos, como atmosfera salina ou rica em oxigênio atômico (baixa órbita da terra). A solução existente empregada para a proteção contra a corrosão é a cromatização, mas esse método gera grandes quantidades de efluentes e resíduos contendo Cr^{6+} , altamente carcinogênico, tornando o estudo de novos materiais protetivos muito relevante. Neste trabalho, investigou-se a proteção contra a corrosão fornecida à liga de alumínio 2024 por filmes finos depositados utilizando PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) e IIDP (Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma). Em uma investigação inicial, filmes foram depositados sobre a liga a partir de plasmas de metano diluído em argônio, de acetileno diluído em argônio e de hexametildisiloxano (HMDSO), pela técnica convencional de PECVD. Em uma etapa subsequente do trabalho, filmes a partir de acetileno diluído em argônio foram preparados pela IIDIP e estudou-se a variação do tempo de deposição na proteção contra a corrosão. Desta forma, foram obtidos filmes aderidos ao substrato que promoveram um aumento na resistência à corrosão de 15 vezes em teste de névoa salina e de 20 vezes em ensaio de impedância. Finalmente, investigou-se o efeito da potência do sinal de excitação do plasma nas propriedades de filmes depositados a partir de misturas de hexametildisiloxano e oxigênio. Tais filmes apresentaram um aumento na resistência à corrosão em névoa salina de 36 vezes e em impedância de 240 vezes. A composição e estrutura química dos revestimentos foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho. A espessura dos filmes foi medida por Perfilometria, enquanto a molhabilidade foi avaliada pelo Ângulo de Contato. A resistência

das amostras à corrosão foi testada em câmara de Névoa Salina, por Corrosão a Plasma, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e por Polarização. A superfície das amostras após os testes de impedância e polarização foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um Espectrômetro de Energia Dispersiva, para maior consolidação dos resultados.

Palavras-chave: Filmes Finos a Plasma, Liga de Alumínio 2024, Proteção Contra a Corrosão, PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), IIDIP (Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma).

MASCAGNI, D. B. T. **Study of Barrier Properties of the Films Deposited by Plasma on 2024 Aluminum Alloy**. 2009. 137f. Dissertation (Mastering Degree on Material Science and Technology) - UNESP, Sorocaba, 2008.

ABSTRACT

The 2024 aluminum alloy is widely used by the aerospace and automotive industries due to its hardness and low density. However, the presence of copper in its composition makes the alloy susceptible to corrosion, which is stimulated by aggressive environments such as saline atmosphere or rich in atomic oxygen (at the low earth orbit). The existing solution used for protection against corrosion is the chromating, but this method generates large quantities of residues and effluents such as the Cr^{6+} , which is highly carcinogenic, making of the study of new protective materials very relevant. This work proposes to investigate the protection against corrosion given to the 2024 aluminum alloy by thin films deposited on it utilizing PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) and IIPD (Ion Implantation Plasma Immersion and Deposition). Initially, films from methane diluted in argon, acetylene diluted in argon and hexamethyldisiloxane (HMDSO) were applied over the alloy using the conventional PECVD technique. From that, in a subsequent stage of work, films from acetylene diluted in argon were prepared by IIPD to study the variation of deposition time in the protection against corrosion. In that way, films adhered to the substrate were obtained and promoted a 15 time increase in the corrosion resistance in salt spray test and 20 time increase in the impedance test. Finally, it was investigated the effect of the power of plasma excitation signal on the properties of films deposited from mixtures of HMDSO and oxygen. These films showed a 36 time increase in corrosion resistance in salt spray and 240 time increase in impedance test. The chemical composition and structure were analyzed by Infrared spectroscopy. Corrosion resistance was evaluated in Salt Spray chamber, by reactive oxygen plasmas, by Electrochemical Impedance Spectroscopy and by Polarization. Film thickness

was measured by Profilometry, while the wettability was determined by Contact Angle. The surface of samples after the testing of impedance and polarization was examined by Scanning Electron Microscopy coupled to an energy dispersive spectrometer, for further consolidation of the results.

Keywords: Thin Films by Plasma, 2024 Aluminum Alloy, Protection Against Corrosion, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), IIPD (Ion Implantation Plasma Immersion and Deposition).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO TEÓRICA.....	14
2.1 Plasma.....	14
2.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma.....	22
2.4 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma	24
2.5 A liga de alumínio 2024	25
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 Deposição dos Filmes a Plasma.....	30
3.2 Preparo dos Substratos e Parâmetros de Deposição dos Filmes.....	32
4 TÉCNICAS DE ANÁLISES EMPREGADAS.....	36
4.1 Espectroscopia de Infravermelho	36
4.2 Névoa Salina.....	38
4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	40
4.4 Polarização Potenciodinâmica	45
4.5 Perfilometria	47
4.6 Corrosão a Plasma	48
4.7 Ângulo de Contato.....	50
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
4.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Deposição de filmes a partir de acetileno diluído em argônio.	57
5.2 Deposição de filmes a partir de metano diluído em argônio.	59
5.3 Deposição de filmes a partir de hexametildisiloxano	64
5.4 Filmes Depositados pela IIDIP a partir de Misturas de Acetileno e Argônio: Efeito do tempo de deposição na proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024.....	66
5.5 Filmes Depositados por PECVD a partir de Misturas de Hexametildisiloxano e Oxigênio na Proteção contra a Corrosão da liga de alumínio 2024	97
5.6 Discussões finais.....	127
6 CONCLUSÃO.....	130
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

1 INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio possuem um vasto campo de aplicações práticas devido à associação de elevada condutividade térmica, leveza e moldabilidade. Entretanto, o baixo desempenho mediante a corrosão e ao desgaste limita ou encarece uma série de aplicações como, por exemplo, em dispositivos aeronáuticos, aeroespaciais e automobilísticos.

Uma das maneiras de inibir a corrosão em superfícies metálicas é através da passivação por processos como a cromatização¹ e a cromatização-fosfatização^{2,3}, que são muito bem estabelecidos e mundialmente difundidos. Tais tratamentos são realizados de forma rápida (em alguns casos em 10 s) utilizando-se compostos como o ácido fosfórico, crômico e fluorídrico. Durante o processamento, gera-se Cr^{6+} na solução de tratamento, que é uma substância carcinogênica. Há também a precipitação de hidróxido de alumínio-cromo e íons de flúor, exigindo que a solução seja tratada antes de ser lançada ao meio ambiente. Para produções em larga escala, como aquelas em que as ligas de alumínio são normalmente empregadas, estas etapas encarecem o processo. Além disto, restrições cada vez mais severas contra a utilização da cromatização são impostas por órgãos governamentais. Portanto, há interesse crescente no desenvolvimento de tratamentos alternativos para a proteção de superfícies metálicas.

Como a corrosão é um processo espontâneo originado pela interação com espécies do meio operacional⁴, uma das maneiras de se evitá-la é através de uma barreira que impeça que espécies corrosivas alcancem a superfície do metal. Assim sendo, o recobrimento com um filme fino pode ser uma alternativa interessante desde que tal camada alie certas características.

Primeiramente, o filme deve possuir propriedades de barreira, ou seja, não deve permitir a permeação de espécies oxidativas para a interface filme-metal. Por razões de durabilidade, deve apresentar elevada resistência ao desgaste e boa adesão ao substrato. Finalmente, o filme deve ser resistente à corrosão e proporcionar boa adesão à camada de tinta normalmente aplicada em metais para decoração e proteção. Em casos onde haja falha na pintura, o filme deve resistir à corrosão.

Uma técnica que vem despertando o interesse de vários pesquisadores é a de deposição de filmes orgânicos, inorgânicos e híbridos por sol-gel⁵⁻⁷. Através do método de eletrodeposição, que consiste no tratamento pré-pintura preferido, filmes são crescidos em soluções preparadas a partir de um determinado composto. Contudo, o processo exige altos investimentos e é demorado. Pelo método de *dip coating*, o metal é mergulhado na solução e, após secagem, é curado a temperaturas elevadas. As características dos filmes dependem, dentre outros, da composição e concentração da solução, do tempo e temperatura de cura⁸. A estrutura dos filmes, entretanto, tende a apresentar grandes proporções de poros em virtude da perda de água e compostos voláteis. Várias modificações e combinações estão sendo investigadas na tentativa de se adequar as propriedades de barreira de tais revestimentos^{9,10}.

Uma técnica que se apresenta como uma alternativa promissora neste caso é a deposição através de precursores na fase gasosa ativados por descarga luminescente, (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). O processo é seco, limpo, rápido, relativamente barato e de fácil execução, além de proporcionar materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição¹¹.

Uma variação da técnica de PECVD é a Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma, IIDIP, que combina os processos de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP) e deposição de filme por PECVD. Este processo é obtido aplicando-se pulsos de

alta tensão negativa ao porta-amostras em um procedimento convencional de PECVD. Através do bombardeamento iônico induzido pela tensão de polarização aplicada nas amostras, espécies precursoras da formação do filme são implantadas no substrato, formando uma interface diluída, ou seja, a superfície do substrato contém espécies do filme inseridas no substrato através da implantação direta ou de recuo. Desta forma, ligações mais fortes são estabelecidas na interface filme-substrato. Outra consequência importante da deposição do filme ocorrer mediante bombardeamento iônico é o alívio da tensão interna geralmente presente em filmes de elevada dureza, que também melhora a aderência do filmes ao substrato¹².

De uma forma geral os processos de PECVD e de IIDIP são simples de serem realizados e sem riscos para a saúde humana, ao contrário do que acontece, por exemplo, com a exposição excessiva ao Cr^{6+} . É financeiramente viável considerando-se o consumo de energia elétrica e de compostos químicos e ecologicamente correto, uma vez que não há geração de resíduos nocivos para o meio ambiente¹³.

Muito embora as técnicas de plasmas sejam a base da tecnologia de semicondutores por várias décadas, suas possibilidades ainda são pouco exploradas por outros segmentos industriais. Neste trabalho, o objetivo é depositar filmes mecanicamente estáveis e com propriedade de barreira contra a corrosão da liga de alumínio 2024 através das duas técnicas PECVD e IIDIP.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Plasma

O plasma é definido como um gás consideravelmente ionizado e a sua geração baseia-se no fornecimento de energia a um sistema gasoso. Átomos e moléculas do gás são ionizados pelo recebimento de energia, gerando pares íons-elétrons. Através desta perspectiva, o plasma é formado por espécies carregadas positiva e negativamente em iguais proporções de forma que a carga total é nula, ou seja, plasmas são classificados como eletricamente neutros, mas condutores de eletricidade¹⁴. Além de íons, a energia fornecida pode gerar espécies em estados excitados e, conseqüentemente, emissão de luz, o que caracteriza a luminescência apresentada pelos plasmas e sua designação como descarga luminescente. Quando gases moleculares estão presentes, ocorre também o processo de fragmentação de ligações químicas, gerando radicais livres. Portanto, o plasma pode ser caracterizado como um complexo contendo espécies carregadas positivamente (íons), negativamente (elétrons), radicais livres, espécies em estados excitados e neutros, que evidenciam uma entidade bastante reativa. Devido a sua constituição, as propriedades do plasma são essencialmente diferentes das apresentadas por um sistema gasoso de forma tal que eles são definidos como o quarto estado da matéria¹⁵.

Uma das maneiras de gerar um plasma é através do fornecimento de energia na forma de calor. Em temperaturas próximas de 10.000 K todas as moléculas de um sistema gasoso estão necessariamente ionizadas e, neste caso, os plasmas são denominados de plasmas quentes. Por esta razão, estrelas, que possuem temperaturas entre 5000 e 7000 K, são

consideradas como plasmas. Todavia, também é possível se estabelecer plasmas em temperaturas próximas à temperatura ambiente, que são chamados de plasmas frios¹⁴.

Plasmas frios são gerados pelo fornecimento de energia a gases a baixa pressão (abaixo da atmosférica, aproximadamente 10^{-1} a 10^3 Pa) através de aumentos de pressão, choques, campos elétricos, etc. A maneira mais simples de se gerar e manter um plasma sob condições controladas é através da aplicação de campos elétricos, conforme esquematicamente ilustrado na Figura 2.1.1.

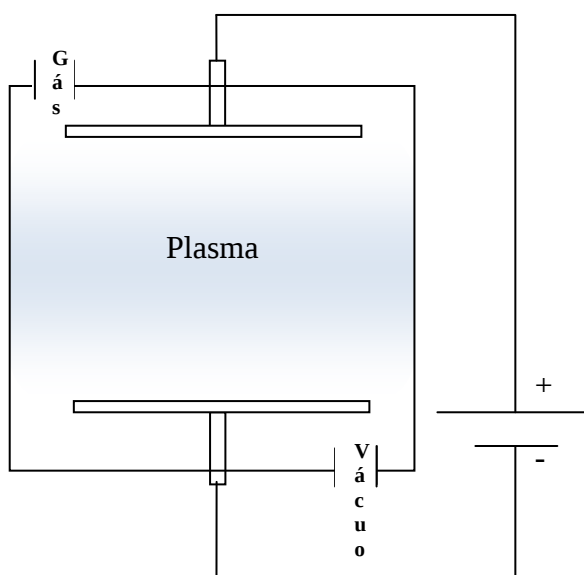


Figura 2.1.1: Esquema de um procedimento de plasma.

Elétrons presentes no gás são acelerados pelo campo adquirindo energia cinética. São as colisões inelásticas entre estes elétrons rápidos e espécies do gás que transferem energia para promover fragmentações, excitações e ionizações¹⁴, gerando um estado de plasma. Algumas das energias necessárias para produzir estas espécies são apresentadas na Tabela 2.1.1. Nota-se que a energia de dissociação de moléculas é menor que a de formação

de espécies em estados metaestáveis que, por sua vez, é menor que a de ionização. Isto fornece uma idéia da frequência destas espécies no plasma.

Portanto, pode-se dizer que nestes plasmas, o mecanismo básico de excitação é a transferência de energia de elétrons rápidos para espécies do gás através de colisões. Quando a energia dos elétrons não é suficiente para gerar colisões inelásticas, a energia transferida ocorre de forma elástica promovendo somente a elevação da temperatura do gás (maior agitação térmica). Nos plasmas frios, a energia média dos elétrons varia de 1 a 10 eV que corresponde a elevadas temperaturas ($2 \text{ eV} \sim 23.200 \text{ K}$). Contudo, como os elétrons não se encontram em equilíbrio termodinâmico com as moléculas do gás, a temperatura do plasma é próxima à ambiente¹⁶.

Tabela 2.1.1: Energias de dissociação, formação de metaestável e ionização para algumas espécies¹⁷.

<i>Gás</i>	<i>Energia de Dissociação (eV)</i>	<i>Energia de Metaestável (eV)</i>	<i>Energia de Ionização (eV)</i>
He	-	19,80	24,60
Ne	-	16,60	21,60
Kr	-	9,90	14,00
Xe	-	8,32	12,10
H₂	4,50	-	15,60
N₂	9,80	-	15,50
O₂	5,10	-	12,50

Como a geração do plasma depende essencialmente do movimento dos elétrons, a aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados afeta o tipo de movimento eletrônico e,

por conseguinte, as características da descarga. A frequência dos campos alternados também tem papel marcante no movimento dos elétrons sendo aplicadas desde baixas (60 Hz) até altas frequências (aproximadamente GHz)¹⁶.

Também afetam as propriedades do plasma a pressão total dos gases no reator, a potência do sinal de excitação, o fluxo de gases e a geometria do reator. Enquanto o primeiro influencia diretamente no livre caminho médio dos elétrons, o segundo afeta a energia média destas espécies. Já o fluxo de gases modifica o tempo de permanência das espécies na descarga e a geometria do reator afeta tanto a configuração das linhas de campo elétrico como o fluxo de gases¹⁶.

Além destes fatores, a composição química dos gases é de fundamental importância para as propriedades do plasma. A princípio, o plasma pode ser gerado a partir de qualquer gás ou vapor. Gases reativos podem ser empregados, gerando descargas com características interessantes para tratamentos como a nitretação, oxidação e a fluoração. Plasmas de gases nobres são estabelecidos para tratamentos em que se necessita transferir energia para superfícies através de colisões iônicas, alterando assim suas composições químicas e estruturas. Por fim, devem-se mencionar os plasmas de compostos orgânicos como o metano, o acetileno e o benzeno. Nestes casos, a fragmentação do composto orgânico gera espécies altamente reativas: os radicais livres orgânicos. Tais espécies recombina-se com as superfícies expostas ao plasma através de ligações covalentes ou por forças de Van der Waals,¹⁸ promovendo o crescimento de um filme. O plasma de deposição pode ser gerado a partir de um composto orgânico, de uma mistura deles ou a partir de misturas com gases reativos e nobres.

2.2 Deposição de Filmes Finos por PECVD

O processo de deposição de filmes por PECVD é uma técnica amplamente empregada para deposição de filmes a plasma. O plasma neste processo de deposição é gerado a partir da aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados a um gás a baixa pressão. Os plasmas estabelecidos nestas condições são de *Frios* ou de *Baixa Temperatura*, em outras palavras, a temperatura média do plasma é próxima da ambiente, permitindo o processamento de materiais que não resistem ao calor excessivo, tais como polímeros, papéis e borrachas.

Similarmente ao processo de polimerização por meios químicos, espécies ativadas ou fragmentos moleculares podem se recombinar aleatoriamente e através de múltiplas etapas na fase plasma antes de interagir com a superfície e se depositar na forma de um filme. Quando o processo de recombinação molecular gera cadeias longas ainda na fase plasma, há formação de pó. Neste caso, o material resultante pode ser predominantemente um pó ou um filme irregular pela incorporação de pó à sua estrutura. Este processo de polimerização a plasma gera materiais compostos por cadeias carbônicas longas e ramificadas, também conhecidos como polímeros a plasma. Muito embora a terminologia seja a mesma tanto para os processos convencionais e a plasma, suas características são substancialmente diferentes.

Dois mecanismos de deposição geralmente ocorrem de forma simultânea durante a polimerização a plasma. No primeiro deles, chamado de Polimerização Induzida a Plasma, a formação do polímero se dá pela seqüência de propagação de cadeias iniciada através de moléculas ativadas pelo plasma. Este processo ocorre diretamente da fase plasma para a fase sólida (filme), preservando grande parte dos grupos funcionais do monômero e resultando em

filmes com acentuado caráter polimérico, com níveis de entrelaçamento da estrutura muito próximos aos dos filmes obtidos pelos métodos convencionais de polimerização. Quando este mecanismo de deposição é predominante, o espectro de infravermelho do filme assemelha-se muito com o espectro do composto orgânico de partida¹⁹.

Já o segundo tipo de polimerização é denominado Polimerização no Regime de Plasma. Neste caso, o plasma age mais efetivamente na fragmentação do monômero, produzindo maior quantidade de espécies atômicas, moleculares, radicais e íons que se recombinam aleatoriamente formando cadeias poliméricas ainda na fase plasma. Tais fragmentos também estão sujeitos as novas dissociações e recombinações antes de serem depositados. Devido ao alto grau de fragmentação do monômero, há intensa emissão de gases residuais que podem ser reativados e incorporados no filme ou ainda retirados do reator pelo sistema de vácuo. Conseqüentemente, a estrutura do polímero formado é altamente desordenada (amorfa) e extremamente diferente do material gerado no primeiro tipo de polimerização¹⁹.

Entretanto, conforme já mencionado, ambos os processos ocorrem simultaneamente na formação de um polímero a plasma. A predominância de um processo sobre o outro pode ser controlada através dos parâmetros de deposição. Outro fenômeno que também ocorre no plasma durante a polimerização é a ablação, que constitui na remoção de material já depositado. Este processo tem conseqüências importantes tanto para a estrutura e composição química, quanto para a espessura do filme resultante. O fenômeno de ablação é definido como a remoção de espécies das superfícies expostas ao plasma. Tal fenômeno ocorre preferencialmente quando a descarga luminescente é estabelecida a partir de certos gases nobres ou reativos. Em um processo a plasma dois fenômenos de ablação são comumente observados: o *sputtering* e o *etching*²⁰. De uma forma geral, eles podem ocorrer

simultaneamente à deposição, de modo que o crescimento do filme torna-se um balanço entre a quantidade de material depositada e removida pelo plasma.

O *sputtering* é baseado no método físico de transferência de energia (momento) de espécies rápidas do plasma para o alvo. Esta energia pode concentrar-se em uma ligação química específica levando ao seu rompimento. Com isto, espécies do sólido podem ser deslocadas e emitir para a fase plasma uma nova espécie (átomo ou íon) ou aglomerados. O *sputtering* é amplamente empregado como um processo de limpeza de materiais, utilizando-se gases de alto peso molecular como o argônio²¹. Na Figura 2.2.2 é apresentada uma ilustração esquemática do mecanismo de *sputtering*.

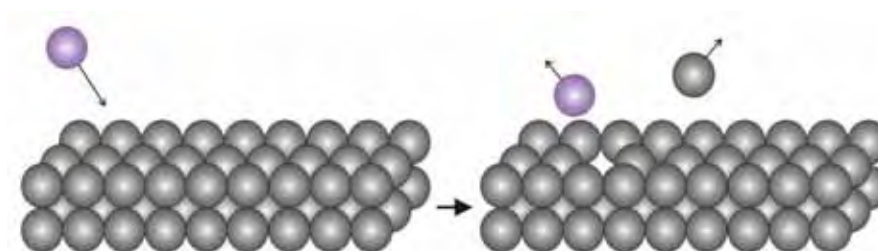


Figura 2.2.2: Ilustração do processo de *sputtering*.

O *etching* consiste na remoção de material da superfície pela formação de grupos voláteis a partir da recombinação de espécies do plasma com espécies da superfície. Os fragmentos emitidos podem ser reativados pelo plasma e reincorporados na superfície ou ser removidos do reator pelo sistema de vácuo. A Figura 2.2.3 esquematiza tal processo. Contrariamente ao *sputtering*, o *etching* depende da existência de afinidade química entre as espécies envolvidas e então gases reativos como O_2 , SF_6 , N_2 , H_2 são normalmente empregados. É amplamente utilizado para limpeza de superfícies, remoção de óxidos e remoção de camadas de sacrifício na indústria microeletrônica²².

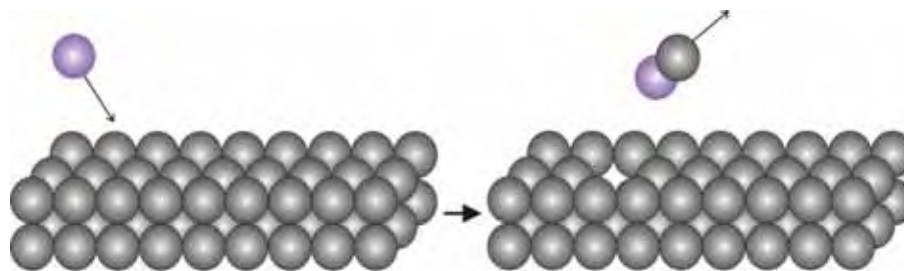


Figura 2.2.3: Ilustração do mecanismo de *etching*.

Tanto o etching quanto o sputtering ocorrem em escala atômica e podem ser controlados pelas condições de excitação da descarga. Portanto, podem-se gerar plasmas exclusivamente para a remoção de material de superfícies, mas a ablação também pode contribuir efetivamente durante um processo de deposição. Neste caso, ela não ocorre somente na superfície dos filmes, mas em toda a superfície exposta ao plasma, sendo comum a ocorrência de contaminação dos filmes por espécies presentes apenas nas paredes e nos eletrodos do reator²³.

A técnica de PECVD permite a formação de filmes orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição química do plasma¹⁶. Todavia, partindo-se de um mesmo composto, pode-se obter, por exemplo, filmes poliméricos (amorfo de baixa densidade e de baixa dureza)²⁴, carbonos-amorfos hidrogenados (moderadamente densos e de elevada dureza tão quanto 40 GPa)²⁵ e carbono grafítico (com estrutura altamente ordenada, elevada proporção de estados sp^2 e baixas durezas)²⁶. Tais resultados são devidos ao diferente grau de interação entre o plasma e a superfície, e podem ser controlados pelos parâmetros experimentais (como potência, pressão e fluxo de gases, frequência de excitação e temperatura do substrato durante o processo)¹⁶. Variações nestes parâmetros afetam diretamente as características “*intrínsecas*” do plasma, isto é, a densidade eletrônica e iônica, a função distribuição de energia dos elétrons e o potencial de plasma, entre outros²⁷.

Portanto, a técnica de *PECVD* permite a obtenção de filmes com uma ampla gama de propriedades através do controle dos parâmetros do processo. Exemplos são camadas isolantes/condutoras com espessuras controladas utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos²⁸, filmes transparentes apropriados para aplicações ópticas como janelas ópticas, camadas anti-refletivas²⁹, filmes biocompatíveis³⁰, materiais hidrofóbicos³¹ convenientes para confecção de sensores e aplicações em embalagens alimentícias³².

O sistema utilizado em *PECVD* é geralmente compatível com outras técnicas de plasma, como a corrosão química e física, e com técnicas de tratamento de superfícies, ou seja, o sistema é versátil e o seu dimensionamento para a produção em larga escala é perfeitamente possível. Outra grande vantagem deste processo é que o sólido é completamente embebido pelo plasma. Desta forma, todas as faces de peças com formatos complexos e mesmo de perfurações recebem uma camada de filme com alto grau de uniformidade³³.

2.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

Outro tipo de tratamento de superfícies que pode ser realizado através do plasma é o de implantação iônica. Na implantação iônica por imersão em plasma, o sólido a ser tratado é imerso no plasma, abundante em íons positivos, e polarizado com pulsos negativos de alta tensão (1 a 100 kV). Conforme ilustrado pela Figura 2.3.1, os pulsos negativos são aplicados ao porta-amostras gerando, desta forma, um potencial negativo que acelera os íons positivos em sua direção. Amostras posicionadas no eletrodo polarizado serão bombardeadas pelos íons energéticos¹⁵. O processo de freamento dos íons pela matéria, através de colisões

eletrônicas e nucleares, produzirá transferência de energia e fenômenos como ionizações, excitações, fragmentações de ligações químicas e deslocamentos de núcleos de suas posições originais. A predominância de um processo sobre o outro e, conseqüentemente, o grau de modificação, dependerá da energia transferida, podendo ser controlado pelas características dos pulsos (amplitude, frequência e ciclo de trabalho) e dos plasmas (densidade de íons, livre caminho médio, tempo de residência, etc). As características do material alvo também afetam o resultado final do tratamento. Esta técnica é economicamente mais viável e muito mais simples de ser realizada que a implantação iônica convencional com feixe de íons. Permite o tratamento simultâneo de todas as superfícies de peças com geometrias complexas, reduzindo o tempo de processamento e eliminando a necessidade de sistemas de manipulação de peças e do feixe³⁴. Possibilita o tratamento de materiais em sistemas compatíveis com outras técnicas de tratamento de materiais a plasma e em temperaturas próximas à ambiente³⁵.

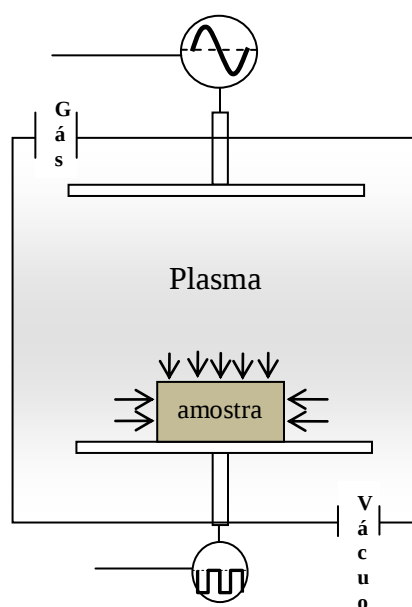


Figura 2.3.1: Representação esquemática de um procedimento IIP.

2.4 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma

A implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP) é uma técnica híbrida de deposição de filmes a plasma na qual há bombardeamento iônico da camada em crescimento. Desta forma, combina dois processos na formação do filme: a deposição por PECVD e o bombardeamento iônico pela IIIP.

Na IIDIP, a configuração experimental utilizada é a mesma da empregada no processo de implantação iônica por imersão em plasmas. A única diferença é a composição química do gás ou mistura de gases utilizados para excitar o plasma. Compostos contendo carbono ou espécies metálicas são empregados para excitar um plasma de deposição, enquanto a polarização do porta-amostras com pulsos de alta tensão negativa é a responsável pela aceleração de íons presentes em direção ao porta-amostras.

Durante a aplicação dos pulsos, íons positivos são acelerados e implantados nas superfícies expostas ao plasma. Durante o tempo desligado dos pulsos, há somente deposição de espécies de baixa energia³⁶ como ocorre no método convencional de PECVD. Nos instantes iniciais do processo, as espécies recém-depositadas podem receber energia dos íons rápidos e serem implantadas na região próxima da superfície do substrato. Este procedimento é conhecido como implantação de recuo e juntamente com a implantação direta, promove a formação de uma camada no substrato com espécies do filme. Este fenômeno é especialmente interessante por permitir a formação de ligações químicas entre espécies do filme e do substrato, melhorando a conexão entre os dois materiais. Além disto, a criação de uma camada da superfície do substrato contendo espécies do filme (diluição) alivia fenômenos indesejados causados pelas diferenças estruturais entre os dois materiais, como o descolamento pela diferença de coeficiente de expansão térmica.

O processo de diluição, ou seja, a criação de uma camada híbrida, contendo espécies do filme no substrato, ocorre até que a espessura do filme seja maior que a profundidade de penetração dos íons. A partir deste momento, o bombardeamento iônico será de fundamental importância na definição das propriedades do filme. Em outras palavras, as características da camada em crescimento serão alteradas *in situ* pelo bombardeamento iônico. O grau de alteração depende da energia dos íons implantados, que pode ser ajustada tanto pelos parâmetros dos pulsos como pelos parâmetros do plasma.

2.5 A liga de alumínio 2024

As ligas de alumínio-cobre possuem baixa densidade (entre 2,55 e 2,84 g/cm³), característica proveniente do alumínio, associada à dureza atribuída pela adição de cobre. A Tabela 2.5.1 apresenta as características da liga de alumínio 2024, que faz parte deste grupo de materiais. Suas propriedades mecânicas são superiores as do aço estrutural de médio teor de carbono (limite de escoamento da liga 2024 T861: 462 – 490 MPa, do aço AISI 1025 recozido: 248 MPa e do aço AISI 4130 normalizado: 483- 517 MPa) graças ao tratamento térmico de endurecimento por precipitação. O cobre participa efetivamente para o desenvolvimento dos precipitados endurecedores, formando Al₂Cu durante o tratamento térmico de envelhecimento. Entretanto, durante o processo de solidificação, a presença de ferro como impureza implica na formação de inclusões Al–Cu–Fe–Mn e Al–Cu–Fe–Si–Mn³⁷.

Muito embora confirmem propriedades mecânicas interessantes à liga, os precipitados constituídos por cobre ou por magnésio também são responsáveis pela corrosão

na liga, por induzirem processos galvânicos. Em meios aquosos contendo cloretos, a descontinuidade do filme de óxido faz a superfície ser ainda mais vulnerável à corrosão³⁸.

Tabela 2.5.1: Composição química, densidade e propriedades térmicas da liga de alumínio 2024³⁹.

<i>Liga de alumínio 2024</i>	
Composição química	93,5% Al, 4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,6% Mn, pode conter outros elementos de liga na ordem de 0,05%, como vanádio, silício, ferro, titânio e zinco.
Densidade	2,77 g/cm ³ a 20 °C
Propriedades térmicas	Temperatura de fusão: 502 °C Temperatura de evaporação: 638 °C Calor específico: 875 J/kg.K a 20 °C

Na microestrutura óptica da liga 2024 além das diferentes fases presentes, como a fase θ representada pelos grãos escuros e a fase α representada pelas regiões claras, há a revelação de pontos escuros atribuídos aos precipitados de cobre θ' . A fase α é constituída da solução sólida de cobre e outros elemento de liga na estrutura cúbica de face centrada, a mesma do alumínio. Já a fase θ refere ao composto intermetálico CuAl_2 . A Figura 2.5.1a apresenta a imagem da microestrutura obtida por microscopia óptica da liga 2024 da literatura e a Figura 2.5.1b da liga 2024 utilizada neste trabalho.

Placas da liga 2024 são amplamente utilizadas pela indústria aeroespacial em fuselagem e asas de aeronaves, áreas na qual rigidez, bom desempenho à fadiga e resistência mecânica são desejáveis^{40,37}. A Figura 2.5.2 ilustra as aplicações das ligas de alumínio em uma aeronave.

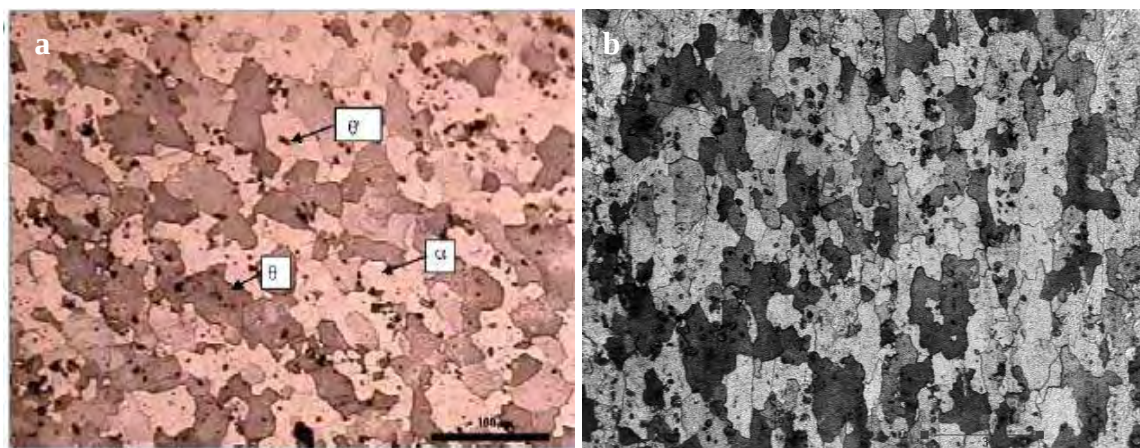


Figura 2.5.1: (a) Micrografia óptica da liga 2024 da literatura³⁷ e (b) utilizada neste trabalho.



Figura 2.5.2: Utilização das ligas de alumínio em uma aeronave³⁹.

Para tornar a liga 2024 um material com aplicabilidade em diversos setores industriais é necessário um revestimento protetor de sua superfície. O revestimento mais utilizado é a cromatização, entretanto, seus resíduos possuem grande quantidade de Cr^{6+} , que é altamente carcinogênico. Por este motivo, há restrição de materiais provenientes da cromatização, bem como outros materiais perigosos, como cádmio, mercúrio e chumbo pela União Européia pelas Diretivas Européia 2002/95/EC – RoHS e 2000/53/CE – relativa aos veículos em fim de vida. Tornando a pesquisa de novos materiais como revestimentos contra corrosão muito interessante⁵.

Revestimentos utilizando o processo sol-gel, fosfatização livre de cromo e filmes a plasma são atualmente estudados para a proteção contra a corrosão da liga 2024, como alternativa para a cromatização. No processo sol-gel a camada protetora pode ser produzida a partir de uma solução precursora do composto molecular convertida em um sol ou em gel que, ao secar, resulta em um material sólido. Para a confecção da camada, dois processos são comumente utilizados, *spin coating* e *dip-coating*. No primeiro, gotas da solução são depositadas sobre o substrato que apresenta um movimento de rotação e submetido ao processo de cura. Já no segundo, o substrato é apenas mergulhado em solução e curado logo em seguida. Nos dois processos, camadas protetoras são obtidas, porém, em alguns casos, a temperatura do processo de cura pode ultrapassar a 350 °C, provocando a dissolução de partículas intermetálicas da liga que ocorre em aproximadamente 120 °C⁵.

Na fosfatização livre de cromo, uma alternativa utilizada é o fosfato de zinco. Inicia-se o processo com uma decapagem ácida para a remoção da camada de óxido, permitindo que o metal entre em contato com a solução de fosfato de zinco. Entretanto, os diferentes componentes intermetálicos da liga fazem com que o crescimento dos cristais de fosfato de zinco seja diferente em cada região. Desta forma, a camada não fornece a mesma proteção contra a corrosão fornecida pela cromatização, limitando sua utilização⁴².

Outra forma de proteger a liga 2024 é pela adição de uma camada de 0,01 mm de alumínio puro⁴⁰ durante o processo de laminação a frio. Tal camada confere uma proteção catódica ao núcleo (liga), todavia, a proteção fornecida é, muitas vezes, parcial. A falha é atribuída à utilização de alumínio com 99,30% de pureza, ao invés do alumínio puro com 99,99% de pureza. Desta forma, estudos também são realizados para aumentar sua eficiência com revestimentos adicionais de outros materiais⁴².

Na polimerização a plasma para a proteção contra a corrosão da liga 2024, filmes podem ser utilizados como proteção única ou como uma camada intermediária, entre a liga e um revestimento orgânico, como uma resina epóxi. Estudos são direcionados para filmes atuando como uma interface protetiva, a partir de trimetilsilano (TMS) puro ou diluído em N₂ ou O₂, e principalmente hexametildisiloxano diluído em O₂, Ar, N₂ e H₂. Para Domingues e colaboradores⁴² os filmes preparados a partir de HMDSO diluído em O₂ melhoram a resistência a corrosão em Alclad 2024-T3. A avaliação do caráter protetivo foi realizada através da impedância eletroquímica, apresentando um aumento de uma ordem de grandeza na resistência à corrosão quando comparado ao material não tratado. Segundo Fernandes e colaboradores⁴³ os filmes depositados a plasma a partir de misturas de HMDSO e H₂ ou O₂ promovem a proteção da liga, aumentando sua resistência total em aproximadamente 100 vezes (medida obtida através da espectroscopia de impedância eletroquímica, em uma solução de 0,5 M de NaCl). Chan e Yu⁴⁴ analisaram filmes extremamente finos (50 nm) a partir de TMS diluídos em N₂ ou O₂. Os filmes proporcionaram um aumento na resistência à corrosão e diminuição na densidade de corrente de corrosão. No entanto, quando submersos em solução salina por 1 dia, perderam suas características de proteção. Tal fato foi atribuído não só à espessura, mas também pelo ataque direto do eletrólito no filme, podendo ser solucionado na adição de uma espessa camada de tinta orgânica.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Deposição dos Filmes a Plasma

Os filmes investigados neste trabalho foram depositados em um sistema como ilustrado na Figura 3.1.1. O reator (1), confeccionado a partir de aço inoxidável, com 21,5 cm de diâmetro e 24,0 cm de altura, é equipado com uma bomba mecânica (marca Edwards, modelo E2M18) de $12 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de vazão (2). O monitoramento da pressão é realizado por um medidor Pirani (marca Edwards, modelo RS 232) (3) e por um sensor de pressão absoluta, do tipo *Membrana Capacitiva* (marca Edwards, modelo Barocel 600) (4) para o ajuste da pressão de trabalho. Os gases são injetados no reator através de tubos de nylon, passando por válvulas agulhas (marca Edwards, modelo LV-10k) (5).

O plasma é excitado por radiofrequência (13,56 MHz) através de uma fonte (marca Tokyo Hy – Power, modelo RF-300) (6) acoplada a um casador de impedância (marca Tokyo Hy, modelo MB-300) (7). Neste sistema, a deposição de filmes pode ocorrer excitando-se o plasma pelo eletrodo inferior (8) e mantendo-se o eletrodo superior (9) aterrado. As amostras (10) são geralmente alocadas no eletrodo inferior. Nesta configuração a deposição ocorre mediante bombardeamento iônico de baixa energia. Pode-se também excitar o plasma pelo eletrodo superior e aterrar o porta-amostras. O grau de bombardeamento neste caso é fortemente reduzido e a estrutura e a composição dos filmes são diferentes das obtidas na configuração anterior. Outra configuração possível é aquela na qual o sinal de excitação do plasma é aplicado ao eletrodo superior, aterrando-se as paredes do reator enquanto pulsos de alta tensão negativa são aplicados ao porta amostras. Estes são fornecidos por uma fonte

(marca Elektronik GmbH, modelo RUP 6-20 GBS). A deposição ocorre mediante bombardeamento iônico com alta energia.

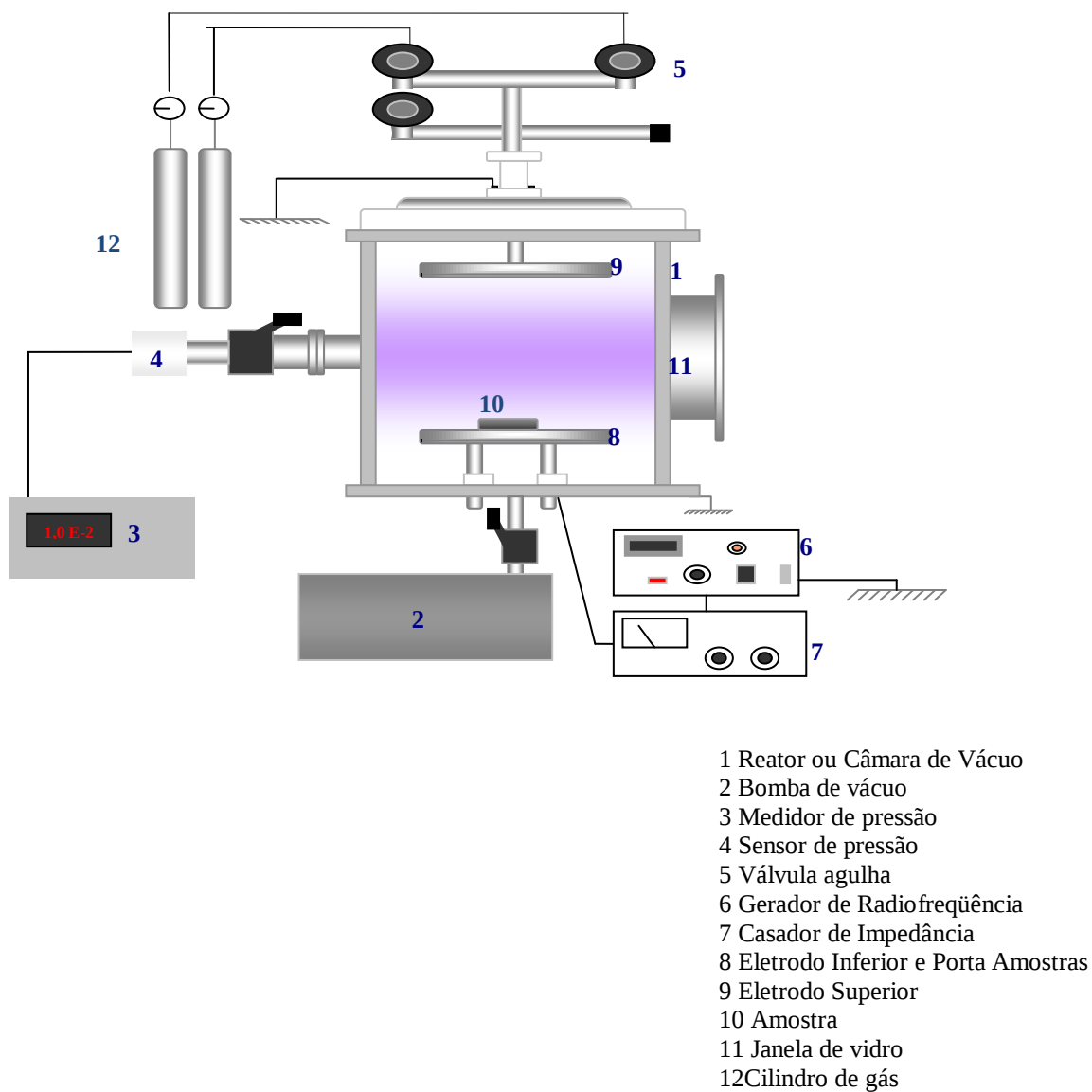


Figura 3.1.1: Representação esquemática do reator de plasma utilizado nos experimentos.

3.2 Preparo dos Substratos e Parâmetros de Deposição dos Filmes

As amostras da liga 2024 com dimensões de (25 x 25 x 9 mm³) foram polidas com lixa d'água 1200 e subseqüentemente polidas com produto para limpeza de metais brancos (Silvo, Reckitt Benckiser) em tecido de algodão e finalmente lavadas em ciclos individuais de 600 s em banho ultrassônico com desengraxante próprio para alumínio, água destilada e álcool isopropílico. Também foram utilizados como substratos para deposição dos filmes lâminas de vidro com dimensões de (10 x 20 x 1 mm³) e aço inoxidável com dimensões de (20 x 6 x 1 mm³). Ambos foram limpos em ciclos individuais de 1020 s em banho ultrassônico, com detergente para remoção de resíduos orgânicos (DET LIMP 32), água destilada e álcool isopropílico. Para evitar o surgimento de manchas as amostras, foram secas com soprador térmico (HL 1500 Steinel) logo após a remoção do banho de álcool isopropílico.

Após o procedimento de limpeza os substratos foram acondicionados no eletrodo inferior do reator (Figura 3.1.1). O sistema foi evacuado até atingir a pressão de 2,0 Pa. Argônio foi introduzido de forma que a pressão total dos gases no reator alcançou 17,3 Pa. O plasma foi estabelecido aplicando-se radiofrequência (13,56 MHz, 70 W) ao porta-amostras enquanto o eletrodo superior e as paredes do reator foram aterradas. O procedimento de limpeza em plasma de argônio foi mantido por 600 s.

Subseqüentemente, e sem expor as amostras à atmosfera, plasma de hexametildisiloxano e de misturas de acetileno e argônio, metano e argônio e hexametildisiloxano e oxigênio foram estabelecidos para a deposição dos filmes por PECVD. Já para a deposição dos filmes por IIDIP foram utilizados plasmas de acetileno diluído em argônio. Os parâmetros empregados em cada deposição por PECVD são apresentados na

Tabela 3.2.2, enquanto a Tabela 3.2.3 apresenta as condições utilizadas no preparo das amostras pela IIDIP. É importante mencionar que as amostras de 1A a 1C presentes na Tabela 3.2.2 fazem parte de uma investigação inicial do trabalho. As amostras do grupo D derivam do filme depositado a partir de hexametildisiloxano puro (1C) e as amostras do grupo E (Tabela 3.2.3) partiram da amostra 5A.

Tabela 3.3.2: Parâmetros de deposição dos filmes depositados por PECVD.

	Amostra	Pressão de Trabalho (Pa)	Proporção dos Gases	Potência (W)	Tempo de Deposição (s)
Filmes depositados a partir de acetileno diluído em argônio	1A	2,6	90% C ₂ H ₂ e 10% Ar	70	1800
	2A	9,5	30% C ₂ H ₂ e 70% Ar	25	1380
	3A	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	100	900
	4A	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	150	900
	5A	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	900
	6A	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	300	900
Filmes depositados a partir de metano diluído em argônio	1B	16,6	90% CH ₄ e 10% Ar	100	3600
	2B	16,6	90% CH ₄ e 10% Ar	60	3600
	3B	2,66	90% CH ₄ e 10% Ar	15	3600
	4B	2,93	90% CH ₄ e 10% Ar	15	3600
	5B	3,33	90% CH ₄ e 10% Ar	15	3600
Filme depositado a partir de hexametildisiloxano	1C	4,0	(CH ₃) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃	30	3600
Filme depositado a partir de misturas de hexametildisiloxano e oxigênio	1D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	10	3600
	2D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	15	3600
	3D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	20	3600
	4D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	30	3600
	5D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	45	3600
	6D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	50	3600
	7D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	70	3600
	8D	4,0	50% (CH ₃) ₃ -Si-O-Si-CH ₃) ₃ e 50% O ₂	80	3600

Tabela 3.2.3: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes a partir de acetileno e argônio por IIDIP.

	Condição de Deposição	Pressão de Trabalho (Pa)	Proporção dos Gases	Potência da Radiofrequência (W)	Tempo de Deposição (s)	Amplitude dos Pulsos (V)	Frequência dos Pulsos (Hz)	Tempo dos Pulsos (µs)
Filmes depositados a partir de acetileno diluído em argônio por IIDIP	1E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	900	2400	299	30
	2E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	1800	2400	299	30
	3E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	2700	2400	299	30
	4E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	3600	2400	299	30
	5E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	5100	2400	299	30
	6E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	6600	2400	299	30
	7E	10,8	38% C ₂ H ₂ e 62% Ar	200	8100	2400	299	30

4 TÉCNICAS DE ANÁLISES EMPREGADAS

4.1 Espectroscopia de Infravermelho

Espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica especialmente interessante para a análise de filmes finos orgânicos. Através dela, pode-se obter a estrutura química e composição de compostos na fase líquida, sólida ou gasosa.

Essencialmente, a técnica é baseada na interação de um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda de 2,5 a 25 μm , (4000 a 400 cm^{-1}) com a amostra. Ao atravessar o material, energia é absorvida do feixe causando movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas que o constituem. A energia absorvida do feixe promove a molécula para níveis vibracionais e rotacionais de maior energia, fazendo com que a intensidade do feixe transmitido seja menor que a do incidente para o respectivo comprimento de onda. Tal fenômeno ocorre, todavia, somente para as moléculas que apresentam variação em seu momento de dipolo durante as oscilações. Ou seja, somente moléculas que não possuem simetria em sua distribuição de carga podem ser detectadas por esta técnica. Espécies homonucleares, tais como O_2 , N_2 e Cl_2 não são evidenciadas por não apresentarem variações de momento de dipolo durante a oscilação⁴⁵. As vibrações moleculares que produzem variações nos momentos são divididas em estiramento e deformação. Enquanto a vibração de estiramento envolve variações nas distâncias interatômicas, a de deformação está relacionada com as modificações dos ângulos entre as ligações, que podem ocorrer no plano e fora do plano, conforme ilustrado na Figura 4.1.1⁴⁶.

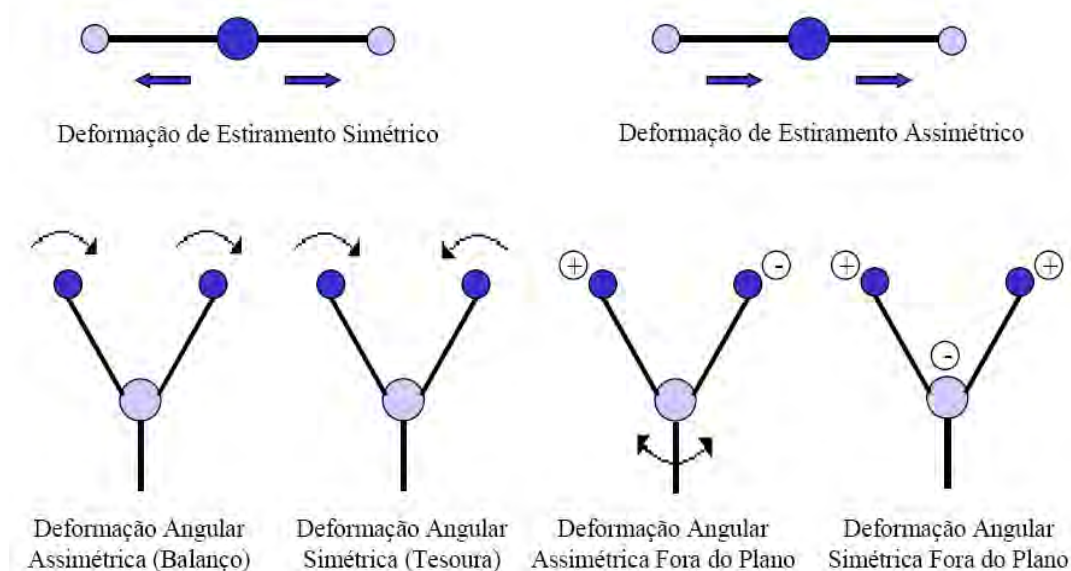


Figura 4.1.1: Modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas. O símbolo $\oplus$ indica que o movimento é de saída do plano da página e $\ominus$ indica que o movimento é de entrada no plano da página⁴⁶.

Em um gráfico de intensidade relativa em função do número de onda da radiação, as reduções na intensidade do feixe transmitido são chamadas de absorções. Como cada molécula vibra com uma frequência bem definida, variando-se a frequência do feixe realiza-se um levantamento dos diferentes centros absorvedores presentes. Comparando-se as frequências ou números de onda com valores tabelados⁴⁷, pode-se identificar a natureza e estrutura química do composto investigado. Além disto, sabe-se que a redução na intensidade do feixe é proporcional ao número de espécies absorvedoras com as quais o feixe interage. Através deste dado, podem-se obter resultados quantitativos dos espectros de infravermelho.

A leitura das amostras deste trabalho foi efetuada pelo método IRRAS (*InfraRed Reflectance - Absorbance Spectroscopy*), que permite analisar filmes finos depositados sobre materiais refletivos. Nesse método, o feixe incidente passa pelo filme e é refletido pela superfície metálica polida, de maneira tal que, o caminho percorrido pelo feixe é dobrado,

Com isso, há uma diminuição na razão sinal/ruído e as absorções ficam mais claramente definidas.

Para a leitura dos espectros de infravermelho, os filmes foram depositados sobre aço inoxidável e na liga de alumínio 2024, possibilitando avaliar a qualidade dos espectros obtidos nos dois casos. As amostras foram analisadas no modo de transmitância em um espectrômetro JASCO, FT/IR- 410 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. Cada filme foi submetido a 128 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2 Névoa Salina

Uma maneira de se simular em laboratório o comportamento de um material mediante atmosfera marinha é através de testes de corrosão em câmara de névoa salina. O ambiente extremamente agressivo produzido neste dispositivo possibilita que os testes sejam realizados de forma acelerada. Todavia, por não levar em consideração a presença de poluentes, ciclos de umidade e radiação ultravioleta, normalmente existentes na atmosfera, os resultados obtidos são comparativos⁴⁸

O aparato experimental consiste em uma câmara de material resistente à oxidação contendo um reservatório para acondicionar a solução de NaCl. A névoa salina é obtida pela passagem de ar comprimido através da solução salina que também pode conter ácido acético e cloreto de cobre para intensificar o seu efeito corrosivo. A solução atomizada é distribuída na câmara através de bocais de pulverização. Através de suportes padrão existentes no interior da câmara, as amostras são acondicionadas de forma tal que sua inclinação esteja entre 15 e 30°

com a vertical, paralelamente ao fluxo da névoa. O suporte também não deve possibilitar o contato entre as amostras, nem com outras peças metálicas. Todo o material utilizado na confecção da câmara, além de resistir à corrosão, não deve interferir nos ensaios.

Para a liga de alumínio 2024 o ensaio de nevoa salina apresenta-se bastante agressivo devido aos íons cloretos presentes na solução pulverizada. O mecanismo de corrosão é baseado na difusão destes íons através de descontinuidades na camada de óxido, alcançando os contornos de grão. Os contornos de grão tornam-se um caminho preferencial para os íons cloretos, permitindo a permeação destes íons até os precipitados CuAl_2 . A região próxima a estes precipitados se apresentam deficientes em cobre, devido ao processo de formação por aglutinação, passando a atuar como anodo. Já os precipitados por serem ricos em cobres passam a atuar como catodo, dando início a uma corrosão galvânica.

Neste trabalho as ligas revestidas foram submetidas à névoa salina a cada série de deposição, sendo que uma amostra sem tratamento foi inserida para ser utilizada como referência. A inspeção visual foi realizada a cada hora de ensaio e o critério para indicar o início de corrosão foi o aparecimento de qualquer sinal de manchas, pites etc. As amostras permaneceram na câmara até que a última amostra da série apresentasse indícios de corrosão.

Os ensaios foram realizados em uma câmara Corrotest-CA 680, Druckman (Figura 4.2.1) segundo a norma ASTM B117-07a na empresa Sabó Indústria e Comércio de Autopeças Ltda. A solução aquosa utilizada foi preparada a partir de 50 g de NaCl para cada litro de água destilada, à temperatura ambiente. Já a temperatura interna da câmara variou de 33 a 37 °C e a pressão do ar comprimido utilizada para atomizar a solução de 0,8 a 1,0 kgf/cm^2 .



Figura 4.2.1: Imagem da câmara de névoa salina utilizada nos ensaios de corrosão.

4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é comumente utilizada para monitorar a degradação de revestimentos orgânicos, bem como para caracterizar as propriedades de barreira de filmes aplicados sobre metais, quando em meio aquoso⁴⁹.

A impedância eletroquímica estuda a resposta do sistema diante da aplicação de uma perturbação periódica de potencial ou de corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada. No caso de uma perturbação no potencial, a resposta do sistema será obtida em termos da intensidade e da diferença de fase da corrente em relação ao potencial. Essa perturbação é feita em diferentes faixas de frequência. Através das relações entre o potencial

aplicado e a corrente são obtidos os valores de impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado). A partir desses parâmetros é possível obter informações sobre a interface do sistema, condutividade dos filmes e as reações que estão ocorrendo na interface superfície/eletrolito.

Segundo a teoria eletromagnética⁵⁰, em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (1)$$

na qual E_0 é a amplitude do sinal, $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ apresentará um ângulo de fase ϕ em relação ao potencial elétrico sendo sua expressão dada por:

$$I(t) = I_0 \cos (\omega t + \phi) \quad (2)$$

na qual I_0 representa a amplitude máxima da corrente.

A relação entre o potencial e a corrente é obtida por uma expressão análoga a lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = ZI(t) \quad (3)$$

na qual Z é chamado de impedância. A impedância é dada por um número complexo, sendo possível de exprimi-la por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp(j \phi) \quad (4)$$

ou

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (5)$$

nas quais Z_r é a impedância da parte real e Z_i é a impedância da parte imaginária do número complexo Z .

As medidas experimentais podem ser realizadas usando um potenciostato acoplado a um analisador de resposta de frequência. Uma perturbação no potencial de equilíbrio do sistema é imposta sobre o eletrodo de trabalho, através do potenciostato. Essa perturbação é realizada em uma faixa de frequência pré-estabelecida. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de frequência em forma de corrente, que encaminha os dados ao microcomputador para o processamento. Um esquema do arranjo experimental é ilustrado na Figura 4.3.1⁵¹.

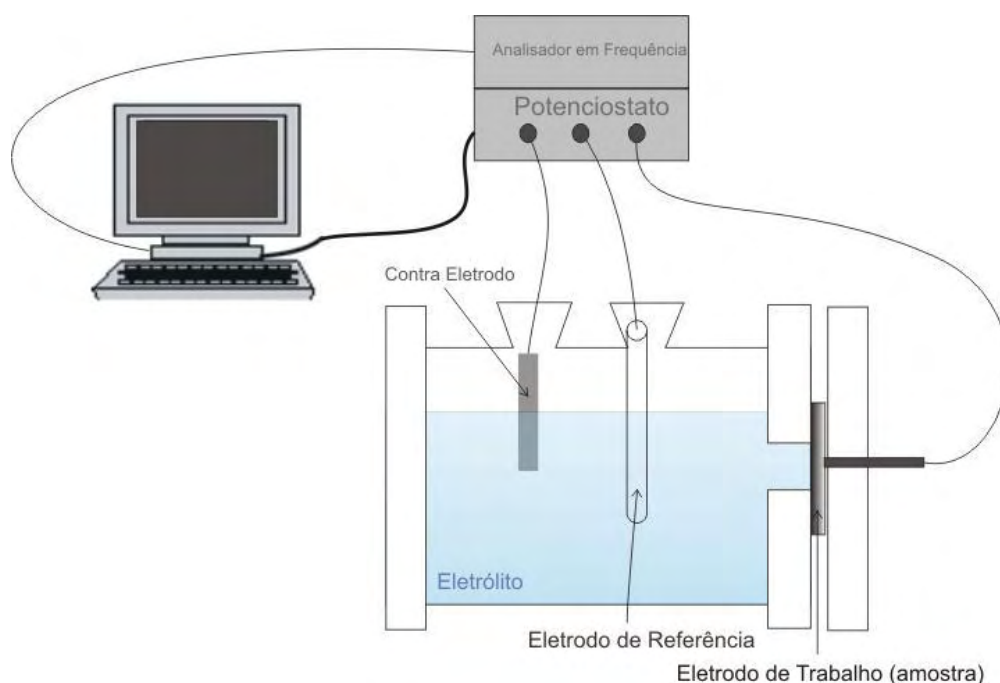


Figura 4.3.1: Esquema do aparato experimental para análise de impedância eletroquímica.

É importante ressaltar que na técnica da EIE o sinal senoidal da perturbação aplicada em torno de um potencial (por exemplo, o potencial de circuito aberto), possui uma amplitude pequena (máximo de 20 mV), que praticamente não causa nenhuma consequência irreversível para o sistema⁵².

A análise dos resultados de impedância pode ser feita através da interpretação dos diagramas de Bode, Nyquist, Linear e Monologarítmica, ou através de circuitos equivalentes. Optou-se, neste trabalho, pela análise dos diagramas de Bode $|Z|$ e Fase que possibilitam maiores informações sobre reações de corrosão em poros e defeitos, e da interface eletrólito/filme⁵³. O diagrama de Bode $|Z|$ consiste na representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$. Já o diagrama de Bode Fase é dado pelo ângulo de fase ϕ versus $\log \omega$.

Em baixas frequências (10^{-1} Hz), pode-se encontrar a partir do diagrama de Bode $|Z|$, a resistência total R_t que representa a soma da resistência do eletrólito, da resistência à polarização e da resistência de poros, ou seja, a resistência à corrosão, ilustrado pela Figura 4.3.2a. Já em altas frequências (10^5 Hz) a resistência encontrada dependerá do material analisado, podendo ser atribuída em alguns casos apenas a resistência do eletrólito⁵⁴. Os resultados de impedância também podem ser avaliados pela capacitância total C_t que, segundo Mansfeld⁵³, pode ser calculada pela extrapolação da curva de impedância em função da frequência em 10^1 a 10^3 Hz, interceptando o eixo da impedância em $0,1 \text{ Hz}$ ⁴⁹, conforme apresentado na Figura 4.3.2b. Como em altas e baixas frequências a impedância mostra-se independente da frequência, a capacitância total pode ser expressa por:

$$C_t = 1/|Z| \quad (6)$$

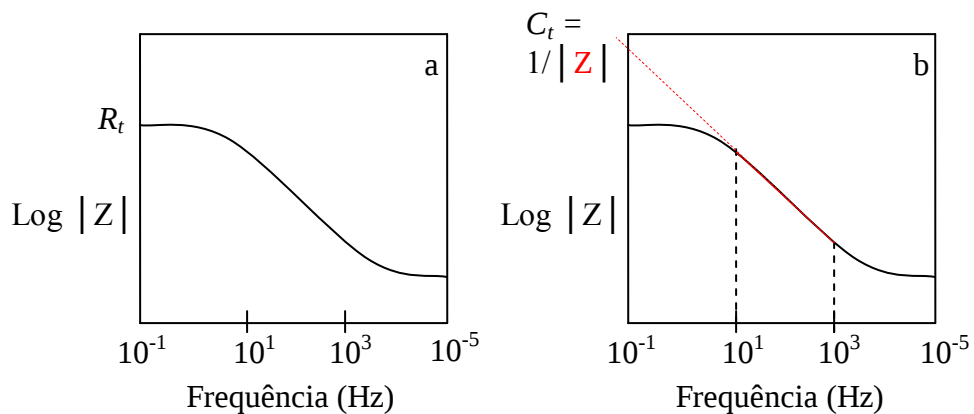


Figura 4.3.2: Diagrama de Bode $|Z|$ utilizado para obter os valores de (a) resistência total R_t em e (b) capacitância total C_t segundo Mansfeld⁴⁹.

O diagrama de Bode Fase é uma outra alternativa para avaliação de revestimentos protetivos em metal. Segundo Mansfeld⁵³, para este tipo de sistema, o diagrama de Bode Fase pode apresentar mais de uma concavidade voltada para o eixo da frequência. Uma concavidade em altas frequências pode dar indicativo de reações entre o eletrólito e o filme. Já a concavidade em frequências mais baixas, indica que o eletrólito pode estar interagindo também com o metal.

Estes testes foram realizados em uma célula com três eletrodos: eletrodo de trabalho (amostra), eletrodo de referência (calomelano saturado) e contra eletrodo (placa de platina). A concentração da solução foi de 3,5% de NaCl. O sinal aplicado, com amplitude de 10 mV, foi variado em frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto, utilizando-se um potenciostato PAR modelo 273A conectado a um Lock-in PAR modelo 5210, com programa para aquisição dos dados Electrochemistry Power Suite da PAR. Antes de iniciar os testes as amostras permaneceram imersas na solução por uma hora, para atingir um estado de equilíbrio. Nos filmes depositados a partir de acetileno e argônio por IIDIP foram realizadas duas medidas em diferentes áreas da mesma amostra. Já para os filmes depositados a partir de misturas de hexametildisiloxano e oxigênio foi realizada uma medida na área central da amostra. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Corrosão – ENGE CORR do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP.

4.4 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é um método baseado em conceitos eletroquímicos que permite determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos.

A ocorrência da polarização leva a uma aproximação dos potenciais referentes às reações anódicas e catódicas, aumentando a resistência ôhmica do sistema, o que limita a velocidade do processo corrosivo. Em um experimento potenciodinâmico, a corrente representa a taxa na qual as reações anódicas e catódicas irão ocorrer no eletrodo de trabalho. Assim, as reações de corrosão podem ser controladas predominantemente por polarizações nas regiões anódicas ou catódicas⁵².

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação foi verificada empiricamente por Tafel⁵⁴. A partir da extrapolação das retas de Tafel de uma curva de polarização (Figura 4.4.1) é possível encontrar o E_{corr} e a corrente de corrosão I_{corr} . A partir do valor do E_{corr} é possível avaliar se o material é nobre, ou seja, se apresenta uma tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva. Já a partir da I_{corr} é possível analisar a intensidade da permeação de espécies corrosivas no material.

Para realizar as medidas do E_{corr} e da I_{corr} por polarização potenciodinâmica, é utilizado um potenciostato que aplica sobre o sistema em análise valores de potenciais pré-estabelecidos, sendo possível variar o potencial tanto da região catódica para a anódica (direção mais positiva), como da região anódica para a catódica, e as alterações ocorridas na corrente são monitoradas. A Figura 4.4.2 ilustra o arranjo experimental para o levantamento da curva de polarização anódica e catódica.

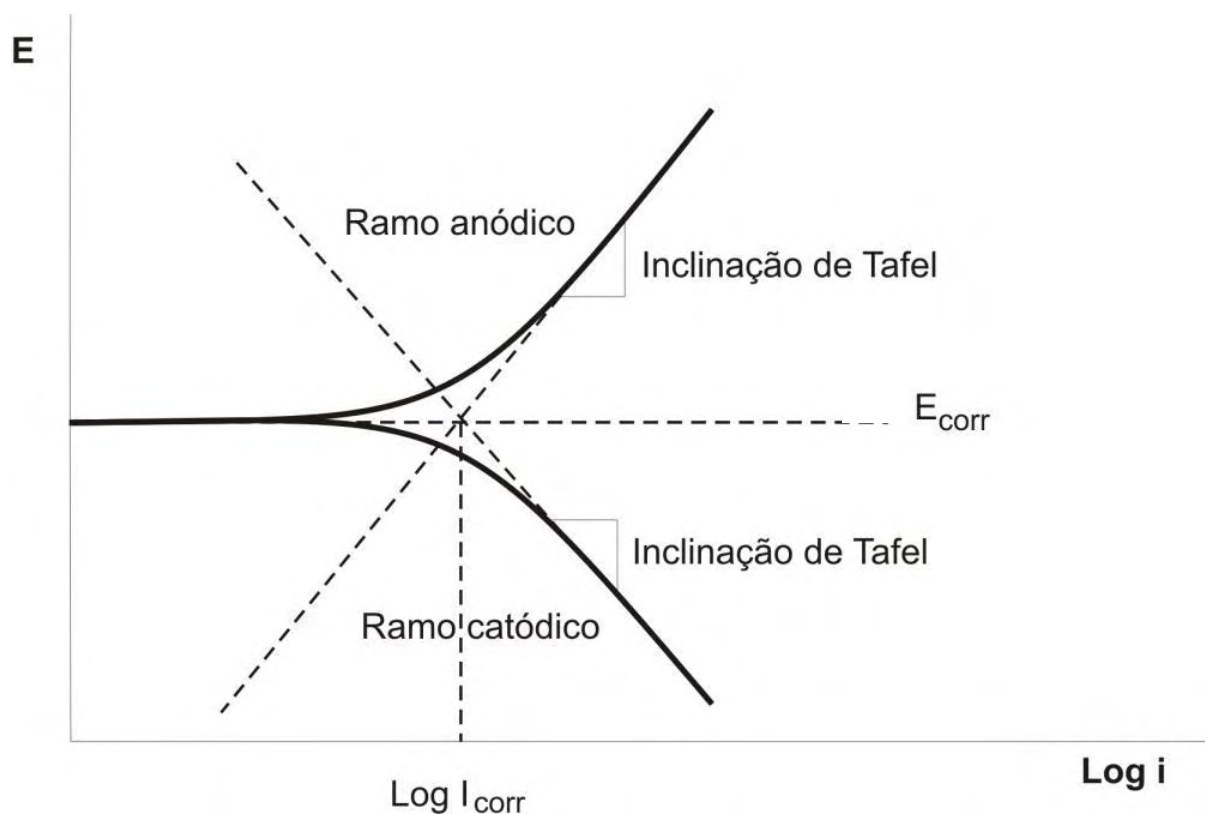


Figura 4.4.1: Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico.

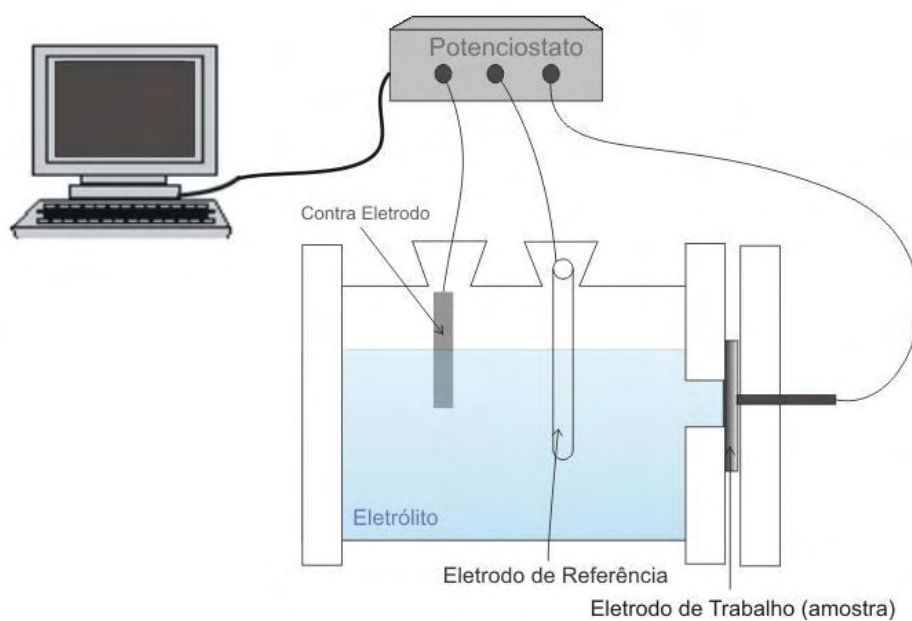


Figura 4.4.2: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para análise de polarização potenciodinâmica.

Para o ensaio de polarização, determinou-se inicialmente o potencial de circuito aberto (E_{OCP}), ou seja, o potencial entre o eletrodo de trabalho (amostra) e eletrodo de referência (de calomelano). As curvas foram feitas a partir das polarizações partindo de um potencial de $-0,25\text{ V (x}E_{OCP})$ a $+0,25\text{ V (x}E_{OCP})$ com uma velocidade de varredura de 1 mV/s . A solução foi a mesma utilizada nas análises de espectroscopia de impedância, que entrou em contato com $0,94\text{ cm}^2$ da amostra. O equipamento utilizado para a polarização foi o potenciostato PAR modelo 273A. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Corrosão – ENGE CORR do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP.

4.5 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica que determina a espessura de materiais através da medida da altura de um degrau formado na superfície. O perfilômetro possui uma agulha com ponta de diamante (de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$) que se desloca horizontalmente sobre a superfície. Ao encontrar um obstáculo, a agulha percorre uma distância vertical igual à amplitude do obstáculo, gerando sinais elétricos proporcionais ao comprimento do degrau que são captados pelo detector acoplado à ponta. Posteriormente, são convertidos para o formato digital e processados pelo computador na forma de um espectro, que contém o comprimento do deslocamento vertical e horizontal. A partir do espectro é possível determinar a espessura pela seleção de uma área do espectro que contém o desnível, que será analisada pelo computador. A Figura 4.5.1 é um esquema do procedimento de medida de espessura por perfilometria.

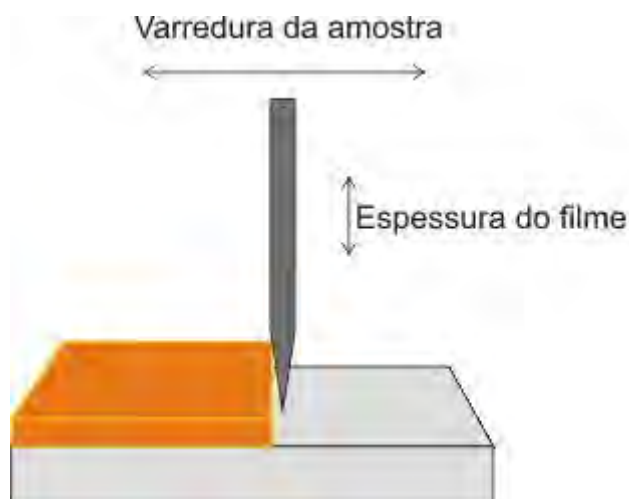


Figura 4.5.1: Representação esquemática da medida de espessura por perfilometria.

As medidas de espessura foram realizadas em um perfilômetro (Veeco, Dektak 150) do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP. Este instrumento possui a capacidade de medir espessuras a partir de 100 Å. Para realizar as medidas, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro contendo uma máscara sobre a metade de sua superfície. O mascaramento foi realizado com fita de Kapton (5413, 3M), especialmente indicadas para processos em baixa pressão, como os processos a plasma. Após a deposição a fita adesiva foi retirada, com isso, um degrau entre a região protegida e a exposta foi formado. Para cada amostra foram realizadas dez medidas de espessura em diferentes regiões do degrau, sendo o resultado apresentado como a média aritmética destes valores acompanhada de seus respectivos desvios padrão.

4.6 Corrosão a Plasma

Materiais utilizados em aplicações aeroespaciais são geralmente submetidos ao ambiente de baixa órbita da Terra, onde a atmosfera é rarefeita e a ionização do oxigênio é

bastante provável⁵⁵. A velocidade relativa entre íons de oxigênio e o dispositivo aeronáutico faz com que a colisão envolva energias suficientes para acelerar o processo de corrosão. A liga de alumínio AA2024 é um material susceptível a este tipo de fenômeno em virtude da presença de cobre em sua constituição.

Uma maneira de simular a corrosão induzida na baixa órbita da Terra por este processo é através da ablação química (*etching*) em plasmas de oxigênio. Além de fornecer informações sobre o comportamento da liga nesta atmosfera, o método também gera informações sobre a resistência de filmes nela depositados. A reação de espécies ativadas geradas a partir do oxigênio com espécies do filme pode produzir grupos voláteis que são emitidos para o plasma, contribuindo com a remoção de material. Avaliando-se a taxa temporal de remoção de material obtém-se um parâmetro qualitativo para se avaliar a resistência a este tipo de corrosão. Este parâmetro é chamado de taxa de corrosão e é definido como a razão entre a espessura da camada removida e o tempo de exposição ao plasma. Os ensaios de corrosão a plasma foram realizados em amostras preparadas sobre lâminas de vidro. Parte da superfície do filme foi protegida por uma máscara de vidro e exposta a corrosão. O plasma foi estabelecido a partir de oxigênio a uma pressão total de trabalho de 2,5 Pa (pressão de base 2,0 Pa). A potência de excitação da descarga e o tempo de deposição foram mantidos constantes em 50 W e 1800 s, respectivamente. A remoção de material pelo plasma da região desprotegida produziu um degrau, cuja espessura foi medida com um perfilômetro Veeco Dektak 150. Foram realizadas 10 medidas de espessuras em diferentes posições do degrau, sendo o resultado final apresentado como a média aritmética dos valores encontrados com seus respectivos desvios padrão.

4.7 Ângulo de Contato

Quando uma gota de um determinado líquido entra em contato com a superfície de um sólido, ela pode se espalhar, indicando que o sólido é receptivo àquele líquido, ou pode formar uma gota quase esférica, resultado da baixa afinidade entre o sólido e o líquido. Esta propriedade é chamada de molhabilidade e é essencial na definição de uma série de propriedades de superfície, como lubrificação, crescimento celular, corrosão e adesão de camadas.

Qualitativamente, pode-se determinar a receptividade de uma superfície a um dado líquido, depositando-se uma gota sobre ela e analisando se houve espalhamento ou aglutinação da gota. Todavia, resultados quantitativos podem ser obtidos através de medidas do ângulo de contato. O ângulo de contato, θ , é definido pela intersecção da reta tangente à gota com aquela que define a superfície da amostra, conforme esquematicamente ilustrado na Figura 4.7.1 em duas situações distintas. Quando o composto se espalha sobre a superfície, $\theta < 90^\circ$, e quando o grau de espalhamento é baixo, ângulos maiores que 90° são formados. Com isto, pode-se obter um parâmetro quantitativo acerca da interação líquido-sólido e então inferir sobre as propriedades e características da superfície.

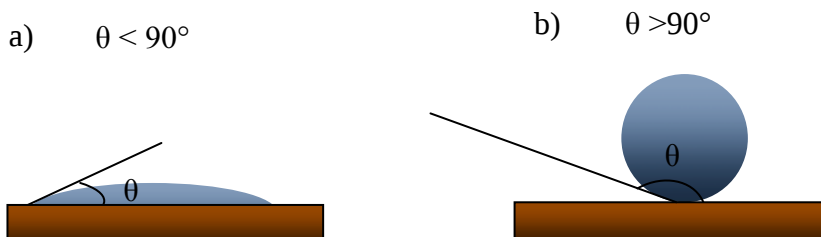


Figura 4.7.1: Ilustração do ângulo de contato de uma superfície com (a) elevada e (b) baixa molhabilidade.

O ângulo de contato formado pela interação da gota com a superfície entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação do estado de equilíbrio é descrita pela Equação de Young⁵⁶:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (8)$$

na qual, γ_{sv} é a tensão superficial na interface sólido vapor, γ_{sl} é a tensão superficial na interface sólido líquido, γ_{lv} é a tensão superficial na interface líquido vapor e θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície.

O formato adquirido pela gota depende essencialmente da presença ou ausência de forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando a superfície é constituída por grupos polares (dipolos) e um líquido também polar é depositado sobre ela, forças eletrostáticas tais como ligações de hidrogênio atuam, atraindo as moléculas do composto e espalhando a gota. Neste caso, θ é tão menor quanto maiores as forças de atração. Forças dispersivas, como as forças de London, também contribuem e são responsáveis pela interação existente entre grupos apolares. Por outro lado, quando a concentração de grupos polares é baixa, as forças coesivas entre as moléculas do composto não são vencidas pelas exercidas pela superfície e a gota mantém a forma esférica. Então, quanto maior θ mais predominante é este efeito. Deve-se enfatizar, entretanto, que uma superfície com baixa afinidade a um composto também pode ser obtida quando a polaridade da superfície é muito elevada. Neste caso, ao invés de atrair dipolos do composto, a superfície produzirá forças de repulsão contribuindo então com as forças de coesão na aglutinação da gota⁵⁷.

Como a interação entre o líquido e a superfície depende de forças entre as espécies, um outro fator que afeta os resultados é a topografia da superfície. A variação da rugosidade ou da micro-porosidade implica em alteração da área de contato entre o líquido e a superfície e conseqüentemente das forças atuando entre os materiais. Desta forma, modificações nas propriedades termodinâmicas de superfície do material podem ser obtidas

alterando-se a topografia superficial e/ou a concentração de grupos polares. Estas modificações são em sua essência devidas ao mesmo processo: variação na intensidade das forças eletrostáticas entre as moléculas do líquido e da superfície⁵⁶.

Os ensaios de molhabilidade realizados neste trabalho foram conduzidos em amostras depositadas sobre lâminas de vidro, utilizando-se água deionizada como líquido de prova. Três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra e o ângulo de contato foi medido por 10 vezes em cada lado da gota. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos 60 valores obtidos em cada amostra, seguidos de seus respectivos desvios padrão. Para a realização destes testes foi empregado um goniômetro Ramé-Hart 100 e o programa RHI 2001, Imaging, disponibilizado pelo fabricante do goniômetro. As medidas foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental de Sorocaba – UNESP, onde o equipamento encontra-se instalado.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise utilizada para caracterizar diversos tipos de materiais, tanto inorgânico como orgânico. As imagens são geradas a partir de feixe de elétrons, permitindo um aumento de até 100000 vezes⁵⁸ e uma resolução de até 5 a 200 nm. Parâmetros não alcançados pela microscopia ótica devido aos efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz⁵⁹.

O feixe de elétrons gerado pelo instrumento pode interagir basicamente de duas maneiras com a amostra: por colisões elásticas e inelásticas. Nas colisões elásticas, os elétrons são afetados apenas em sua trajetória, sem alteração significativa em sua energia, e ao incidir

na amostra podem retornar a superfície após sucessivas colisões, como elétrons retroespalhados. Já nas colisões inelásticas, os elétrons acelerados transferem sua energia para o alvo, que por sua vez, pode emitir elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X característicos e catodo luminescência⁶⁰. A Figura 4.8.1 ilustra as possíveis interações de um feixe de elétrons incidente em uma amostra, com suas respectivas profundidades de zonas de emissões características.

Como a análise está relacionada à interação de elétrons com a amostra, materiais condutores são mais fáceis de serem estudados. Já os dielétricos precisam de artifícios para o escoamento dos elétrons para terra, sendo normalmente recobertos por um filme fino metálico⁵⁹.

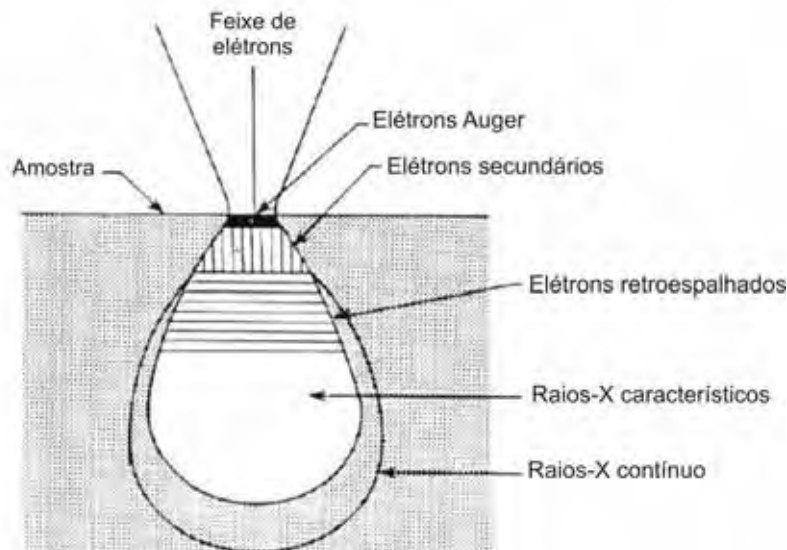


Figura 4.8.1: Esquema das interações dos elétrons do feixe com a amostra.

Um esquema do instrumento é ilustrado na Figura 4.8.2. Os elétrons são gerados a partir de uma fonte (1), comumente um filamento de tungstênio, que aquecido emite um feixe de elétrons acelerado por uma diferença de potencial de 0,5 a 30 kV em relação ao

anodo (2) localizado logo abaixo do filamento. Em seguida, o feixe de elétrons passam por lentes eletromagnéticas condensadoras (3) com planos focais fixos, responsáveis pela diminuição do diâmetro do feixe à aproximadamente 2 nm. Bobinas de varredura (4) produzem campos elétricos variáveis, defletindo os elétrons em x e y, que passarão pela lente objetiva (5) para o ajuste do foco na superfície da amostra (6). Detectores de elétrons (7) emitem sinais dos elétrons captados para um tubo de raio catódico (TRC) (8), para a formação da imagem²¹.

O tipo da imagem formada dependerá do detector empregado, normalmente são utilizados dois detectores, o de elétrons secundários ou o de elétrons retroespalhados. O detector de elétrons secundários revela a topográfica da amostra, evidenciando seus relevos. Já o detector de elétrons retroespalhados forma imagens por contraste de peso atômico, através da variação de tonalidade de cinza, indicando diferentes fases que compõe a amostra⁶¹.

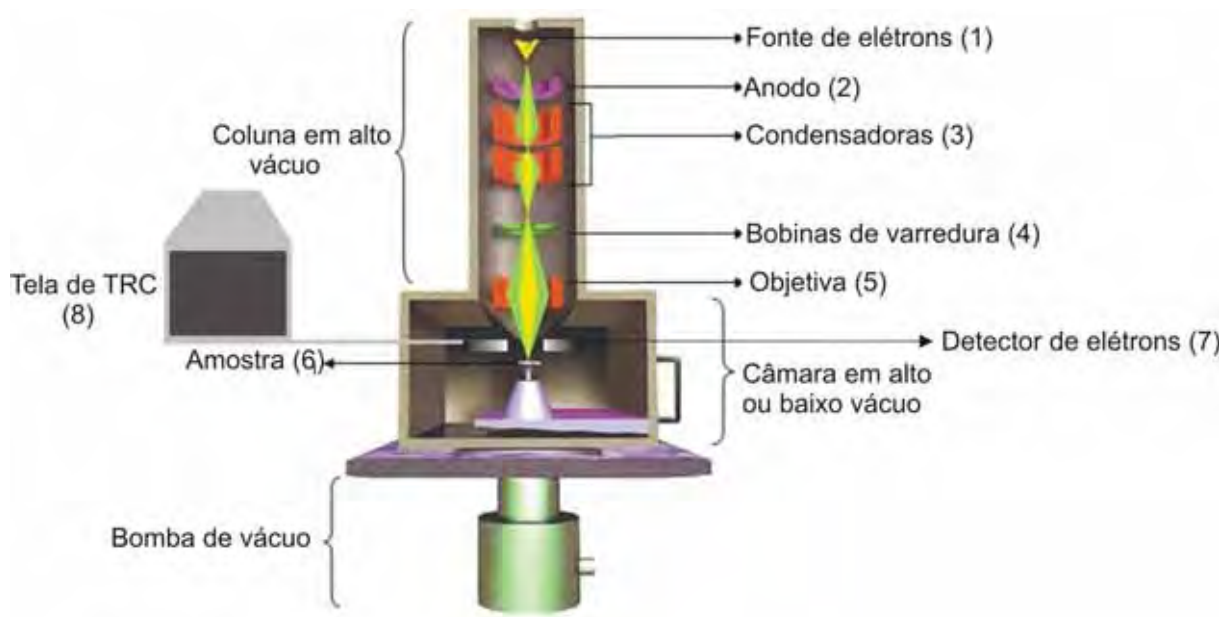


Figura 4.8.2: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura ⁶².

As imagens das superfícies das amostras foram obtidas para avaliar a liga, e o comprometimento dos filmes após os ensaios de impedância e polarização. Para a aquisição das micrografias foi utilizado detector de elétrons retroespalhados e energia do feixe de elétrons igual a 15,0 kV para a liga e 20.000 kV para os filmes. Para tal, foram utilizados dois microscópios eletrônico de varredura: XL30 - Philips do Laboratório de Materiais Nucleares - LABMAT do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo CTMSP-ARAMAR e Quanta Inspect S – FEI Company do Laboratório Metalúrgico - Engenharia de Materiais da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA.

4.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) é uma técnica de microanálise semi-quantitativa acoplada a um microscópio eletrônico. Sua grande vantagem é permitir a análise de amostras de tamanhos muito reduzidos ($\geq 5 \mu\text{m}$), limitada apenas pelo diâmetro do feixe de elétrons. Consiste nos raios-X característicos emitidos quando uma amostra é bombardeada por um feixe de elétrons.

A emissão de raios-X ocorre quando elétron das camadas mais externas ocupa a vacância deixada por um elétron de uma camada próxima ao núcleo. Durante esse fenômeno, o fóton que é liberado na forma de raios-X possui energia definida, com valores específicos de comprimento de onda e característico ao elemento do qual foi emitido. Na constituição do espectro de energia, quando a vacância é preenchida por um elétron da camada L , é gerado um pico denominado $K\alpha$, e $K\beta$ quando o elétron é migrado da camada M . Desta forma, o

carbono que possui apenas dois elétrons na camada *K* e dois na camada *L*, não apresentará o pico $K\beta$ ⁶³.

A discriminação de todo o espectro de energia é realizada por um detector de estado sólido de Si(Li) ou Ge extremamente puro. De forma tal que, cada fóton que entra em contato com o detector libera sua energia na forma de elétrons criados por ionização dos átomos de Si ou Ge. A carga elétrica induzida é encaminhada para um pré-amplificador e transistor de efeito de campo. Tanto o cristal de Si como o transistor de efeito de campo se esfriam a temperatura de nitrogênio líquido para reduzir o ruído do sinal. Finalmente, os pulsos são amplificados novamente e registrados em um analisador multicanal (acima de 1000 canais)⁶⁴.

Neste trabalho, a composição semi-quantitativa da liga foi caracterizada através dos espectros de energia dispersiva. Dos filmes, foram obtidos os espectros de algumas regiões mais prejudicadas pelos ensaios de polarização e impedância. Para tal, dois espectrômetros foram utilizados: XL40-Edax do Laboratório de Materiais Nucleares - LABMAT do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo CTMSP-ARAMAR e INCAx-sight - Oxford Instruments do Laboratório Metalúrgico - Engenharia de Materiais da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Deposição de filmes a partir de acetileno diluído em argônio.

Na primeira série de experimentos foram depositados filmes a partir de acetileno (C_2H_2) diluído em argônio por PEVCD. Os plasmas foram excitados pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz) ao porta-amostras (eletrodo inferior), enquanto a carcaça e o eletrodo superior foram aterrados. Os parâmetros de deposição utilizados são apresentados na Tabela 5.1.1, juntamente com a espessura e os resultados da análise de aderência dos filmes aos diferentes substratos por inspeção visual, logo após a remoção das amostras da câmara de vácuo.

Tabela 5.1.1: Parâmetros de excitação do plasma, na deposição utilizados para a deposição dos filmes. Os valores de espessura de algumas amostras são apresentados juntamente com os resultados qualitativos de aderência do filme ao substrato.

							Aderência do Filme aos Diferentes Substratos		
Amostra	Pressão (Pa)	Proporção dos Gases	Potência (W)	Tempo (s)	Espessura (μ)	Taxa de deposição (μ/s)	Liga de alumínio 2024	Aço Inoxidável	Vidro
1A	2,6	90% C_2H_2 e 10% Ar	70	1800	-	-	Ruim	Ruim	Ruim
2A	9,5	30% C_2H_2 e 70% Ar	25	1800	-	-	Ruim	Ruim	Ruim
3A	10,8	38% C_2H_2 e 62% Ar	100	900	-	-	Ruim	Ruim	Ruim
4A	10,8	38% C_2H_2 e 62% Ar	150	900	0,2838	$3,15 \times 10^{-4}$	Ruim	Ruim	Regular
5A	10,8	38% C_2H_2 e 62% Ar	200	900	0,2714	$3,02 \times 10^{-4}$	Ruim	Ruim	Regular
6A	10,8	38% C_2H_2 e 62% Ar	300	900	-	-	Ruim	Ruim	Ruim

Os filmes a partir de acetileno diluídos em argônio apresentaram uma pobre aderência ao substrato de interesse (liga de alumínio 2024), ao aço inoxidável e às lâminas de vidro. Observou-se, nestes casos, que ao serem retiradas da câmara de vácuo, as amostras se desprendiam continuamente dos substratos. O tempo de descolamento dependia do substrato utilizado e, em alguns casos, foi possível realizar a medida da espessura do filme aderido à superfície das lâminas de vidro. Embora os filmes sejam relativamente finos (aproximadamente $0,3\ \mu$), as forças geradas pela tensão interna são suficientes para promover o desprendimento do substrato.

Trabalhos na literatura indicam que a adesão de filmes de carbono depositado a partir de C_2H_2 em substratos metálicos é geralmente fraca⁶⁵. Um fator muito importante que contribui no aumento da tensão interna dos filmes, favorecendo o descolamento, é a elevada fração de ligação sp^3 ⁶⁶. Entretanto, o aumento de sp^3 muitas vezes é desejado para promover o aumento do caráter de diamante (e.g. dureza) do revestimento. Na tentativa de melhorar a adesão, a incorporação de silício, nitrogênio, metais³⁶, multicamadas de $a\text{-CSi:H}$ ⁶⁷ e tratamento térmico logo após a deposição⁶⁸ vem sendo utilizado para aliviar a tensão interna.

Um fator observado experimentalmente foi o desprendimento dos filmes em contato direto com a água, mostrando que a força de adesão é facilmente vencida pela ação de agentes externos. Com isto, pode-se concluir que a absorção de espécies atmosféricas (como vapor d'água) pela estrutura, quando a câmara de vácuo é aberta, é outro possível mecanismo responsável pelo descolamento.

5.2 Deposição de filmes a partir de metano diluído em argônio.

Nesta etapa de trabalho, foram depositados filmes a partir de plasmas de radiofrequência (13,56 MHz) de metano (CH_4) diluído em argônio (Ar) por PECVD. Para tal, o sinal de excitação foi aplicado ao eletrodo inferior (porta-amostras), enquanto o superior e a carcaça foram aterrados. A pressão de base utilizada nas deposições foi de aproximadamente 2,0 Pa e a pressão dos gases adicionados (CH_4 e Ar) variada de 16,60 a 2,66 Pa. Os parâmetros de deposição e um resultado qualitativo da aderência dos filmes aos diferentes substratos estão listados na Tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1: Parâmetros de deposição e aderência dos filmes depositados por PECVD a partir de metano diluído em argônio.

					Aderência do Filme ao Substrato		
Amostra	Pressão (Pa)	Proporção dos Gases	Potência (W)	Tempo (s)	Liga de alumínio 2024	Aço Inoxidável	Vidro
1B	16,60	90% CH_4 e 10% Ar	100	3600	Ruim	Ruim	Ruim
2B	16,60	90% CH_4 e 10% Ar	60	3600	Ruim	Ruim	Ruim
3B	2,66	90% CH_4 e 10% Ar	15	3600	Excelente	Excelente	Excelente
4B	2,93	90% CH_4 e 10% Ar	15	3600	Excelente	Excelente	Excelente
5B	3,33	90% CH_4 e 10% Ar	15	3600	Excelente	Excelente	Excelente

O filme depositado sob a condição 1B não apresentou aderência aos diferentes substratos. Logo após a remoção das amostras da câmara de vácuo, os filmes desprendiam completamente. Foi observado também que havia uma grande formação de pó logo no início da deposição, que resultaria em filmes com falta de uniformidade, característica indesejável para camadas protetivas contra a corrosão. Portanto, uma nova deposição foi realizada diminuindo-se a potência em 40% da utilizada anteriormente (condição 2B). Com a diminuição da potência, mantendo-se a pressão constante, a energia das espécies do plasma é

diminuída. O plasma torna-se menos ativo e o processo de polimerização na fase gasosa diminui. Como consequência, diminui-se a formação de pó. Entretanto, tal variação não foi suficiente, visto que houve novamente o surgimento de particulados e a aderência também foi baixa. Com isto, optou-se por uma diminuição ainda mais acentuada na potência, assim como na pressão dos gases, na tentativa de diminuir a atividade do plasma. Obteve-se, neste caso, excelente adesão do filme ao substrato, e as propriedades dos filmes foram então investigadas.

Na Figura 5.2.1 é apresentada a espessura dos filmes em função da pressão dos gases no reator. De uma forma geral, todos os filmes apresentaram espessuras de centésimos de micrometros. O filme que apresentou a maior espessura foi o depositado com a maior pressão, todavia o menos espesso não foi o obtido com a menor pressão. Na verdade, os filmes depositados sob 2,66 e 2,93 Pa apresentaram espessuras muito próximas, sugerindo que o aumento da pressão não foi significativo para se detectar o aumento da espessura, apresentando relevância somente para variações acima de 25% na pressão.

Nos trabalhos realizados por Wachter e Cordery⁶⁹, e Cicala⁷⁰ e colaboradores são apresentados a possibilidade de produzir filmes com até 1 μm . No primeiro trabalho utilizaram elevada pressão dos gases, entretanto, o fluxo dos gases também era elevado (300 sccm), possibilitando utilizar elevada potência (150 a 500 W). Já no segundo trabalho, a elevada diluição do CH_4 em Ar (21,4 % CH_4) juntamente com outros fatores experimentais, como as dimensões e geometria do reator, permitiram utilizar uma pressão de 40 Pa.

Análises de infravermelho foram realizadas nos filmes depositados sobre a liga de alumínio 2024 e sobre o aço inoxidável. Enquanto na liga de alumínio o filme resultou em um espectro sem nenhuma absorção, no substrato de aço os resultados foram inconclusivos, como pode ser observado na Figura 5.2.2.

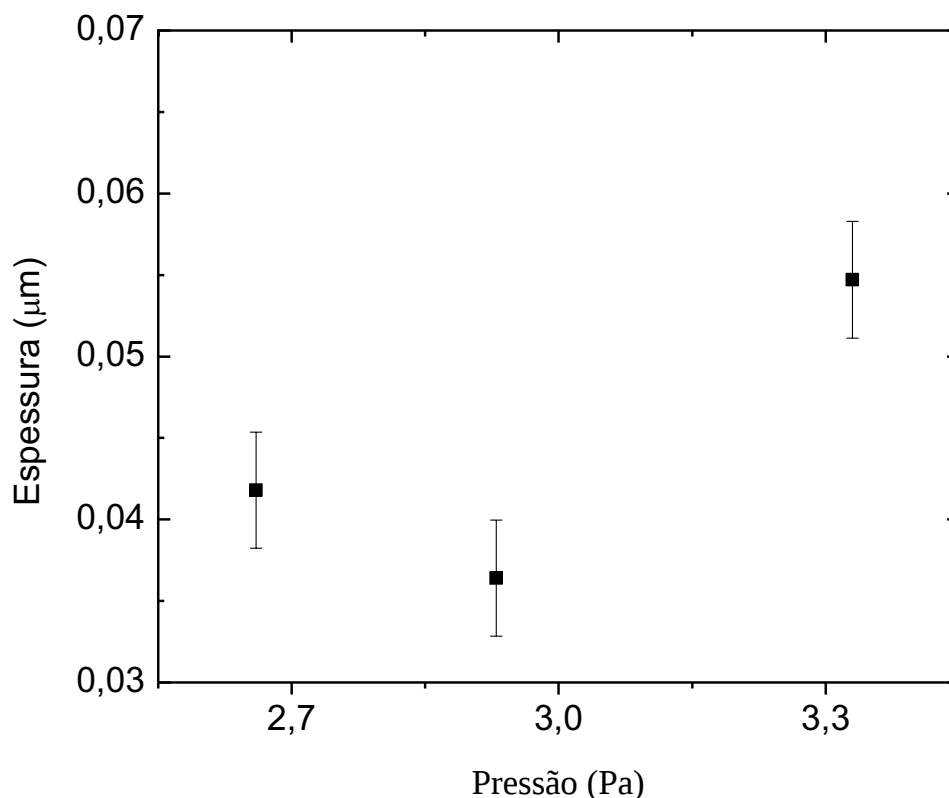


Figura 5.2.1: Espessura dos filmes depositados a partir de metano diluído em argônio, variando-se a pressão dos gases entre 2,66 e 3,33 Pa.

Para se obter o espectro de infravermelho da camada de interesse, faz-se a leitura prévia do substrato sem deposição de filme e subsequente do substrato com o filme. Este procedimento permite evitar interferências de espécies do substrato nos espectros. Foram analisadas duas regiões do aço inoxidável para observar possíveis variações na composição do espectro base. Muito embora a intensidade relativa das bandas tenha variado nos dois espectros, sua identidade básica é a mesma. Entretanto, quando o espectro do filme foi adquirido, não foram observadas bandas com intensidades significativas características de filmes depositados a partir de metano⁷¹. Na verdade, os espectros obtidos foram praticamente reflexos dos espectros dos substratos, com intensidade de transmitância muito reduzida, impossibilitando atribuir tais espectros à absorção de grupos da estrutura química dos filmes.

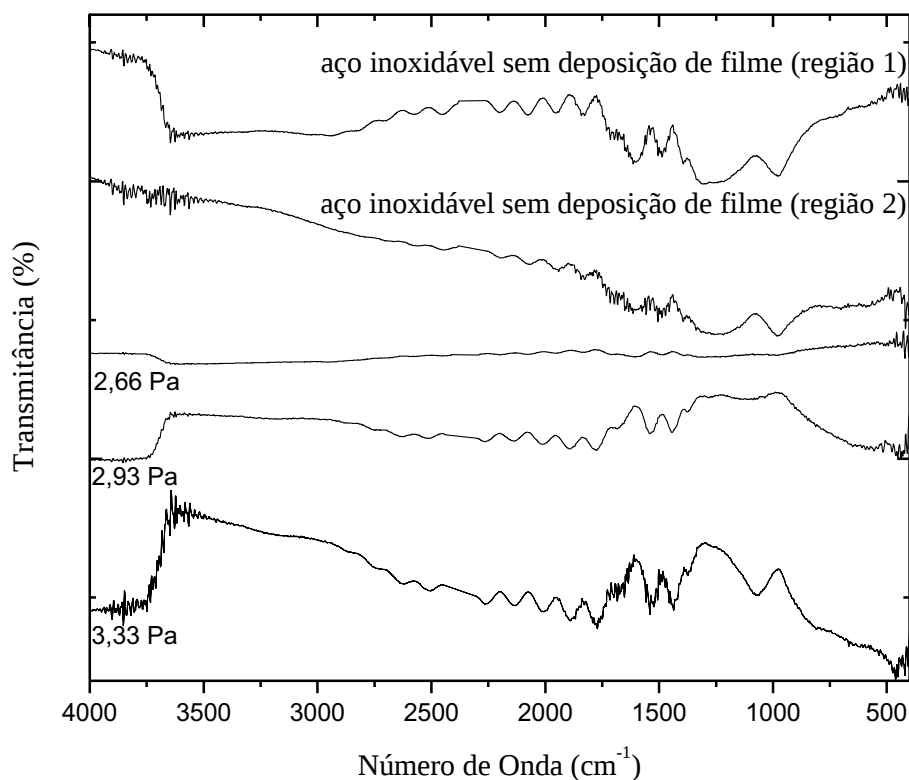


Figura 5.2.2: Espectros de infravermelho dos filmes depositados a partir de metano diluído em argônio variando-se a pressão entre 2,66 e 3,33 Pa. O espectro do substrato de aço inoxidável antes da deposição dos filmes é apresentado para duas diferentes regiões.

Um dos fatores que podem ter contribuído para tal comportamento é a reduzida espessura dos filmes (aproximadamente 0,04 μm), insuficiente, neste caso, para a detecção de absorção de infravermelho pelo instrumento de análise, inviabilizando a avaliação da composição molecular das camadas depositadas.

A Figura 5.2.3 apresenta o comportamento do ângulo de contato θ dos filmes com a pressão dos gases. Nota-se que as superfícies são hidrofílicas com ângulos de contato ligeiramente menores que 90°. É interessante notar também que, para a faixa de pressão utilizada neste trabalho, θ não varia significativamente.

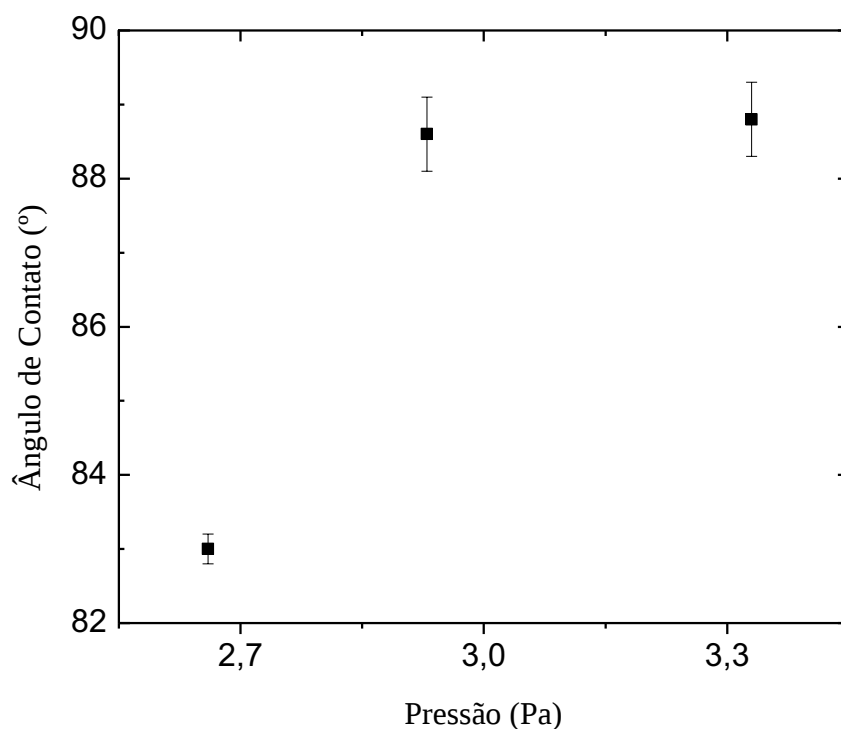


Figura 5.2.3: Ângulo de contato dos filmes depositados a partir de metano diluído em argônio, pressão dos gases de 2,66 a 3,33 Pa.

A molhabilidade de superfícies é uma propriedade governada, essencialmente, por forças eletrostáticas de curto alcance, tais como as geradas pelas interações de Van der Waals, ligação de hidrogênio e dipolo-dipolo⁵⁶, entre espécies da superfície e do líquido de prova. Em superfícies orgânicas estas forças são geradas principalmente pelos dipolos formados quando há combinação de oxigênio atmosférico com espécies da superfície. A intensidade destas interações também pode ser afetada pela topografia superficial das amostras^{72, 73}.

Com o aumento do tempo de exposição das amostras à atmosfera, observa-se que os filmes permaneceram aderidos aos substratos. Portanto, filmes mecanicamente estáveis foram depositados sobre a liga 2024 de alumínio a partir de plasmas de misturas de metano e argônio. Os filmes são ligeiramente hidrofílicos, com ângulos de contato próximos de 90° e

suas espessuras encontram-se na faixa de centésimo de micrometros, muito embora tenham sido depositados com tempo de deposição de 3600 s.

5.3 Deposição de filmes a partir de hexametildisiloxano

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir do filme depositado em plasma de hexametildisiloxano ((CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃). A pressão de trabalho do sistema foi de 6,0 Pa, sendo destes, 4,0 Pa referente a introdução do hexametildisiloxano (HMDSO) na câmara de vácuo. O plasma foi excitado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz) com potência de 30 W, ao eletrodo inferior. O tempo de deposição foi de 3600 s.

Na Figura 5.3.1 é apresentado o espectro de infravermelho do filme obtido nesta condição.

As principais absorções reveladas nos espectro de infravermelho do filme, atribuídas ao estiramento de ligações C-H em grupos CH₃ e CH₂ aparecem em 2960 a 2850 cm⁻¹, enquanto suas deformações surgem em 1409 cm⁻¹. A presença de Si no filme é detectada através de absorções com intensidade moderada em 2150 cm⁻¹ relativa ao estiramento de ligações Si-H, e na região entre 800 e 840 cm⁻¹ duas bandas associadas ao estiramento em ligações Si-C em Si-(CH₃)_x. Entretanto, a região de 800 cm⁻¹ também é atribuída ao estiramento de Si-O em Si-O-Si. Absorções bastante intensas que também revelam a presença de Si na estrutura são evidentes em 1262 e em torno de 1100 cm⁻¹. Enquanto a primeira é associada à deformação simétrica de Si-C em Si(CH₃)_x, a segunda refere-se ao estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si.

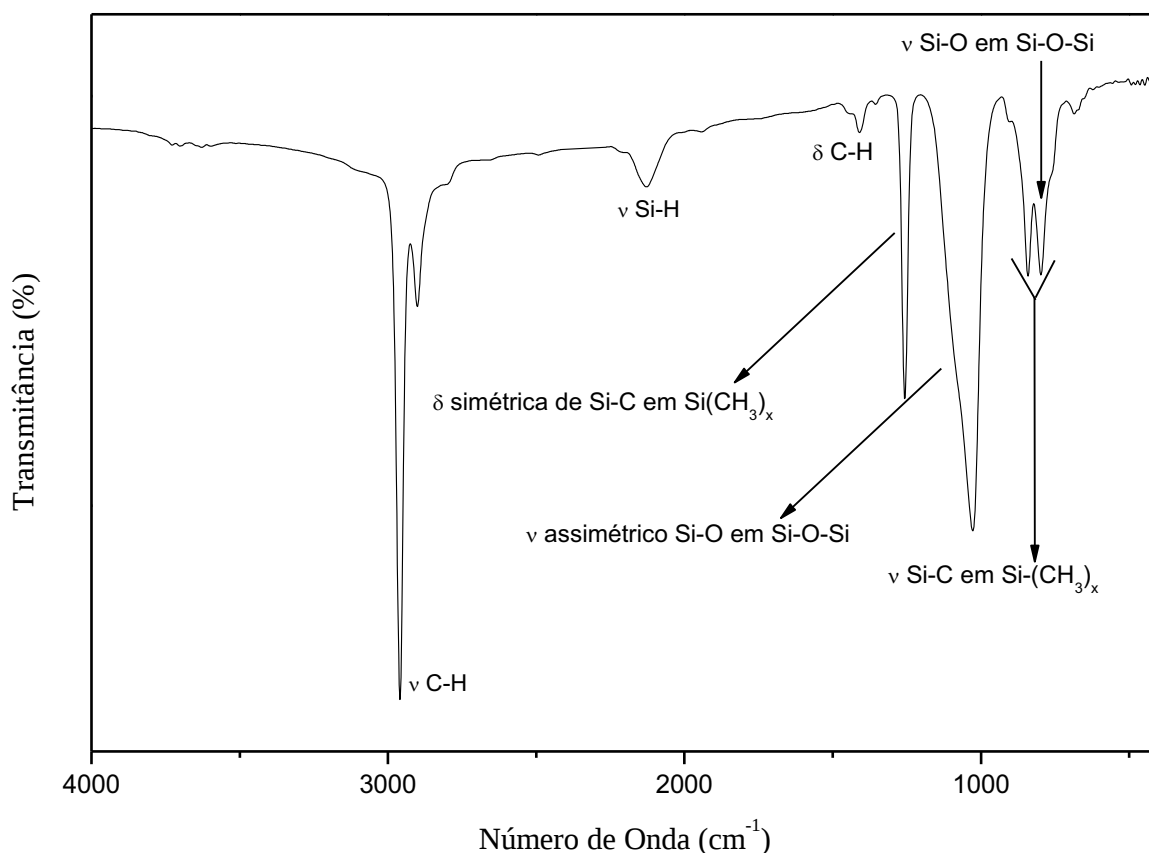


Figura 5.3.1: Espectro de infravermelho do filme depositado a partir de plasmas de hexametildisiloxano com pressão do gás de 4,0 Pa, potência de excitação do plasma de 30 W e 3600 s de tempo de deposição.

Nota-se no espectro que as absorções atribuídas a ligações C-H são mais intensas quando comparadas com a atribuída à parte inorgânica da estrutura do filme. Com isso, pode-se constatar que o filme é carbono hidrogenado siliconado, ou seja, do tipo polimérico. Nota-se também que a molécula original do composto orgânico é fragmentada pelo plasma, permitindo reações secundárias que originam ligações não características do monômero de partida no filme, como Si-H. Nestas condições, a taxa de deposição foi de cerca de $1,4 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ que é menor do que a obtida nas deposições em plasmas de misturas de C_2H_2 e Ar ($3,15 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$), mas maior que a encontrada em deposições com CH_4 e Ar ($0,15 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$).

A superfície revestida com o filme tornou-se levemente hidrofóbica, apresentando ângulo de contato de 91° . Filmes contendo Si depositados a plasma, geralmente apresentam

ângulos de contato superiores a 90° , devido à formação de radicais orgânicos ligados ao silício⁷⁴.

Então, a partir destes resultados pode-se constatar que filmes com espessuras elevadas, boa aderência ao substrato e baixa receptividade à água foram obtidos neste experimento.

5.4 Filmes Depositados pela IIDIP a partir de Misturas de Acetileno e Argônio: Efeito do tempo de deposição na proteção contra a corrosão da liga de alumínio 2024

Nesta seção são apresentados os resultados dos filmes depositados pela IIDIP variando-se o tempo de deposição, t , de 900 a 8100 s. Investigou-se o efeito deste parâmetro nas propriedades dos filmes e na proteção fornecida às amostras da liga de alumínio 2024 contra a corrosão. A mistura de 38% C_2H_2 e 62% Ar foi introduzida no reator a uma pressão de 10,8 Pa e o plasma foi excitado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz) com potência de 200 W ao eletrodo superior. O eletrodo inferior, utilizado também como porta-amostras, foi polarizado com pulsos negativos de 2400 V de amplitude e 30 μ s de duração. A taxa de aplicação dos pulsos foi de 299 Hz. Os parâmetros de deposição empregados aqui são idênticos aos utilizados na deposição da amostra 5A (Tabela 5.1.1) pela técnica convencional de PECVD.

Na Figura 5.4.1 são apresentados os espectros de infravermelho dos filmes depositados em diferentes tempos.

Bandas características de filmes depositados a partir do acetileno são observadas em 2960, 2926, 2870, 1450 e 1370 cm^{-1} . Enquanto as três primeiras são atribuídas ao

estiramento de ligações C-H, as duas últimas são devidas a vibração de deformação destas ligações. Já o estiramento das ligações de C=C e C=O aparecem em 1600 e 1700 cm^{-1} , respectivamente. Com a deformação das ligações C=C em 1280 cm^{-1} . Por fim, uma larga banda é observada entre 3150 e 3550 cm^{-1} , relacionada ao estiramento de grupos hidroxilas.

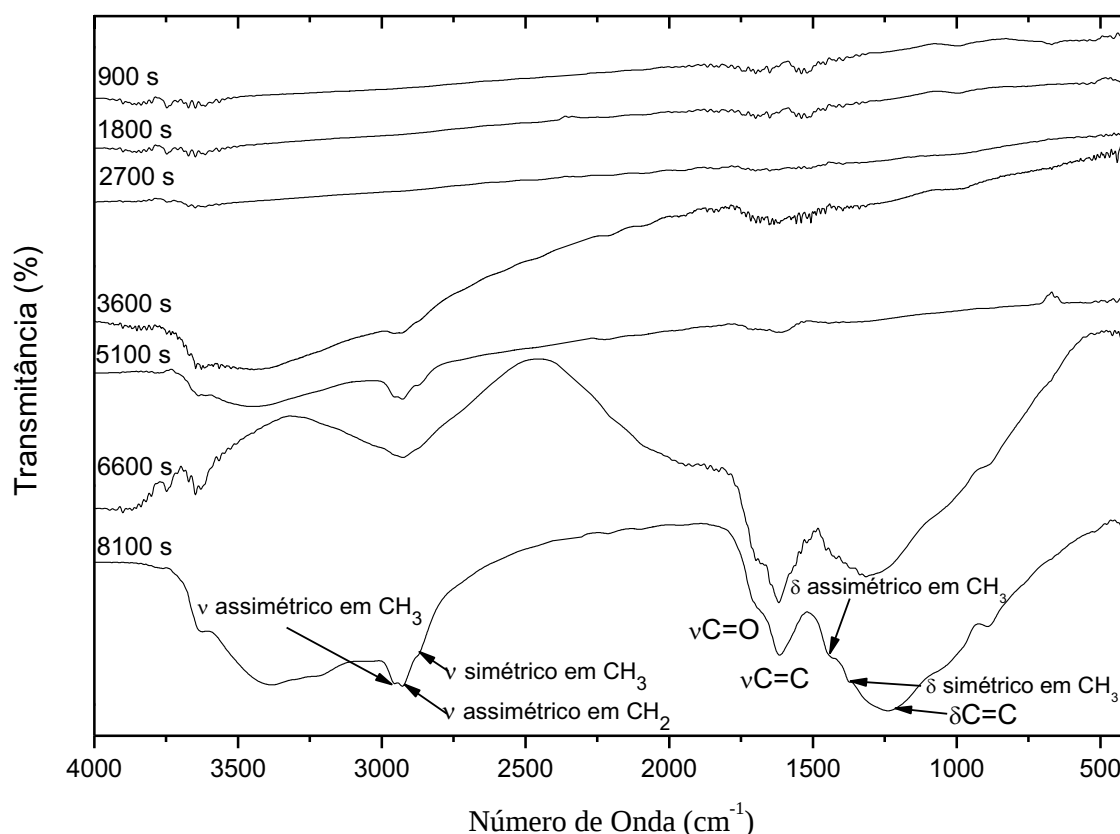


Figura 5.4.1: Espectros de infravermelho de filmes depositados a partir de misturas de 38% C_2H_2 e 62% Ar (10,8 Pa, 200 W) pela IIDIP. A amplitude dos pulsos de polarização das amostras foi de 2400 V com 30 μs de duração. Os símbolos ν e δ significam estiramento e deformação, respectivamente.

Analisando-se tais espectros nota-se que os filmes são constituídos essencialmente por grupos C-H, C=C, C=O e O-H. É interessante notar que, muito embora oxigênio não tenha sido deliberadamente introduzido no plasma, esta espécie aparece no filme. A incorporação de oxigênio em filmes depositados a plasma pode ocorrer pelo contato do filme com o ar atmosférico, após sua remoção da câmara de vácuo. Os grupos

atmosféricos são capturados por ligações pendentes e incorporados na estrutura do filme. Todavia, o fenômeno também pode ocorrer pela contaminação por oxigênio absorvido nas paredes e eletrodos do reator liberado durante o processo de deposição⁷⁵.

Muito embora o acetileno apresente a ligação $C\equiv C$ em sua estrutura, a banda relativa à vibração desta ligação não aparece nos espectros. Isso pode ser atribuído ao elevado grau de fragmentação do acetileno quando o plasma é diluído em argônio. O argônio possibilita um plasma mais ativo devido ao efeito Penning. Tal efeito gera a formação de metaestáveis muito energéticos, possibilitando dessa forma, o aumento no grau de ionização gerado pelo plasma¹⁴.

Pode-se também notar que os espectros apresentam mudanças significativas quando o tempo de deposição é variado. Muito embora não haja surgimento de novas absorções, há aumento na intensidade de algumas bandas. Este fenômeno está associado com o aumento no número de grupos absorvedores, tornando a atenuação do feixe de IV progressivamente maior.

Para entender tal comportamento deve-se considerar que o aumento no tempo de deposição implica em uma maior exposição dos substratos ao processo de deposição. Conforme apresentado na Figura 5.4.2, a espessura cresce de forma praticamente linear com o aumento no tempo de deposição. Para a faixa de tempo investigada, este aumento foi de quase uma ordem de grandeza. Com isto, pode-se dizer que a variação no aspecto dos espectros de IV é de fato uma consequência do aumento da espessura dos filmes. Portanto, comparando-se tais resultados com os obtidos na amostra 5A (Tabela 5.1.1), nota-se que filmes substancialmente mais espessos e com boa adesão ao substrato foram obtidos por esta técnica de deposição. Isso foi possível devido ao processo de bombardeamento iônico induzido durante a deposição dos filmes. A fragmentação da molécula de acetileno pelo plasma produz íons de C, CH_x , C_xH_y além de Ar. Estas espécies são implantadas no substrato, alterando a

composição da região próxima da superfície. A presença de moléculas características do filme no substrato favorece o estabelecimento de ligações químicas na interface que, por sua vez, aumentam as forças de adesão do filme ao substrato. Além disto, o processo de transferência de energia de íons produz reestruturações que aliviam parte da tensão mecânica gerada durante o crescimento. Ambos os processos contribuem para a maior estabilidade física dos filmes preparados.

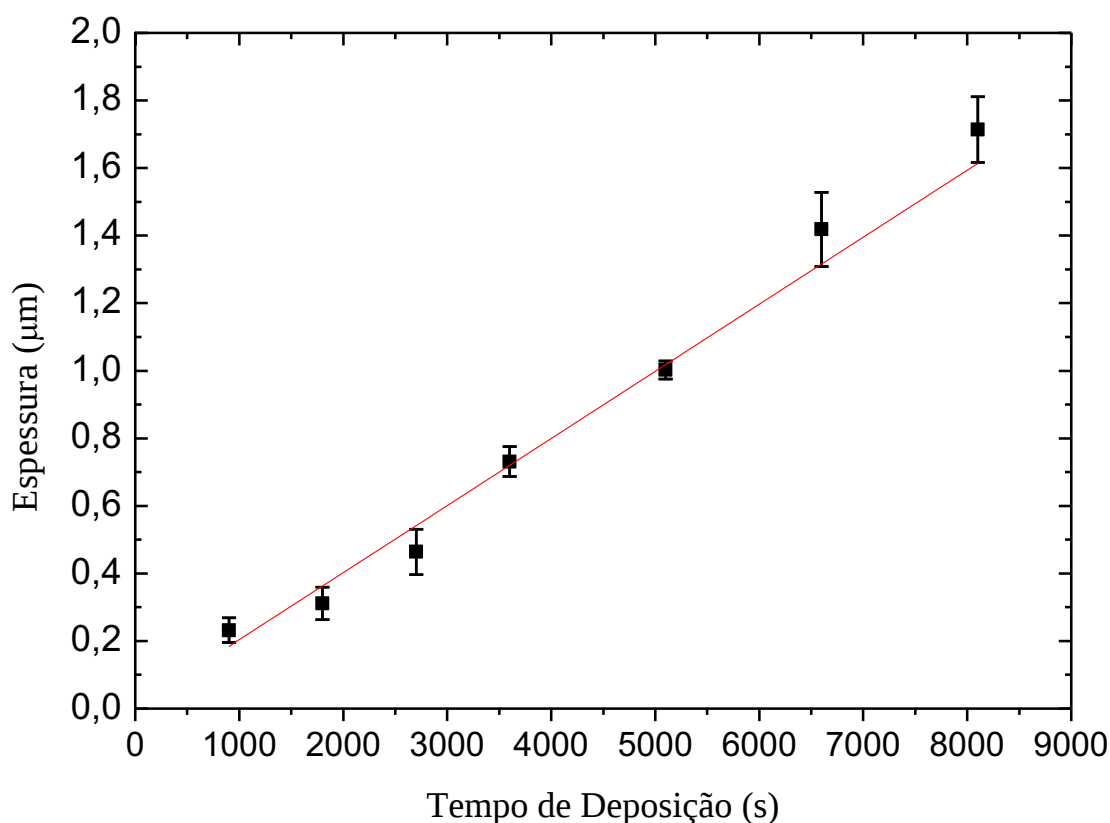


Figura 5.4.2: Espessura dos filmes em função do tempo de deposição. A pressão para a deposição foi de 10,3 Pa, potência de excitação do plasma de 200 W e pulso de amplitude de 2400 V com 30 μs de duração.

A Figura 5.4.3 apresenta a espessura da camada de filme removida em testes de corrosão em plasmas reativos de oxigênio. São apresentadas também para comparação, as espessuras originais dos filmes.

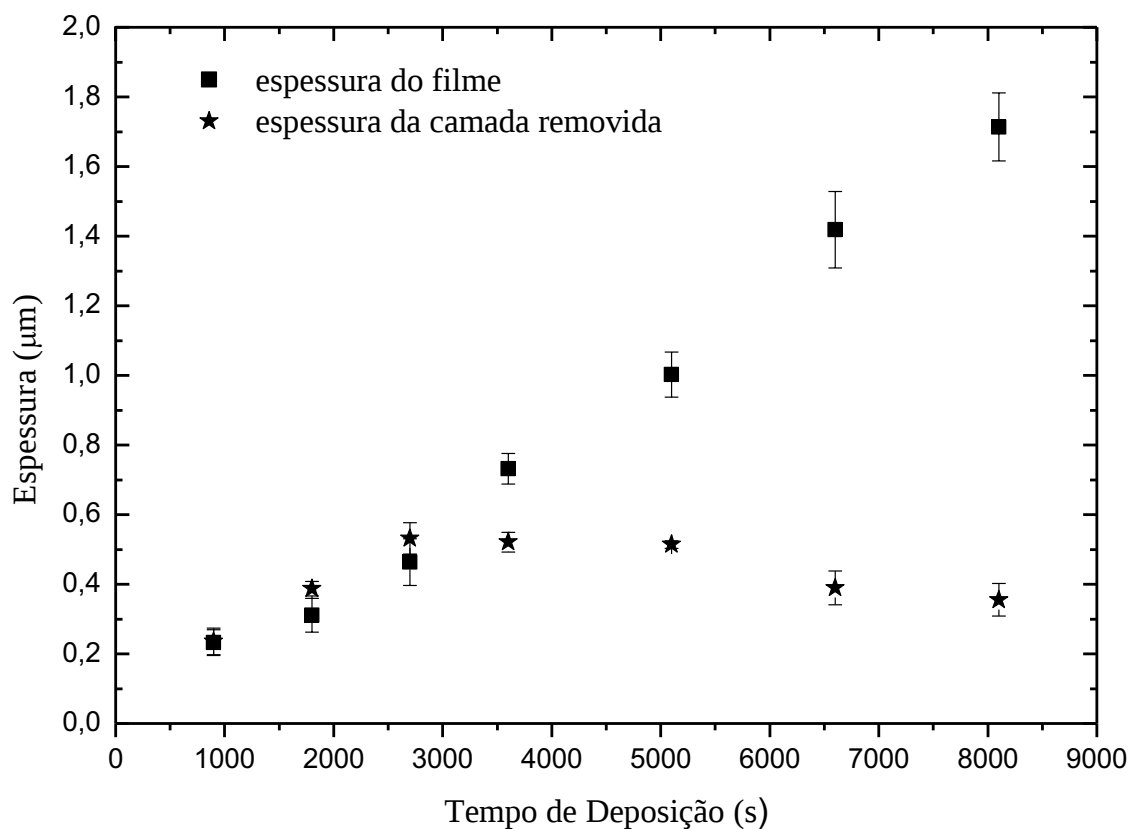


Figura 5.4.3: Espessura da camada de filme removida pela ablação em plasma de oxigênio (0,5 Pa, 50 W e 1800 s) em função do tempo de deposição das amostras. A espessura dos filmes antes do teste também é apresentada para comparação.

Nota-se crescimento na espessura da camada removida pelo plasma de aproximadamente 0,2 para 0,5 μm quando o tempo é variado de 900 a 2700 s. Este valor permanece praticamente constante para tempos de até 5100 s e apresenta ligeira tendência de queda para maiores t. É interessante notar, entretanto, que para a faixa de tempo entre 900 e 2700 s, a camada removida é maior que a espessura do filme, ou seja, o ataque é suficientemente intenso para remover todo o filme depositado e atacar o substrato. Nestas condições de deposição o filme não atuaria efetivamente como uma barreira contra a corrosão ao plasma de oxigênio. Todavia, para maiores tempos de deposição a espessura da camada removida é substancialmente menor que a espessura do filme e se mantém aproximadamente

nos mesmos patamares de remoção das amostras preparadas com os menores tempos. Portanto, desconsiderando-se os três primeiros pontos nesta figura, em que a remoção foi maior que a espessura inicial dos filmes, nota-se que a taxa de corrosão permanece praticamente constante nos filmes depositados com diferentes tempos. Este resultado sugere que a estrutura do filme não é significativamente alterada com o tempo de deposição, conforme já havia sido evidenciado nos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

A Figura 5.4.4 apresenta os valores do ângulo de contato (θ) das amostras em função do tempo de deposição dos filmes.

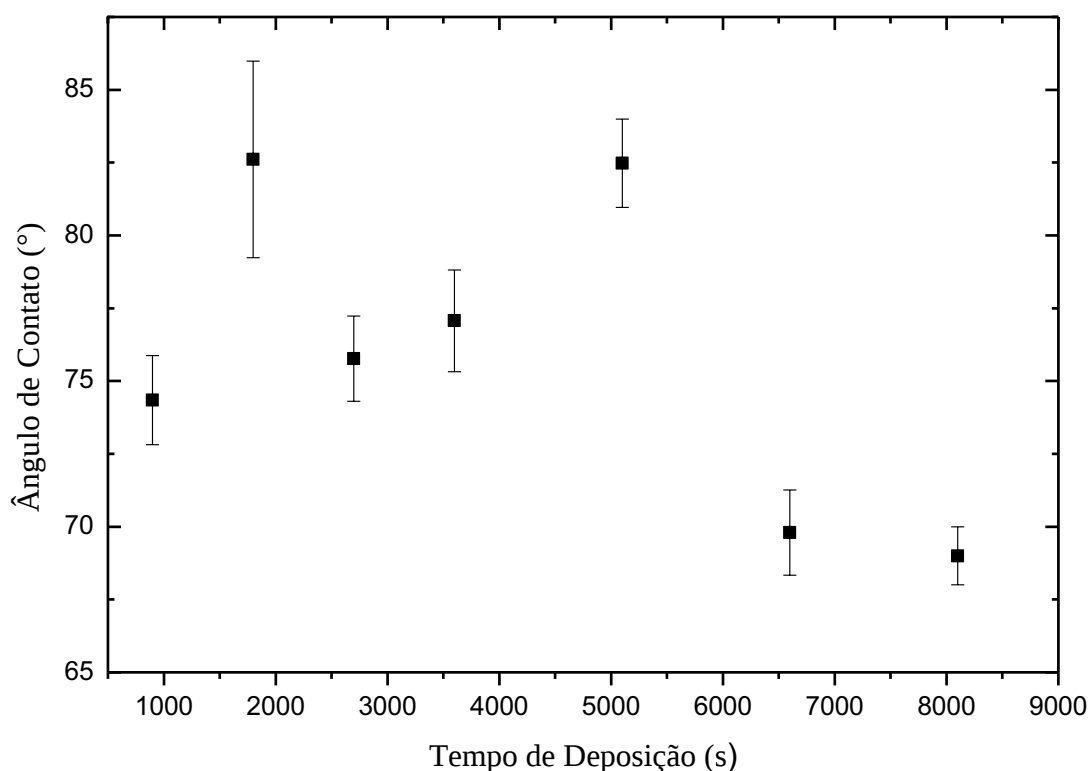


Figura 5.4.4: Ângulo de contato dos filmes em função do tempo de deposição.

Todos os filmes apresentam ângulo de contato abaixo de 90° , ou seja, são hidrofílicos. Entretanto, a receptividade à água é apenas moderada, uma vez que valores tão altos quanto 82° foram obtidos. Por outro lado, valores mais reduzidos de θ foram encontrados para os filmes depositados com os maiores t . Podendo ser explicado pelo fato da análise de molhabilidade estar relacionada apenas com a superfície, que pode apresentar variação na composição química, quando comparada à composição da parte interior do filme. Esta variação pode ocorrer devido à presença de ligações pendentes na superfície, que podem capturar espécies atmosféricas quando retirado da câmara de vácuo. Deste modo, a variação do meio, como temperatura e umidade tornam-se muito importantes e podem influenciar na captura destas espécies e variar a polaridade da superfície.

O comportamento hidrofílico dos filmes pode ser atribuído à presença de grupos polares na superfície. Conforme detectado por espectroscopia no infravermelho, grupos contendo oxigênio são incorporados na estrutura do material. Tais grupos formam dipolos quando ligados ao carbono e ao hidrogênio, aumentando a polaridade da superfície.

O aspecto das superfícies das amostras sem tratamentos (como recebida) e revestidas pelos filmes depositados em diferentes tempos antes e após os testes de corrosão acelerada em névoa salina (ASTM B117-07a) são apresentados nas Figuras 5.4.5 a 5.4.12.



Figura 5.4.5: (a) Imagem da liga de alumínio 2024 como recebida e após (b) 4 h e (c) 60 h de exposição à névoa salina.

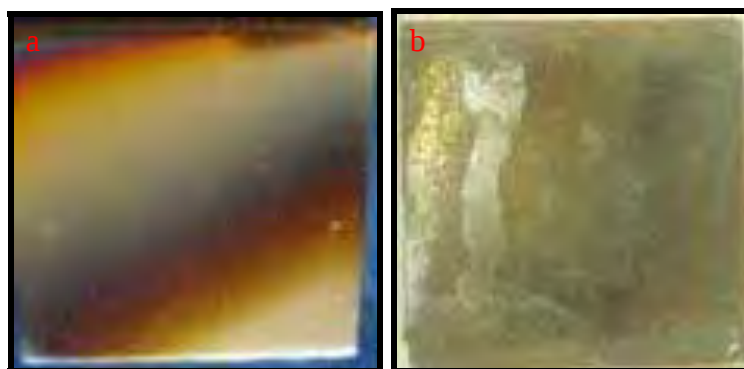


Figura 5.4.6: (a) Imagem do filme depositado por 900 s pela IIDIP e (b) após 60 h de à névoa salina.

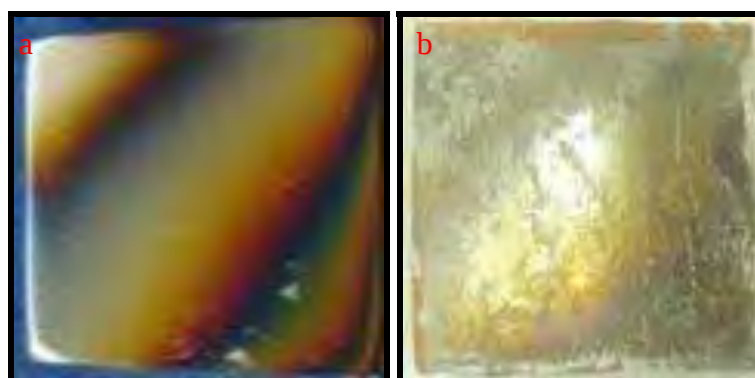


Figura 5.4.7: (a) Imagem do filme depositado por 1800 s pela IIDIP e (b) após 60 h de à névoa salina.

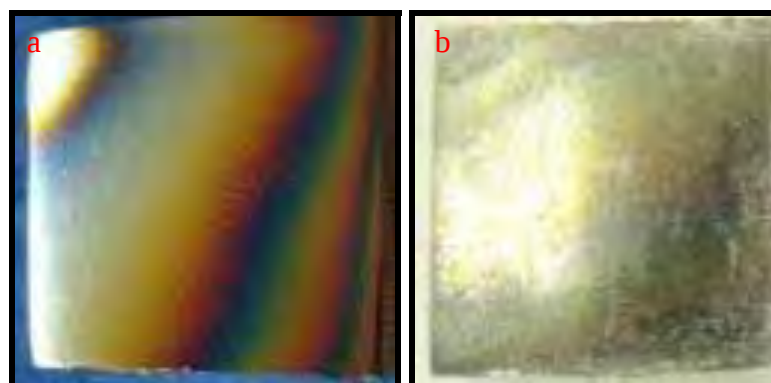


Figura 5.4.8: (a) Imagem do filme depositado por 2700 s pela IIDIP e (b) após 60 h de à névoa salina.

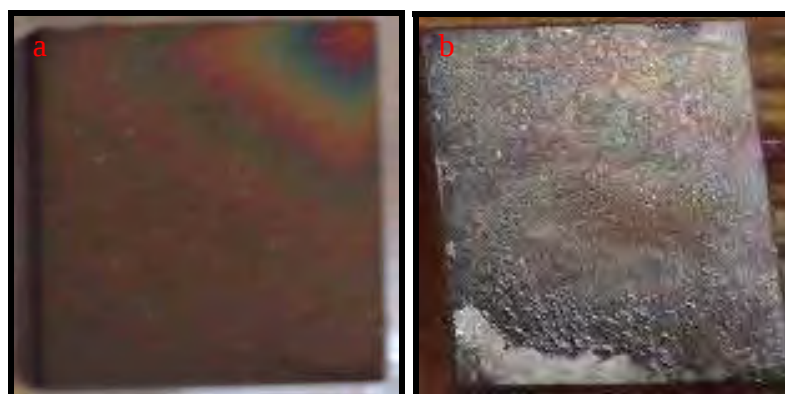


Figura 5.4.9: (a) Imagem do filme depositado por 3600 s pela IIDIP e (b) após 7 h de à névoa salina.

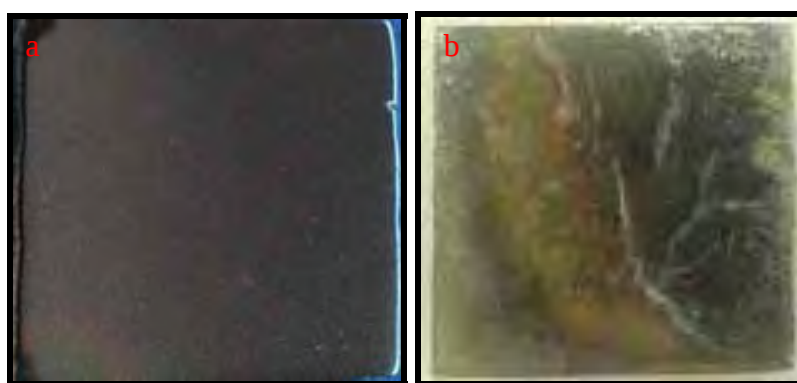


Figura 5.4.10: (a) Imagem do filme depositado por 5100 s pela IIDIP e (b) após 7 h de à névoa salina.

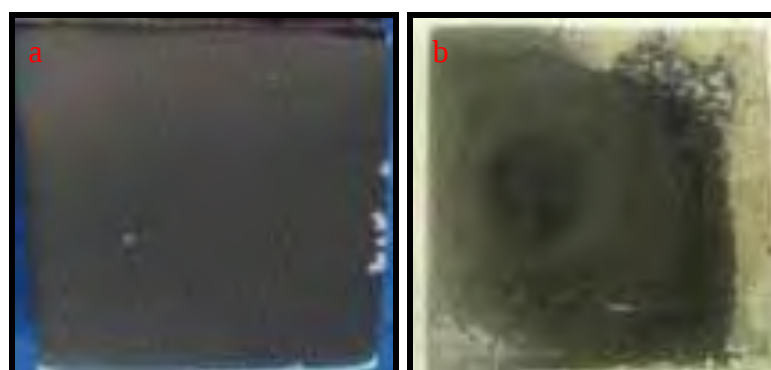


Figura 5.4.11: (a) Imagem do filme depositado por 6600 s pela IIDIP e (b) após 7 h de à névoa salina.

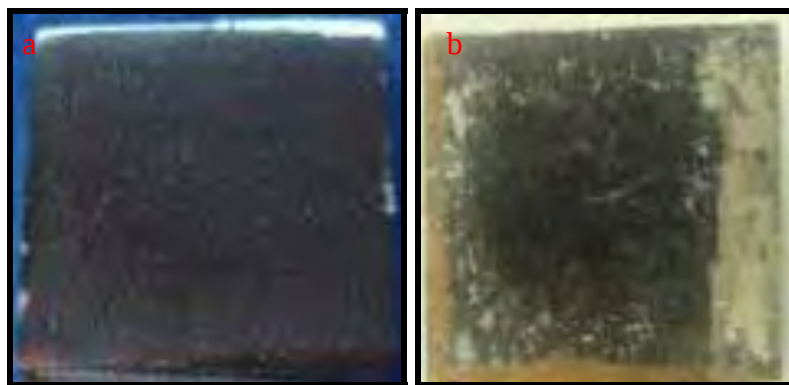


Figura 5.4.12: (a) Imagem do filme depositado por 8100 s pela IIDIP e (b) após 7 h de à névoa salina.

A amostra sem deposição de filme apresentou corrosão acentuada em 4 horas de ensaio. Já as amostras preparadas com tempos entre 900 e 2700 s suportaram até 60 horas nas mesmas condições, sem apresentar o aspecto degradado observado na amostra de referência (sem filme). As amostras com tempos de deposição entre 3600 e 8100 s apresentaram descolamento do filme após 7 h em névoa salina. Embora as amostras ainda não apresentassem sinais de corrosão, os testes foram interrompidos nestes casos.

Portanto, quando se consideram a estabilidade física e propriedades de barreira dos filmes, a amostra preparada por 2700 s foi a que apresentou os melhores resultados. Com relação à amostra de referência, tal recobrimento produziu aumento de 15 vezes na resistência a corrosão da liga de alumínio 2024.

A resistência à corrosão das amostras também foi avaliada através de dados obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A Figura 5.4.13 ilustra os Diagramas de Bode $|Z|$ e Bode Fase obtidos nestes ensaios a partir de dois pontos de uma mesma amostra nomeados como *a* e *b*.

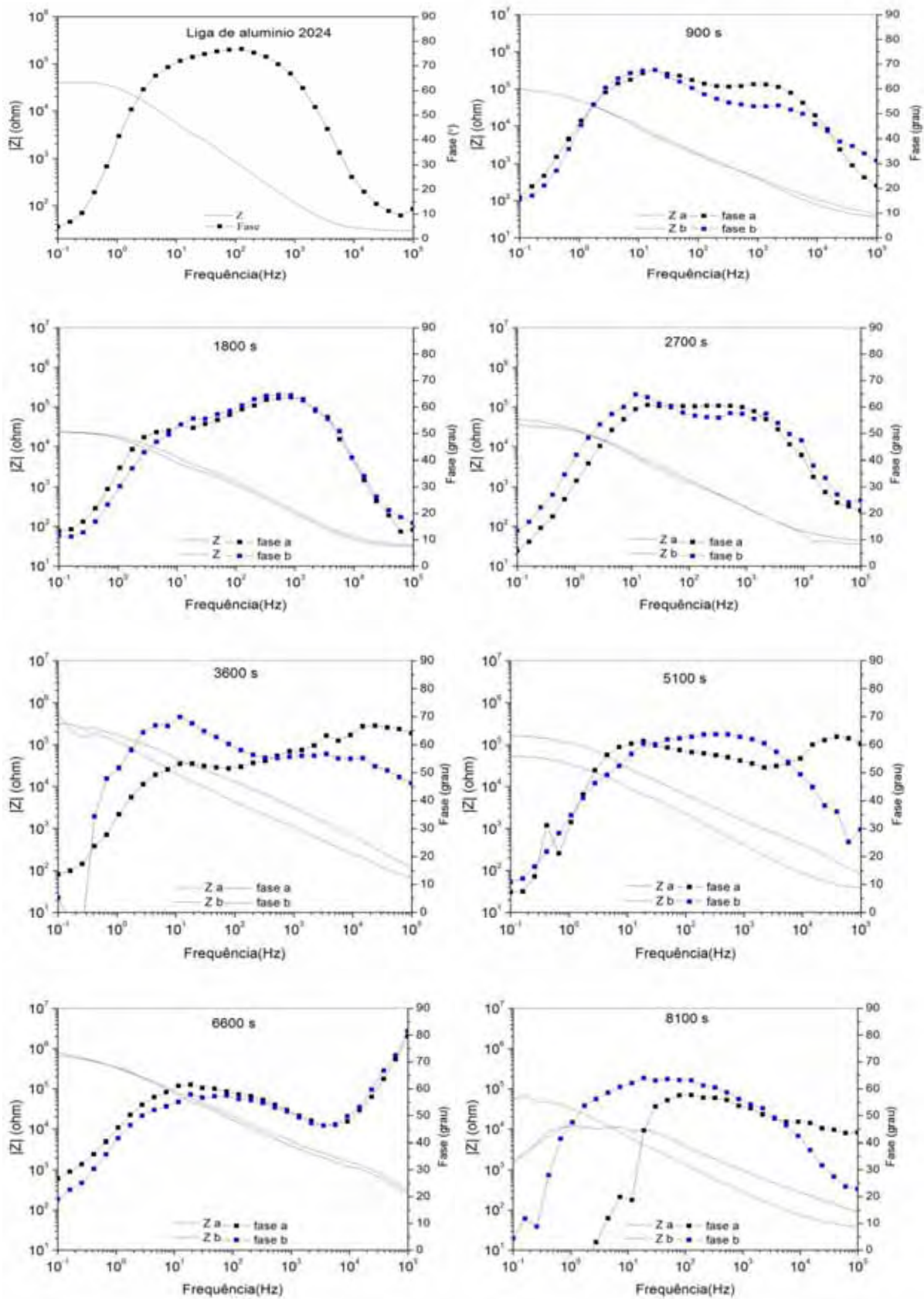


Figura 5.4.13: Diagrama de Bode $|Z|$ e Diagrama de Bode Fase das amostras como recebida e com revestimentos a plasma preparados com diferentes tempos de deposição (900 s a 8100 s), a partir de acetileno e argônio.

De acordo com os diagramas de Bode Fase, nota-se que na liga não tratada o ângulo de fase (θ) cresce com o aumento da frequência do sinal aplicado, mas volta a cair para frequências maiores que $1,2 \times 10^2$ Hz, formando uma concavidade. Quando o filme é depositado, há mudança significativa neste comportamento: todas as amostras passam a apresentar mais de uma concavidade na curva de fase. Em frequências altas, a concavidade indica que estão ocorrendo reações entre o eletrólito e o filme. Já a segunda concavidade, em frequência inferior à da primeira, indica que o eletrólito já começa a estabelecer reações com a liga. Entretanto, isso não quer dizer que as reações com o filme já cessaram.

Todos os filmes apresentaram um aumento no valor da Fase para a frequência de 10^5 Hz, quando comparado com o da liga de alumínio 2024 sem a deposição de filme. Esse aumento indica que a presença dos filmes atribui um maior caráter capacitivo às amostras em relação ao da liga sem deposição. Os filmes com o comportamento mais capacitivo foram os depositados com os tempos de 3600, 5100 e 6600 s, pois apresentaram os maiores valores de fase. Já os filmes depositados em 900, 1800, 2700 e 8100 s apresentaram valores de fase muito próximos ao da liga sem deposição de filme. A pequena ou praticamente nenhuma interferência do filme no ângulo de fase destas amostras também pode ser atribuído à presença de descontinuidades.

Os valores de impedância determinados em baixas frequências (10^{-1} Hz) são utilizados para caracterizar as propriedades de barreira contra a corrosão do material através resistência total, R_t (soma da resistência do filme, da resistência à polarização e da resistência do eletrólito). De acordo com a curva do módulo de impedância, a R_t da liga de alumínio não tratada é de $3,9 \times 10^4 \Omega$. A Figura 5.4.14 ilustra o comportamento da resistência total das amostras em função do tempo de deposição dos filmes. Os filmes depositados com 1800, 2700 e 8100 s apresentam R_t muito próximo ao da liga. Já os preparados por 900, 3600, 5100 e 6600 s apresentaram R_t maior que o da liga, comportando-se como uma camada protetiva

para o substrato. O comportamento capacitivo dos filmes também acompanhou o caráter protetivo dos filmes analisados pela R_t , exceto pelo filme preparado com 900 s. Embora tenha apresentado um comportamento do ângulo de fase muito próximo da liga, sua R_t apresentou um aumento de aproximadamente 3 vezes quando comparado a liga revestida. A amostra que apresentou o melhor desempenho (6600 s) resultou em valor de R_t 20 vezes maior que o da liga não revestida.

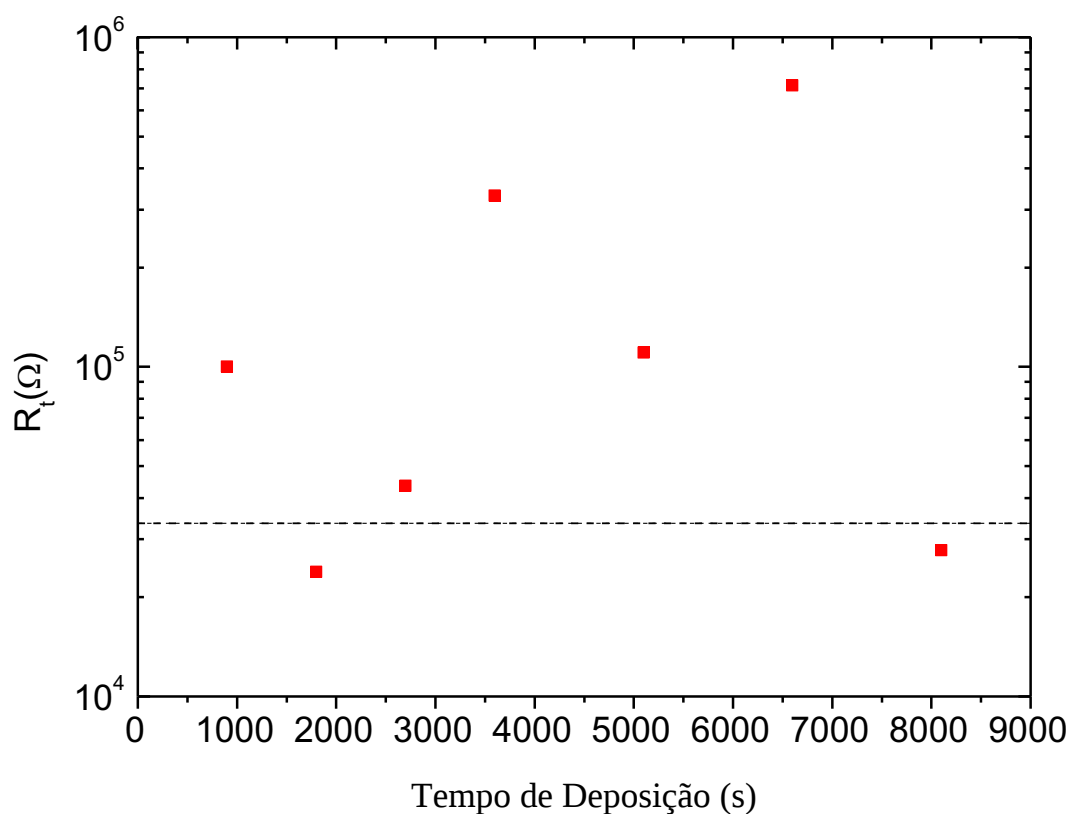


Figura 5.4.14: Comportamento dos valores de resistência total em função do tempo de deposição dos filmes depositados a partir de acetileno diluído em argônio pela IIDIP. A linha tracejada corresponde à liga 2024 polida.

Como a estrutura química dos filmes não se altera sensivelmente com o tempo de deposição, as variações observadas em R_t não podem ser associadas a este fator. Outro

parâmetro relevante em processos de corrosão é a espessura da camada protetiva. Comparando-se as tendências apresentadas pela espessura dos filmes com os de resistência total, nota-se não haver correlação direta entre tais parâmetros. Enquanto há crescimento progressivo na espessura com t , ocorrem inversões de tendências em R_t em intervalos de tempos consecutivos (Fig.5.4.14). O melhor desempenho frente à corrosão não foi associado ao filme mais espesso nem o pior à camada mais fina. Portanto, pode-se dizer que outros fatores afetam os resultados observados na Figura 5.4.14, como descontinuidades na estrutura e poros de tamanhos diversos atribuídos ao particulado formado durante o processo de deposição.

Em filmes de carbono amorfo hidrogenado o aumento da espessura da camada depositada promove crescimento na tensão interna¹⁸. Falhas são prováveis de ocorrer em pontos específicos da estrutura quando a tensão interna torna-se maior que a força que mantém a estrutura coesa ou a que mantém o filme conectado ao substrato. Nestas situações falhas como descolamentos, trincas, rachaduras e enrugamentos podem ocorrer de forma espontânea. Quando o material é submetido a condições severas, como nos testes de corrosão, processos detrimenais são ainda mais estimulados, interferindo nas propriedades de barreira do filme. Além da estrutura do filme este fenômeno é dependente das condições da superfície antes da deposição, que incluem a limpeza, a presença de óxidos e de diferentes fases.

Outro fator que também pode contribuir efetivamente para os resultados observados na Figura 5.4.14 são as descontinuidades apresentadas pelos filmes devido a formação de particulados (pó) na fase plasma. No processo de deposição de filmes em plasmas contendo acetileno é bastante comum se observar a formação de particulados na fase plasma⁷⁶. A incorporação de aglomerados na estrutura do material pode gerar poros de dimensões e formas diversas que atuam como pontos por onde há permeação de espécies oxidativas para a interface filme/metal. Nos filmes depositados neste trabalho, a formação de

poeira durante a deposição foi de fato observada, principalmente para os maiores tempos de deposição.

Através do diagrama de Bode $|Z|$ também é possível obter a capacitância total das amostras, C_t . De acordo com o modelo proposto por Mansfeld⁵³, C_t pode ser calculada através da extrapolação da curva de $|Z|$ em médias frequências (10^1 a 10^3 Hz) até baixas frequências (ilustrado na Figura 4.3.2b). É importante lembrar que a C_t pode ser dada pelo inverso de R_t devido $|Z|$ ser independente da frequência em baixas e altas frequências⁴⁹. A Figura 5.4.15 mostra o comportamento da capacitância total em função do tempo de deposição. Nota-se que C_t apresenta tendência exatamente contrária à observada para R_t nas diferentes faixas de tempo analisadas. Enquanto os filmes que foram depositados com tempos entre 900 e 2700 s apresentaram valores de C_t muito próximos ou maiores que o da liga, aqueles preparados nos intervalos entre 3600 e 6600 s resultaram em capacitâncias menores que a da amostra padrão. Para o filme preparado com o maior tempo de deposição há inversão brusca na tendência de C_t que assume valores próximos ao da liga não revestida, assim como ocorreu para R_t , indicando que o filme, neste caso, não fornece proteção à liga.

Como a melhor barreira protetiva contra a corrosão deve apresentar o menor valor de capacitância⁷⁷, o filme que apresentou o melhor resultado foi o depositado com 6600 s no qual foi observada queda de cerca de uma ordem de grandeza neste parâmetro com respeito ao da liga pólida. O comportamento da C_t dos filmes acompanha a tendência apresentada pelos ângulos de fase. Sendo que o filme mais protetivo, portanto com o menor valor de C_t e o maior valor de R_t , foi o que apresentou o maior ângulo de fase, confirmando o seu melhor desempenho.

Assim, a interpretação destes resultados se baseia nos mesmos conceitos utilizados para a interpretação de R_t : tanto a espessura quanto a estrutura dos filmes afetam o comportamento de C_t , mas como a uniformidade do material pode ser alterada dependendo

dos valores de espessura, ou seja, do tempo de deposição, estes fatores não podem ser considerados isoladamente. Defeitos como poros e pontos de descolamento afetarão dos valores de C_t e de R_t . Resultados otimizados dependem da combinação de todos estes parâmetros.

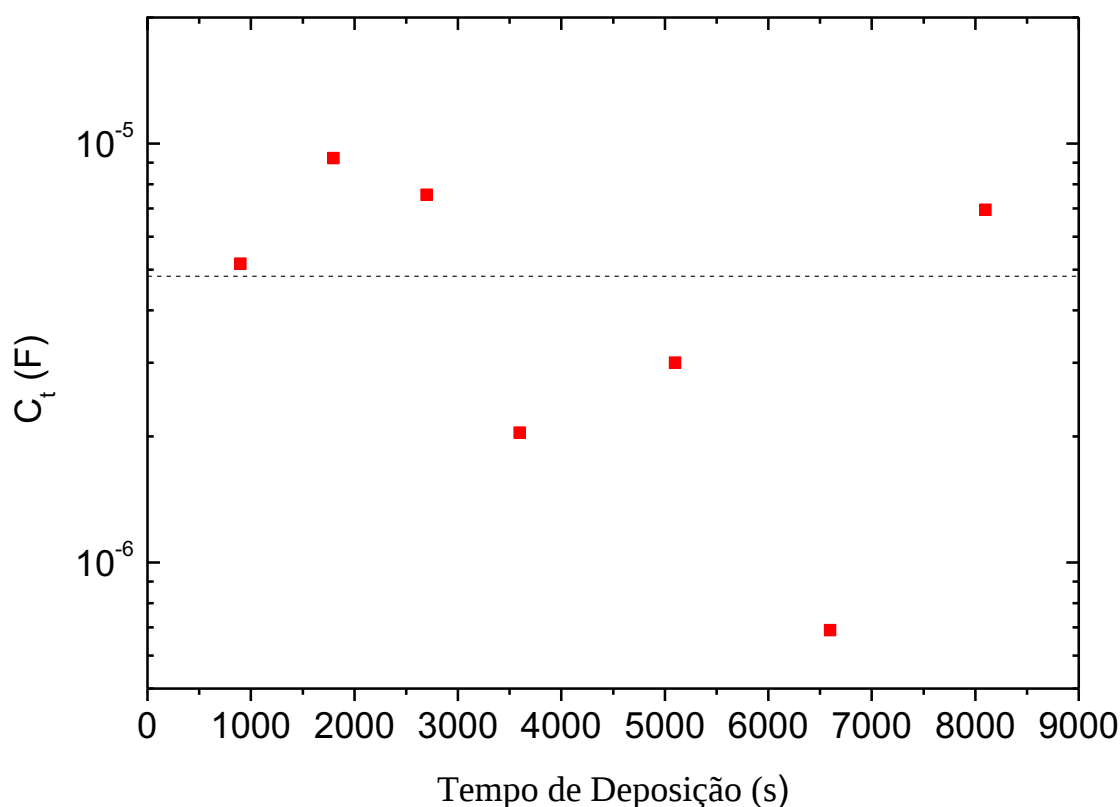


Figura 5.4.15: Capacitância total em função do tempo de deposição dos filmes a partir de acetileno diluído em argônio por IIDIP. A linha tracejada corresponde à liga 2024 polida.

A Figura 5.4.16 apresenta as curvas de polarização das amostras investigadas neste trabalho. Nota-se que a região catódica apresenta o comportamento normalmente observado em resultados obtidos neste tipo de teste, enquanto a anódica apresenta descontinuidades que podem estar relacionadas com a passivação e repassivação da liga de alumínio 2024. Desta forma, somente a região catódica foi utilizada para a extrapolação de

Tafel⁷⁷. Os resultados obtidos para o potencial de corrosão (E_{corr}) são apresentados na Figura 5.4.17 em função de t .

Nota-se nos resultados da Figura 5.4.17 que muito embora E_{corr} sofra inversões sucessivas de tendência com o aumento do tempo de deposição, isto ocorre em uma faixa de valores relativamente reduzida (-0,63 a -0,57 V). De uma forma geral, pode-se dizer que todos os filmes apresentaram potenciais de corrosão próximos ou inferiores ao da liga de alumínio 2024 (-0,5750), ou seja, a maioria dos filmes apresentam um potencial mais ativo em relação ao da liga. A pequena variação do E_{corr} indica que, de fato, o tempo de deposição não afeta de forma significativa a estrutura química dos filmes, corroborando a interpretação já proposta para os espectros de infravermelho dos filmes.

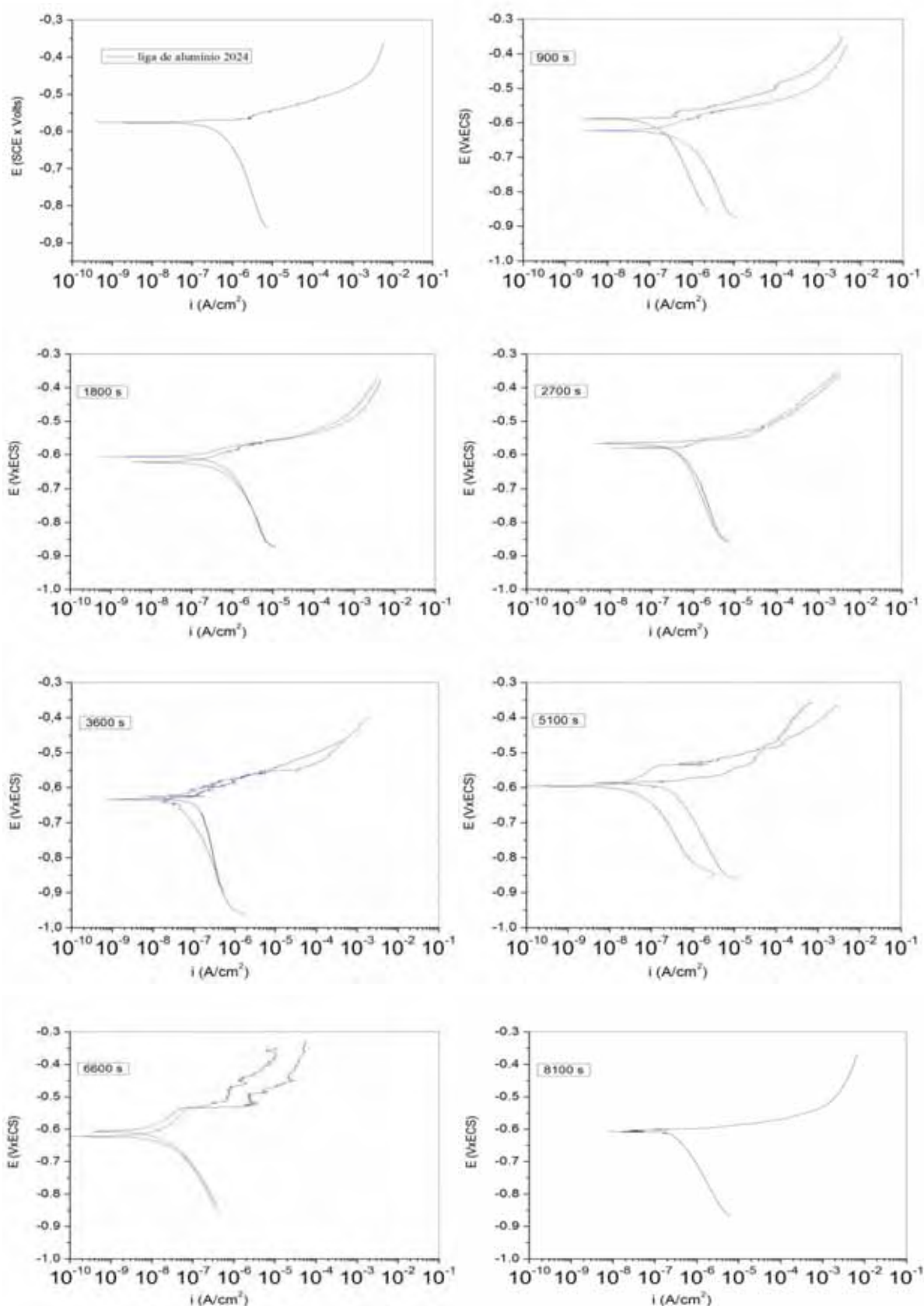


Figura 5.4.16: Curvas de polarização dos filmes preparados em plasmas de misturas de acetileno e argônio com pressão de 10,3 Pa, potência de 200 W e tempos de deposição de 900 a 8100 s. A deposição ocorreu mediante bombardeamento iônico polarizando-se as amostras com pulsos de 2400 V e 30 μ s de duração.

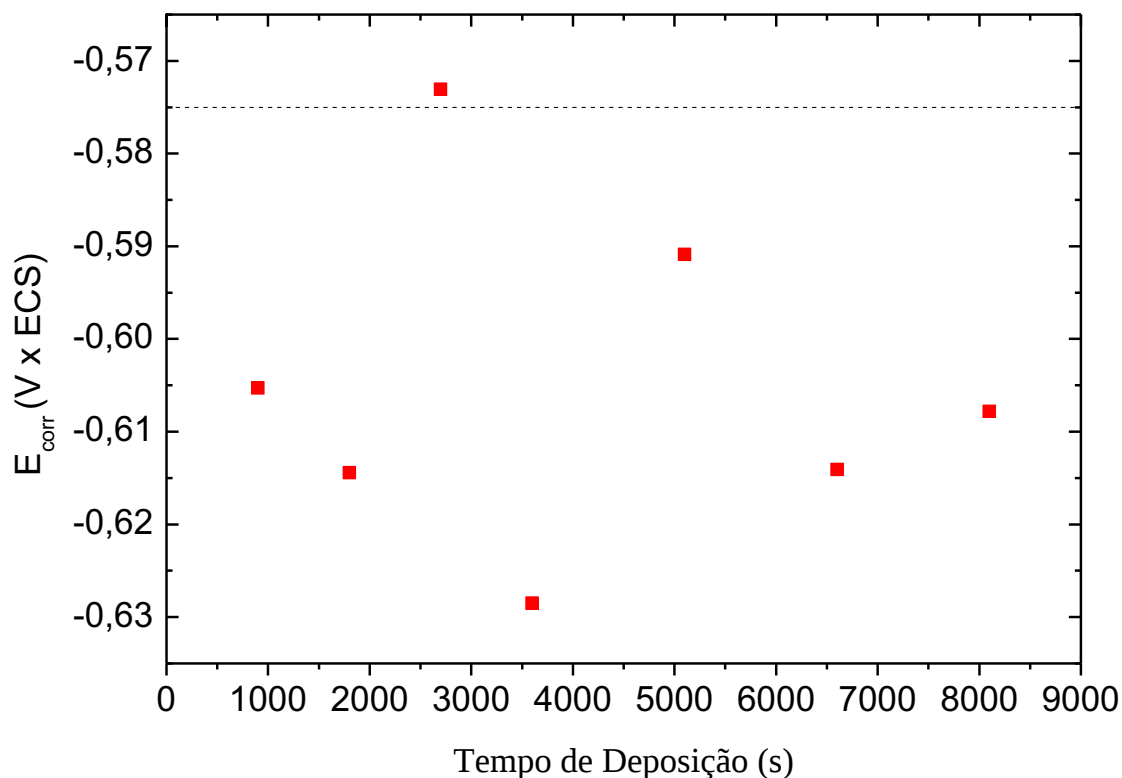
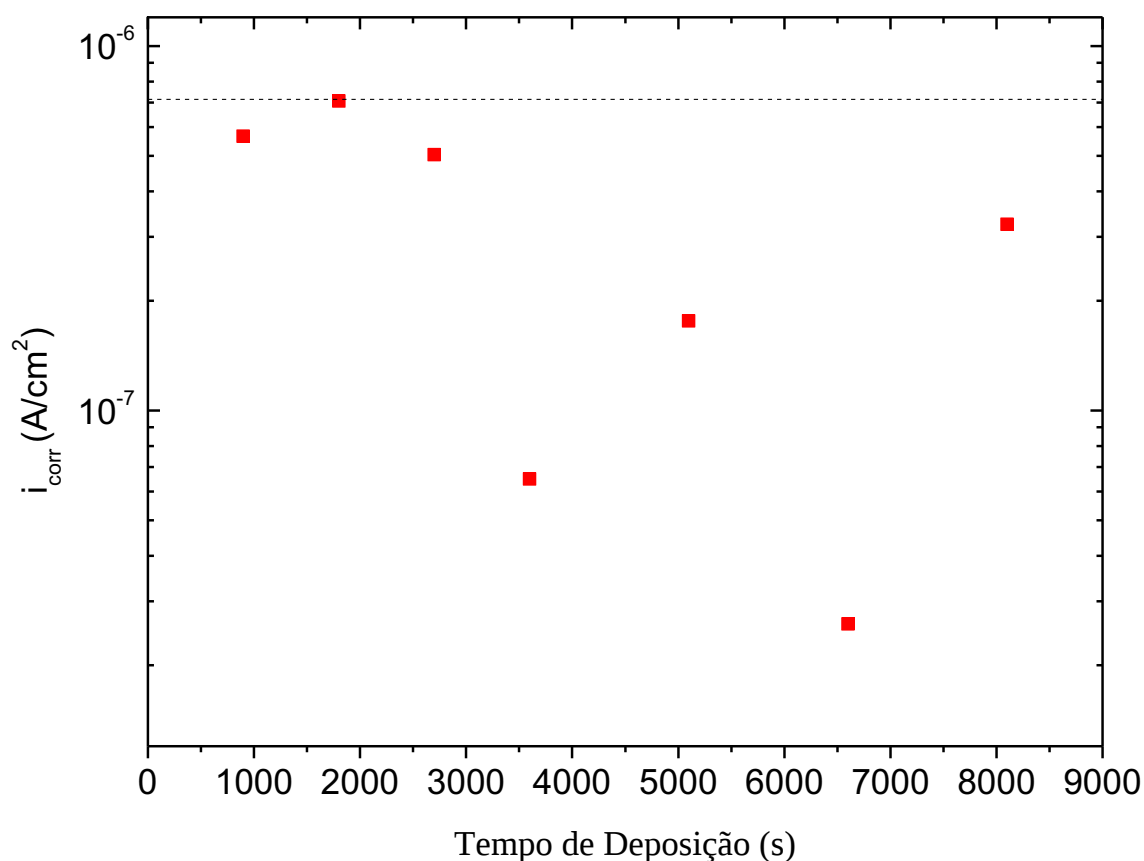


Figura 5.4.17: Potencial de corrosão (E_{corr}) em função do tempo de deposição dos filmes preparados a partir de plasmas de misturas de acetileno e argônio por IIDIP. A linha tracejada corresponde à liga 2024 polida.

A Figura 5.4.18 apresenta os valores da corrente de corrosão (i_{corr}) em função do tempo de deposição dos filmes. O comportamento da i_{corr} com t segue exatamente a mesma tendência obtida para C_t (Figura 5.4.15). As amostras preparadas por 900, 1800 e 2700 s apresentaram corrente de corrosão muito próxima à da liga enquanto as depositadas por 3600, 5100 e 6600 s valores reduzidos com relação ao da amostra padrão. Para o maior tempo de deposição empregado, todavia, há inversão abrupta na i_{corr} que tende para valores próximos ao da liga.



5.4.18: Densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) em função do tempo de deposição dos filmes em plasmas de misturas de acetileno e argônio por IIDIP. A linha tracejada corresponde à liga 2024 polida.

Como o valor de i_{corr} está associado à passagem de espécies responsáveis pela corrosão através da camada protetiva, quanto menor a i_{corr} maior o caráter protetivo do filme. Desta forma, a amostra mais resistente à corrosão foi a que recebeu o filme depositado por 6600 s, que apresentou i_{corr} mais de 35 vezes menor que o da liga.

A partir dos resultados obtidos nos testes de polarização pode-se assumir que o mecanismo de proteção dos filmes depositados nas condições aqui empregadas é baseado na barreira à permeação de espécies corrosivas e não na passivação da superfície metálica, uma vez que a maioria dos filmes são mais ativos que a própria liga. É interessante mencionar ainda a boa concordância entre os resultados obtidos por R_t , C_t , ângulo de fase e i_{corr} . Muito

embora estes parâmetros apresentem interdependência entre si, foram obtidos a partir de métodos e modelos completamente diferentes.

De modo a avaliar o efeito do processo de corrosão no aspecto superficial e analisar a composição química do substrato, foi adquirida imagem de microscopia eletrônica de varredura juntamente com espectros de energia dispersiva da liga AA2024, apresentados na Figura 5.4.19.

Nota-se que a liga metálica é constituída por uma matriz uniforme (região C) com inclusões caracterizadas por regiões escuras (A) e claras (B). Enquanto a primeira é composta em sua maioria por Si e O, a segunda representa fases ricas em Cu características da liga.

Nas Figuras 5.4.13 a 5.4.19 são apresentados os resultados para as amostras que receberam os filmes com diferentes tempos de deposição. Nestes casos, os espectros EDS foram adquiridos nas regiões mais comprometidas pela corrosão. Segundo os espectros das diferentes regiões, a liga possui carbono como impureza, ou seja, uma análise semi-quantitativa dos filmes ficaria prejudicada, uma vez que os mesmos são finos e a energia do feixe é suficiente para que este alcance o substrato. Desta forma, os espectros obtidos dos filmes serão analisados de forma qualitativa.

Avaliando-se as imagens com maiores ampliações, notam-se três diferentes tipos de defeitos. No primeiro deles, caracterizado como região A na Fig. 5.4.20, aparecem domínios onde a camada de filme apresenta descolamento parcial e rachaduras, mas foi preservada na superfície metálica. Pelos espectros de EDS notam-se as presenças de C característicos do filme e elevado teor de O revelando uma área em processo de corrosão, além de Cl e Na incorporados no revestimento durante os ensaios de corrosão. Cu e Al também foram detectados revelando a falta de integridade da camada, sua baixa espessura ou ainda a contaminação com elementos provenientes da liga. Estas regiões representam pontos onde o filme rompeu e não atua mais como barreira contra a permeação de espécies.

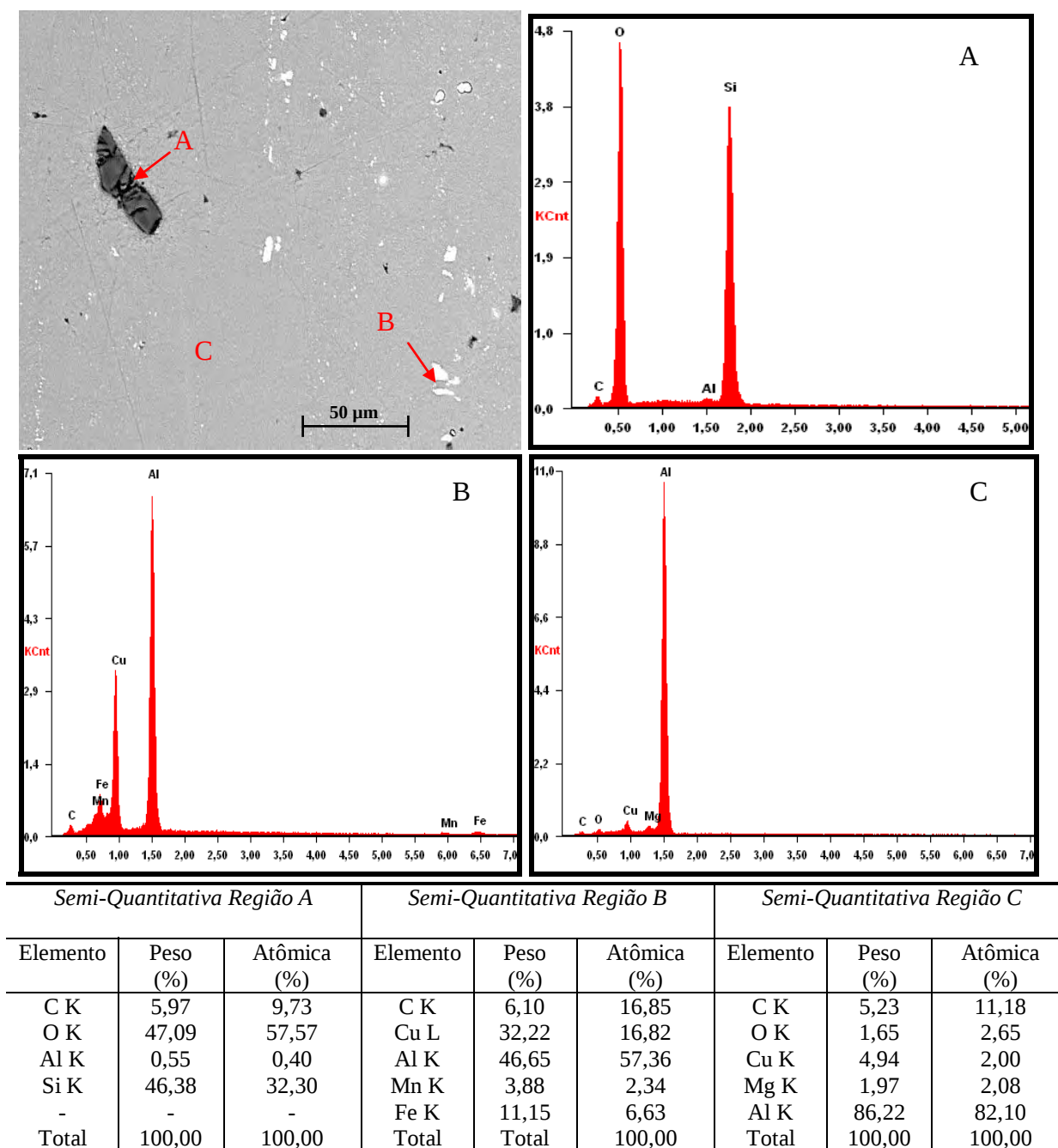


Figura 5.4.19: Micrografia eletrônica de varredura da liga de alumínio 2024. Espectros de energia dispersiva e análise semi-quantitativa das regiões A, B e C.

O segundo tipo de defeito, caracterizado por pontos escuros (região B na Figura 5.4.20), revela a remoção preferencial de material da superfície gerando buracos e evidenciando a corrosão por pites. A composição química deste ponto é praticamente a mesma apresentada pela matriz uniforme da liga (Figura 5.4.19), indicando que houve remoção de material tanto do filme como da liga.

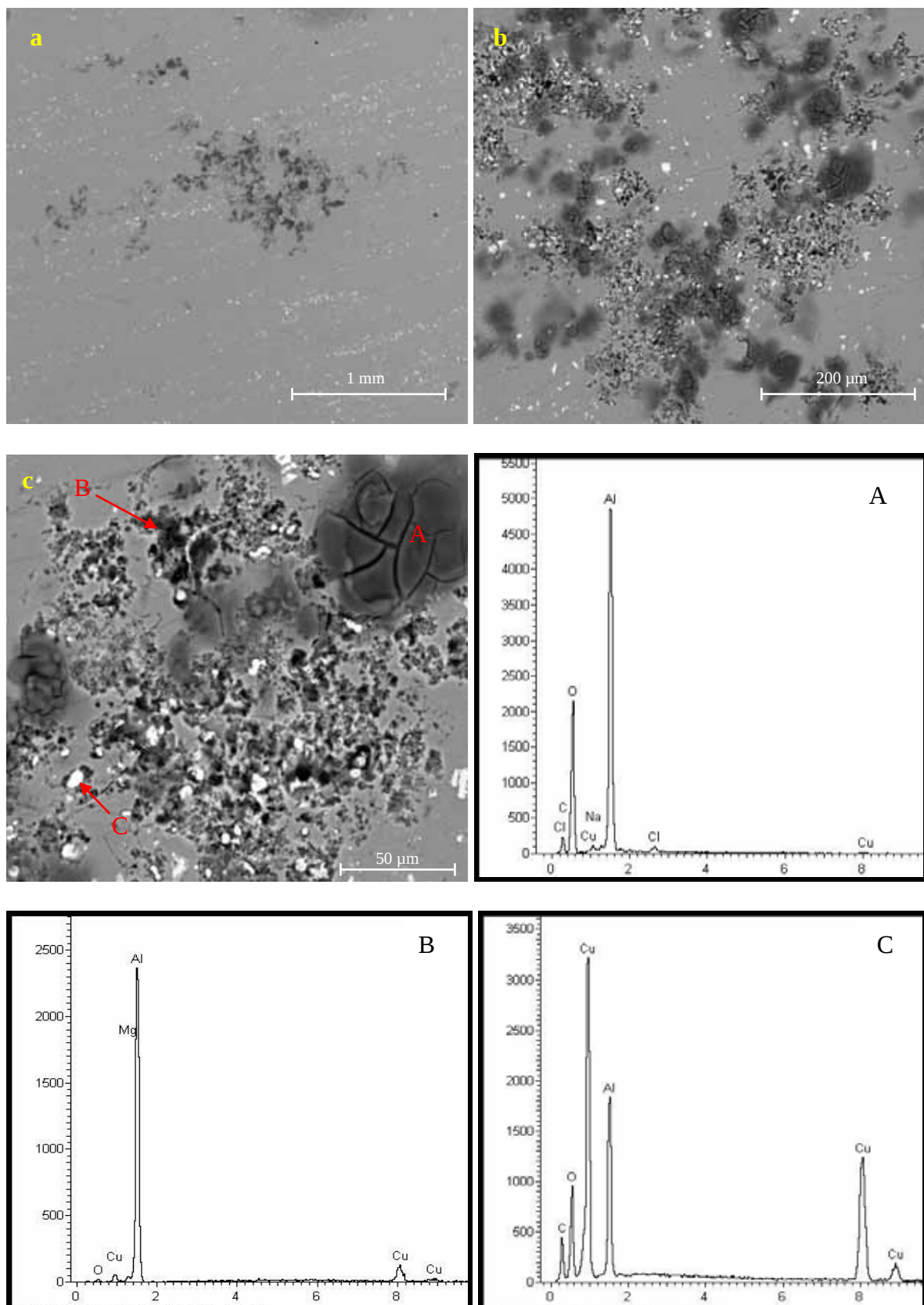


Figura 5.4.20: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 900 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersiva das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

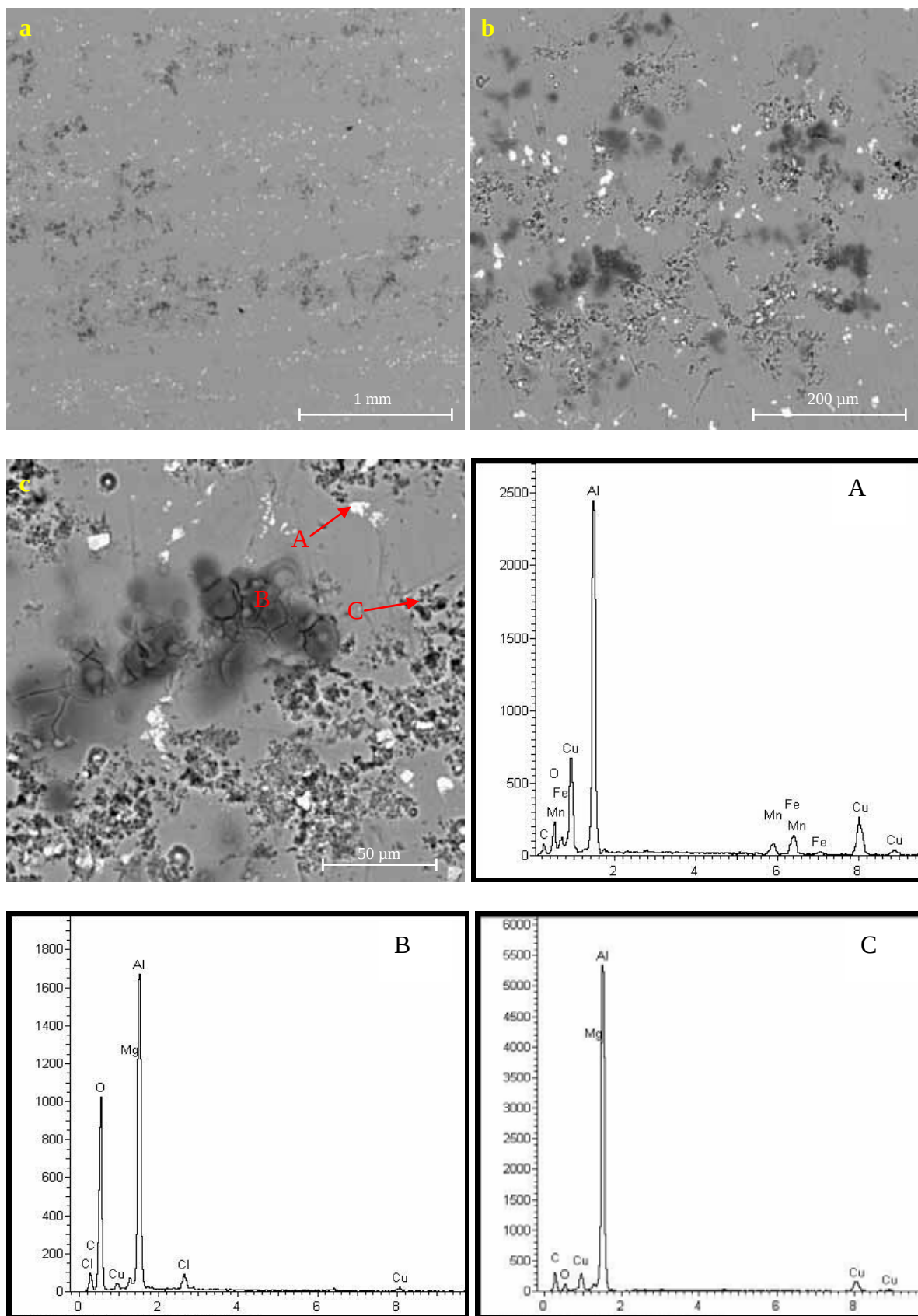


Figura 5.4.21: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 1800 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersiva das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

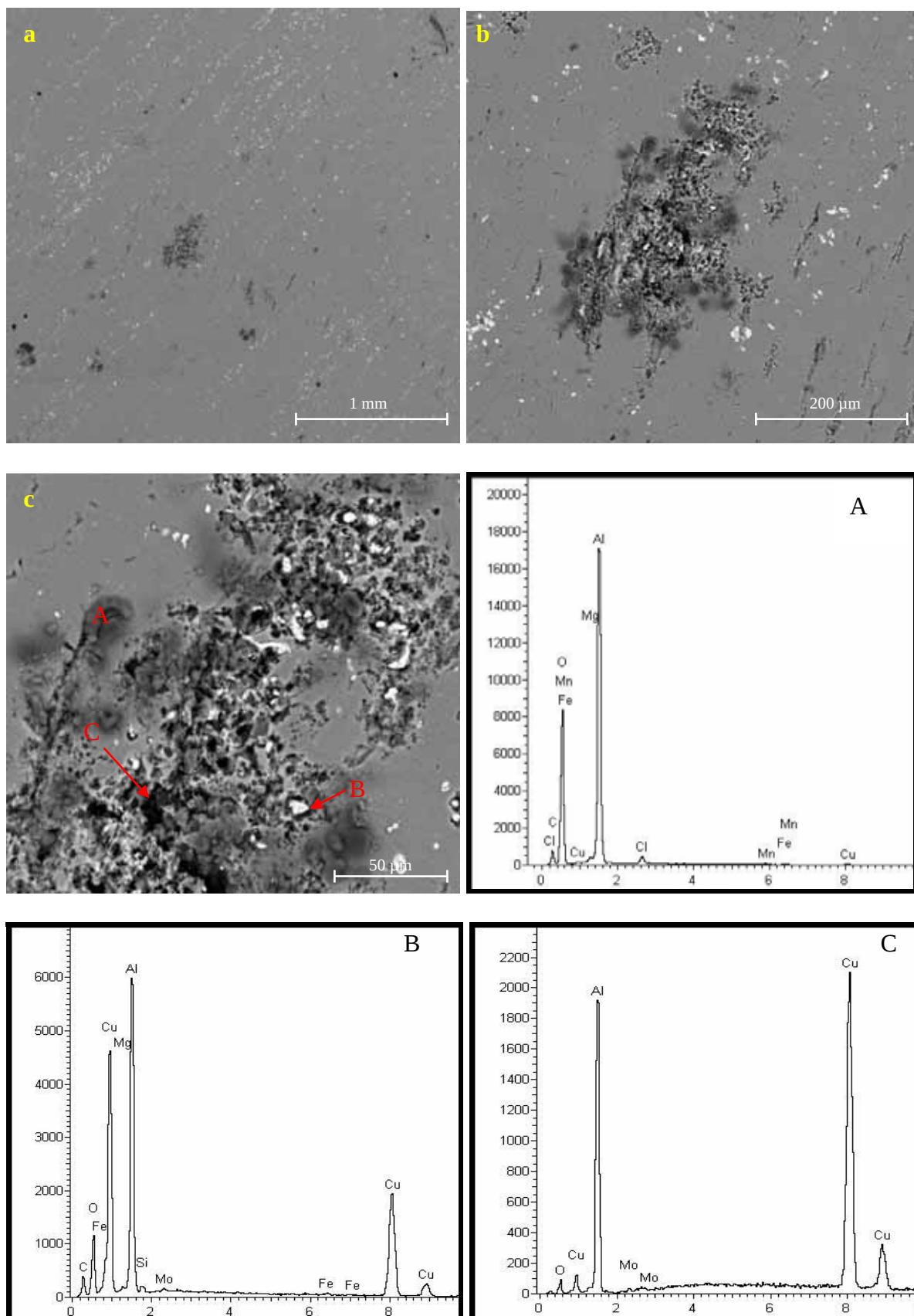


Figura 5.4.22: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 2700 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersivas das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

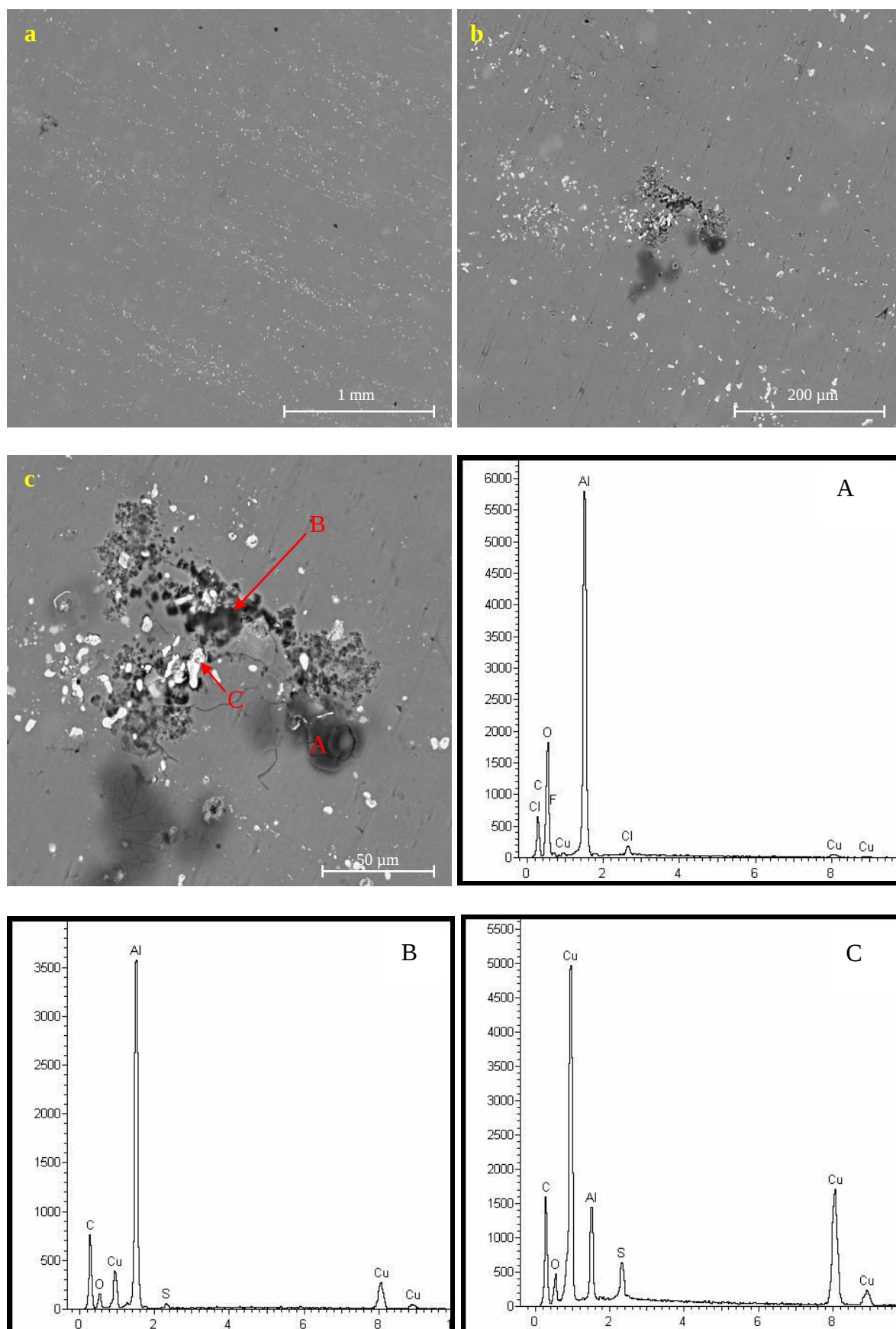


Figura 5.4.23: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 3600 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersiva das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

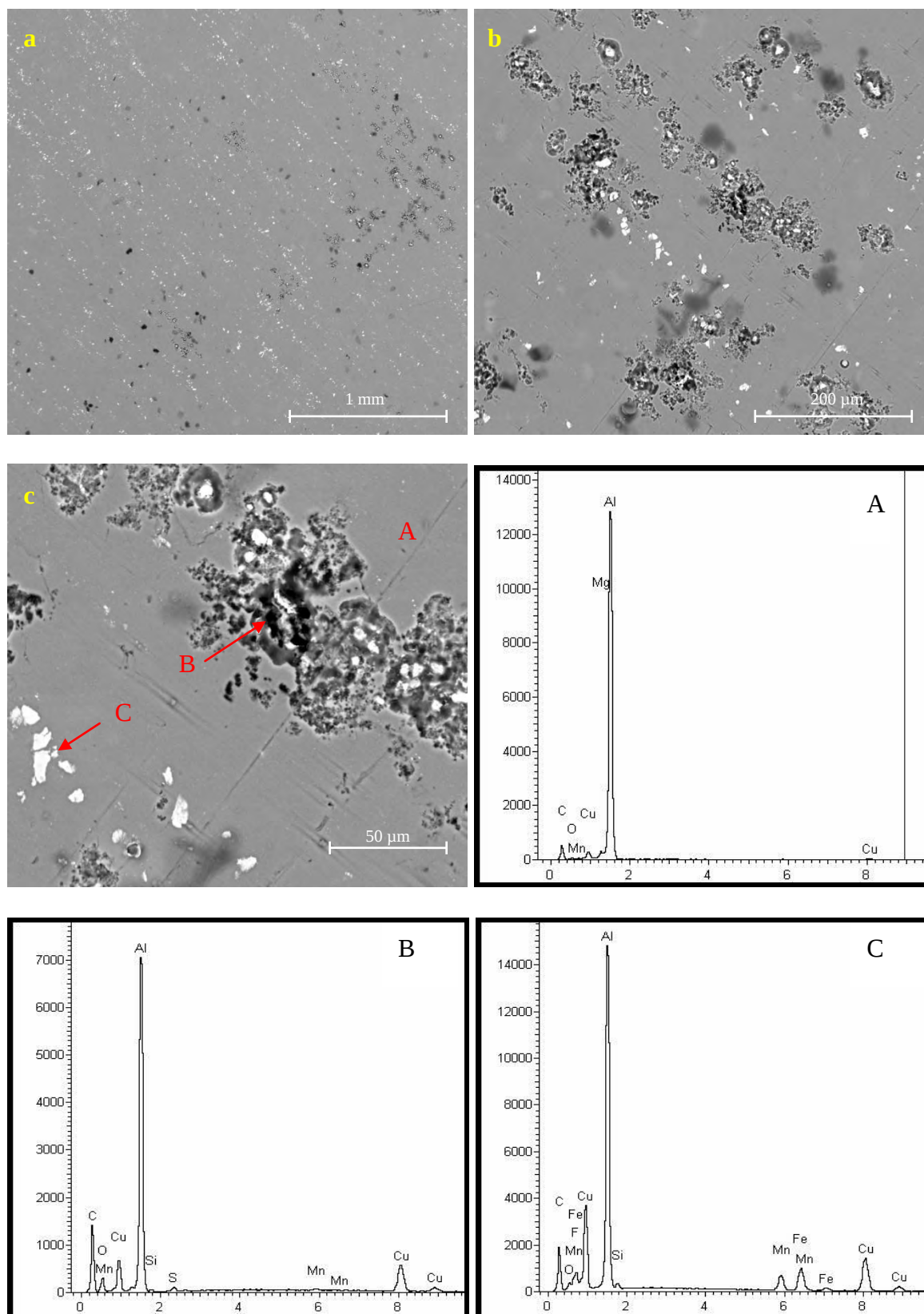


Figura 5.4.24: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 5100 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersiva das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

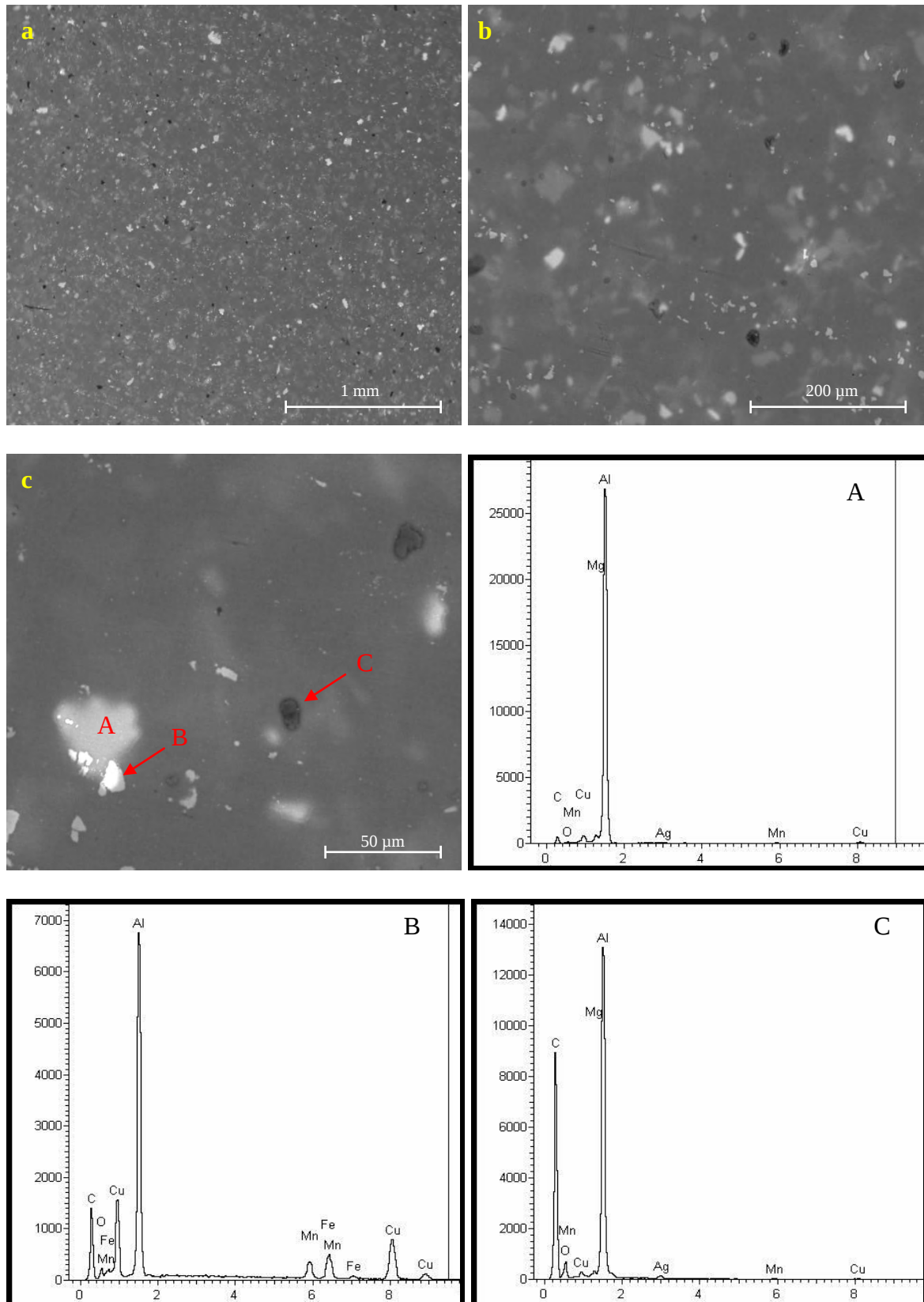


Figura 5.4.25: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 6600 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersiva das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

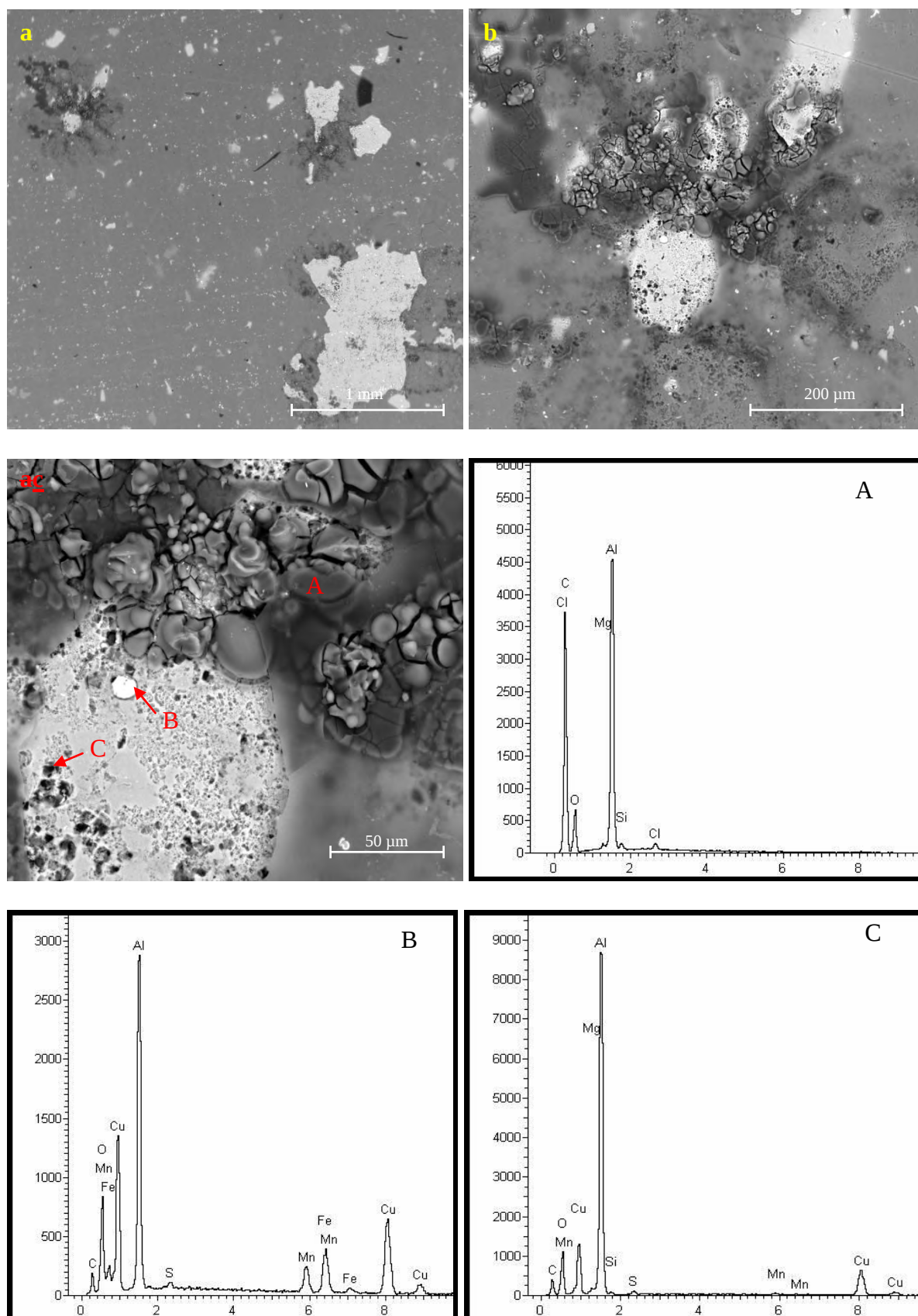


Figura 5.4.26: Imagem da superfície da amostra que recebeu o filme depositado por 8100 s pela IIDIP. Os espectros de energia dispersiva das regiões A, B e C indicadas na imagem também são apresentados.

Por fim devem ser mencionados os pontos claros inseridos em pontos escuros (região C da Figura 5.4.20) que representam as inserções com alto teor de Cu. A análise das imagens permite identificar que nestes defeitos, o processo de corrosão ocorre preferencialmente nos contornos de grão até que os precipitados contendo Cu sejam totalmente removidos, formando buracos. Muito provavelmente, parte dos pontos escuros representados pela região B sejam originados desta forma.

Comparando-se as imagens adquiridas com a menor amplificação, ou seja, aquelas cujas barras de dimensionamento correspondem a 1 mm, nota-se que a frequência do surgimento de pontos defeituosos é maior nas amostras cujos tempos de deposição foram 900, 1800 e 2700 s. É possível notar que a amostra com o filme preparado com $t = 900$ s apresentou áreas com pites de corrosão de forma mais concentrada e áreas aparentemente menos danificadas. Já na liga que recebeu o filme depositado por 1800 s surgiram áreas de corrosão menos condensadas, isto é, mais distribuídas por toda a amostra. O filme preparado por 2700 s apresentou áreas de corrosão concentradas, como na amostra processada por 900 s, porém com menores dimensões que as encontradas nesta última. O pior aspecto superficial foi apresentado pelo filme com t intermediários de 1800 s. Para estes três casos a falha está fortemente, mas não exclusivamente, relacionada com a mais baixa espessura dos revestimentos.

Já nas amostras em que foram depositados filmes por 3600, 5100 e 6600 s, a frequência de pontos danificados é substancialmente diminuída. O pior desempenho deste conjunto foi encontrado na amostra processada em tempos intermediários, ou seja, 5100 s. No filme de 6600 s não foram encontradas regiões comprometidas pela corrosão com fissuras nem pites, como nas outras amostras, evidenciando o seu melhor desempenho diante dos ensaios de impedância e polarização. Os pontos claros nesta superfície correspondem a regiões nas quais a espessura do filme encontrava-se reduzida, mas sem apresentar

características de corrosão. Inclusões escuras são observadas mais freqüentemente nestas três amostras que nas três anteriores e são atribuídas aos particulados adicionados na estrutura dos filmes durante o processo de deposição. Esta interpretação é corroborada pela alta intensidade do pico de C no espectro EDS desta região. Para este conjunto de amostras, a perda de propriedades protetivas do filme deve estar relacionada principalmente com a inclusão de particulados e a tensão interna desenvolvida nos filmes com maiores espessuras.

Por fim, na superfície do filme depositado com o mais longo tempo de deposição (8100 s), a freqüência e dimensão dos defeitos voltam a crescer. A imagem revela áreas delaminadas em várias regiões da amostra, comprometendo a integridade e as propriedades de barreira deste filme. Este comportamento é atribuído ao elevado grau de tensão interna desenvolvido em filmes de carbono amorfo hidrogenado com elevadas espessuras⁷⁸ e também à inclusão de particulados, cuja formação na fase plasma tende a crescer com o tempo de deposição.

Então, comparando-se os resultados obtidos por MEV e EDS com os de impedância e polarização, nota-se haver tendências bem definidas nas propriedades avaliadas em função da classificação das amostras em três diferentes grupos: as que apresentaram mais baixa espessura (900, 1800 e 2700 s), espessuras intermediárias (3600, 5100 e 6600 s) e elevadas espessuras (8100 s). Por exemplo, o conjunto de filmes que apresentou menores valores de espessura possuíam baixos valores de R_t , altos de C_t e de i_{corr} , consistentes com uma menor resistência à corrosão e, portanto, com uma superfície mais danificada. Esta excelente concordância também é encontrada para as outras duas faixas de espessura. Portanto, o tempo de deposição apresenta-se como um fator decisivo no desempenho de camadas protetivas sintetizadas a plasma, não somente por afetar a espessura destas camadas, mas também sua tensão interna e incorporação de pó na estrutura do material.

5.5 Filmes Depositados por PECVD a partir de Misturas de Hexametildisiloxano e Oxigênio na Proteção contra a Corrosão da liga de alumínio 2024

Nesta seção são apresentados os resultados das análises realizadas sobre as amostras de alumínio 2024 recobertas com filmes depositados a partir de plasmas de mistura de hexametildisiloxano, HMDSO, e oxigênio, O_2 . Os compostos foram injetados no reator na proporção de 50% de HMDSO e 50% de O_2 de forma que a pressão total alcançou 4,0 Pa. A pressão de fundo do sistema foi de aproximadamente 2,0 Pa. O plasma foi estabelecido aplicando radiofrequência ao eletrodo inferior (porta-amostras) e aterrando-se o superior. O tempo de deposição foi de 3600 s e a potência do sinal de excitação foi variada entre 10 e 80 W. O comportamento dos filmes foi analisado diante do aumento da potência, P , para avaliar o desempenho da proteção proporcionada à liga de alumínio 2024.

A Figura 5.5.1 representa a espessura, h , dos filmes em função de P . De uma forma geral, a espessura cresce com P . Todavia, este crescimento ocorre de forma diferenciada de acordo com a faixa de potência aplicada. Notam-se dois comportamentos distintos: entre 10 e 20 W há um crescimento mais abrupto, e acima de 20 W ele ocorre de forma mais lenta. Em ambos os casos, o crescimento ocorre de forma praticamente linear com a potência.

O aumento da espessura dos filmes pode ser explicado em termos da interdependência entre a atividade do plasma e a potência¹⁶. Aumentando-se a potência e mantendo os demais parâmetros constantes, eleva-se a energia dos elétrons presentes na descarga. A probabilidade de formação de espécies em estados excitados, ionizados e de fragmentos moleculares, cresce como consequência. O plasma torna-se mais ativo devido ao aumento na energia e reatividade de suas espécies, afetando diretamente a taxa de deposição e as propriedades dos filmes. Durante a deposição do filme com potência de 10 W foi

observada experimentalmente a baixa intensidade da luminescência emitida pela descarga quando comparada às demais.

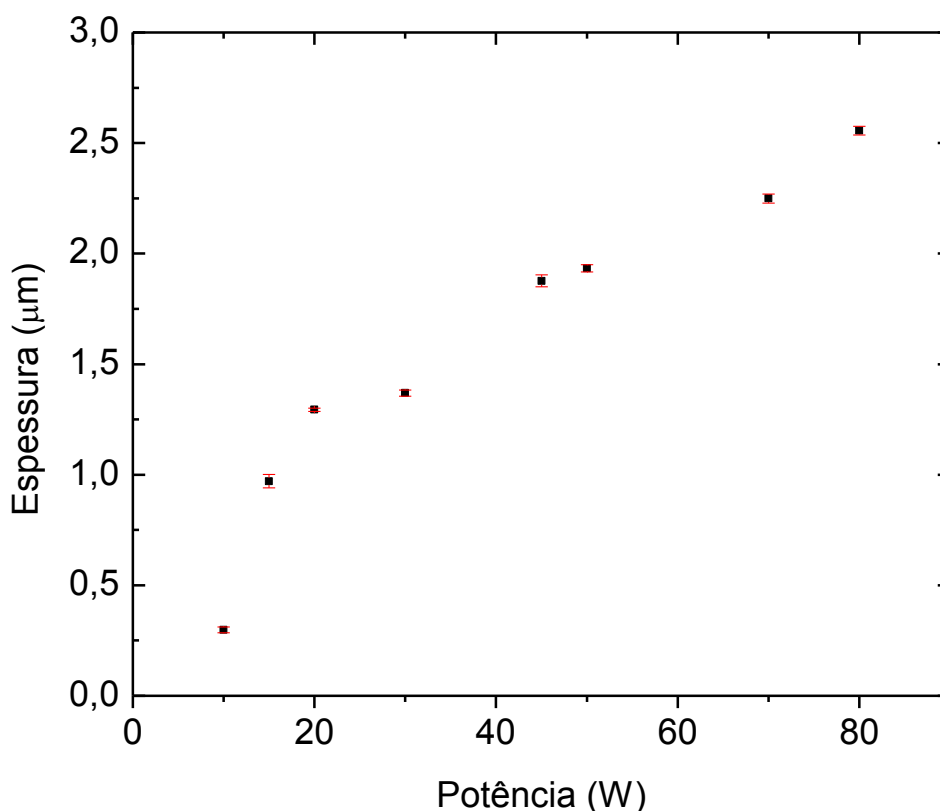


Figura 5.5.1: Espessura dos filmes depositados a partir de plasmas de hexametildisiloxano diluído em oxigênio, variando-se a potência de excitação do plasma.

É interessante mencionar que, filmes tão espessos quanto 2,0 μm foram obtidos com excelente estabilidade física. Entretanto, os filmes com espessuras maiores que 2,0 μm apresentaram poucas horas de estabilidade, descolando-se por completo da extremidade até o centro da amostra. Um fator muito relevante para estabilidade física dos filmes a plasma é a tensão interna, que é elevada com o aumento da espessura¹⁸.

A estrutura química dos filmes foi investigada pela espectroscopia de infravermelho sendo os resultados apresentados na Figura 5.5.2.

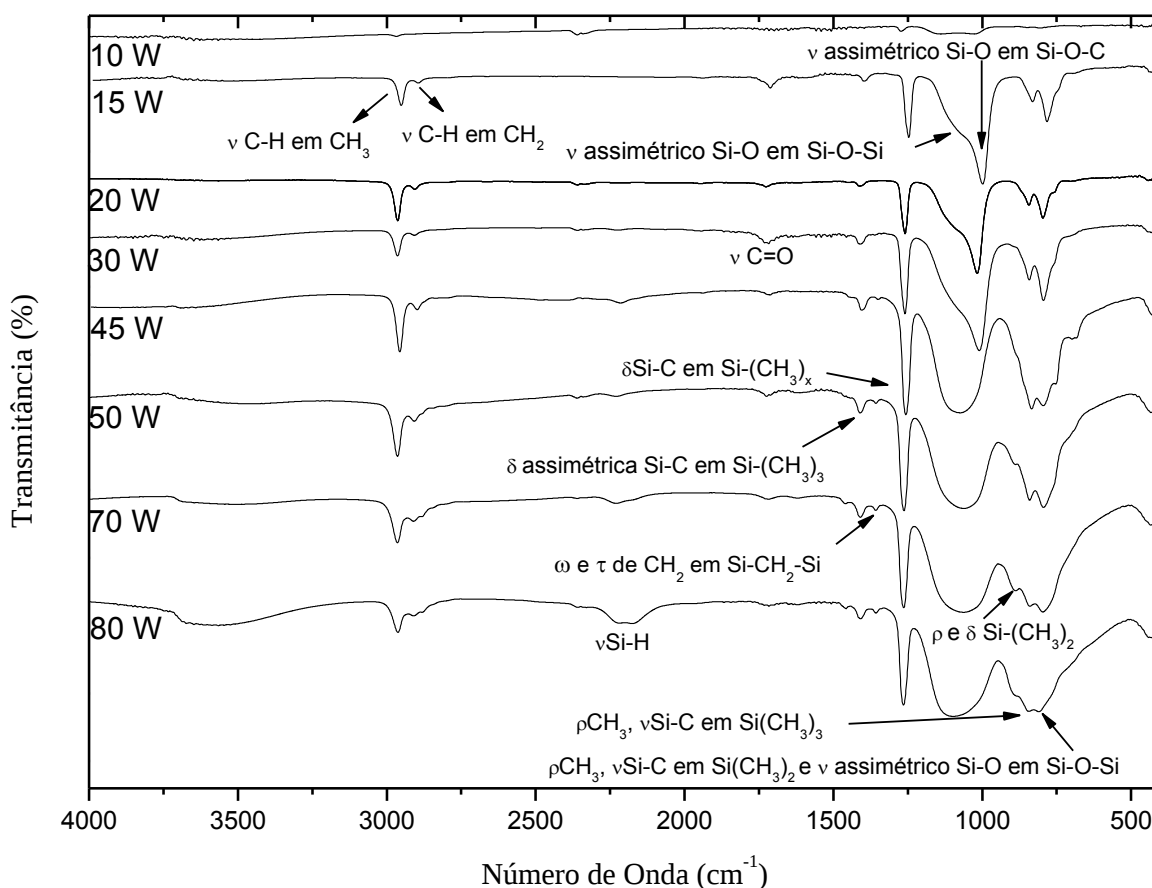


Figura 5.5.2: Espectros de infravermelho dos filmes depositados a partir de plasmas de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com diferentes potências de excitação. Os símbolos ν , δ , ρ , ω e τ significam estiramento, deformação, rotação, balanço e tesoura, respectivamente.

Foram reveladas absorções referentes ao estiramento das ligações de C-H em CH_3 e CH_2 entre 2960 a 2850 cm^{-1} , e de ligações Si-H em 2100 a 2250 cm^{-1} . A absorção atribuída à deformação simétrica de ligações Si-C em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ foi observada em 1262 cm^{-1} . Já a absorção referente à deformação assimétrica de Si-C específica de $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ocorreu em 1409 cm^{-1} e a deformação de Si-C específica de $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ ocorreu 880 cm^{-1} , juntamente com a rotação desta ligação. O estiramento de Si-C destes dois últimos grupos ocorreu na região

790-800 cm^{-1} para $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ e 840 cm^{-1} para $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$. Também ocorre nestes comprimentos de onda, a rotação de CH_3 de cada grupo. No entanto, na região 790-800 cm^{-1} também ocorre o estiramento de ligações Si-O em Si-O, impossibilitando associar a intensidade da banda somente com um grupo. As absorções mais relevantes para caracterizar a parte inorgânica do filme ocorreram em 1080 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico de ligações Si-O em Si-O-Si, seguida por uma absorção em 1030 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico em Si-O-C. Uma absorção atribuída à grupos $-\text{CH}_2$ associada às vibrações de tesoura e balanço em Si- CH_2 -Si foi registrada em 1350 cm^{-1} . Por fim, a fraca absorção em 1710 cm^{-1} é referente a grupos C=O.

Segundo Casserly e Gleason⁷⁹, a região entre 1300 e 1240 cm^{-1} apresenta uma banda de absorção que revela parte da estrutura e indica o grau de entrelaçamento das cadeias do material. Essa banda pode ser decomposta de acordo com as absorções dos grupos M, D e T, que condiz com mono-substituído, di-substituído e tri-substituído, respectivamente. A absorção em 1255 cm^{-1} é atribuída ao grupo M, que contém três grupos metil ligados ao silício, SiR_3 , correspondendo a um grupo terminal de cadeia. Já a absorção em 1265 cm^{-1} é referente ao grupo D, formado por dois grupos metil ligados ao silício, $\text{R}_2\text{Si}(-\text{O}-)_2$. Por fim, a absorção em 1275 cm^{-1} é relacionada ao grupo T, composto por um metil e três átomos de oxigênio, $\text{RSi}(-\text{O}-)_3$, que confere ao grupo uma estrutura ramificada ou formadora de rede. Então, uma estrutura altamente entrelaçada será formada por uma maior quantidade de grupos T. Desta forma, o aumento do entrelaçamento dos filmes com o aumento da potência do sinal de RF é confirmado de acordo com o deslocamento da banda nesta região, apresentado na Figura 5.5.3.

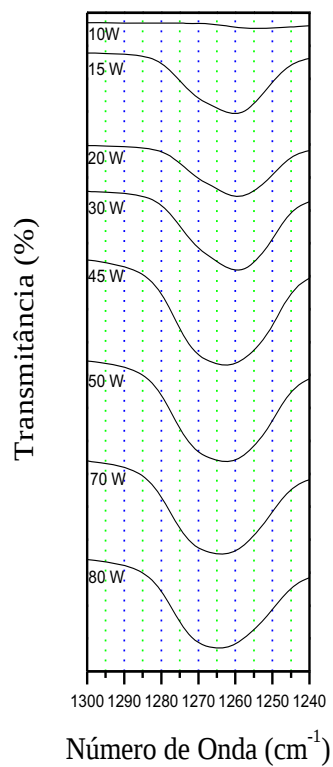


Figura 5.5.3: Espectro de Infravermelho na região de 1300 a 1240 cm^{-1} dos filmes depositados a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com diferentes potências.

A Figura 5.5.4 ilustra a estrutura da molécula de HMDSO utilizada como monômero para a deposição dos filmes.

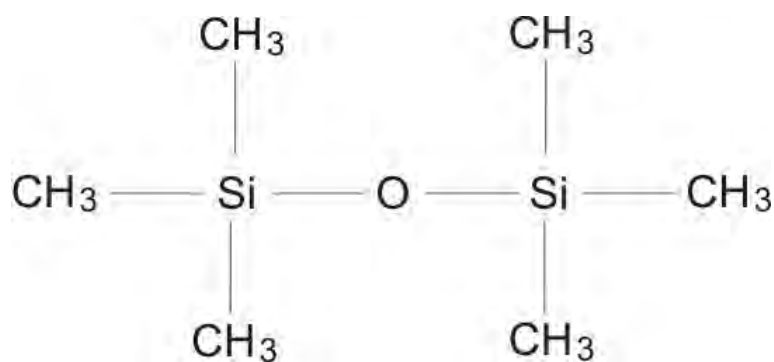


Figura 5.5.4: Representação da estrutura da molécula de HMDSO.

A partir da estrutura da molécula de HMDSO, observa-se que os grupos Si-H, Si-CH₂-Si, D, T e C=O não estão originalmente presentes. Entretanto, suas absorções foram detectadas no espectro dos filmes, indicando que reações de múltiplas etapas devem ocorrer tanto na fase plasma, como na fase sólida para as suas formações. Dentre estes novos grupos, o Si-CH₂-Si é bastante significativo, por também ser responsável pelo entrelaçamento das cadeias do filme¹⁶.

Nota-se que os espectros apresentam variação na intensidade de absorção das ligações C-H (aproximadamente 2960 cm⁻¹) com o aumento da potência de excitação do plasma. Muito embora haja aumento na espessura dos filmes com a potência (Figura 5.5.1), há tendência geral de queda na intensidade das absorções relacionadas a grupos C-H. Tal variação ocorre no sentido contrário à relacionada aos grupos Si-O-Si (1080 cm⁻¹), indicando a relação entre o aumento do caráter inorgânico do filme (diminuição das absorções C-H) e o aumento da potência.

Observa-se também nesses espectros que, com o aumento da potência de 10 a 80 W, há crescimento da absorção em 1080 cm⁻¹(Si-O-Si) com relação à absorção em 1030 cm⁻¹. De acordo com Kurosawa⁸⁰ e colaboradores, o aumento dessa banda pode estar relacionado à estequiometria SiO_x. Com o aumento da banda relacionada a ligações Si-O-Si, x tende a 2.

O aumento do caráter inorgânico dos filmes sugere um maior número de fragmentos reativos do hexametildisiloxano devido a um plasma mais ativo proveniente do aumento da potência⁸¹. A diluição com oxigênio também contribui com a remoção de espécies orgânicas, devido à afinidade do C ao O, formando grupos voláteis (CO, CO₂). Segundo Saloum⁸² e colaboradores a influência na fragmentação do hexametildisiloxano também é influenciada pela quantidade de oxigênio atômico presente na descarga luminescente.

Para evidenciar o efeito da diluição em oxigênio, o espectro do filme depositado a partir de misturas de hexametildisiloxano e oxigênio e de um filme depositado utilizando-se hexametildisiloxano puro, nas mesmas condições, foram obtidos. Os resultados são apresentados na Figura 5.5.5.

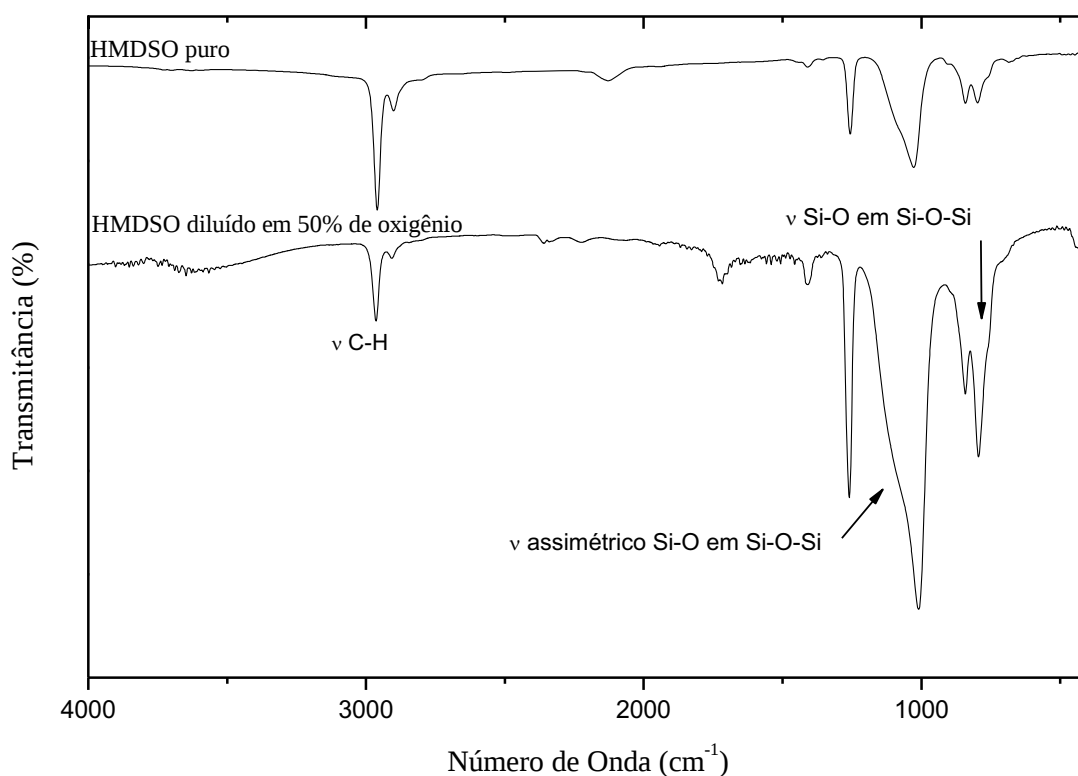


Figura 5.5.5: Espectro de infravermelho do filme de hexametildisiloxano sem diluição depositado com potência da radiofrequência de 30 W, pressão do gás de 4,0 Pa e tempo de 3600 s. Já o segundo espectro corresponde a um filme de hexametildisiloxano diluído em 50% de oxigênio, nas mesmas condições do filme anterior.

Ambos os espectros apresentam essencialmente as mesmas absorções, com exceção da observada em 1710 cm⁻¹ atribuída às ligações C=O que aparece somente no espectro do filme depositado na presença de oxigênio. Observa-se também que no espectro do filme depositado a partir de HMDSO puro, as absorções atribuídas ao estiramento de ligações

C-H são mais intensas que as relativas a grupos inorgânicos (Si-O-Si em 1080 cm^{-1}). Em contra partida, no espectro da amostra proveniente de plasmas de misturas de HMDSO e O_2 , as absorções da parte inorgânica do filme são muito maiores que as absorções referentes às ligações C-H. Este resultado confirma a influência da diluição em oxigênio no maior grau de fragmentação do monômero e no aumento do caráter inorgânico dos filmes.

O ângulo de contato dos filmes, em função da potência de excitação do plasma, é apresentado na Figura 5.5.6. É importante ressaltar que a medida do ângulo de contato foi realizada no dia seguinte ao da deposição.

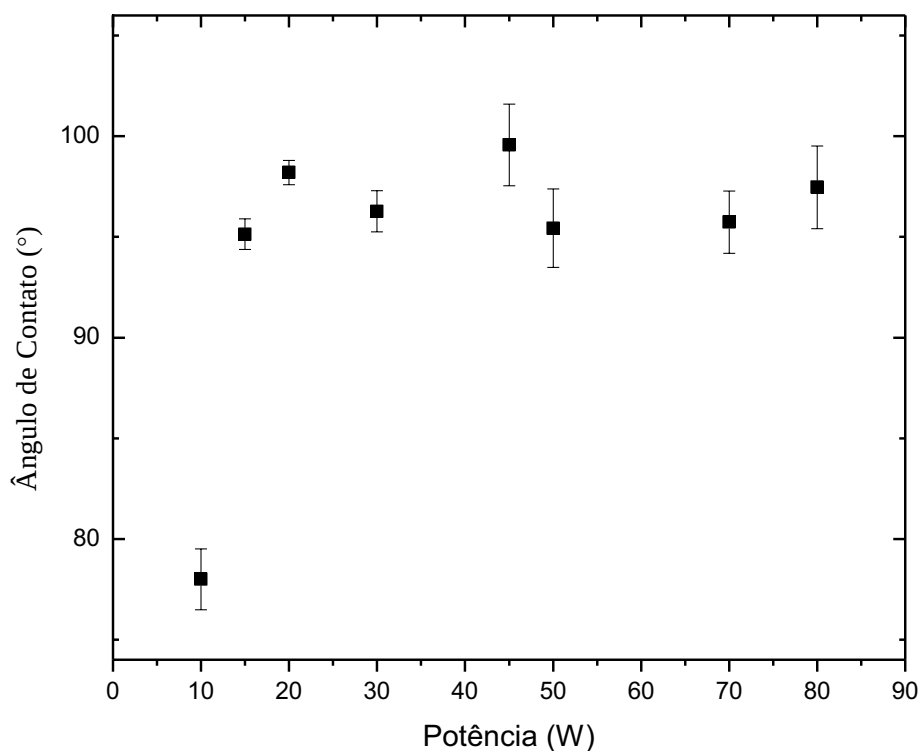


Figura 5.5.6: Ângulo de contato dos filmes em função da potência do plasma.

Nota-se, nesta figura, que o comportamento de θ depende da faixa de potência, P , utilizada. Quando a potência é menor que 15 W o filme é hidrofílico, com ângulo de contato abaixo de 80° . Para $P \geq 15$ W, θ não varia significativamente com o aumento da potência, mantendo-se praticamente em torno de 95° . Nestes casos, os filmes são caracterizados como moderadamente hidrofóbicos. A baixa molhabilidade dos filmes está relacionada à presença dos grupos metil conectado ao Si^{74} . Deve-se mencionar ainda que as alterações na estrutura química dos filmes observadas a partir dos espectros de infravermelho não são suficientes para alterar de forma significativa a molhabilidade das amostras.

O ensaio de névoa salina, de acordo com a norma ASTM B117-07a, foi utilizado para avaliar o desempenho das amostras mediante um ambiente extremamente agressivo de forma acelerada. Os resultados foram acompanhados visualmente. O aspecto das superfícies das amostras sem tratamento, revestidas pelos filmes a plasma em diferentes potências de excitação e após o ensaio de névoa salina é apresentado nas Figuras 5.5.7 a 5.5.13.

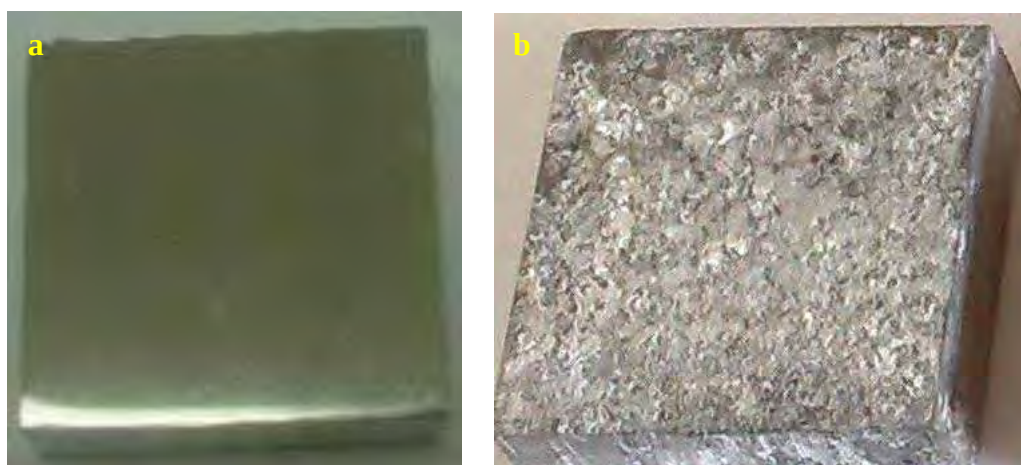


Figura 5.5.7: Imagem da amostra sem tratamento antes do ensaio (a) e após 145 h de exposição à névoa salina (b).

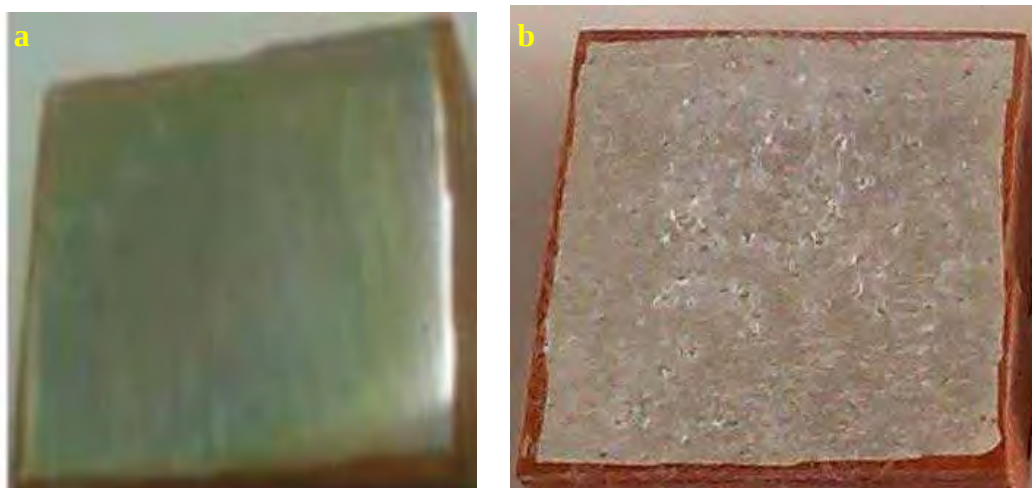


Figura 5.5.8: (a) Imagem da amostra com filme de 10 W antes do ensaio e (b) após 145 h de exposição à névoa salina.

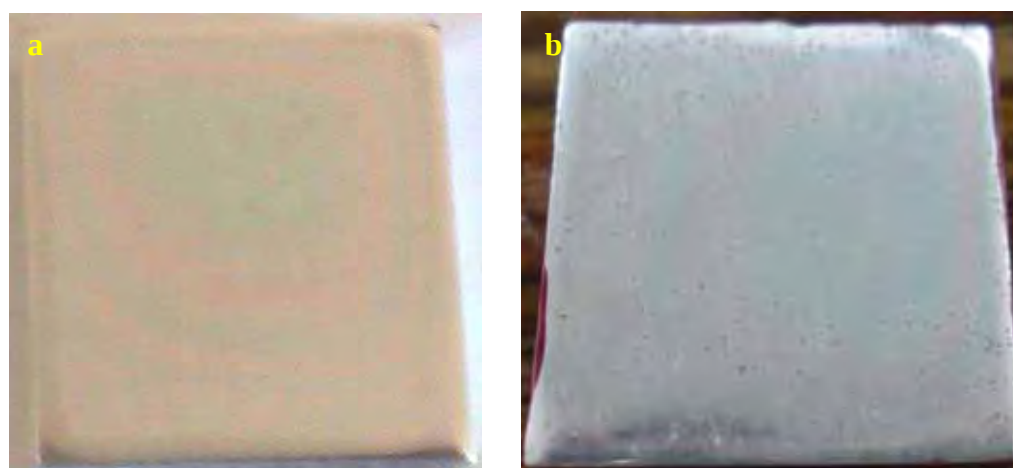


Figura 5.5.9: (a) Imagem da amostra com filme de 15 W antes do ensaio e (b) após 145 h de exposição à névoa salina.

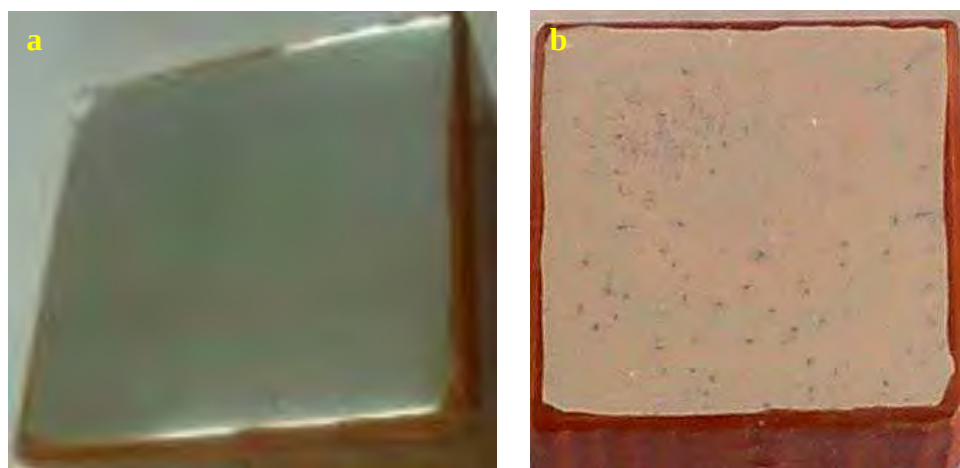


Figura 5.5.10: (a) Imagem da amostra com filme de 20 W antes do ensaio e (b) após 145 h de exposição à névoa salina.

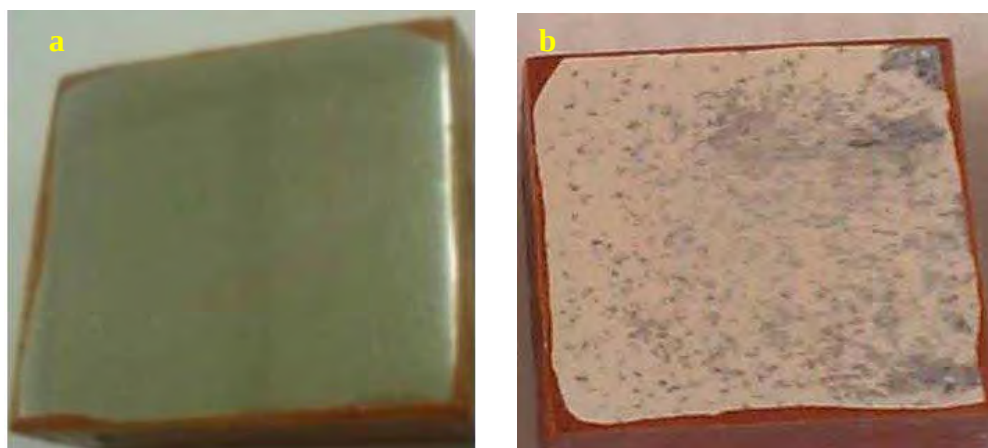


Figura 5.5.11: (a) Imagem da amostra com filme de 30 W antes do ensaio e (b) após 145 h de exposição à névoa salina.



Figura 5.5.12: (a) Imagem da amostra com filme de 45 W antes do ensaio e (b) após 145 h de exposição à névoa salina.

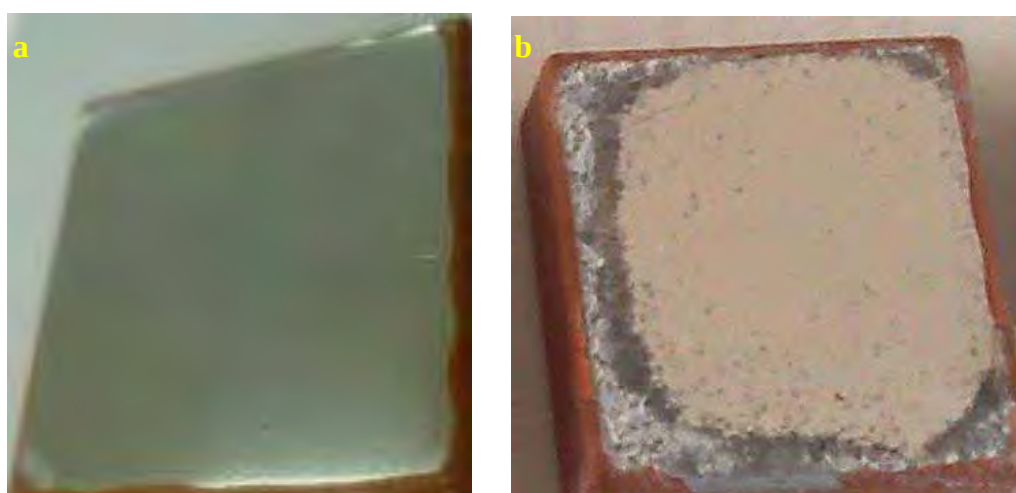


Figura 5.5.13: (a) Imagem da amostra com filme de 50 W antes do ensaio e (b) após 145 h de exposição à névoa salina.

Conforme resultado anterior (seção 5.4), a amostra padrão não resiste a 4 h de ensaio, apresentando escurecimento provocado pela corrosão da peça. Após 4 h de ensaio todos os filmes ainda apresentavam proteção para a liga, com exceção da amostra preparada com 50 W, que apresentou corrosão nas bordas, mas com total preservação do centro. Vale ressaltar aqui que, como o filmes depositados com potências maiores que 50 W não apresentaram estabilidade física, estes não puderam ter suas propriedades avaliadas neste e nos demais testes de corrosão conduzidos neste trabalho.

Após 32 h de teste, apenas a amostra revestida com o filme depositado com 10 W apresentou aspecto de degradação ao longo de toda a superfície, mas com um comprometimento muito menor que o observado na liga não revestida. Já as amostras preparadas com 30, 45 e 50 W apresentaram corrosão nas bordas, devido ao descolamento dos filmes. Este efeito de corrosão de borda foi mais pronunciado na amostra preparada com 50 W, comprometendo seu desempenho final.

É interessante mencionar que o aspecto de corrosão apresentado pela amostra depositada em plasmas de 10 W foi inerentemente diferente do observado naquelas obtidas com $P \geq 30$ W. Na primeira, as espécies agressivas difundem através da estrutura do filme e alcançam o metal, produzindo pontos danificados ao longo de toda área investigada. Já nas amostras com $P \geq 30$ W, tais espécies alcançam a liga pela borda na qual houve o descolamento, atribuído ao aumento de espessura. Ou seja, o aumento da espessura tem dois efeitos que atuam em sentidos opostos: melhoram as propriedades de barreira, mas aumentam as chances de descolamento espontâneo pela atuação da atmosfera salina (ou até mesmo pela umidade). A propagação da corrosão a partir da borda comprometida para as outras regiões foi bastante pronunciada na amostra de 30 W. Já nas amostras de 45 e 50 W a propagação da corrosão estacionou muito próxima à borda. Este resultado pode ser atribuído ao maior grau

de entrelaçamento desses filmes, evidenciado pelos resultados obtidos nos espectros presentes na Figura 5.5.3.

Finalmente, devem-se mencionar os resultados das amostras que receberam filmes depositados com 15 e 20 W. O aspecto da superfície não foi alterado após 32 h de exposição à névoa salina, apresentando pontos de corrosão somente com 145 h.

É interessante notar que, embora a amostra do filme de 45 W tenha apresentado corrosão na borda comprometida pelo descolamento, o restante da superfície encontra-se menos comprometida quando comparada às amostras dos filmes de 15 e 20 W. Portanto, eliminando-se a região com defeito, a amostra que apresentou o melhor desempenho foi a depositada com pelo menos 45 W. Estes filmes proporcionaram um aumento na proteção contra a corrosão de 36 vezes quando comparado a liga 2024 sem tratamento.

Este resultado pode ser interpretado em termos de duas propriedades: espessura e natureza dos filmes depositados. Conforme evidenciado pelo gráfico da Figura 5.5.1, a espessura aumenta com a potência de excitação do plasma, tornando o acesso de espécies corrosivas para a interface menor. Além disto, a natureza dos filmes é ligeiramente alterada para a faixa de potência utilizada neste trabalho. Aumentando-se a potência, aumenta-se a proporção de grupos Si-O-Si, que são espécies mais estáveis e mais resistentes à oxidação. O maior grau de entrelaçamento das cadeias contribui para a formação de uma estrutura mais fechada e compacta, afetando também, a permeação de espécies oxidativas. Ou seja, tanto as alterações estruturais como as composicionais provocadas no filme com o aumento da potência favorecem o aumento na resistência à corrosão das amostras.

Um importante indicativo que pode ser obtido a partir das análises aqui conduzidas é que uma diminuição no tempo de deposição para potências maiores que 45 W, poderiam levar a uma proteção ainda maior para a liga, visto que a estabilidade física dos

filmes, a proporção de grupos inorgânicos e o grau de entrelaçamento seriam maiores nestes casos.

Outro teste realizado para investigar a resistência das amostras a ambientes corrosivos foi o de espectroscopia de impedância e de polarização. A Figura 5.5.14 apresenta os diagramas de Bode $|Z|$ e Bode Fase para a liga AA2024 como-recebida e para as revestidas com filmes preparados com diferentes potências.

A partir dos diagramas de Bode $|Z|$, nota-se que a adição do revestimento ao substrato eleva os valores de $|Z|$ da liga em toda faixa de frequência analisada. Para melhor avaliar o desempenho dos filmes, os valores de resistência total R_t foram adquiridos a partir da região de baixa frequência ($10^{-1} - 10^0$ Hz) das curvas de Bode $|Z|$ e são apresentados na Figura 5.5.15. Como uma tendência geral, há crescimento em R_t com o aumento da potência do sinal de RF. De acordo com o observado nos resultados de espessura dos filmes, este crescimento ocorre de forma mais pronunciada para potências de até 20 W e de forma muito suave para a faixa de potência de 30 a 50 W. Como as alterações estruturais e composicionais, ou seja, o aumento no grau de entrelaçamento e no caráter inorgânico dos filmes, ocorrem para potências maiores de 30 W (Figura 5.5.3), pode-se assumir que estas têm efeito menos pronunciado em R_t que o aumento da espessura promovido na mesma faixa de potência. Então, pode-se dizer que o desempenho da liga foi aumentado cerca de 240 vezes quando filmes depositados com potências na faixa de 30 a 50 W foram aplicados.

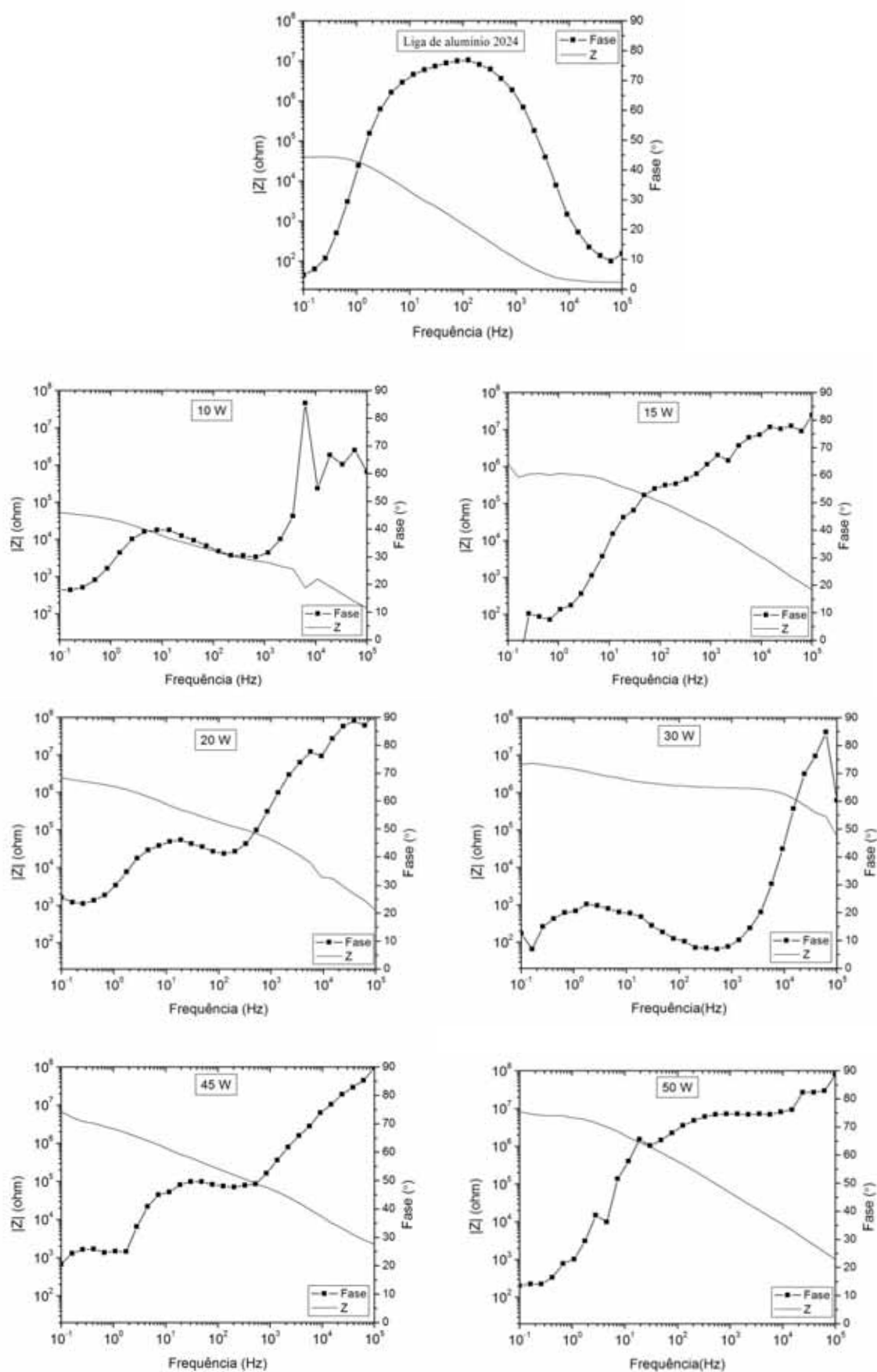


Figura 5.5.14: Diagramas de Bode $|Z|$ e de Bode Fase dos filmes depositados a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com diferentes potências de excitação do plasma.

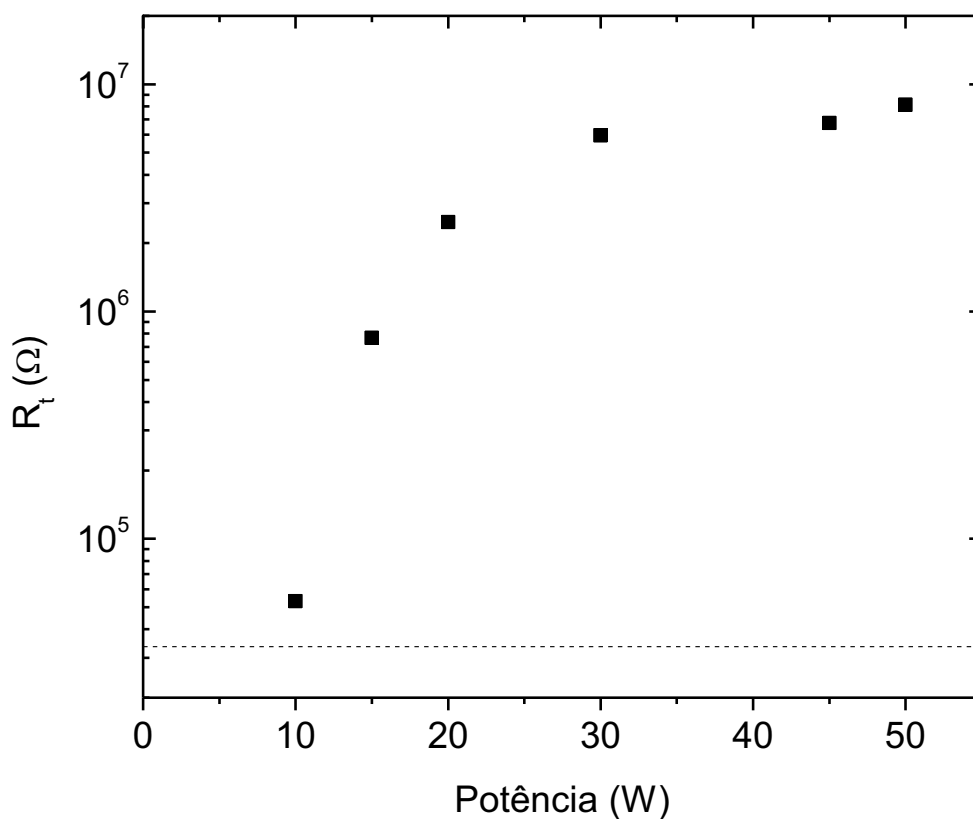


Figura 5.5.15: Resistência total dos filmes depositados a partir de plasmas de hexametildisiloxano diluído em oxigênio em função da potência do sinal de excitação do plasma RF. A linha tracejada corresponde à liga 2024 polida.

Utilizando-se o modelo proposto por Mansfeld⁵³, a capacitância total dos filmes foi determinada a partir da extrapolação da curva de impedância em médias (10^1 a 10^3 Hz) até baixas (10^{-1} Hz) frequências. Os valores encontrados são apresentados na Figura 5.5.16 em função de P. Embora essa forma de análise seja qualitativa, possibilita uma comparação direta entre os resultados das diferentes amostras, permitindo a verificação da tendência do sistema.

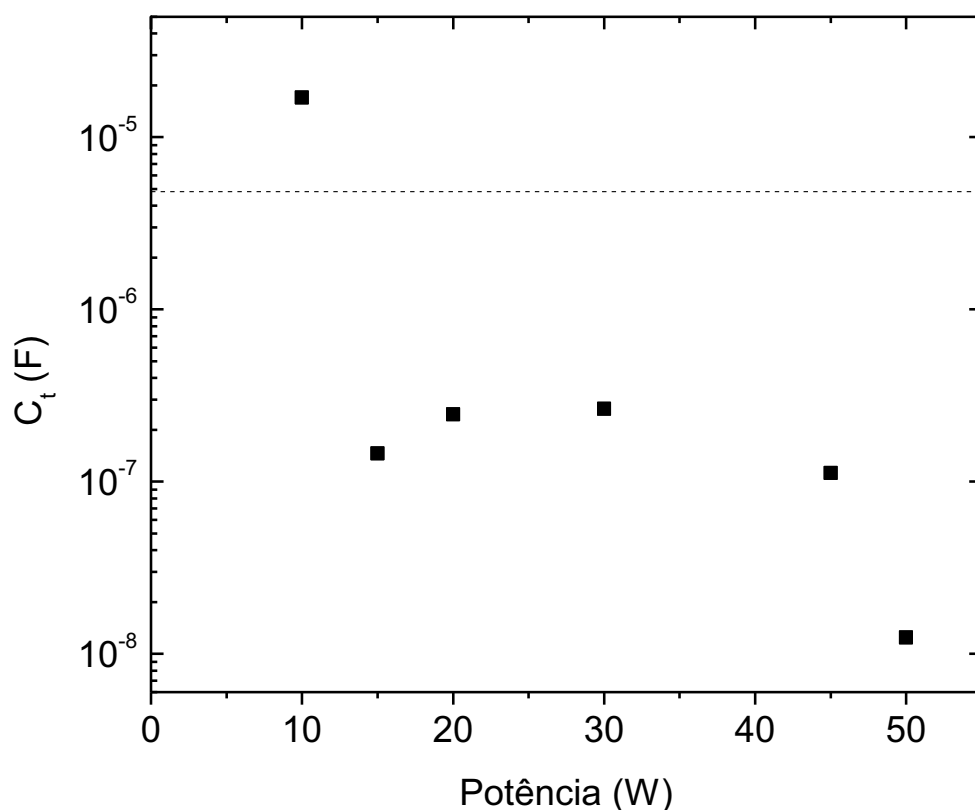


Figura 5.5.16: Capacitância total dos filmes em função da potência dos plasmas de misturas de hexametildisiloxano e oxigênio utilizados para preparar as amostras. A linha tracejada corresponde à liga polida.

A amostra contendo o filme preparado com 10 W apresenta C_t próximo ao da liga polida (linha tracejada). Há queda pronunciada em C_t (cerca de duas ordens de grandeza) quando a potência é aumentada de 10 para 15 W. Este comportamento é consistente com um aumento pronunciado na espessura (~ 4 vezes) e na impedância (> 10 vezes) na mesma faixa de potência. Entretanto, aumentando-se a potência entre 15 e 45 W mantém a capacitância do sistema praticamente constante. Muito embora a impedância total e a espessura do filme tenham variado de forma significativa para esta faixa de potência, elas não foram acompanhadas por C_t . Por fim, aumentando-se P de 45 para 50 W produz tendência de queda (~ 10 vezes) em C_t . Mais uma vez estas variações não podem ser justificadas pelas alterações na impedância e na espessura dos filmes que foram muito suaves nestes casos. Então há uma

correlação entre os comportamentos de impedância e espessura com os de capacitância somente para a região de potência de 10 a 15 W. Ou seja, existe um limiar no valor de espessura a partir do qual este parâmetro passa a não afetar de forma significativa C_t . Nestas condições, as variações composicionais e estruturais tornam-se mais importantes. Esta interdependência torna-se bastante nítida quando se analisa o comportamento de C_t para potências maiores que 30 W, região onde foram detectadas as principais alterações estruturais e composicionais nos filmes. De acordo com este parâmetro, o filme que apresentou a melhor proteção à liga foi o preparado com 50 W, para o qual se observou uma diminuição de cerca de 390 vezes em C_t .

Analisando-se os diagramas de Bode Fase apresentados na Figura 5.5.14, nota-se que a deposição do filme sobre a liga altera de forma significativa o comportamento do ângulo de fase do sistema. Enquanto na liga polida o ângulo de fase cresce, alcança um máximo e volta a cair, nas amostras que receberam o filme, esta tendência é fortemente modificada, com o surgimento de um outro máximo em alguns casos. Enquanto o máximo para maiores frequências representa reações entre o eletrólito e o filme, e tal modificação depende da potência de deposição dos filmes. Em frequências mais baixas o máximo indica que o eletrólito pode estar reagindo também com a liga, no entanto, não indicam que reações com o filme já cessaram.

Comparando-se os ângulos de fase obtidos em altas frequências (10^5 Hz) para a liga como recebida e as recobertas, nota-se que o efeito da deposição do filme é o de aumentar o ângulo de fase do sistema. Este crescimento ocorre de forma progressiva com o aumento de P, exceto para a amostra tratada com 30 W. Esta defasagem entre tensão e corrente revela um sistema com elevado comportamento capacitivo, muito interessante para revestimentos protetivos. Principalmente quando este comportamento é mantido com a diminuição da

freqüência. Desta forma, o melhor desempenho foi apresentado pelo filme preparado com 50 W.

A polarização das amostras foi realizada na região de Tafel, próxima ao valor de potencial de circuito aberto. O valor da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram encontrados a partir da extrapolação das retas de Tafel. A extrapolação foi somente da parte catódica, devido às descontinuidades da parte anódica gerada pela passivação e repassivação da liga de alumínio 2024. As curvas de polarização estão apresentadas na Figura 5.5.17.

O E_{corr} de um material está relacionado com a sua nobreza, ou seja, a tendência de reagir com o meio. Os resultados obtidos para a faixa de potência analisada estão presentes na Figura 5.5.18.

De acordo com os valores do E_{corr} , o filme que apresentou o caráter mais nobre foi o depositado com 30 W que também revelou bons resultados de impedância. Já o filme de menor nobreza foi o depositado com 10 W, confirmando o seu desempenho inferior aos demais na análise de impedância e de névoa salina. Verifica-se que o E_{corr} aumentou com o aumento da potência até 30 W apresentando queda para $P \geq 45$ W, assumindo valores próximos ao potencial da liga. É importante lembrar que a densidade de corrente de corrosão pode ser mais expressiva que o potencial de corrosão, nessas condições de comparação das curvas de polarização⁵¹.

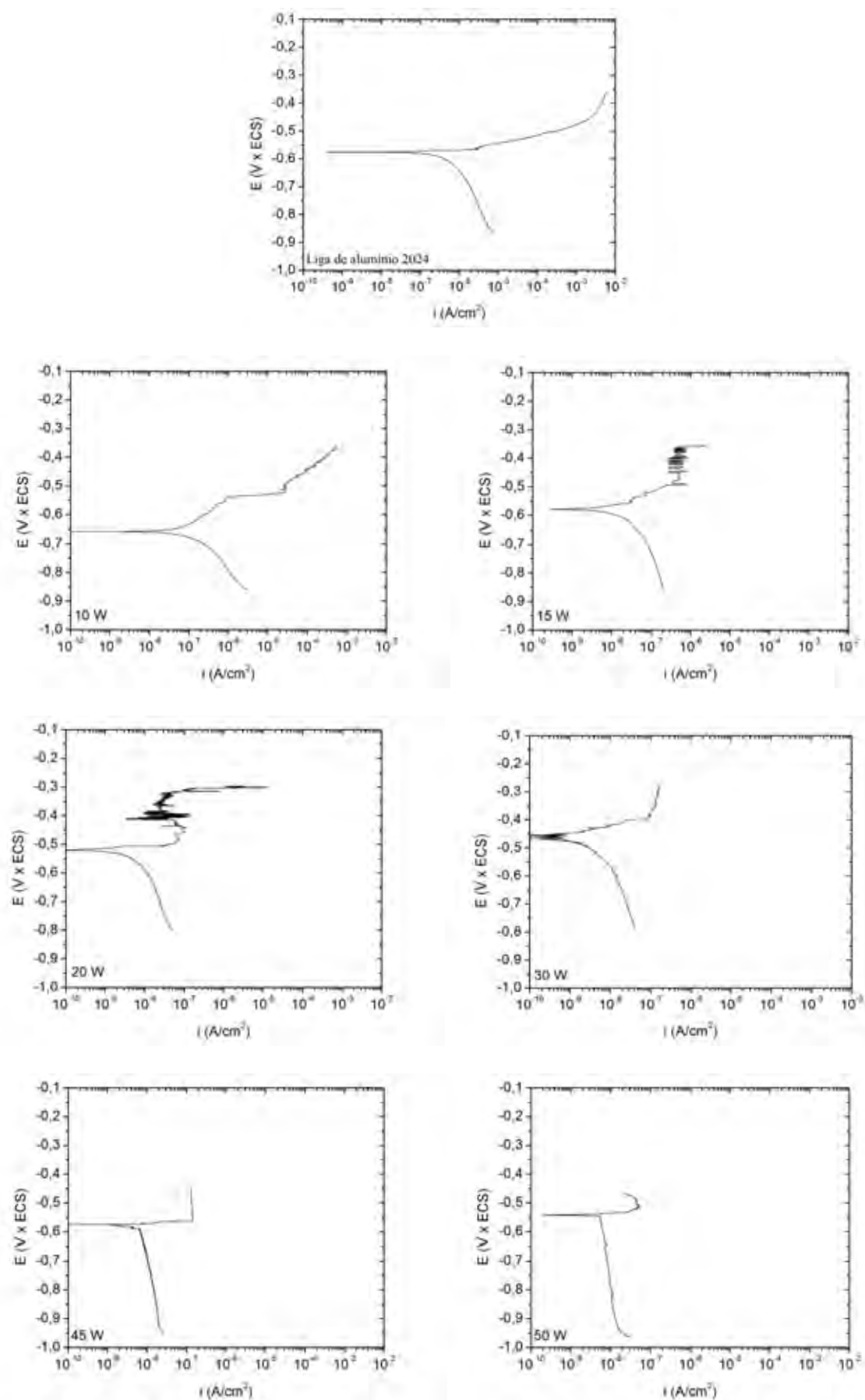


Figura 5.5.17: Curvas de polarização dos filmes obtidos variando-se a potência de excitação do plasma.

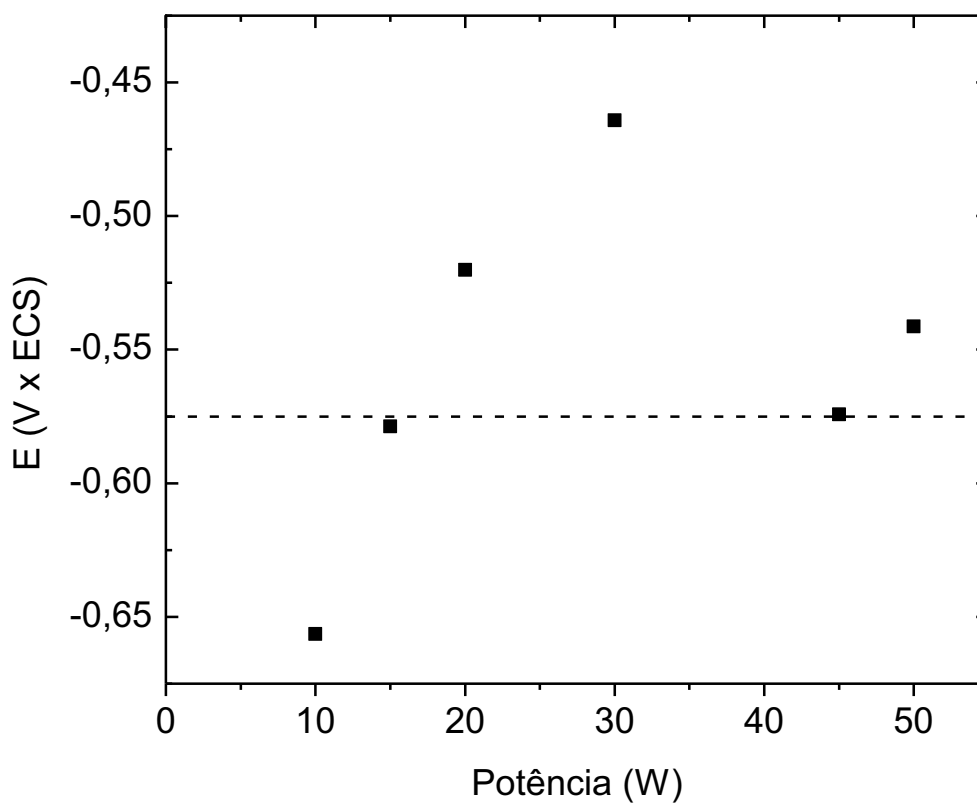


Figura 5.5.18: Potencial de corrosão dos filmes depositados a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio. A linha tracejada corresponde à liga polida.

A densidade de corrente de corrosão está associada à permeação de espécies correlacionada à oxidação. O comportamento da i_{corr} dos filmes diante a variação de potencial de polarização está presente na Figura 5.5.19. O aumento da potência de excitação do plasma na deposição dos filmes proporcionou uma diminuição da i_{corr} para potências até 30 W, os demais permanecendo neste patamar. Este comportamento também foi verificado no valor de R_t . A diminuição da densidade de corrente dos filmes deste patamar proporciona um aumento na proteção à liga 2024 de até 133 vezes.

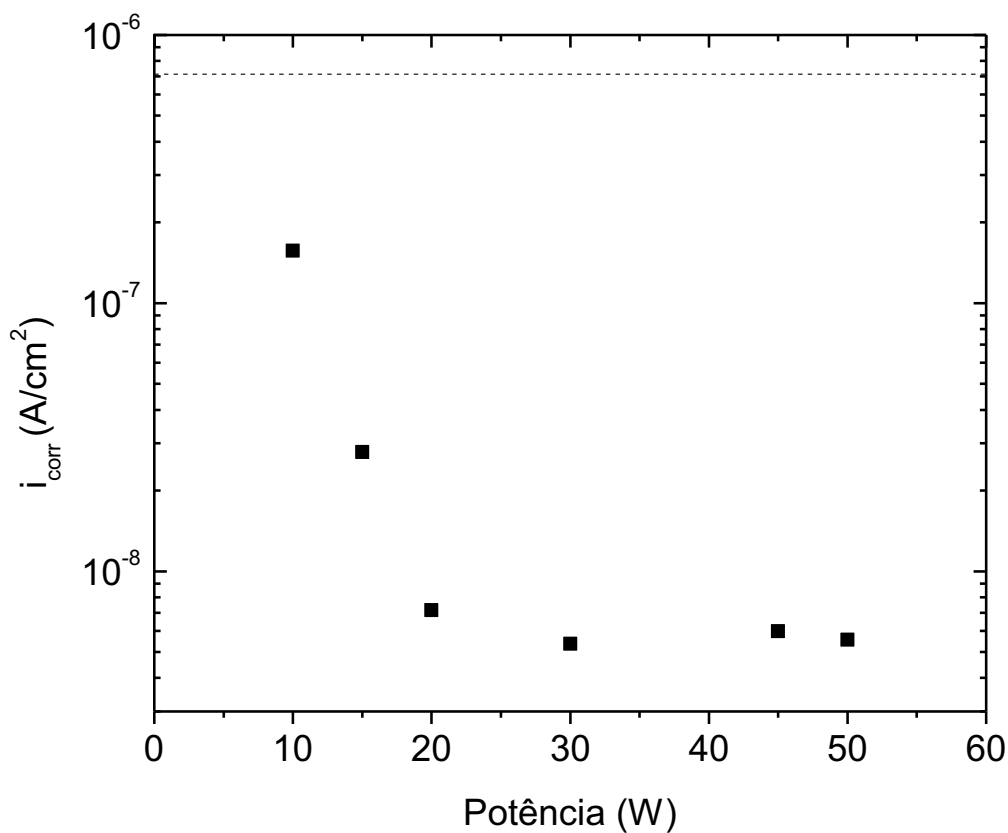


Figura 5.5.19: Densidade de corrente de corrosão dos filmes a partir de misturas de hexametildisiloxano e oxigênio. A linha tracejada corresponde à liga polida.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar os filmes após os ensaios de impedância e polarização. Já a espectroscopia de energia dispersiva foi empregada para analisar a composição de algumas áreas dos filmes. Os resultados estão presentes nas Figuras 5.5.20 à 5.5.25. É importante salientar que as imagens obtidas são representativas de toda região na qual as análises de impedância e polarização foram realizadas.

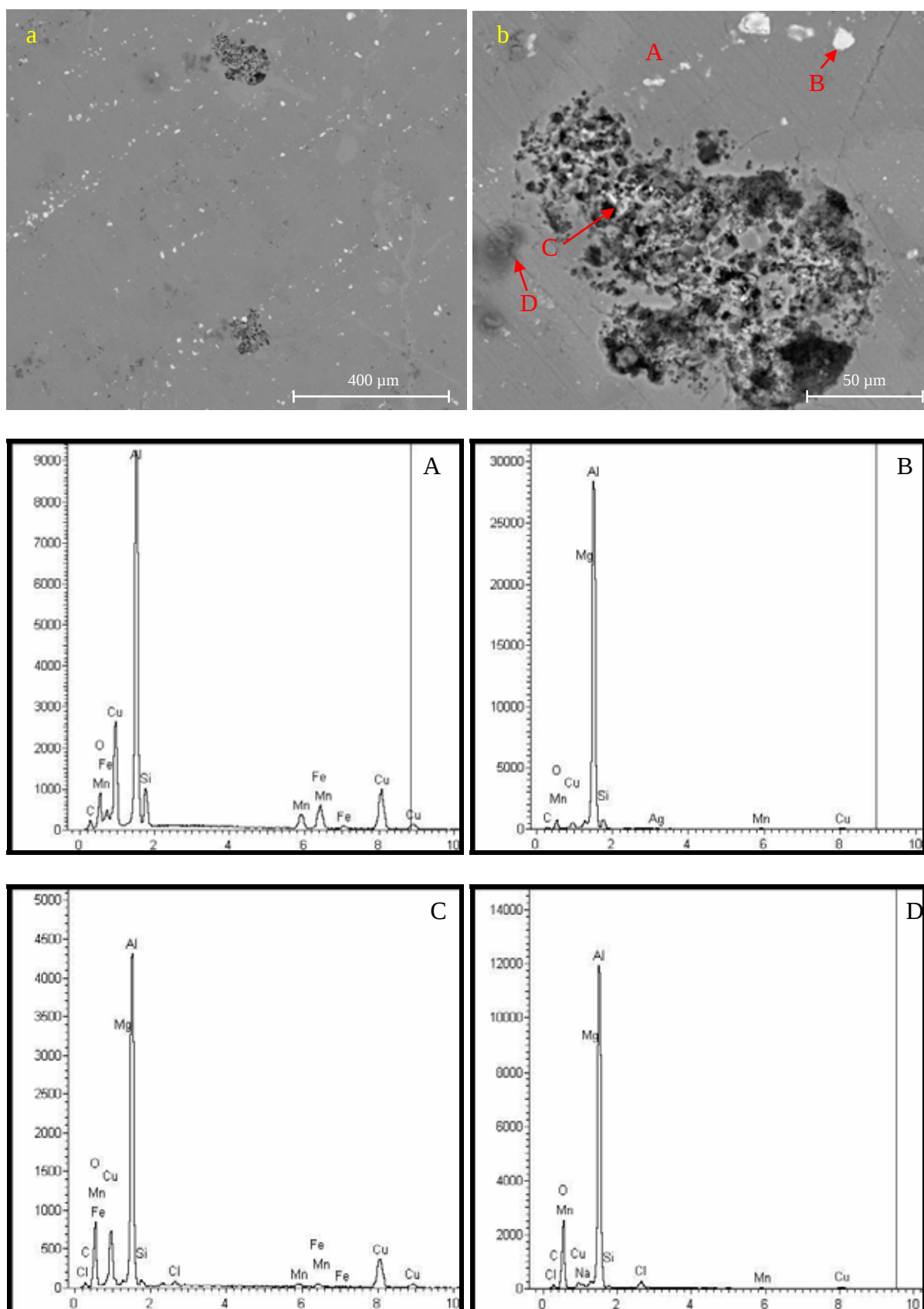


Figura 5.5.20: Microscopia eletrônica de varredura a e b e espectro de energia dispersiva, das regiões A, B, C e D da micrografia a, do filme depositado a partir de hexametildisiloxano com potência de excitação do plasma de 10 W.

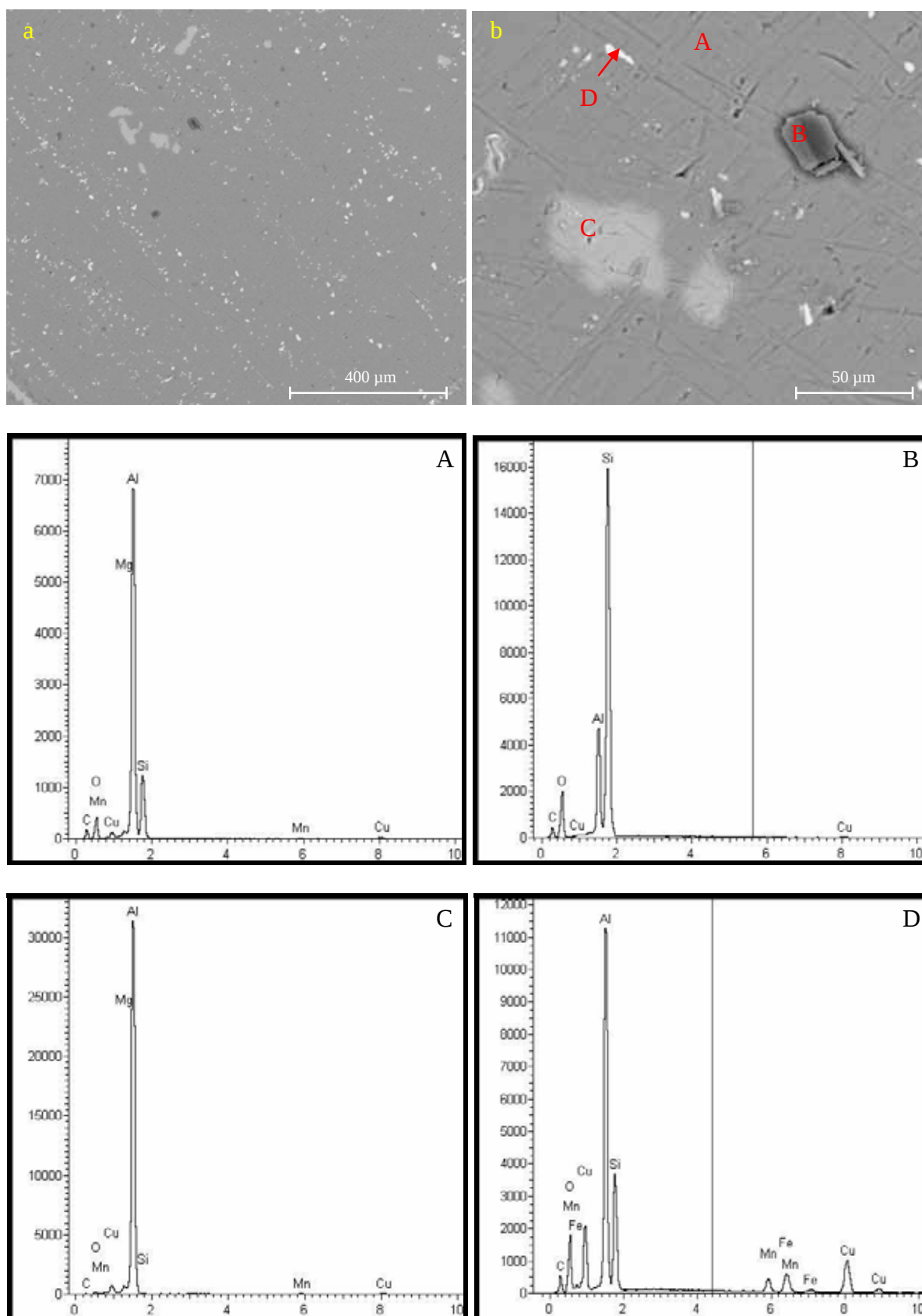


Figura 5.5.21: Microscopia eletrônica de varredura a e b e espectro de energia dispersiva, das regiões A, B, C e D da micrografia a, do filme depositado a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com potência de excitação do plasma de 15 W.

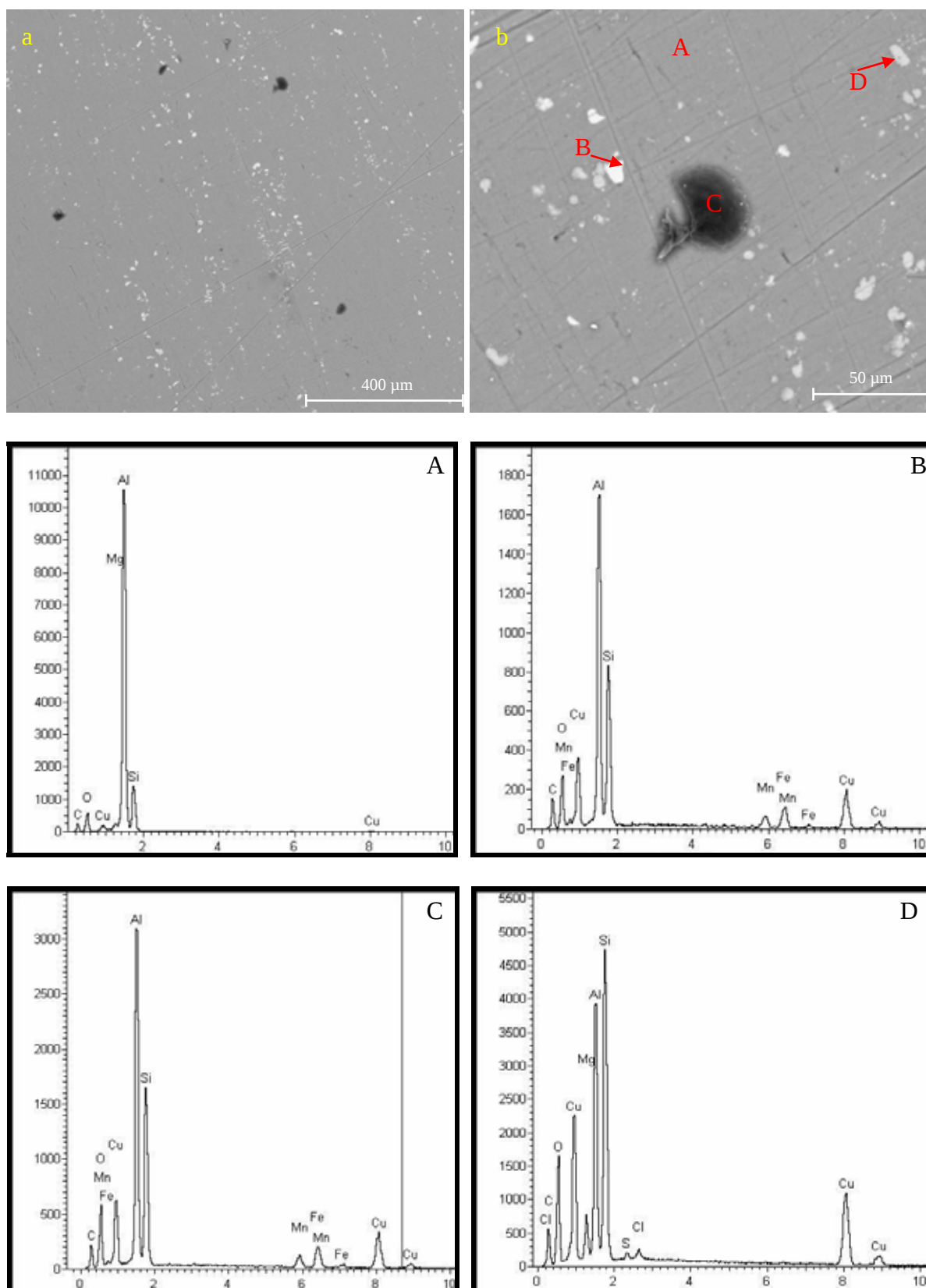


Figura 5.5.22: Microscopia eletrônica de varredura a e b e espectro de energia dispersiva, das regiões A, B, C e D da micrografia a, do filme depositado a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com potência de excitação do plasma de 20 W.

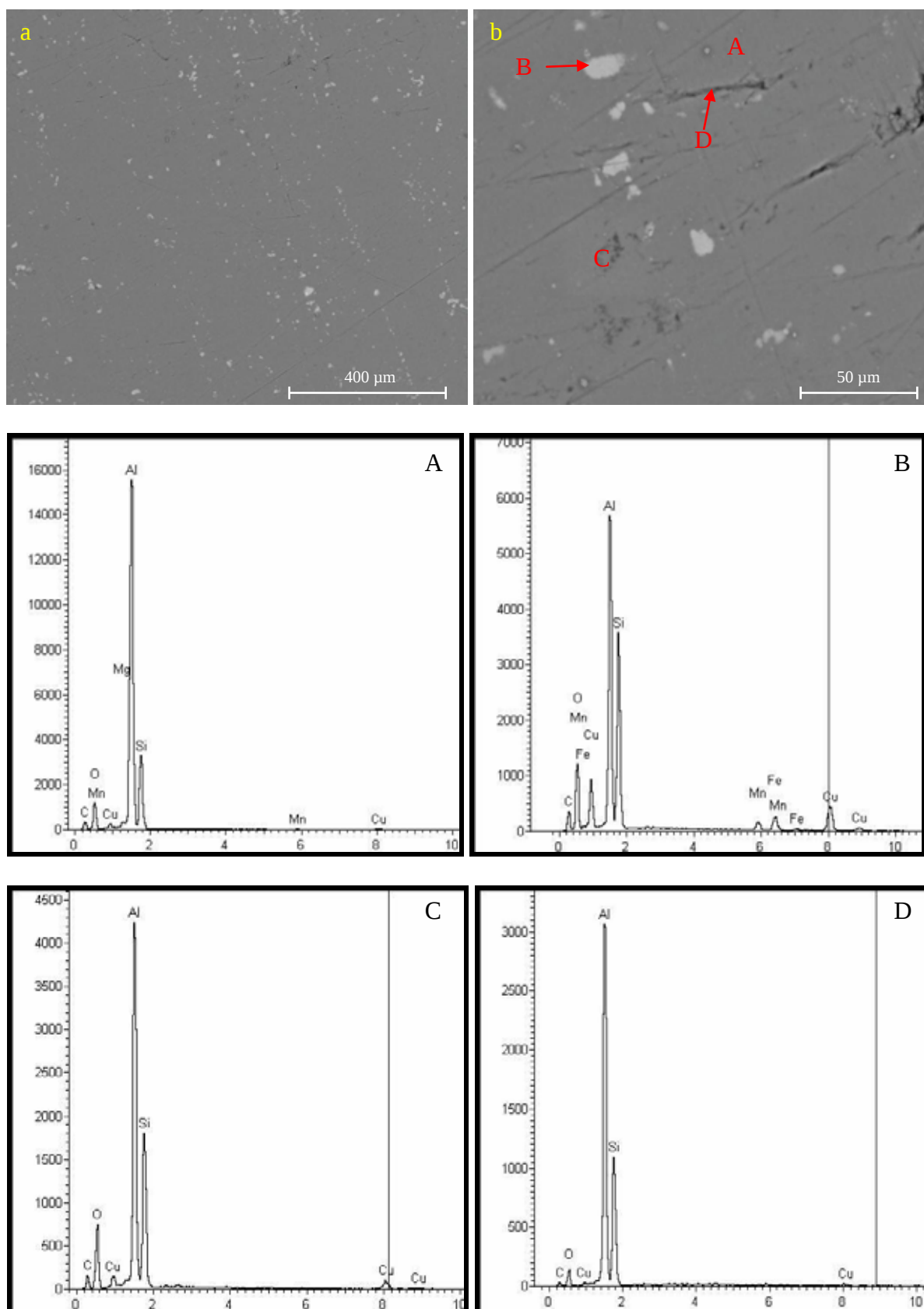


Figura 5.5.23: Microscopia eletrônica de varredura a e b e espectro de energia dispersiva, das regiões A, B, C e D da micrografia a, do filme depositado a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com potência de excitação do plasma de 30 W.

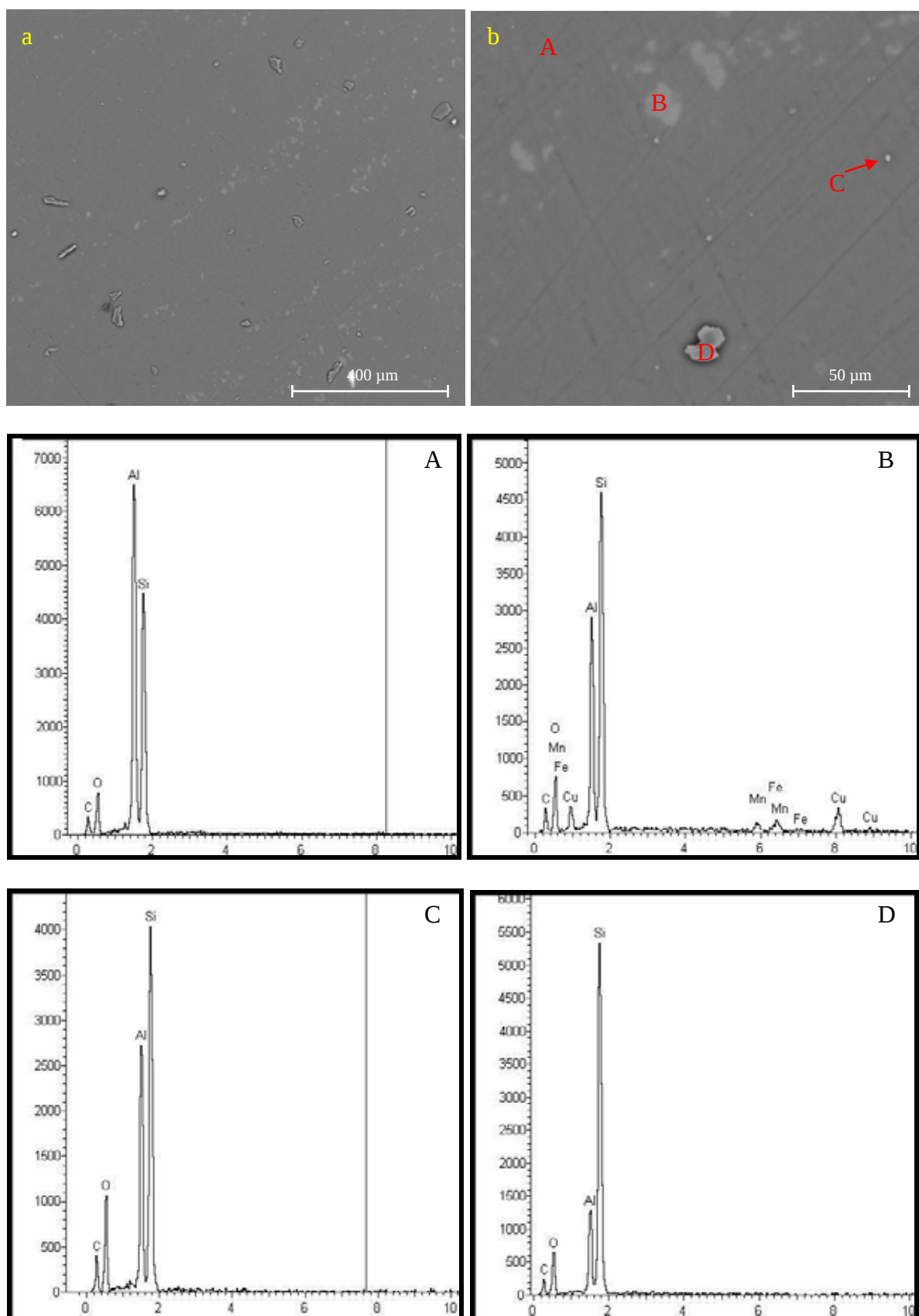


Figura 5.5.24: Microscopia eletrônica de varredura a e b e espectro de energia dispersiva, das regiões A, B, C e D da micrografia a, do filme depositado a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com potência de excitação do plasma de 45 W.

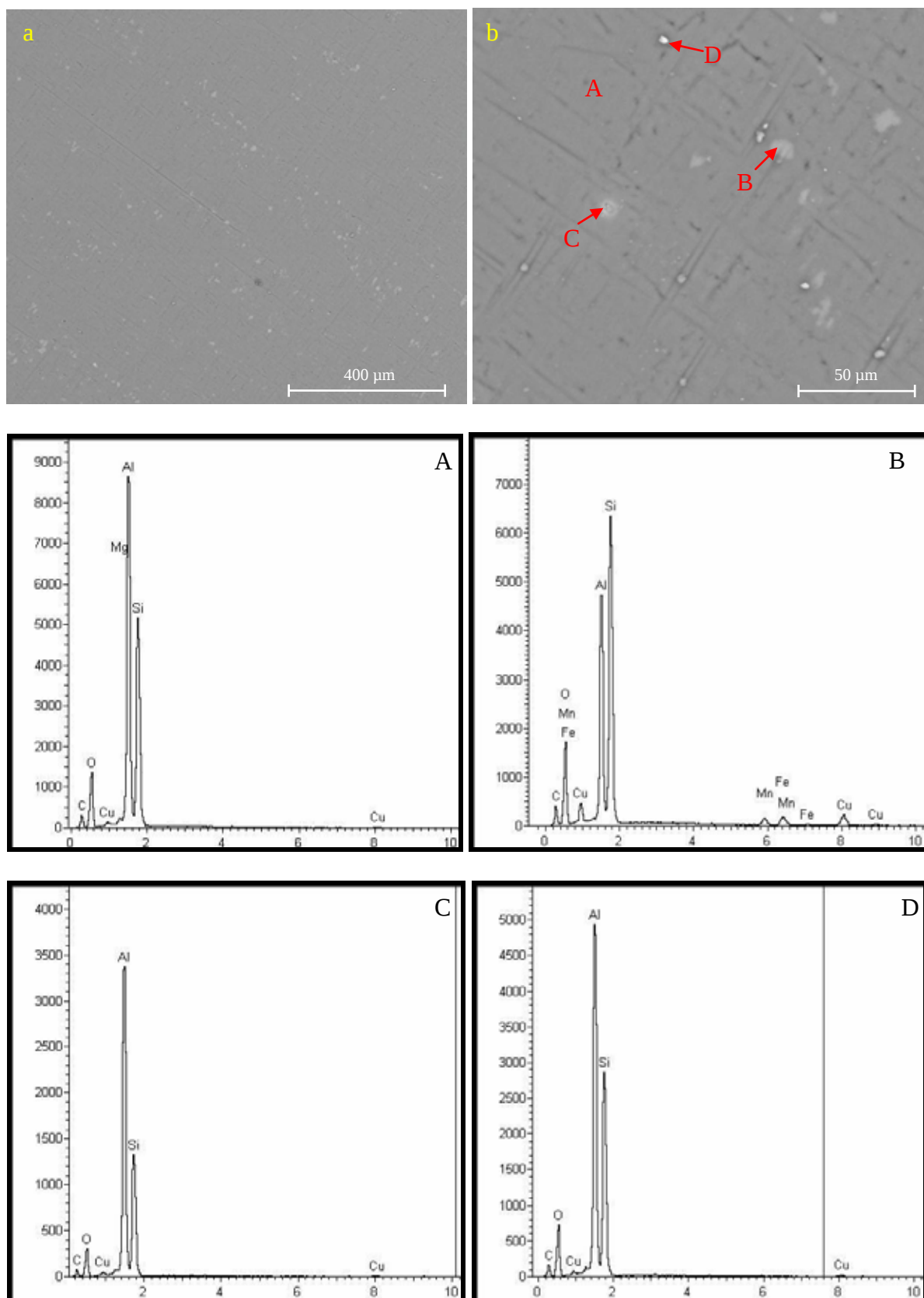


Figura 5.5.25: Microscopia eletrônica de varredura a e b e espectro de energia dispersiva, das regiões A, B, C e D da micrografia a, do filme depositado a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio com potência de excitação do plasma de 50 W.

A partir das micrografias dos filmes, nota-se que os defeitos encontrados para o filme preparado com 10 W foi muito parecido aos apresentados pelos filmes a partir de acetileno diluído em argônio (seção 5.4), confirmando o seu desempenho nas análises de impedância e polarização, sendo que os demais filmes não apresentaram tais regiões. Ao redor das regiões altamente comprometidas, representadas pela Figura 5.5.20b, sempre estava presente uma região mais clara; esta região também foi observada no filme de 15 W claramente visível na Figura 5.5.21b. O espectro desta região (Figura 5.5.21, espectro C) apresenta baixa concentração de Si, evidenciando um defeito na superfície do filme, que compromete seu caráter protetivo.

Algumas depressões mais acentuadas, decorrentes do polimento da liga, mais expostas pelos filmes menos espessos ($P \leq 30$ W), apresentaram uma menor concentração de Si (representada pela região B da Figura 5.5.23b), não encontradas nos filmes com espessura próxima a $2\mu\text{m}$ e estrutura mais entrelaçada (45 e 50 W).

Embora a concentração de Si aumente com o aumento da espessura, a concentração de C continua praticamente constante nos espectros da região do filme (Figuras 5.5.20A – 5.5.25A), revelando o aumento do caráter inorgânico dos revestimentos com o aumento da potência. Sendo que a amostra preparada com 50 W apresentou um crescimento deste caráter substancialmente maior quando comparada às demais. Este resultado revela que o comportamento da C_t observado para o filme preparado com 50 W, além de estar relacionado com o grau de entrelaçamento da estrutura, pode estar ainda mais relacionado com o seu maior caráter inorgânico.

É importante mencionar que as regiões claras distribuídas ao longo de toda a superfície das amostras nem sempre estavam relacionadas com uma diminuição da concentração de Si (regiões B e C da Figura 5.5.25b). Desta maneira, as duas regiões estão

passíveis de ocorrer em todas as amostras. No entanto, a diminuição das áreas claras pode estar relacionada com um melhor desempenho nos ensaios de impedância e polarização.

5.6 Discussões finais

A partir dos três conjuntos de resultados obtidos na primeira parte deste trabalho (seção 5.1 a 5.3), pode-se observar que cada composto orgânico empregado apresenta vantagens e desvantagens com relação aos demais.

Enquanto elevadas taxas de deposição foram obtidas com o acetileno, sua conectividade ao substrato foi muito pobre, comprometendo a integridade das amostras. Já os filmes preparados a partir de metano e argônio apresentam a menor taxa de deposição dentre todos os compostos utilizados, boa aderência ao substrato e moderada receptividade à água. Por fim, o filme depositado em plasma contendo HMDSO apresentou taxa de deposição intermediária, entre as encontradas para o acetileno e o metano, com excelente conectividade ao substrato e baixa receptividade à água. Esta associação de propriedades obtida nos filmes contendo Si é extremamente conveniente em barreiras protetivas contra a corrosão, tornando-o muito relevante em novos estudos. Quando se consideram as taxas de deposição encontradas nos diferentes estudos, nota-se que os filmes depositados a partir de acetileno são bastante promissores. Todavia, há o inconveniente do descolamento. Uma possibilidade neste caso foi a utilização da técnica híbrida de Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasmas. Através desta técnica, produz-se uma diluição da região próxima da superfície do substrato com átomos do filme, melhorando a conexão entre os dois materiais.

Desta forma, estudos foram realizados utilizando-se o C_2H_2 como composto orgânico da deposição dos filmes pela IIDIP (seção 5.4). Foi observado que o tempo de deposição possui influência marcante nas características das amostras obtidas. Nas condições utilizadas, os filmes alcançaram espessuras até 1,8 μm com boa conectividade aos substratos. O tempo de deposição não influencia na estrutura do material, mas as camadas depositadas

com maiores tempos (≥ 3600 s) foram as que forneceram maior proteção à liga de alumínio 2024 em testes de oxidação em plasma de oxigênio. Sob determinadas condições, houve melhora na resistência à corrosão em névoa salina em até 15 vezes quando o filme foi depositado sobre a liga, muito embora apresentassem caráter hidrofílico. Através dos testes de impedância eletroquímica e polarização, também se pode observar que os filmes preparados com tempos de deposição maiores que 2700 s e menores que 8100 s apresentaram boas propriedades de barreira, permitindo apontar o filme depositado com 6600 s como o mais efetivo para a proteção da liga de alumínio 2024. Desempenho confirmado através da análise das superfícies após os ensaios de impedância e polarização, por microscopia eletrônica de varredura com seus respectivos espectros de EDS das regiões mais comprometidas.

Para dar continuidade aos estudos dos filmes a partir de HMDSO, foi analisado o aumento da potência de excitação do plasma na deposição dos filmes a partir de hexametildisiloxano diluído em oxigênio (seção 5.5). O aumento da potência promoveu um aumento na espessura, no caráter inorgânico e no grau de entrelaçamento da estrutura dos filmes. Foram obtidos filmes com até $2,0 \mu\text{m}$ com boa estabilidade física com uma taxa de deposição de $5,3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m/s}$. O melhor desempenho das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina foi obtido pelo filme preparado com 45 W, com um aumento na resistência à corrosão de 36 vezes. Todavia, há importante indicativo de que a proteção à liga seria mais efetiva para filmes depositados com maiores potências e menores tempos, visto que a estabilidade física dos filmes, a proporção de grupos inorgânicos e o grau de entrelaçamento seriam maiores nestes casos.

A partir da espectroscopia de impedância eletroquímica e da polarização também foi possível analisar o desempenho dos filmes como barreiras protetivas. De uma forma geral, os filmes depositados com potências ≥ 30 W apresentaram os melhores desempenhos quando analisados pelos comportamentos da R_t e i_{corr} . No entanto, o comportamento da C_t mostrou-se

fortemente dependente do grau de entrelaçamento e do caráter inorgânico, apontando o filme preparado com 50 W como o mais protetivo. Desempenho também confirmado pela análise das superfícies por microscopia eletrônica de varredura após os ensaios de impedância e polarização, visto que a amostra de 50 W apresentou a superfície com a menor quantidade de regiões claras. Através das imagens de MEV, foi possível constatar que, neste caso, o ensaio de impedância apresenta maiores detalhes sobre o desempenho das amostras como barreiras protetivas.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível estudar o desempenho nas propriedades de barreira dos diferentes filmes na proteção contra a corrosão oferecida à liga de alumínio 2024.

Os filmes a partir de acetileno diluído em argônio por IIDIP apresentaram espessura de até 1,8 μm , com boa conectividade aos substratos. Sendo possível concluir que o tempo de deposição não influencia na estrutura do material. A partir dos testes de corrosão:

- Os filmes depositados com maiores tempos (≥ 3600 s) foram os que apresentaram maior proteção a liga de alumínio 2024 em testes de oxidação em plasma de oxigênio;
- Sob determinadas condições, os filmes depositados com até 2700 s apresentaram um aumento de até 15 vezes na proteção contra a corrosão acelerada (névoa salina);
- A partir dos testes de impedância eletroquímica e polarização, os filmes preparados com tempos de deposição maiores que 2700 s e menores que 8100 s apresentaram boas propriedades de barreira, permitindo apontar o filme depositado com 6600 s como o mais efetivo para a proteção da liga de alumínio 2024. Resultado confirmado pelas imagens de MEV;
- O filme preparado com 6600 s apresentou um aumento na R_t de 20 vezes, uma diminuição da C_t de cerca de uma ordem de grandeza e uma diminuição da i_{corr} de até 20 vezes.

Já os filmes preparados a partir de misturas de HMDSO e O_2 depositados por PECVD apresentaram filmes com até 2,0 μm , com boa conectividade aos substratos. O aumento da potência de excitação do plasma proporcionou um aumento no entrelaçamento da estrutura e do caráter inorgânico dos filmes. A partir dos testes de corrosão:

- O filme preparado com 45 W apresentou o melhor desempenho em ensaio de corrosão acelerada (névoa salina). No entanto, há importante indicativo de que a proteção à liga seria mais efetiva para filmes depositados com maiores potências e menores tempos, visto que a estabilidade física dos filmes, a proporção de grupos inorgânicos e o grau de entrelaçamento seriam maiores nestes casos.
- A partir dos testes de impedância eletroquímica e polarização, os filmes preparados com potência ≥ 30 W apresentaram os melhores desempenhos quando analisados pelos comportamentos da R_t , e i_{corr} . No entanto, o comportamento da C_t mostrou-se fortemente dependente do grau de entrelaçamento e do caráter inorgânico, apontando o filme preparado com 50 W como o mais protetivo.
- O filme preparado com 50 W apresentou um aumento na R_t de 240 vezes, uma diminuição da C_t de cerca de 390 vezes e uma diminuição da i_{corr} de até 133 vezes.

Portanto, dentre os filmes estudados, o melhor desempenho como barreira protetiva contra a corrosão foi apresentado pelo filme depositado a partir de hexametildisiloxano diluído em O_2 preparado com 50 W.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KULINICH, S. A., et. al. **On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy.** Applied Surface Science. V. 253, 2007, 3144.
- [2] OLEINIK, S. V., KUZNETSOV, Y. I. **Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings. IV.** Protection of Metals. V. 42, 2007, 391.
- [3] GOEMINNE, G., TERRY, H., VAREECKEN, J.: **EIS study of the influence of aluminium etching on the growth of chromium phosphate conversion layers.** Electrochimica Acta. V. 43, 1998, 12.
- [4] GENTIL, V., **Corrosão.** 4 ed., Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.
- [5] ROSERO-NAVARRO, N. C. et.al. **Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024.** Corrosion Science. V 50, 2008, 1283.
- [6] HAMDY, A. S. **Corrosion protection of aluminum composites by silicate/cerate conversion coating.** Surface & Coatings technology. V. 200 (12-13), 2006, 3786.
- [7] CABRAL, A. M. et. al. **The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃.** Corrosion science. V. 48 (11), 2006, 3740.
- [8] WANG, D., BIERWAGEN, G. P. **Sol-gel coatings on metals for corrosion protection.** Progress in Organic Coatings. V. 64, 2009, 337.

- [9] HAMDY, A. S., BUTT, D. P. **Novel anti-corrosion nano-sized vanadia-based thin films prepared by sol-gel method for aluminum alloys.** Mat. Proc. Technol. V. 181, 2007, 76.
- [10] LIU, L. et. al. **Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation.** Electrochimica Acta 52, 2006, 538.
- [11] RAVI, N. et. al. **Deposition of diamond-like carbon on aluminium substrates by RF-PECVD technique: Influence of process parameters.** Diamond & Related Materials. V. 16, 2007, 90.
- [12] OKA, Y. et. al. **Effect of Ion Implantation on DLC Preparation Using PBIID Process.** IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE. V. 34, 2006, 1183.
- [13] FRACASSI, F. et. al. **Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals.** Surface and Coatings Technology. V 174, 2003, 107.
- [14] YASUDA, H. **Plasma Polymerization.** Academic Press, N.Y., 1985. Cap. 4, p. 19-45.
- [15] LIEBERMAN, M. A., in **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition.** ANDERS, A. John Wiley&Sons, Inc, N.Y., 2000. 30.
- [16] MOROSOFF, N. in **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers,** D'AGOSTINO, R. Academic Press, New York, 1990.
- [17] YASUDA, H. **Plasma Polymerization.** Academic Press, N.Y., 1985. Cap. 6, P. 72-177.
- [18] YASUDA, H. **Plasma Polymerization.** Academic Press, N.Y., 1985. 1985. Cap. 10, p. 334-369.

- [19] YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Academic Press, N.Y., 1985. 1985. Cap. 2, p. 4-10.
- [20] YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Academic Press, N.Y., 1985. 1985. Cap. 7, p. 178-195.
- [21] OLIVEIRA, L. C. **Efeitos de tratamentos a plasma na limpeza e na reatividade de aços carbono**. 2008. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)-UNESP, Faculdade de Ciências, Sorocaba, 2008.
- [22] FRACASSI, F. in **Plasma Processing of Polymers**. D'AGOSTINO R., FAVIA, P., FRACASSI, F. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997, 47.
- [23] CRUZ, N. C. **Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de óxido de titânico depositados por PECVD**, 1999, 163f, Tese (Doutorado em Ciências) – UNICAMP, Campinas, Cap. 1, 1999.
- [24] NOVIKOV, N. V., et. al. **Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films - Structure and mechanical properties**. Diamond Rel. Mater. V 6, 1997, 574.
- [25] FREIRE JR, F. L., **Amorphous hydrogenated carbon films: effects of nitrogen and fluorine incorporation on the film microstructure and mechanical proper-ties: a review**. Non-Crystalline Solids. V. 304, 2002, 251.
- [26] LEE, J. H. et. al. **Mechanical properties of a-C:H and a-C:H/SiOx nanocomposite thin films prepared by ion-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition**. Thin Solid Films. V 280, 1996, 204.
- [27] BITTERN COURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. Pergamon Press, 1986.
- [28] MORITA, S. HATTORI, S. in **Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**, D'AGOSTINO. R. Academic Press, N.Y., 1990. Cap.6, p.423 – 461.

- [29] SHI, F. F. **Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications.** Surf Coat. Technol. V. 82 (1-2), 1996, 1.
- [30] BIEDERMAN, H., OSADA, Y. **Plasma Polymerization Processes.** Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [31] FINOT, E., et. al. **Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF₄/Ar plasma.** V. 187 (3-4), 2006, 326.
- [32] LAMENDOLA, R., D'AGOSTINO, R., **in Plasma Processing of Polymers.** D'AGOSTINO R., FAVIA, P., FRACASSI, F. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997, 321.
- [33] BARTOS, P., VOLFOVA, L., SPATENKA, P. **Limited volume thin film deposition on geometrically complicated substrates.** Eur. Phys. J. D. V. 54, 2009, 173.
- [34] LIAO, J. X., et AL. **The tribological properties of a gradient layer prepared by plasma-based ion implantation on 2024 aluminum alloy.** Surface and Coatings Technology. V 183, 2004, 157.
- [35] LIEBERMAN, M. A., **in Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition.** ANDERS, A. John Wiley&Sons, Inc, N.Y., 2000. 244.
- [36] ANDERS, A. et al. **Increasing the retained dose by plasma immersion ion-implantation and deposition.** Nucl. Instr. Meth. B, V. 102, 1995, 135.
- [37] HUDA, Z. et. al. **Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloy.** Materials Chemistry and Physics. V 113, 2009, 516.

- [38] YASAKAU, K. A., et. al. **Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024.** Progress in Organic Coatings. V 63, 2008, 352.
- [39] SILVA, G. **Implantação iônica por imersão em plasma em ligas de alumínio.** 2007. 148f. Dissertação (Mestre em Ciências) – ITA, São José dos Campos, 2007.
- [40] KHAN, M. K. et. al. **Application of the work of indentation approach for the characterization of aluminium 2024-T351 and Al cladding by nanoindentation.** J Mater Sci. V 44, 2009, 1006.
- [41] AKHTAR, A. S. et. al. **Microstructural effects on the formation and defradation of zinc phosphate coatings on 2024-Al alloy.** Applied Surface Science. V 254, 2008, 4814.
- [42] DOMINGUES, L. et. al. **EIS on plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys.** Electrochimica Acta. V 47, 2002, 2253.
- [43] FERNANDES, J. C. S. et. al. **Plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys.** Surface and Coatings Technology. V 154, 2002, 8.
- [44] CHAN, YENFONG., YU, QINGSONG. **Electrochemical characterization of plasma polymer coatings in corrosion protection of aluminum alloys.** J. Vac. Sci. Technol. A. V 23(4), 2005, 991.
- [45] SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, Cap. 16, p. 342-384.
- [46] RANGEL, E. C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD.** 1999.144f. Tese (Doutor em Ciências) – UNICAMP, Campinas, Cap. 3, 1999.
- [47] VOGEL, A. I. et. al. **Análise Inorgânica Quantitativa**, 5. ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992, 597-611.

- [48] GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001, 96.
- [49] VAUTRIN-UL, C., et. al. **Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection**. Progress in Organic Coatings. V. 38, 2000, 9-15.
- [50] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 3**. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC - Editora Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [51] OSÓRIO, W. R. R. **Análise da influência de parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão**. 2004. 223f. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) – UNICAMP, Campinas, 2004.
- [52] OLIVEIRA, M. F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. 2006. 276f. Tese (Doutor em Engenharia) – USP, São Paulo, 2006.
- [53] MANSFELD, F. **Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies**. Corrosion – NACE. Vol.36, N^o. 5, 1981, 301-307.
- [54] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- [55] MARCIANO, F. R., et. al. **Oxygen plasma etching of silver-incorporated diamond-like carbon films**. Thin Solid Films. V. 517, 2009, 5739.
- [56] BURKARTER, E. **Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbico/Hidrofílico**. 2006. 94f. Dissertação (Mestre em Ciências) – UFPR, Curitiba, 2006.
- [57] GULEÇ, H. A., SARIOGLU, K., MUTLU, M. **Modification of food contacting surfaces by plasma polymerization technique. Part I: Determination of hydrophilicity**,

hydrophobicity and surface free energy by contact angle method. Journal of Food Engineering. V. 75, 2006, 187.

[58] CLARKE, A. R., EBERHARDT, C. N. **Microscopy Techniques for Materials Science.** Washington: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2002, 362.

[59] SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, Cap. 21, p. 476-499.

[60] DELGADO, A. O. **Estudo da Formação de Rastos Nucleares em Polímeros.** 2007. 92f. Dissertação (Mestre em Ciências) – USP, São Paulo, 2007, 23.

[61] VIEIRA, A. K. **Desenvolvimento de processos de deposição de filmes finos sobre substratos poliméricos fotopolimerizados.** 2008. 106f. Tese (Doutor em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2008, 46.

[62] Laboratório de Filmes Finos - Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Coluna SEM, modificada. Disponível em: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev/colunasem.jpg>. Acesso em 10/06/2009.

[63] SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental,** 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, Cap. 12, 252-274.

[64] CHANDLER, J. A. **X-Ray Microanalysis in the Electron Microscope.** North-Holland Publishing Company, New York, USA, 1977. 327-365.

[65] LEE, D. H., WALTER K. C., NASTASE, M. **Processing of diamondlike carbon using plasma immersion ion deposition.** J. Vac. Sci. Technol., B 17(2), 1999, 818.

[66] HA, P. C.T. **Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc.** Surface & Coatings Technology, v. 201, 2007, 6734.

- [67] ROBERTSON, J. **Diamond-like amorphous carbon.** Materials Science and Engineering, R 37, 2002, 264.
- [68] BALACHOVA, O. V. **Caracterização da deposição e corrosão de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) por plasma de RF.** 54f, (1998). Dissertação (Mestre em Engenharia Elétrica). UNICAMP: Campinas, Cap. 2, 1998.
- [69] WACHTER, R., CORDERY, A. **Response surface methodology modelling of diamond-like carbon film deposition.** Carbon.V. 37, 1999, 1529.
- [70] CICALA, G. et. al. **Plasma deposition of hydrogenated diamond-like carbon films from CH₄-Ar mixtures.** Surface and Coatings Technology. V. 180, 2004, 222.
- [71] HAMELMANN, F. et. al. **Plasma-assisted deposition of thin carbon films from methane and the influence of the plasma parameters and additional gases.** Vacuum, v. 76, 2004, 139.
- [72] ELKIN, B., et. al. **Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth.** SURF. COAT. TECHNOL. V. 116, 1999, 836.
- [73] LUGSCHEIDER, E., BOBZIN, K., MOLLER, M. **The effect of PVD layer constitution on surface free energy.** THIN SOLID FILMS. V. 355, 1999, 367.
- [74] GENGENBACH, T. R., GRIESSER, H. J. **Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers.** Polymer. V. 40, 1999, 5091.
- [75] KOVACEVIC, E. et. al. **Infrared fingerprints and periodic formation of nanoparticles in Ar/C₂H₂ plasmas.** Journal of Applied Physics. V. 93, 2002, 2928.
- [76] YASUDA, H. **Plasma Polymerization.** Academic Press, N.Y., 1985. Cap. 8, 199-276.

- [77] KAWAKAMI, K. **Estudo da corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem depósito de TiO₂, em solução de Hanks, através de técnicas eletroquímicas.** Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – UNICAMP, Campinas. 1992.
- [78] OLIVEIRA, M. A. S., VIEIRA, A. K., MASSI, M. **Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films.** Diamonds and Related Materials. V. 12, 2003, 2138.
- [79] CASSERLY, T. B., GLEASON, K. K., **Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Methylmethoxysilanes.** Plasma Process. Polym. V. 2, 2005, 680.
- [80] KUROSAWA, S. et. al. **Syntesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films.** Thin Solid Films. V. 506-507, 2006, 178.
- [81] PRASAD, G. R. et. al. **PECVD of biocompatible coatings on 316L stainless steel.** Surface & Coatings Technology. V. 200, 2005, 1032.
- [82] SALOUM, S. NADDAF, M., ALKHALED, B. **Properties of films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma: Effect of oxygen fraction.** Vacuum. V. 82, 2008, 742.